

Stuhl  
bägerei  
Elbtal

27. 1. 1926

# 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

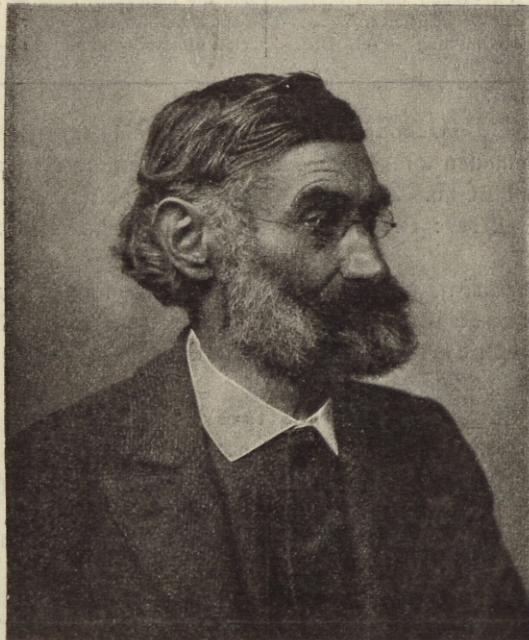
HEFT 3 (SEITE 33-56)

15. JANUAR 1926

VIERZEHNTER JAHRGANG

## INHALT:

Die Permeabilität von Membranen. Von L. MICHAELIS, z. Z. Nagoya (Japan) . . . . .	33	MITTEILUNGEN AUS VERSCHIEDENEN GEBIETEN: Zur Frage der Umwandlung von Quecksilber in Gold. Die Struktur des Invars. Die Reflexion und Brechung als Problem der Elektronentheorie. Messung der Strömungsgeschwindigkeit . . . . .	50
Über sehr dünne, durchsichtige Metallfolien. Von CARL MÜLLER, Berlin . . . . .	43	ASTRONOMISCHE MITTEILUNGEN: Zum Problem der Sternentwicklung. Die systematischen Bewegungen schwacher Sterne. Das Doppelsternsystem Krüger 60 . . . . .	52
ZUSCHRIFTEN UND VORLÄUFIGE MITTEILUNGEN: Intensitätsmessungen im Stark-Effekt. Von T. TAKAMINE und SVEN WERNER, Kopenhagen	47	AUS AKADEMIEBERICHTEN: Académie des sciences de Paris. National Academy of Sciences, Washington . . . . .	55
Intensität von Absorptionslinien in Cadmiumdampf. Von W. KUHN, Kopenhagen . . . . .	48		
Zeemaneffekt von Molybdän. Von E. WILHELMY, Bonn . . . . .	49		



Ernst Abbe  
geb. am 25. Januar 1840 in Eisenach, gest. am 14. Januar 1905 in Jena

## Aus: Die Fernrohre und Entfernungsmesser Von A. König

Dr. phil., Beamten des Zeiss-Werkes

215 Seiten mit 254 Abbildungen. 1923. Format 16×24 cm. 7.50 R.M.; gebunden 9.50 R.M.  
(Naturwissenschaftliche Monographien und Lehrbücher. V. Band)

Verlag von Julius Springer in Berlin W 9

Der Postvertrieb der „Naturwissenschaften“ erfolgt von Leipzig aus!

## 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. Einzelheft 0,75 Reichsmark zuzüglich Porto.

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-Anzeigenpreise werden auf direkte Anfrage mitgeteilt.

Klischee-Rücksendungen erfolgen zu Lasten des Inserenten.

Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstr. 23/24  
Fernsprecher: Amt Kurfürst 6050—53. Telegrammadr.: Springerbuch.  
Reichsbank-Giro-Konto: — Deutsche Bank, Berlin, Depositen-Kasse C.  
Postscheckkonto Nr. 118935

Verlag von Julius Springer in Berlin W 9

**Praktikum der physikalischen Chemie**, insbesondere der Kolloidchemie für Mediziner und Biologen. Von Professor Dr. med. **Leonor Michaelis**, a. o. Professor an der Universität Berlin. Zweite, verbesserte Auflage. 191 Seiten mit 40 Textabbildungen. 1922. 5 R.M.

### Inhaltsübersicht:

I. Das Prinzip des Reihenversuchs — II. Flockungsschwellenwerte bei kolloiden Lösungen — III. Einige Versuche über optische Inhomogenität — IV. Die Bestimmung der Wasserstoff-Ionen durch Indikatoren — V. Fällungsoptima bei variiertem Wasserstoffzahl — VI. Oberflächenspannung — VII. Diffu-

sion, Osmose, Filtration — VIII. Quellung, Viskosität, Gallertbildung — IX. Elektrophorese und Elektroendosmose — X. Adsorption — XI. Einfluß der  $pH$  auf die Fermentwirkung — XII. Messung der elektrischen Leitfähigkeit einer Lösung — XIII. Messung elektromotorischer Kräfte — XIV. Reaktionskinetik.

**Die Wasserstoffionenkonzentration**, ihre Bedeutung für die Biologie und die Methoden ihrer Messung. Von Dr. **Leonor Michaelis**, a. o. Professor an der Universität Berlin. Zweite, völlig umgearbeitete Auflage. Unveränderter Neudruck 1923. I. Teil: Die theoretischen Grundlagen. 273 Seiten mit 32 Textabbildungen. Gebunden 11 R.M.  
(Bildet Band I der Monographien aus dem Gesamtgebiet der Physiologie der Pflanzen und der Tiere. Herausgegeben von M. Gildemeister-Leipzig, R. Goldschmidt-Berlin, C. Neuberg-Berlin, J. Parnas-Lemberg, W. Ruhland-Leipzig.)

### Aus dem Inhaltsverzeichnis:

I. Das chemische Gleichgewicht der Ionen. A. Die Gesetze der elektrolytischen Dissoziation. B. Die Theorie der quantitativen Bestimmung der Acidität und Alkalität. C. Die Dissoziation der starken Elektrolyte. D. Der Dissoziationszustand der Säuren und Basen bei wirklicher Satzbildung. E. Die elektrolytische Dissoziation in nichtwässrigen Lösungen. II. Die Ionen,

insbesondere die H-Ionen, als Quelle elektrischer Potentialdifferenzen. A. Die Elektrodenpotentiale. B. Diffusionspotentiale (Flüssigkeitspotentiale). C. Phasengrenzpotentiale. D. Membranpotentiale. E. Adsorptionspotentiale und elektrokinetische Erscheinungen. Namen- und Sachverzeichnis.

**Einführung in die Mathematik für Biologen und Chemiker**. Von Dr. **Leonor Michaelis**, a. o. Professor an der Universität Berlin. 324 Seiten mit 117 Textabbildungen. Zweite, erweiterte und verbesserte Auflage. 1922. 9 R.M.

### Aus dem Inhaltsverzeichnis:

I. Rekapitulation der elementaren Mathematik. II. Die Lehre von den Funktionen. III. Differentialrechnung. IV. Integralrechnung. V. Mac Laurinsche und Taylor-

sche Reihen. Anhang. VI. Differentialgleichungen. VII. Wahrscheinlichkeits- und Fehlerrechnung. Sachverzeichnis.

## Die Permeabilität von Membranen<sup>1)</sup>.

Von L. MICHAELIS, z. Zt. Nagoya (Japan).

Seit den ältesten Tagen der Zellphysiologie ist die Aufmerksamkeit der Forscher auf die Zellmembran gerichtet. Sei es, daß es sich um grobe, im Mikroskop leicht sichtbare Membranen, wie die Cellulosehaut der Pflanzenzellen, handelt oder um ultramikroskopisch feine Membranen, die man als äußerste Grenzschicht des Zelleibes annehmen mußte, auch wo sie mikroskopisch wegen allzu großer Feinheit nicht sichtbar waren. Das Vorhandensein einer solchen, sei es präformierten oder nicht präformierten Membran an beliebigen Zelloberflächen, ganz abgesehen von etwa außerdem noch vorhandenen leicht sichtbaren größeren Membranen, kann wohl als allgemein angenommen werden, und wer etwa z. B. an der mikroskopisch völlig unsichtbaren Membran der roten Blutkörperchen noch zweifelte, der wird gewiß von ihrem Vorhandensein überzeugt werden, wenn er einmal gesehen hat, wie man diese Membran unter dem Mikroskop mit dem PETERFISCHEN Mikromanipulator anritzen kann, und wie dann der Inhalt des Blutkörperchens ausläuft. Der große Einblick in die Funktion solcher Membranen geschah in der Periode der Forschung, die etwa durch die Namen M. TRAUBE, PFEFFER, DE VRIES, HAMBURGER charakterisiert ist. Das Ergebnis dieser Forschung ist, daß die Zellmembran für eine Reihe von gelösten Substanzen undurchgängig, für andere durchgängig ist. Insbesondere fiel es sofort auf, daß die Membranen oft für Elektrolyte undurchgängig sind. Die von TRAUBE gefundene Niederschlagsmembran, welche bei der Berührung von Kupfersulfat und Ferrocyankalium entsteht, schien eine gute Analogie für die physiologischen Membranen. Ihre Eigenschaft wurde darin erkannt, daß sie für Wasser durchgängig, aber beinahe für alle in Wasser gelösten Substanzen undurchgängig ist. Diese Membran begann dann eine sehr wichtige Rolle in der reinen Physikochemie zu spielen, weniger experimentell als theoretisch, nachdem VAN'T HOFF gezeigt hat, wie man mit Hilfe einer solchen Membran in Form des osmotischen Stempels chemische Reaktionen in reversibler Weise ausführen kann, welche unter gewöhnlichen Umständen irreversibel verlaufen. So ist die semipermeable Membran zu einem der wichtigsten Instrumente der physikalischen Chemie geworden, allerdings zu einem Instrument, welches in der Praxis nur in ganz wenigen Ausnahmefällen und auch nur in grösster Annäherung realisierbar ist

und daher mehr als ein fiktives Instrument von größter theoretischer Tragweite betrachtet werden kann. Die durch den Namen VAN'T HOFF charakterisierte Periode der physikalischen Chemie nimmt die semipermeable Membran als ein gegebenes Instrument hin und braucht sich um die innere Ursache der Semipermeabilität nicht zu kümmern. Eine zweite Periode der Forschung, zeitlich natürlich die erste überkreuzend, sucht die innere Ursache der Semipermeabilität aufzuklären. Schon M. TRAUBE, der Entdecker der Niederschlagsmembran, legte sich diese Fragen vor und kam zu dem Resultat, daß die Ursache der Semipermeabilität ein räumliches Mißverhältnis zwischen der Porenweite der Membran und der Größe des Moleküls des nicht permeierenden Stoffes sei. Kleine Moleküle können eindringen, große nicht. Diese Anschauung erschien späteren Forschern zu naiv, nachdem sich auch andere mögliche Ursachen für die Semipermeabilität gezeigt hatten. Und doch ist diese ursprüngliche Anschauung durch die neuesten Untersuchungen glänzend gerechtfertigt worden. So hat in neuester Zeit COLLANDER gezeigt, daß die Ferrocyankupfermembran Stoffe oberhalb einer gewissen Molekulargröße nicht durchläßt. Wasser, Harnstoff, Acetamid passieren die TRAUBESCHE Membran, Zucker aber nicht. Der Zusammenhang von Molekulargröße und Permeabilität ist bei der TRAUBESCHEN Membran ganz über jeden Zweifel erhaben.

Die Gründe, welche diese sog. Molekularsiewirkung der Membranen zweifelhaft machten, waren, daß inzwischen ein zweiter Mechanismus bekannt wurde, welcher ebenfalls zu dem Effekt einer verschiedenen Permeabilität der Membranen für verschiedene Molekulararten führte. Diese Anschauung beginnt mit der sog. Lipoidtheorie der Membranwirkung von OVERTON. Dieser schreibt den physiologischen Membranen eine fettartige Beschaffenheit zu und nimmt an, daß die Membran nur für solche Stoffe durchgängig ist, welche in Fetten löslich ist. Der Umstand, daß die meisten Elektrolyte und der Zucker, welche nicht fettlöslich sind, im allgemeinen nicht durch die Membran dringen, sowie der Umstand, daß die Permeabilität vieler fettlöslicher Stoffe, insbesondere der Narkotica, ihrer Fettlöslichkeit parallel geht, begünstigte die Lipoidtheorie. Aber als völlig ausreichend hat sie sich nicht erwiesen, denn es hat sich z. B. durchaus nicht als zutreffend herausgestellt, daß die nicht lipoidlöslichen Elektrolyte die Membranen schlechtweg nicht passieren können. So wurde z. B. schon von ZUNTZ gezeigt, daß Anionen wie  $\text{Cl}'$  und  $\text{HCO}_3'$  die Membran des Blutkörperchens passieren können, während GÜRBER

<sup>1)</sup> Sammelbericht über eine Serie von Arbeiten aus dem Biochemischen Institut der Aichi-Medizinischen Universität in Nagoya, Japan, von L. MICHAELIS, A. FUJITA und S. DOKAN, publiziert in der *Biochem. Zeitschr. und Journ. of gen. physiol.*

zeigte, daß die Kationen die Membran des Blutkörperchens nicht passieren können, wovon nach den Untersuchungen von GRIJNS nur das  $\text{NH}_4$ -Ion ausgenommen werden muß. Eine noch andere Theorie ist die Haftdrucktheorie von I. TRAUBE. Er nimmt an, daß alle diejenigen Stoffe die Membranen leicht durchdringen können, welche die Grenzflächenspannung der umgebenden Lösung gegen die Membran erniedrigen. Solche capillaraktiven Stoffe werden durch Adsorption an der Grenzfläche der Membran zu hoher Konzentration angehäuft und werden dadurch leichter permeabel. Eine Entscheidung zwischen der OVERTONSchen und der TRAUBESchen Theorie ist deshalb schwierig, weil im allgemeinen die Lipoidlöslichkeit der verschiedenen Stoffe ziemlich genau parallel ihrer Fettlöslichkeit geht. Immerhin bedarf die TRAUBESche Theorie zu ihrer Durchführung mehr Hilfsannahmen und stößt auf mehr Ausnahmefälle als die OVERTONSche Theorie. Um ein Beispiel zu erwähnen, kann die TRAUBESche Theorie ohne eine gewisse, ziemlich gekünstelte Hilfsannahme die Permeabilität der Zellmembranen für Chloroform nicht erklären, weil Chloroform durchaus nicht die Oberflächenspannung des Wassers, wenigstens die gegen Luft, erniedrigt, während die OVERTONSche Theorie hier gut zutrifft, weil Chloroform ausgesprochen gut fettlöslich ist.

Und doch ist auch diese Theorie nicht umfassend. Sie gilt nur für eine Reihe von Erscheinungen. Sie kann z. B. nicht erklären, warum die Blutkörperchen für Anionen permeabel und für Kationen impermeabel sind. Umgekehrt konnte in einer von unseren Arbeiten gezeigt werden, daß die Apfelschale für Kationen permeabel, für Anionen aber impermeabel, ferner z. B. für Aceton impermeabel ist. Wenn irgendeine Membran zu den Lipoidmembranen zu rechnen ist, so ist es gewiß die Apfelschale, welche aus einem dünnen homogenen wachsartigen Überzug besteht. Und doch trifft hier weder die Lipoidtheorie noch die Haftdrucktheorie noch die reine Molekularsiebtheorie zu. Da die Permeabilität durch eine dieser Theorien einheitlich nicht erklärt werden könnte, so schlug NATHANSON die Mosaiktheorie vor, indem er annimmt, daß die Membranen mosaikartig aus lipoidartigen Teilchen und aus nichtlipoiden, etwa nach Art der TRAUBESchen Membran gebauten Teilchen zusammengesetzt sei und daß die lipoiden Bestandteile verantwortlich seien für die Permeabilität der lipoidlöslichen, die anderen Bestandteile für die der besser wasserlöslichen Bestandteile. Besonders wichtig ist aber der Umstand geworden, daß die Permeabilität der lebenden Zelle je nach dem Reizzustand derselben veränderlich ist. Das alte Problem der Physiologie, der Aktionsstrom des Muskel und Nerven, wird auf eine Änderung der Permeabilität für Ionen durch den Reiz zurückgeführt. EMBDEN hat gezeigt, daß die Membran der Muskelzelle je nach ihrem Reizzustand ihre Permeabilität für Phosphationen ändert, um nur ein Beispiel zu erwähnen. Wir sehen somit, daß

die Frage nach dem inneren Wesen der Permeabilität der Zellmembranen eines der wichtigsten Probleme der Physiologie geworden ist. Die an physiologischen Membranen ausgeführten Untersuchungen sind äußerst zahlreich. Sie sind technisch schwierig, wegen der Veränderlichkeit der Permeabilität nur um so komplizierter, und demgegenüber besteht eine große Lücke in der Erkenntnis der Wirkung gewöhnlicher toter, nicht reizbarer Membranen. Es erscheint fast aussichtslos, das Wesen der physiologischen Membranwirkung zu ergründen, solange noch so wenig über das Wesen von gewöhnlichen Membranen bekannt ist. Über die Wirkung toter Membranen ist fast nur über die Wirkung der TRAUBESchen Niederschlagsmembran etwas Genaueres bekannt und selbst für diese seit Jahrzehnten bekannte Membran konnte noch in den letzten Jahren durch COLLANDER eine wesentliche Bereicherung der rein phänomenologischen Kenntnisse erbracht werden. Die ältere Annahme, daß die Membran nur für Wasser, aber nicht für gelöste Stoffe durchgängig sei, ist gar nicht zutreffend. Für kleine Moleküle ist diese Membran durchaus durchgängig.

Unter diesen Umständen muß man sich fragen, ob der Physiologie heute nicht mehr gedient ist, wenn man die Kenntnisse der toten Membran erst ein wenig erweitert. Die Gesetze der Membranpermeabilität schon heute an lebenden Objekten theoretisch zu fördern, scheint mir ebenso aussichtslos, als wenn man es unternommen hätte, die Gesetze der Elektrizität auf der Basis der physiologischen Aktionsströme zu entwickeln, während doch der umgekehrte Weg allein gangbar sein kann.

Im folgenden soll über einige Arbeiten berichtet werden, welche im allgemeinen die Wirkung von Membranen auf die Diffusionsfähigkeit gelöster Stoffe studieren sollen. Auch der Verfasser hatte die Absicht, in Verfolg der vorliegenden Untersuchungen sich zum Studium der Membranen an physiologische Objekte zu wenden, und wählte als Ausgangspunkt die Apfelschale, nach den Untersuchungen von JACQUES LOEB und BEUTNER ein hervorragend gutes Objekt, noch dazu mit konstanter, durch Reize nicht beeinflussbarer Permeabilität. Aber sehr bald zeigte sich, daß selbst dieses einfache Objekt für ein gründliches Studium zu unhandlich ist. Da es sehr bald gelang, eine künstliche Membran herzustellen, welche in ihren Eigenschaften ein getreues Abbild der Apfelschale ist, wandte sich der Verfasser, obwohl von physiologischen Gesichtspunkten geleitet, zunächst absichtlich von physiologischen Objekten ab und beschränkte sich auf eine Erweiterung der Kenntnisse einfacher Membranen, von denen wir noch so wenig wissen. Im wesentlichen wurde die Permeabilität für Elektrolyte untersucht, jedoch wird auch gelegentlich von Nichtelektrolyten die Rede sein. Das gemeinsame Resultat dieser Untersuchungen mag in kurzen Worten dahin

vorweggenommen werden, daß alle Membranen die relative Beweglichkeit des Anions eines Elektrolyten zu der des Kations verändern, und zwar in einer Weise, welche nicht nur von der chemischen Natur des Elektrolyten, sondern auch von der Art der Membran abhängt. Diese Tatsache ist nicht völlig unbekannt. Sie spielte einmal in der Geschichte der physikalischen Chemie eine Rolle, als die Überführungszahlen gemessen wurden. Bei den hierzu erforderlichen Apparaten handelte es sich um das technische Problem, die verschiedenen Abteilungen des Überführungsapparates mechanisch so weit zu isolieren, daß bei der Entnahme von Flüssigkeitsproben aus verschiedenen Abteilungen des Apparates keine Durchmischung eintreten kann. Um dies zu erreichen, wurde die Zwischenschaltung von Membranen aus Gelatine oder Schweinsblase empfohlen, und es handelte sich um das Problem, ob diese Membranen keinen Einfluß auf die Überführungszahl des sie durchwandernden Elektrolyten hätten. Der Einfluß der Membran konnte bei dieser Fragestellung nur als eine Störung, nicht als ein an sich interessantes Problem aufgefaßt werden und das wichtigste war, nach Membranen zu suchen, welche möglichst eine solche Störung *nicht* gaben. Bei dieser Fragestellung konnte naturgemäß das Problem der Membranwirkung nicht gründlich behandelt werden. Später wurde dann das Problem der Membranwirkung als solches von GIRARD behandelt, jedoch ist es durch diese Untersuchungen zu einer Klarheit nicht gekommen.

Wir beginnen aus der Reihe unserer Untersuchungen mit einem sehr einfachen Objekt, welches in einer gewissen Beziehung sofort eine allgemeine Gesetzmäßigkeit erkennen ließ und zunächst die reine Phänomenologie der Membranwirkungen um ein deutliches Stück bereichert, aber auch, wie wir sehen werden, einen deutlichen Fingerzeig für die Theorie der Membranwirkung gibt.

Dies ist das gewöhnliche Pergamentpapier, welches in Form der SCHLEICHER-SCHUELLSchen Dialysierhülsen verwendet wurde. Eine solche Membran ist bekanntlich für alle nichtkolloidalen Stoffe durchgängig, ja der Begriff des kolloidalen Zustandes nach der ursprünglichen Fassung von GRAHAM hängt von dem Kriterium der Durchgängigkeit des gelösten Stoffes durch eine Membran von Pergamentpapier oder ähnlichen Stoffen ab. Man konnte daher nicht erwarten, in einer solchen Membran eine *volle* Analogie zu physiologischen Membranen zu finden, welche für gewisse Moleküle von relativ kleiner Größe schon *ganz* undurchgängig sind, und dennoch haben sich diese Membranen als sehr lehrreich erwiesen. Die Methode der Untersuchung bestand darin, daß zwei verschiedene Elektrolytlösungen durch eine solche Membran getrennt wurden und die Potentialdifferenz der beiden Lösungen gemessen wurde. Es handelt sich hier um ein Diffusionspotential. Dieses wurde verglichen mit demjenigen Diffusionspotential, welches bei freier Berührung der Lösun-

gen ohne Membran gefunden wird. Im Falle der Membran bildet sich schnell ein zeitlich einigermaßen stationäres Diffusionsgefälle zwischen den beiden Elektrolytlösungen aus, und der Potentialunterschied hängt daher von der relativen Beweglichkeit des Anions und des Kations innerhalb der Membran ab. Am einfachsten sind Anordnungen, bei denen zwei Lösungen des gleichen Elektrolyten in verschiedener Konzentration die Membran berühren. Die Potentialdifferenz  $E$  beträgt in diesem Falle nach der NERNSTschen Theorie

$$E = 0,058 \cdot \frac{u - v}{u + v} \cdot \log \frac{c_1}{c_2}$$

( $u, v$  Beweglichkeit des Kations und Anions;  $w, w'$  Wertigkeit des Kations und Anions;  $c_1, c_2$  Konzentration der beiden Lösungen), und aus dem Potential kann daher das Verhältnis der Beweglichkeit des Kations ( $u$ ) zu der des Anions ( $v$ ) berechnet werden. Bei freier Berührung der Lösungen finden wir  $u$  und  $v$  für die freie Diffusion in Wasser, bei Einschaltung der Membran die entsprechenden Werte, wie sie für die in den Poren der Membran sich bewegenden Ionen gültig sind. Es ergab sich nun das gemeinschaftliche Resultat, daß durchweg die *relative Beweglichkeit des Anions kleiner ist in der Membran als bei freier Diffusion*. Die folgende Tabelle zeigt den Potentialunterschied zwischen je zwei Lösungen einer Elektrolytart in den Konzentrationen 0,1 n und 0,01 n.

Tabelle 1.

Diffusionspotential zwischen einer 0,1 molaren und einer 0,01 molaren Lösung der folgenden Salze, in Millivolt; das Vorzeichen bezieht sich auf die verdünntere Lösung:

	a bei freier Berührung	b bei Zwischenschaltung einer Membran aus Pergamentpapier	Unterschied von b und a
KCl . . . .	0	+ 10	+ 10
NaCl . . . .	- 10	+ 0,5	+ 10,5
LiCl . . . .	- 15	- 4	+ 11
CaCl <sub>2</sub> . . . .	- 18	- 13	+ 5
MgCl <sub>2</sub> . . . .	- 21	- 17,5	+ 4,5
AlCl <sub>3</sub> . . . .	- 25	- 23	+ 2
HCl . . . .	+ 36	+ 37	+ 1
KBr . . . .	0	+ 11	+ 11
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . .	+ 15	+ 27,5	+ 12,5
K <sub>3</sub> -Ferro- cyanid . . . .	+ 22	+ 35	+ 13
NaOH . . . .	- 32	- 14	+ 8

Die Resultate sind etwas individuell für jedes Exemplar einer Pergamenthülle, aber der Sinn der Abweichung ist stets derselbe. Die obige Tabelle ist nur ein individuelles Beispiel.

Das allgemeine Resultat dieser Messungen ist, daß überall die verdünntere Lösung ein positiveres Potential hat bei Gegenwart der Membran als bei freier Berührung. So ist beispielsweise bei der

Berührung von 0,1 und 0,01 n-KCl die verdünntere Lösung bei freier Berührung auf dem gleichen Potential wie die andere, bei Gegenwart der Membran ist die verdünntere um 10 Millivolt positiver, ein Wert, der für ein bestimmtes Exemplar einer Membran ziemlich genau reproduzierbar ist, aber bei verschiedenen Exemplaren etwa zwischen 6 und 16 Millivolt variieren kann. In dem in der Tabelle 1 protokollierten Fall ist also das Potential der dünneren Lösung um 10 Millivolt positiver als bei freier Berührung. Eine entsprechende Kette mit NaCl gibt bei freier Berührung ein Potential von - 10 Millivolt für die verdünntere Lösung, aber + 0,5 Millivolt bei Gegenwart der Membran. Die verdünntere Lösung wird also wiederum durch die Membran um etwa 10 Millivolt positiviert. Vergleichen wir solche Diffusionsketten mit verschiedenen Elektrolyten, so finden wir, daß bei allen Salzen aus zwei einwertigen Ionen der Grad der Positivierung ziemlich genau der gleiche ist. Ist das Kation zweiwertig, so ist die Positivierung bedeutend geringer, etwa nur 5 Millivolt. Bei den dreiwertigen Ionen ist eine Positivierung kaum mehr zu bemerken. Unter allen einwertigen Kationen bildet das H-Ion eine Ausnahme. Es verhält sich ungefähr wie die dreiwertigen Ionen, d. h. das Diffusionspotential zwischen zwei HCl-Lösungen verschiedener Konzentration wird durch die Membran nicht mit Sicherheit beeinflußt. Vergleichen wir die Salze mit Anionen verschiedener Wertigkeit, so ergibt sich eine ebenso klare Gesetzmäßigkeit nicht, die Natur des Anions scheint von geringerem Belang zu sein.

Die Membran aus Pergamentpapier scheint nur ein Beispiel für eine ganze Reihe anderer Membranen zu sein, welche sich im Prinzip ebenso verhalten, obwohl sie chemisch aus ganz verschiedenen Substanzen bestehen. Bisher wurden aus der Klasse ähnlicher Membranen genauer durchuntersucht Membranen aus Paraffin, Wachs, Mastix, Kautschuk. Die Membranen wurden in der Weise hergestellt, daß ein zylindrisches, beiderseits offenes Glasgefäß an seinem unteren Ende mit einer Scheibe Filtrierpapier verschlossen und das Papier mit der membranbildenden Substanz durchtränkt wurde. Die Substanzen wurden je nach ihrer Natur in geschmolzenem Zustand oder in geeigneter Lösung (z. B. in Benzin oder Äther gelöst) auf das Papier gebracht und dort zur Erstarrung gebracht.

Es ist sehr auffällig, daß eine Membran aus einer absolut nichtleitenden Substanz wie Paraffin die Messung von Potentialunterschieden sogar mit dem einfachen Kompensationsverfahren leicht gestattet. Die Membranen erscheinen völlig wasserdicht, wenigstens insofern, als aus den mit der Membran verschlossenen Gefäßen kein Wasser austropft. Dagegen erweisen sie sich als etwas durchlässig für beliebige gelöste Stoffe, wenn man Diffusionsversuche mit zwei wässrigen Lösungen anstellt, welche durch die Membran getrennt sind. Dies zeigt deutlich, daß der Transport der diffun-

dierenden Stoffe, welcher auch die Ausbildung der Potentialdifferenz verursacht, nicht durch die Substanz der Membran selbst geschieht, sondern durch äußerst feine Spalten derselben, welche bei der Schrumpfung während der Erstarrung der im flüssigen Zustande auf das Papier aufgetragenen membranbildenden Substanz entstehen mögen. Wir haben hier einwandfreie Beispiele von Membranen vor uns, welche auf die Durchlässigkeit gelöster Stoffe nur in ihrer Eigenschaft als Molekülsiebe Einfluß haben können. Ein Durchtritt etwa von NaCl durch die Substanz des Paraffin selbst hindurch erscheint ausgeschlossen. Ein Beispiel von der elektromotorischen Wirkung dieser Membranen ist in der folgenden Tabelle 2 gegeben. Der stärkste Effekt zeigt sich bei Kautschuk und Mastix, etwas kleiner ist er bei Wachs, und noch ein wenig kleiner, etwa ebenso groß wie beim Pergamentpapier, ist er bei Paraffin. Wiederum kann man deutlich erkennen, daß der elektromotorische Effekt der Membran durchweg darin besteht, daß die verdünntere Lösung positiver ist als ohne Membran. Wiederum zeigt sich, daß der positivierende Effekt der Membran auf alle Salze, welche aus zwei einwertigen Ionen bestehen, ziemlich genau der gleiche ist. Er beträgt bei Paraffin etwa 13, bei Wachs etwa 21; bei Mastix 24-28, bei Kautschuk 23-29 Millivolt. Diese Werte sind für Paraffin- und Wachsmembranen nur sehr wenig individuell von der Membran abhängig, bei Mastix und Kautschuk hängen sie von der Herstellungsart der Membran ab. Wiederum finden wir, daß dieser Effekt bedeutend kleiner ist, wenn das Kation zweiwertig ist und meist noch mehr, wenn es dreiwertig ist. In einigen Fällen ist hier der Effekt = 0 oder scheint sogar in einen allerdings zweifelhaften negativierenden Effekt umzuschlagen. Bei dem vierwertigen Thorium ist der Effekt bei Paraffin und Wachs ebenfalls = 0, während er in vielleicht etwas zweifelhafter Weise bei Kautschuk, aber in energischer Weise beim Mastix in eine Negativierung der verdünnteren Lösung umschlägt.

Bei HCl ist für Paraffin, Wachs und Kautschuk die Wirkung der Membran praktisch = 0. Bei Mastix ist die positivierende Wirkung gerade noch zu erkennen. Wenn man Anionen von verschiedener Wertigkeit vergleicht, so kommt man ebenso wenig wie beim Pergamentpapier zu einer klaren Gesetzmäßigkeit. Im allgemeinen scheint die höhere Wertigkeit des Anions den positivierenden Effekt der Membran etwas zu vermindern, jedoch ist das nicht so regelmäßig.

Einen neuen Typus einer Membran von ganz überraschender Eigenschaft finden wir im *Kolloidum*. Wenn dies allerdings in gewöhnlicher Weise hergestellt wird, wie man es als Dialysiermembran benutzt, so ist der Effekt im Prinzip derselbe wie bei den vorher genannten Membranen, nur kleiner, so daß eine solche Membran kein sehr vorteilhaftes Untersuchungsobjekt ist. Man braucht aber nur eine leichte Modifikation in der Herstel-

Tabelle 2.

Eine 0,1 n- und eine 0,01 n-Lösung der folgenden Salze sind durch die Membran getrennt. Die Zahlen geben in Millivolt das Potential der verdünnteren Lösung. Die eingeklammerte Zahl gibt an, um wieviel das Potential der verdünnteren Lösung positiver ist als es ohne Anwesenheit der Membran wäre.

	KCl	NaCl	LiCl	CaCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	CeCl <sub>3</sub>	Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	HCl	KJ	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>3</sub> FeCy <sub>6</sub>
Paraffin .	{ + 13 (+ 13)	{ + 1 (+ 13)	{ - 5 (+ 14)	{ - 12 (+ 8)	{ - 14 (+ 8)	{ - 20 (+ 2)	{ - 14 (+ 2)	{ + 39 (+ 1)	{ + 11 (+ 12)	{ + 25 (+ 12)	{ + 28 (+ 6)
Wachs .	{ + 21 (+ 21)	{ + 9 (+ 21)	{ + 2 (+ 21)	{ - 11 (+ 9)	{ - 11 (+ 11)	{ - 24 (- 2)	{ - 14 (+ 2)	{ + 38 ( 0)	{ + 18 (+ 19)	{ + 31 (+ 18)	{ + 34 (+ 12)
Mastix .	{ + 24 (+ 24)	{ + 17 (+ 29)	{ + 10 (+ 29)	{ - 7 (+ 13)	{ - 8 (+ 14)	{ - 23 (- 1)	{ - 29 (- 18)(1)	{ + 42 (+ 4)	{ + 23 (+ 24)	{ + 28 (+ 15)	{ + 35 (+ 13)
Kautschuk	{ + 29 (+ 29)	{ + 12 (+ 24)	{ + 6 (+ 25)	{ - 11 (+ 9)	{ - 11 (+ 11)	{ - 24 (- 2)	{ - 19 (- 3)	{ + 35 (- 3)	{ + 18 (+ 19)	{ + 28 (+ 15)	{ + 28 (+ 6)
Diffusions- potential ohneMembran	0	- 12	- 19	- 20	- 22	- 22	- 16	+ 38	- 1	+ 13	+ 22

lung der Membran anzuwenden, um überraschende Wirkungen zu erhalten. In der Regel werden Kollodiummembranen hergestellt, indem man Glasgefäße mit einer Lösung von Kollodium in Alkohol und Äther ausgießt und, sobald die Verdunstung des Lösungsmittels eine ablösbare, zusammenhängende Membran erzeugt hat, diese von der Glaswand ablöst und in Wasser „koaguliert“. Sobald die Hülsen mit Wasser in Berührung gekommen sind, ändern sie ihre Permeabilität nicht mehr. Wenn man aber die Hülsen vor der Berührung mit Wasser an der Luft weiter trocknen läßt, so verlieren sie allmählich ihre Durchlässigkeit, und eine bis zur Konstanz ausgetrocknete und eingeschrumpfte Kollodiummembran gilt im allgemeinen als undurchlässig und unbrauchbar. Gerade diese ausgetrockneten Membranen erwiesen sich nun als besonders interessant. In der Tat erscheinen sie bei größerer Betrachtung undurchlässig für Wasser und alle gelösten Stoffe. Nach wochenlanger Beobachtung kann man eine Diffusion von HCl oder von KCl nicht nachweisen. Auch der Durchtritt von Wasser ist nicht ohne weiteres erkennbar.

Aber der Durchtritt von HCl ist nur dann nicht nachweisbar, wenn man eine HCl-Lösung durch die Membran von reinem Wasser trennt. Wenn man aber eine HCl- und eine KCl-Lösung durch die Membran trennt, so findet zwar langsam, aber von Tag zu Tag fortschreitend, eine Diffusion statt. Nach 1—2 Tagen beginnt die KCl-Lösung sauer zu werden, und nach mehreren Tagen findet man K<sup>+</sup> in der HCl-Lösung. Könnte man solche Membran von so großer Dünne herstellen wie eine Zellmembran, so könnte man diese Diffusion zweifellos in sehr kurzer Zeit nachweisen. Läßt man KCl gegen NaCl diffundieren, so findet man nach einigen Tagen K<sup>+</sup> in der NaCl-Lösung. Gegen reines Wasser erscheint dagegen sowohl KCl wie NaCl als völlig undurchgängig. Schon diese Versuche legen den Gedanken nahe, daß Kollodium für Kationen durchlässig und für Anionen undurch-

lässig ist, und wir hätten hier ein Gegenstück zu der Membran des Blutkörperchens, welche umgekehrt für Kationen undurchlässig und für Anionen durchlässig ist. — Bevor wir nun zu der feineren potentiometrischen Analyse der Kollodiummembran übergehen, wollen wir versuchen, durch Diffusionsversuche zu entscheiden, ob die Undurchlässigkeit für Anionen auch für die OH<sup>-</sup>-Ionen gilt. Hierüber zeigen die Experimente folgendes: Wenn man 0,1 n.-Kalilauge durch Kollodium von destilliertem Wasser trennt, so wird das Wasser schon nach einem, spätestens nach zwei Tagen alkalisch. Es wäre aber verfrüht, hieraus auf eine Durchlässigkeit für OH<sup>-</sup>-Ionen zu schließen, denn es besteht auch die Möglichkeit, daß die K<sup>+</sup>-Ionen der Lauge sich gegen die H<sup>+</sup>-Ionen des reinen Wassers austauschen. In diesem Falle würden also nur die K<sup>+</sup>-Ionen wirklich diffundieren und die ihnen äquivalenten OH<sup>-</sup>-Ionen würden von dem reinen Wasser selbst gebildet werden. Mit Hilfe einer einfachen thermodynamischen Überlegung könnte man ausrechnen, bis zu welcher Konzentration das KOH in dem Wasser sich vermehren kann, um im Gleichgewicht mit der Laugenlösung zu stehen. Zur weiteren Entscheidung dieser Frage dient ein Diffusionsversuch zwischen gleich konzentrierten Lösungen von KOH und KCl. Daß das Cl<sup>-</sup>-Ion durch die Membran nicht diffundieren kann, wissen wir schon aus den früheren Versuchen. Es besteht nun ein starkes Konzentrationsgefälle der OH<sup>-</sup>-Ionen. Wenn also die OH<sup>-</sup>-Ionen durchgängig wären, so müßte KOH in die KCl-Lösung diffundieren, obwohl die K<sup>+</sup>-Konzentration beiderseits gleich ist. Der Versuch zeigt nun, daß die KCl-Lösung bei der Diffusion gegen KOH sehr viel langsamer alkalisch wird als bei der Diffusion gegen reines Wasser. Der Versuch leidet an der technischen Schwierigkeit, daß das Kollodium durch die Lauge allmählich korrodiert wird infolge von Verseifung, denn Kollodium ist ja ein Ester. Gewöhnlich erweisen sich nun die Hülsen der Diffusionsversuche mit KCl und KOH als zer-

fressen, wenn die KCl-Lösung alkalisch zu werden beginnt. So bleibt denn als Resultat übrig, daß jedenfalls die Diffusion von Lauge gegen Wasser leicht stattfindet, während die Diffusion von Lauge gegen KCl zum mindesten sehr erschwert wird, ohne daß wir ein Mittel haben, zu entscheiden, ob sie nur verlangsamt oder ganz unterdrückt wird. Die Verhältnisse liegen also umgekehrt, wie bei den Diffusionsversuchen mit HCl. Bei HCl wird der Durchtritt erst dadurch ermöglicht, daß man auf der anderen Seite der Membran dem Wasser KCl hinzufügt; bei KOH erfolgt umgekehrt der Durchtritt gegen reines Wasser ganz leicht und wird durch Zugabe von KCl zum Wasser zum mindesten sehr erschwert. Soviel über die verhältnismäßig rohen Diffusionsversuche.

Ein viel feineres Mittel zur Beurteilung der Ionenpermeabilität sind die potentiometrischen Versuche. Wenn man z. B. eine 0,1 n.-Salzsäure und eine 0,01 n.-Salzsäure durch eine solche Kollodiummembran trennt und das Potential der beiden Lösungen unter Eliminierung aller sonstigen Diffusionspotentiale mißt, so findet man, daß die verdünntere Lösung in der Regel um 50 Millivolt positiver ist. Die Zahl ist nur etwa innerhalb 2 bis 3 Millivolt reproduzierbar und etwas für die Hülsen individuell. Man kommt bis zu Potentialdifferenzen von 55 Millivolt, und das ist gerade der Betrag, den man erwarten müßte, wenn die Membran für H-Ionen durchlässig und für Cl-Ionen undurchlässig ist. Wenn die Aktivitäten der H-Ionen sich wie 1:10 verhalten, sind 57 Millivolt zu erwarten. Da bei einem Konzentrationsverhältnis von 1:10 die Aktivitäten sich etwas weniger als 1:10 unterscheiden, muß man einen kleinen Abzug an den 57 Millivolt anbringen. Ähnlich gibt eine Kette 0,1 n.-HCl und 0,001 n.-HCl etwa 110 Millivolt usw. So hat es zunächst den Anschein, daß die Kollodiummembran sich ebenso verhält, wie die zuerst von CREMER beschriebene und besonders von HABER bearbeitete Glasmembran, welche mit mehr oder weniger Vollkommenheit je nach der Glassorte eine ausschließlich für H-Ionen reversible funktionierende Membran darstellt. Aber der wesentliche Unterschied der Kollodiummembran gegen die Glasmembran besteht darin, daß z. B. eine Kette mit 0,1 n.- und 0,01 n.-Kaliumchlorid praktisch genau dieselbe Potentialdifferenz gibt, nämlich in der Regel 45—52 Millivolt. Dasselbe gilt für Konzentrationsketten mit irgendeinem Salz, welches aus irgendeinem, wenn nur einwertigen, Kation und einem Anion von beliebiger Wertigkeit besteht. Das zeigt folgende Tabelle.

Bei Salzen mit zwei- und mehrwertigen Kationen erhält man überhaupt keine konstanten Potentiale. Sie schwanken stark und sind bei den zweiwertigen Kationen nicht einmal dem Vorzeichen nach sicher. Bei den höherwertigen Kationen sind sie etwas fester, aber es hat sich durch eine besondere Untersuchung herausgestellt, daß in diesen Fällen die Metallionen selbst, wie Al<sup>+++</sup> oder Th<sup>++++</sup>, direkt

Tabelle 3.

Konzentrationsketten, 0,1 n : 0,01 n-Lösungen des gleichen Salzes, mit Kollodiummembran. Elektromot. Kraft in Millivolt. Die verdünntere Lösung ist stets positiv.

im Mittel		im Mittel	
HCl . . . . .	54,8	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	48
KCl . . . . .	47	K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	48
KJ . . . . .	48	K <sub>3</sub> Ferrocyanat. . .	49
KBr . . . . .	47	LiCl . . . . .	45
KNO <sub>3</sub> . . . . .	45	RbCl . . . . .	49
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	44	NH <sub>4</sub> Cl . . . . .	47

an der Potentialbildung nicht beteiligt sind, sondern nur die infolge der Hydrolyse dieser Salze stets vorhandenen H-Ionen.

Alle diese Versuche stehen in guter Übereinstimmung mit den direkten Diffusionsversuchen und zeigen in noch müheloserer Weise, daß das Kollodium für alle Anionen praktisch undurchlässig ist, während es wenigstens für die einwertigen Kationen sämtlich durchlässig ist. Für die mehrwertigen Kationen ist eine Durchlässigkeit nicht nachweisbar. Dies zeigt sich z. B. auch darin, daß der Potentialunterschied zweier KCl-Lösungen kaum geändert wird, wenn man zu einer derselben oder zu beiden CaCl<sub>2</sub> in großer Menge hinzugibt.

Eine besondere Besprechung erfordert nur wiederum die Frage der Durchlässigkeit der OH'-Ionen. Eine Konzentrationskette von 0,1 und 0,01 n.-KOH gibt nun in der Regel eine etwas kleinere elektromotorische Kraft als etwa die der KCl-Konzentrationskette. Mitunter werden Werte von 45 Millivolt erreicht, der Mittelwert ist jedoch nur 38 Millivolt. Er ist immer noch sehr groß, aber doch nicht groß genug, um wirklich eine volle Impermeabilität der OH'-Ionen behaupten zu können. Die NaOH-Kette gibt sogar nur im Mittel 34 Millivolt. Nun kommt allerdings hier wieder der korrodierende Einfluß der Lauge in Betracht, dessen Teilnahme an dem Effekt man nicht gut abschätzen kann. Auf alle Fälle bleibt aber mit Sicherheit bestehen, daß die Permeabilität des Kollodiums für OH'-Ionen ganz außerordentlich viel kleiner sein muß als für die einwertigen Kationen, und dies ist in Anbetracht der großen Beweglichkeit der OH'-Ionen in freier wässriger Lösung auf jeden Fall ein unerwartetes Resultat.

Wenn man eine Kette zusammenstellt aus zwei gleichkonzentrierten Lösungen verschiedener Elektrolyte, so wird nach dem eben Gesagten für den Potentialunterschied die Natur des Anions belanglos sein, dagegen wird der Unterschied in der Permeabilität der Kationen ausschlaggebend sein. Auf diese Weise sind wir imstande, viel besser als bei den direkten Diffusionsversuchen die Unterschiede der Permeabilität der überhaupt durchgängigen Ionenarten zu messen. Die folgende Tabelle gibt die EK einiger solcher Ketten; wobei beide Lösungen von 0,1 n Konzentration sind

Um diese Zahlen zur wenigstens relativen Berechnung der Permeabilitäten der verschiedenen einwertigen Kationen verwenden zu können, muß

Lösung I	Lösung II	EMK (im Mittel); das Vorzeichen bezieht sich auf Lösung II (in Millivolt)
KCl	HCl	— 93
KCl	RbCl	— 8
KCl	NH <sub>4</sub> Cl	— 6
KCl	KCl	0
KCl	NaCl	+ 48
KCl	LiCl	+ 74
HCl	RbCl	+ 87
HCl	NaCl	+ 140
HCl	LiCl	+ 165
KCl	KBr	— 2
KCl	KJ	0
„	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	— 2
„	K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0
„	K <sub>3</sub> FeCy <sub>6</sub>	0
„	KOH	— 2

man die Theorie der Diffusionskette mit entsprechender Modifikation anwenden. In einer theoretischen Untersuchung dieses Gegenstandes habe ich gezeigt, daß man auf alle Fälle wenigstens näherungsweise folgendes Gesetz zugrunde legen kann. Haben wir eine Kette aus zwei gleich konzentrierten Elektrolytlösungen mit je einem einwertigen Kation und ganz beliebigem, wenn nur impermeablem Anion und bezeichnet man mit  $u_1$  und  $u_2$  die Beweglichkeiten der beiden Kationen innerhalb der Membranporen, so gilt für die Potentialdifferenz angenähert:

$$E = 0,058 \log \frac{u_1}{u_2} \text{ Volt.}$$

Hiernach kann man aus der Potentialdifferenz das Verhältnis der Beweglichkeit der beiden Kationen in den Poren der Membran berechnen und findet folgende Werte:

	Li	Na	K	Rb	H
Relative Beweglichkeit $u_M$ innerhalb der Membran ( $u_M$ für Kalium = 1 gesetzt)	0,048	0,14	1	2,8	42,5
Dieselbe, $u_n$ , für freie wäßrige Diffusion . . . . .	0,52	0,65	1	1,04	4,9

Diese Tabelle ist aus verschiedenartigen Versuchskombinationen berechnet, und es stützt die Berechtigung der zugrunde gelegten Theorie, daß man aus verschiedenartigen Kombinationen recht gute Übereinstimmungen dieser Zahlen erhält. Die zweite Zeile der Tabelle gibt zum Vergleich die relative Beweglichkeit derselben Ionen bei freier Diffusion ohne Membran auf Grund der bekannten KOHLRAUSCHSchen Messungen. Die Beweglichkeit des K'-Ions ist mit und ohne Membran = 1 gesetzt, sie dient nur als Maßstab, und es soll keineswegs damit gesagt sein, daß die Beweglichkeit dieses Ions in freier Lösung und in den engen Membranporen die gleiche sei. Es ist vielmehr anzunehmen, daß der absolute Wert der Beweglichkeit für jede Ionenart in der Membran auf alle Fälle kleiner ist als in freier wässriger Lösung. Jedoch sind Messungen über die absoluten Beträge

der Beweglichkeit bisher nicht ausgeführt worden. Diese Tabelle gibt nun ein sehr auffälliges, wohl kaum erwartetes Resultat. Die Reihenfolge der Ionen ist für die Membran und für die freie Lösung die gleiche, aber die Unterschiede sind in der Membran außerordentlich vergrößert. Der größte Unterschied, der zwischen Li' und H', gibt für die freie wässrige Lösung ein Verhältnis von etwa 9 : 1, in der Membran von etwa 900 : 1. Für Na' und K' beträgt das Verhältnis der Beweglichkeiten in Wasser 1 : 1,6, in der Membran 1 : 7. Der Unterschied in der Beweglichkeit von Na' und K' in der Membran ist fast so groß wie der größte überhaupt vorkommende Unterschied in der Beweglichkeit irgendwelcher Ionen in freier Lösung. Man kann mit einigem Recht sagen, daß die Kollodiummembran, im Vergleich zu den H-Ionen, für Na-Ionen schon so gut wie undurchlässig ist, und im Vergleich zu Na-Ionen wiederum für Li-Ionen so gut wie undurchlässig ist. Andererseits erscheinen die Li-Ionen wiederum ganz leicht durchgängig im Vergleich zu irgendeinem zweiwertigen Kation oder zu irgendeinem beliebigen Anion, selbst zum OH'-Ion. Man steht hier vor einer Erscheinung, die geradezu ein Vorbild ist für die oft elektiven Permeabilitäten physiologischer Membranen. Die Tatsache, daß die Konzentration von K' und Na' innerhalb der Blutkörperchen und im Plasma sich in praktisch erreichbaren Versuchszeiten nicht ausgleicht, könnte möglicherweise einfach darauf beruhen, daß die Membran für Na'-Ionen viel weniger durchlässig ist als für K'-Ionen. In diesem Falle müßte auch der Ausgleich der K'-Konzentration aus elektrostatischen Ursachen sehr erschwert werden. Jedoch ist die Analogie des Kollodiums und der Blutkörperchenmembran bisher durchaus nicht vollkommen, denn die Blutkörperchenmembran ist umgekehrt wie das Kollodium im allgemeinen für Anionen durchlässig und für Kationen nicht durchlässig.

Dagegen ist die Kollodiummembran in jeder Beziehung ein vollkommenes Modell für die Apfelschale. Auch bei dieser besteht auf Grund der potentiometrischen Messungen eine praktisch völlige Undurchlässigkeit für irgendwelche Anionen und eine Durchlässigkeit für Kationen. Der einzige Unterschied ist nur, daß die Apfelschale auch für mehrwertige Kationen durchlässig ist, wobei in Übereinstimmung mit der Theorie der elektromotorische Effekt einer Konzentrationskette mit einem n-wertigen Kation nur den n-ten Teil derjenigen mit einem einwertigen Kation beträgt. Diese aus potentiometrischen Messungen erschlossenen Permeabilitätsverhältnisse der Apfelschale konnten durch direkte Diffusionsversuche bestätigt werden, wobei man sich allerdings wegen der Schwierigkeit des Objekts auf vereinzelte Versuchsanordnungen beschränken mußte. Hiervon ist am lehrreichsten folgender Diffusionsversuch. Wenn man einen Apfel mit intakter Schale in destilliertes Wasser legt, so kann auch nach 3 Wochen in dem Wasser kein K' gefunden werden, obwohl der Apfel-

saft reichlich  $K^+$  enthält. Legt man aber den Apfel in eine NaCl-Lösung, so kann man von Tag zu Tag steigende Mengen  $K^+$  in der NaCl-Lösung finden, welche durch Mikroanalyse leicht quantitativ bestimmt werden können.

Wir kommen jetzt zu einem ganz anderen Typus von Membranen, welcher repräsentiert wird durch gewöhnliche oder durch Chromierung, Tannierung oder Formalinisierung gegerbte Gelatine, oder durch koaguliertes Eiweiß. Als Träger dieser Membranen wurde eine Hülse aus Filtrierpapier benutzt. Der wesentliche Unterschied dieser Membranen gegen alle vorangehenden besteht darin, daß ihre elektromotorischen Effekte in hohem Maße von der Wasserstoffionenkonzentration abhängen. Dieser Umstand macht neben anderen technischen Schwierigkeiten eine quantitative Untersuchung viel schwieriger als bei den früheren Membranen, aber die Effekte sind so grob und erstrecken sich sogar auf das Vorzeichen der Potentialdifferenz, daß man die für uns wichtigsten Schlußfolgerungen auch so leicht ziehen kann. Schon HOEBER und MOND haben vor einiger Zeit mit Gallerten oder zusammengepreßten eiweißartigen Membranen aus Euglobulin und Casein gearbeitet und haben gefunden, daß die Potentialdifferenz zweier Elektrolytlösungen, welche durch eine solche Gallerte getrennt sind, sogar dem Vorzeichen nach davon abhängen, ob z. B. die Membran aus einer alkalisierten oder angesäuerten Gelatinelösung hergestellt wird. Von den von mir verwendeten Versuchsanordnungen gibt es eine, welche für die Klärung der Verhältnisse besonders geeignet erscheint. Die Schwierigkeit bei der Versuchsanordnung etwa nach HOEBER besteht in folgendem. Bei der Anordnung: Salzlösung 1 | angesäuerte Gelatinelösung | Salzlösung 2 bildet sich durch die Membran hindurch nicht allein ein Diffusionsgefälle der Salze der beiden Lösungen aus, sondern auch ein Gefälle der in der Gelatine enthaltenen Säure in die beiden Lösungen hinein. Diese Schwierigkeit kann auf folgende Weise vermieden werden. Wir säuern die Gelatine selbst vorher überhaupt nicht an, sondern benutzen als Elektrolytlösungen zwei Lösungen von Na-Acetat in verschiedener Konzentration, welchen etwas Essigsäure hinzugefügt wird, und zwar so, daß die H-Ionenkonzentration in beiden Lösungen eines Versuchs stets die gleiche ist, aber von Versuch zu Versuch variiert wird. Wenn man nun die Ausbildung des quasistationären Diffusionsgefälles durch die sehr dünne Membran hindurch abwartet, so hat man einen Zustand, bei dem die Konzentration des Na-Acetats von der einen zur anderen Seite der Membran ein stationäres Gefälle hat, während die H-Ionenkonzentration durch das ganze System hindurch mit genügender Genauigkeit konstant gehalten wird. Die Konzentration der H-Ionen wird aber auf alle Fälle so gering gehalten, daß sie gegenüber der Konzentration an Na-Acetat zur Bestimmung des Diffusionspotentials praktisch

keinen Beitrag liefert. Mit anderen Worten, wir messen das Diffusionspotential zwischen zwei gegebenen Na-Acetatlösungen durch die Membran hindurch bei einer Konzentration an H-Ionen, welche im einzelnen Versuch konstant ist, aber von Versuch zu Versuch variiert wird. Diese Versuchsreihen führten zu folgendem Resultat. Vergleicht man das Diffusionspotential des Na-Acetats durch die Gelatine hindurch mit dem bei freier Diffusion (es beträgt + 11 Millivolt für die verdünntere Lösung bei einem Konzentrationsverhältnis von 1:10), so findet man, daß bei einer ganz bestimmten H-Ionenkonzentration dieses Potential durch die Membran nicht geändert wird, und zwar bei derjenigen, welche dem isoelektrischen Punkt der Gelatine entspricht ( $10^{-4.7}$ ). Ist die Lösung alkalischer, so wird die verdünnte Lösung positiver wie bei einer Membran aus Pergamentpapier oder Mastix. Ist die Lösung saurer als der isoelektrische Punkt, so wird die verdünntere Lösung dagegen negativer als ohne Membran, ein Fall, der in sämtlichen früheren Versuchen nur bei der Mastixmembran in Gegenwart von Thoriumsalzen angetroffen wurde.

Wenn wir diese Erscheinungen im Sinne der vorher entwickelten Theorie deuten, so bedeutet das, daß die relative Beweglichkeit des Na- und des Acetations durch isoelektrische Gelatine nicht verändert wird, und daß durch saure, d. h. durch elektropositive Gelatine, die Beweglichkeit der Na-Ionen relativ zu den Acetationen vermindert wird, während bei weniger saurer oder gar alkalischer Reaktion umgekehrt die relative Beweglichkeit der Acetationen vermindert wird. Wir haben also hier eine Membran vor uns, deren relative Permeabilität für Anionen oder Kationen von der Wasserstoffionenkonzentration abhängt. Es liegt nahe, dieses als ein, wenn auch zunächst unvollkommenes, Modell für die in der Permeabilität variable physiologische Membran, etwa der Muskeln, zu betrachten. Änderungen der H-Ionenkonzentration infolge von Reizen können als eine gesicherte Tatsache angesehen werden. Der Mechanismus mag entweder darin bestehen, daß nach der Reizung eine erhöhte Atmung und Produktion von Kohlensäure eintritt oder daß sogar stärkere Säuren wie Milchsäure auftreten. Der Hinweis auf die Untersuchungen über die Muskelphysiologie von MEYERHOFF, HILL, EMBDEN liegen nahe. Jedoch mag es bei diesem Hinweis bleiben, bevor nicht noch bessere Modelle für eine in der Permeabilität variable Membran gefunden sind. Für das Verständnis dieser Wirkung sei noch besonders darauf hingewiesen, daß Membranen aus dem der Gelatine äußerlich so ähnlichen Agar sich keineswegs ebenso verhalten. Diese schließen sich vielmehr in ihrem Verhalten ganz den oben beschriebenen Membranen aus Pergamentpapier usw. an, nur sind die Effekte ziemlich klein. Wir haben daher ein um so größeres Recht, die Erscheinungen der Gelatine- und Eiweißmembran mit ihrer amphoterer Natur in Zusammenhang zu

bringen und nicht etwa mit ihrer gallertigen Beschaffenheit. Denn der ebenfalls gallertige, aber stets elektronegative Agar verhält sich ganz anders.

Wenn wir nun den Versuch unternehmen, eine *allgemeine Theorie* dieser Membranwirkungen zu entwickeln, so mag als leitender Gedanke der Umstand dienen, daß eine Umkehrung des positiveren Effektes auf die verdünntere Lösung einer Konzentrationskette in einen negativierenden Effekt nur bei denjenigen Membranen auftritt, welche aus einem elektrochemisch amphoterem Material bestehen, wie Gelatine und Eiweiß. Diese Körper haben gegen wässrige Lösungen, welche alkalischer sind als ihr isoelektrischer Punkt, eine negative Ladung, gegen saure Lösungen eine positive Ladung und bei der H-Ionenkonzentration, welche ihrem isoelektrischen Punkt entspricht, gar keine Ladung. Der einzige Fall, bei dem bei anderen Membranen eine Umkehrung des Effektes beobachtet wurde, Mastix-Thorium, ist ein Fall, bei dem diese sonst fast ausschließlich negativ geladenen Membransubstanzen nachweislich leicht positiv umgeladen werden. Der Nachweis dieser Ladungen geschieht mit Hilfe der Methode der elektrischen Endosmose und Kataphorese und kann im Rahmen dieses Referates nicht näher besprochen werden. Jedenfalls weist diese Betrachtung darauf hin, daß die elektrische Ladung der Membranwand eine wichtige Rolle spielt bei der relativen Veränderung der Beweglichkeit von Anion und Kation. Diese Ladung ist aber nicht das einzige Moment. Die absolute Größe der Beweglichkeit einer Molekülart wird sicherlich auch beeinflußt, wenn dieses Molekül gezwungen wird, durch die ultracapillaren Poren einer Membran zu diffundieren, unabhängig von der elektrischen Ladung der Membranwand. So würden wir etwa zu folgendem Gesamtbild kommen.

Zunächst beruht der Effekt einer Membran auf der Capillarsieb Wirkung. Kleine Moleküle können passieren, große nicht. Diese Wirkung wird am reinsten zum Ausdruck kommen, wenn wir die Diffusion von Nichtelektrolyten untersuchen. Dies hat vor kurzer Zeit COLLANDER für die Ferrocyanokupfermembran ausgeführt und hat gefunden, daß die Durchlässigkeit in leicht erkennbarer Weise von dem Molekularvolumen des gelösten Stoffes abhängt. So diffundiert Harnstoff und Acetamid leicht, Zucker diffundiert nicht, und die verschiedenen Alkohole verlieren mit der zunehmenden Länge ihrer Kohlenstoffkette mehr und mehr an Diffusionsfähigkeit, und viele andere Beispiele. Für unsere oben beschriebene Kollodiummembran sei in Ergänzung der früheren, nur für Elektrolyte gemachten Aussagen hinzugefügt, daß sie für Harnstoff permeabel ist, für Traubenzucker aber absolut nicht. Dies gibt uns zunächst eine Vorstellung von der Porengröße solcher Membran. Dagegen sind Membranen aus Pergamentpapier, Paraffin, Mastix, Wachs, Kautschuk in der früher beschriebenen Form deutlich

durchgängig für alle Arten gelöster Substanzen, wofür diese nicht in kolloider Lösung sind, und bekanntlich sind auch Membranen von Gelatine für alle nichtkolloiden Stoffe durchlässig. Die gut durchlässigen Membranen sind nun gerade diejenigen, bei denen die elektromotorischen Effekte klein sind, während die z. B. für Zucker nicht durchlässigen Membranen, wie das Kollodium, es gerade sind, welche die theoretisch möglichen Maximaleffekte bei der Potentialbildung geben. Betrachten wir nun zunächst die etwas besser durchlässigen Membranen, so finden wir, daß sie alle Ionenarten zwar noch durchlassen, aber daß die Permeabilität entweder sämtlicher Kationen oder sämtlicher Anionen relativ vermindert ist, und zwar vermindern diejenigen Membranen, welche eine negative Ladung haben, die Beweglichkeit der negativen Ionen und positiv geladene Membranen die der positiven Ionen. Es ist von Interesse, zu bemerken, daß wir zahllose Beispiele von Membranen haben, welche unter den verschiedensten Bedingungen negativ geladen sind und sich entweder gar nicht oder nur unter ganz besonderen Bedingungen, z. B. bei Anwesenheit des vierwertigen Thoriums oder evtl. des dreiwertigen Al<sup>+++</sup> positiv umladen. Dagegen ist bisher keine Membran bekannt, welche *in der Regel* eine positive Ladung hätte. Alle bisher bekannten positiven Membranen sind in Wirklichkeit amphoter, und ihre Ladung ist positiv nur bei einem Überschuß von H-Ionen der Lösung oder evtl. auch von vielwertigen Kationen. Am leichtesten sind die Membranen aus eiweißartigen Substanzen in positiv geladenem Zustande zu erhalten, und zwar gelingt dies hier schon durch eine Erhöhung der H-Ionenkonzentration über den isoelektrischen Punkt.

Das allgemeine Resultat scheint also zu sein: elektronegative Membranen vermindern die Beweglichkeit von negativen Ionen, elektropositive Membranen die von positiven Ionen. Wenn wir uns nun eine Vorstellung darüber machen wollen, woher die Ladung der Porenwand in der Membran stammt, so müssen wir diese als eine Folge der Ionenadsorption auffassen. Eine Membran erscheint negativ, wenn sie von den Ionen der Lösung die negativen stärker adsorbiert als die positiven. Diese Adsorption mag in einigen Fällen unter dem Bilde einer sog. physikalischen Adsorption erscheinen, so ist es der Fall bei der Paraffin- oder Kollodiummembran. In anderen Fällen mag der Adsorption ein chemisch definierbarer Vorgang zugrunde liegen. So ist es der Fall, wenn z. B. eine Gelatinemembran in saurer Lösung positiv erscheint. Dann adsorbiert die NH<sub>2</sub>-Gruppe ein H-Ion und wird dadurch zu der ammoniumartigen NH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Gruppe. Der Mechanismus der Adsorption ist für den Effekt belanglos. Die negative Ladung der Membranwand bedeutet also, daß von den negativen Ionen, welche die in ihren Poren befindliche wässrige Lösung enthält, ein Teil an der Wand der Membran fixiert und daher unbeweglich geworden ist. Infolgedessen muß bei einem Trans-

port von elektrischem Strom durch die Membran die durchschnittliche Beweglichkeit der Anionen vermindert sein oder besser gesagt, es beteiligen sich an dem Stromtransport relativ mehr Kationen als Anionen. Diese Idee wurde zuerst von BETHE in einem anderen Zusammenhang entwickelt. Dieselbe relative Schwerbeweglichkeit der Anionen wird sich auch bei Diffusionsversuchen äußern. Wird nun die Porenweite der Membran immer kleiner, so daß z. B. Zucker nicht mehr durchgelassen wird wie beim Kolloidium, so kommen zwei weitere Momente hinzu.

Erstens kann es kommen, wenn die Poren eng genug sind, daß das Wasser in den Poren überhaupt keine frei beweglichen negativen Ionen mehr enthält. Reines Wasser in einer so engen Pore besteht aus  $H_2O$ -Molekülen und freien H-Ionen, während die ihnen äquivalenten OH-Ionen an der Wand fixiert sind. Eine so beschaffene Membran ist für Anionen undurchgängig.

Zweitens kommt bei so engen Poren noch ein Einfluß der Capillarität auf die an sich durchgängigen Kationen hinzu. Ebenso wie Harnstoff durchgelassen wird, Zucker aber nicht, werden kleine Kationen durchgelassen, größere Kationen aber nicht. Unter der Größe des Kations ist allerdings nicht die nach dem eigentlichen Atomdurchmesser zu berechnende Größe zu verstehen, sondern es muß eine Wasserhülle dazu gerechnet werden. Der hier zur Geltung kommende Ionenradius ist der auch in der DEBYESchen Theorie angenommene Radius, welcher sogar fast allein von der Wasserhülle des Ions vorgeschrieben wird. Daher ist unter den Alkaliionen das Li, welches das kleinste Atomgewicht hat, in unserem Sinne doch als das größte Ion zu betrachten, weil es die größte Wasserhülle hat. Diese Wasserhülle wird man sich heute nicht als eine starre Hülle mit einer bestimmten Zahl von Wassermolekülen vorstellen, vielmehr handelt es sich um eine Polarisation der als elektrische Dipole aufzufassenden Wassermoleküle infolge der elektrischen Ladung des Ions, nach der Theorie von BORN und von FAJANS. Wenn ein Ion sich im Wasser bewegt, schleppt es diese Hülle mit, und zwar die  $H_2O$ -Moleküle der unmittelbarsten Umgebung mit größerer Kraft, die in größerer Entfernung befindlichen mit kleinerer Kraft.

Ist nun der Durchmesser eines Porenkanälchens von der Größenordnung eines solchen scheinbaren Ionendurchmessers, so muß die Beweglichkeit des Ions in der Pore in starkem Maße von dem Volumen der Hydratationshülle beeinflusst werden, in viel stärkerem Maße als bei der Diffusion in freiem Wasser. Denn die der Porenwand anliegende Schicht von  $H_2O$ -Molekülen müssen wir uns als fest adhärent vorstellen. Gehören nun diese wandständigen  $H_2O$ -Moleküle noch zu der Attraktionssphäre eines Ions, so wird die bei der Bewegung des Ions auftretende reibungsartige Gegenkraft stark erhöht. Daher kommt es, daß die Unter-

schiede der Beweglichkeit selbst der an sich durchgängigen Ionenarten zwar in derselben Reihenfolge, aber stark übertrieben gegenüber den Unterschieden der Beweglichkeit im Wasser erscheinen. Ist die Polarisation des Ions auf das umgebende Wasser stark genug, wie bei mehrwertigen Kationen, so kann die Beweglichkeit selbst eines positiven Ions in der negativen Membran praktisch verschwinden.

Die Wirkung der capillaren Räume ist also eine doppelte. Erstens bei gewöhnlichen nicht-elektrischen Molekülen die Raumbeschränkung, welche bei größeren Molekülen bis zur Impermeabilität führt, zweitens bei Elektrolyten noch dazu eine elektrische Wirkung. Diese ist wiederum von doppelter Natur. Erstens muß eine Ladung der Wand sämtliche Ionen von der ihr gleichen Ladung in der Bewegung hemmen; diese Wirkung ist also bei einer Membran von gegebenen Bedingungen *entweder nur* auf Kationen oder *nur* auf Anionen gerichtet. Zweitens bewirkt die Ladung des Ions selbst eine elektrostatische Fesselung der umgebenden Wassermoleküle, welche, wenn sie in das Bereich der Adhäsionssphäre der Porenwand fallen, eine Retardierung des Ions hervorbringen müssen, deren Größe von der Kraft abhängt, mit welcher die Wasserhülle an das Ion gebunden ist.

Es sei noch eine Bemerkung über die viel diskutierte Glasmembran hinzugefügt, deren elektromotorische Wirkung zuerst von CREMER gefunden und vor allem von HABER experimentell und theoretisch untersucht wurde. HABER faßt die Glasmembran als eine nur für die Ionen des Wassers reversibel funktionierende Membran auf und legt der Theorie die Annahme zugrunde, daß das Glas Quellwasser enthält, in welchem nicht nur wie in gewöhnlichem Wasser das Produkt der  $H^+$ - und der  $OH^-$ -Konzentration, sondern auch die Konzentration der H-Ionen invariabel ist. Schon HABER betonte, daß nicht alle Glassorten sich gemäß dieser Theorie verhalten, und durch neuere Untersuchungen, z. B. von HORVITZ, ist festgestellt worden, daß außer Gläsern, welche praktisch nur für H-Ionen reversibel erscheinen, auch solche vorkommen, welche außerdem für K, Ag und andere einwertige Ionen reversibel erscheinen. Solche Gläser verhalten sich nun genau wie unsere Membran aus stark ausgetrocknetem Kolloidium, und es dürfte sich empfehlen, die hier vorgeschlagene Theorie auch auf sie anzuwenden. Beim Kolloidium und bei solchem Glase sind alle Anionen impermeabel, von den Kationen hat das  $H^+$ -Ion bei weitem die größte Permeabilität, und nachweisbare Permeabilität besteht außerdem nur noch in absteigendem Grade für Rb, K, Na, Li. Stellt man sich eine Glassorte vor, welche noch etwas engere Poren hat, so wird ein überhaupt nur noch für H-Ionen permeables Glas vorliegen. Dies ist dann das Glas, welches den idealen HABERschen Effekt gibt.

## Über sehr dünne, durchsichtige Metallfolien<sup>1)</sup>.

VON CARL MÜLLER, Berlin.

Sehr dünne, freie Metallfolien hat man bisher entweder nach dem Schlagverfahren (Blattgold) oder dem Wollaston-Dublierungsverfahren nach LUMMER-KURLBAUM gewonnen oder durch Erzeugung schwacher Metallniederschläge auf einer stärkeren Unterlage hergestellt, die nachträglich abgeätzt wurde. Das Wollaston-Dublierungsverfahren ergibt bei  $0,5 \mu$  starken ausgedehnteren Nutzschichten bereits erhebliche Ungleichmäßigkeiten und Porositäten. Auch die galvanischen Methoden scheinen der Literatur nach selbst bei Edelmetallen keine merkbare und sichere Unterschreitung der bei etwa  $9 \cdot 10^{-6}$  cm ( $0,09 \mu$ ) liegenden Grenzdicke des Blattgoldes ergeben zu haben<sup>2)</sup>. Uedle Metalle, wie dünne, auf gewalztem Kupferblech niedergeschlagene Nickelfolien, konnten auf diesem Wege selbst bei vorsichtigster, über mehrere Wochen ausgehnter Abätzung bisher sogar nur bis zu Stärken von  $1 \mu$  ( $1 \cdot 10^{-4}$  cm) isoliert werden.

Das im nachstehenden beschriebene, im letzten Jahr in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt beiläufig entwickelte neue Verfahren liefert demgegenüber freie Metallhäutchen von noch etwa umal geringerer Dicke als beim Blattgold erreichbar, d. h. bis zu  $1 \cdot 10^{-6}$  cm Stärke ( $0,01 \mu$ ) herab. Die neuen Folien besitzen dabei neben einer hochgesteigerten Durchsichtigkeit gegenüber dem inhomogenen und porösen Blattgold zugleich den Vorzug einer weitgehenden Gleichmäßigkeit.

Das entwickelte Verfahren geht bei geeigneten Metallen ebenfalls von der elektrogalvanischen Erzeugung des gewünschten Metallhäutchens (der Nutzschicht) auf einer stärkeren Metallschutzschicht und der späteren Wegätzung dieser Schutzschicht aus. Die Schutzschicht wird jedoch doppelseitig und sehr dünn gewählt, wodurch in Verbindung mit einer Reihe manueller Kunstgriffe die Gefahr des Zerreißens verringert wird. Es ist gelungen, nach diesem Verfahren aus Nickel und Gold, die ihrer günstigen chemischen, optischen und mechanischen Eigenschaften wegen in erster Linie näher studiert wurden, membranartige Folien von 6 cm Durchmesser bis zu Stärken von  $0,04 \mu$  herzustellen; solche von 2 cm Durchmesser bis zu weniger als  $0,02 \mu$  und kleinere sogar bis zu  $0,01 \mu$  ( $1 \cdot 10^{-6}$  cm) Dicke herab. Auch Silber-, Platin- und Eisenfolien konnten beispielsweise ohne Schwierigkeit bis unter  $0,04 \mu$  Stärke gewonnen werden. Die dünnsten, von kleinen Metallringen getragenen Goldfolien waren freilich schon gegen Luftzug sehr empfindlich;  $0,01 \mu$  Nickelfolien hingegen zeigten sich, nachdem einmal die Gefahren des Zerreißens bis zum Trocknen vorüber waren, wesentlich fester und auch in Laboratorienluft (vermutlich ihres Wasserstoffgehalts wegen) beständig. Bemerkens-

wert ist die hohe Elastizität der dünnen Nickelfolien. Straffgespannte Membranen aus  $0,04 \mu$  Nickelfolie von 6 cm Durchmesser konnten beispielsweise bis 1 mm durchgebogen werden.

Stärkere Nickelfolien von  $0,25 \mu$  Dicke hielten, zum Zwecke der Erprobung als Entladungsfenster auf eine Siebfläche mit  $0,6$  mm weiten Löchern gelegt, Überdrucke bis zu  $25$  cm Quecksilbersäule aus.

Die Bestimmung der vorstehend genannten Dickenangaben erfolgte unter der vorläufigen Annahme normaler spezifischer Gewichte bei den Folien bis  $0,04 \mu$  herab durch direkte Wägung größerer Folienflächen. Bei den dünneren Folien diente zunächst als Anhalt die im Vergleich zu den  $0,04 \mu$  Folien verminderte, pro Flächeneinheit transportierte Elektrizitätsmenge (Stromstärke mal Zeit). Eine von Herrn FISCHER im chemischen Laboratorium der Reichsanstalt an einer größeren Zahl von  $0,02 \mu$  dicken Goldfolienteilen freundlichst durchgeführte Analyse ergab 8 mg Goldgewicht gegenüber 6 mg nach dem elektrochemischen Äquivalent berechnet. Ein Kupfergehalt, der colorimetrisch bei weniger als  $0,1$  mg Cu deutlich nachweisbar gewesen wäre, wurde nicht gefunden.

Setzt man demzufolge die angegebenen Stärkenschätzungen als annähernd richtig voraus, so würde sich, da für Nickel bzw. Gold die Atomkonstanten von HULL und BOHLIN bzw. VEGARD<sup>1)</sup> röntgenographisch zu  $3,5 \cdot 10^{-8}$  cm bzw. zu  $4,07 \cdot 10^{-8}$  cm gemessen sind, ergeben, daß bei den dünnsten bisher gewonnenen  $1 \cdot 10^{-6}$  cm starken Nickel- und Goldfolien nur noch durchschnittlich 30 Atomschichten übereinanderliegen.

Von den Eigenschaften der neuen Folien ist in erster Linie zunächst die ins Auge fallende Lichtdurchlässigkeit und Färbung orientierend untersucht worden.

Einen Überblick über die steigende Lichtdurchlässigkeit, die bei Dickenverminderung unter  $10 \cdot 10^{-6}$  cm ( $0,1 \mu$ ) eintritt, geben die in Fig. 1, 2, 3 wiedergegebenen Spektralaufnahmen, die unter Einschaltung verschieden starker Folien aus Nickel und Gold bzw. mit abgestufter Sektorenschwächung mittels eines Quarzspektrographen und einer Quarzquecksilberlampe als Lichtquelle gewonnen sind. Bei den Aufnahmen der Fig. 1 wurden frei aufgestellte Folien verwendet; bei den Aufnahmen der Fig. 2 und 3, wo das Spektrum bei  $\lambda = 313 \mu\mu$  abgeschnitten erscheint, sind Folien bzw. ein Streifen Blattgoldes benutzt, welche zwischen 2 Glasplatten geschützt montiert lagen. Die vergleichenden Sektorenaufnahmen Nr. 8, 10, 12, 14, 15, 17, 18, 19, 21, 23 sind demgemäß mit analoger Glasplattenschwächung gewonnen worden. Die Reihenfolge der Aufnahmen wurde möglichst so gewählt, daß jede Folienaufnahme interpolierend

<sup>1)</sup> Im Auszuge aus den Sitzungsberichten der Preuß. Akad. d. Wiss., Physik.-mathem. Kl. 25. 1925.

<sup>2)</sup> Vgl. E. v. ANGERER, Technische Kunstgriffe bei phys. Untersuchungen. Vieweg & Sohn 1924.

<sup>1)</sup> BOHLIN, Ann. d. Phys. 61, 430. 1920; HULL, Phys. Rev. 17, 571. 1921; VEGARD, Philosoph. mag. 32, 65. 1916.

Fig. 1.

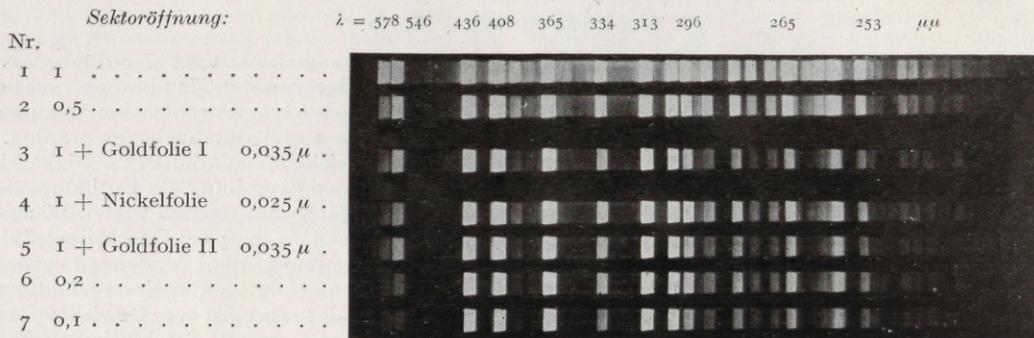


Fig. 2. Belichtungszeit gegen Nr. 1-7 verdoppelt.

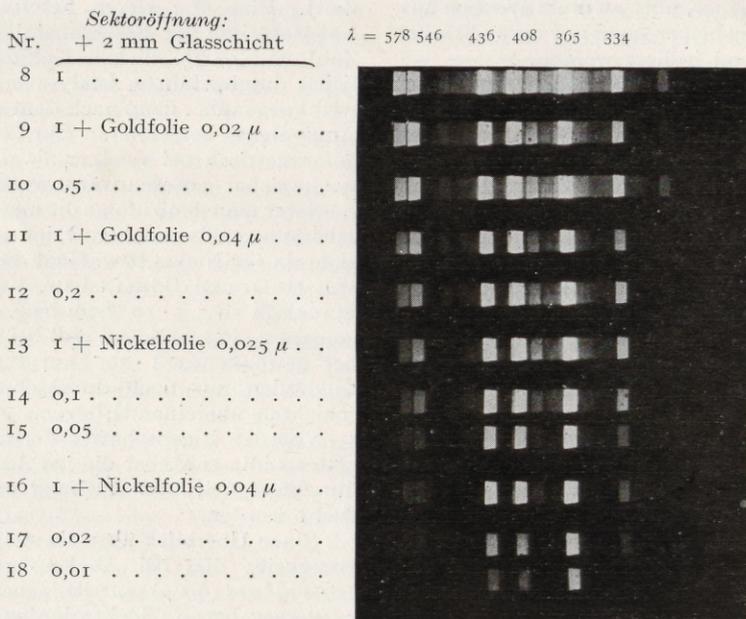
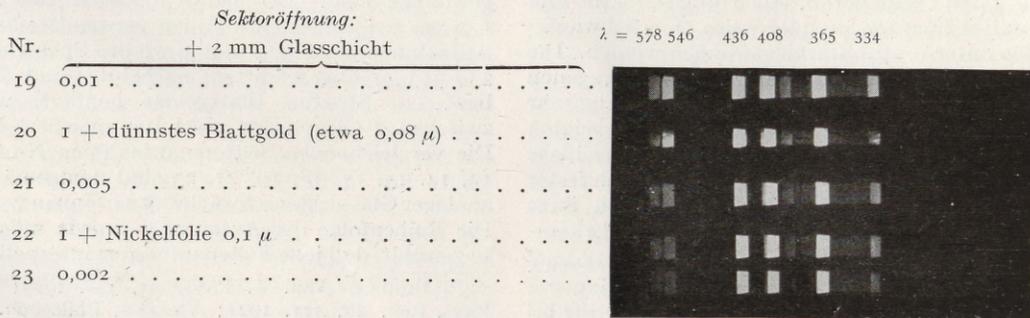


Fig. 3. Belichtungszeit gegen Nr. 1-7 auf das 4fache erhöht.



zwischen zwei Sektoraufnahmen mit größerer bzw. kleinerer Schwächung lag. Die Blattgoldaufnahme Nr. 20 zeigt neben der bekannten vorzugsweisen Durchlässigkeit im Grün ( $\lambda = 546 \mu\mu$ ) deutlich die in ungleichmäßiger Schwärzung des Spaltbildes sich äußernde schwankende Stärke des Blattgoldes. Auch die neuen gleichmäßigen elektrolytisch gewonnenen Goldfolien zeigen noch ein Durchlässigkeitsmaximum im sichtbaren Gebiet, das sie hier gegenüber Nickelfolien gleicher Dicke wesentlich durchlässiger erscheinen läßt (vgl. die Aufnahmen Nr. 3, 4, 5, 9 und 13); doch verflacht sich dieses spektrale Durchlässigkeitsmaximum bei geringer werdender Dicke erheblich und rückt zudem mit abnehmender Dicke zu größeren Wellenlängen, im Einklang mit dem Wechsel der Durchlässigkeitsfärbung der dünnen Goldfolien, die bei  $0,04 \mu$  Dicke noch deutlich grün, bei  $0,02 \mu$  schwach gelblich erscheinen (vgl. die direkt spektralphotometrisch gemessenen Durchlässigkeitskurven der Fig. 4, 5, 6 für Gold- und Nickelfolien ähnlicher Dicke).

Parallel der Verschiebung der spektralen Durchlässigkeit wechselt die Reflexfarbe der dünnen Goldhäutchen, die bei  $0,04 \mu$  noch deutlich goldgelb nuanciert sind, mit Verfeinerung zu  $0,02 \mu$  in ein dunkles Rosa. Der reflektierende Anteil sichtbarer Strahlung beträgt nach orientierenden Messungen bei den dünnsten Goldfolien nur noch wenige Prozent. Daß die rötliche Reflexfarbe nicht, wie man vermuten könnte, von einem Kupfergehalt der dünnen Goldfolie herrührt, dürfte durch die erwähnte Analyse größerer Goldfolienstücke von analoger Stärke und gleichartiger Färbung klargestellt sein. Im übrigen erscheinen derartige  $0,02 \mu$ -Goldfolien an den Randstellen, wo die Goldfolie auf einer Kupferunterlage aufliegt, also das Licht infolge der Reflexion an der Kupferunterlage die doppelte Golddicke ( $0,04 \mu$ ) durchläuft, in der ähnlichen goldgelben Reflexfarbe wie eine freie Goldfolie von analoger Dicke ( $0,04 \mu$ ).

Gegenüber der Gesamtstrahlung einer normal belasteten Nitralampe zeigen die auch in den dünnsten Schichten „grauen“ Nickelfolien ähnliche Durchlässigkeiten wie im sichtbaren Gebiet (bei  $0,025 \mu$  Dicke etwa 11%), die  $0,04 \mu$ -Goldfolien zeigten bezüglich der Nitralampengesamtstrahlung etwa 6% Durchlässigkeit (gegenüber 15 bis 30% im sichtbaren Gebiet), die  $0,02 \mu$ -Goldfolien etwa 14% Durchlässigkeit gegenüber 50–60% im Sichtbaren).

Eingehendere spektrale Messungen, insbesondere über die bei der Lichtschwächung auf Absorption, Reflexion, Zerstreung entfallenden Anteile, sollen ebenso wie allgemeinere vergleichende Untersuchungen über die Dicke und die optischen, elektrischen, magnetischen, lichtelektrischen und magnetooptischen Eigenschaften der Folien und ihr Verhalten gegen Kathodenstrahlen und chemische Einwirkungen den Gegenstand weiterer Untersuchungen an Folien möglichst zahlreicher Materialien bilden.

Einen Anhalt für die Klarheit und gute Gleichmäßigkeit der neuen Folien geben die mikrophoto-graphischen Vergleichsaufnahmen<sup>1)</sup> der Fig. 7 und 8. In der rechten Fig. 8 ist ein in  $1/100$  mm geteilter mikroskopischer Maßstab mit 400facher

Fig. 4. Goldfolie etwa  $0,04 \mu$  ( $4 \cdot 10^{-6}$  cm).

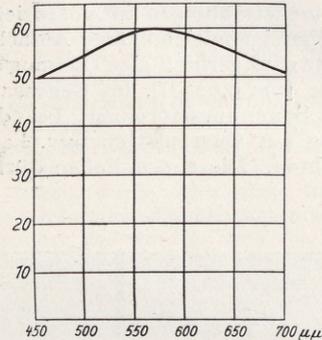


Fig. 5. Goldfolie etwa  $0,02 \mu$  ( $2 \cdot 10^{-6}$  cm).

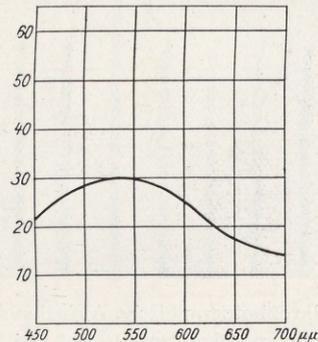
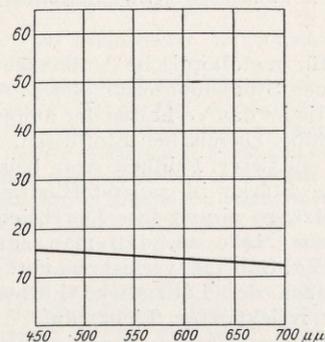


Fig. 6. Nickelfolie etwa  $0,025 \mu$  ( $2,5 \cdot 10^{-6}$  cm).



Vergrößerung und Apertur  $0,4$  direkt aufgenommen; in der linken Fig. 7 wurde derselbe Maßstab durch eine Nickelfolie von  $0,025 \mu$  Dicke hindurch photographiert, welche zwischen Maßstab und Mikroskopobjektiv eingeschaltet war. Irgendwelche Schärfeneinbußen des linken Bildes infolge des Lichtdurchgangs durch die Folie, bei dem immerhin

<sup>1)</sup> Durch Herrn WETHAUER freundlichst aufgenommen.

ein weit geöffnetes Lichtbündel sehr verschiedene Foliestellen durchstrahlte, sind nicht wahrzunehmen.

Die Oberfläche der dünnsten Metallfolien selbst erscheint auch bei noch stärkerer Vergrößerung als glasartige, strukturlose, nur ganz vereinzelt von Poren durchbrochene Haut.

Auch Durchstrahlungen mit polarisiertem Licht zeigten keinerlei ungleichmäßige Aufhellung, sondern nur eine ganz geringfügige Drehung der Polarisationssebene [ $\text{um } 0,02^\circ$ ], im Gegensatz zu den bekannten Spannungsstörungen bei den durch Zerstäubung auf Quarzplatten usw. hergestellten Metallschichten. Die neuen Folien dürften daher

durchsichtigere Nickeloxyd vollkommen ihre Form und ihren Zusammenhang.

Beachtenswert ist ferner die auf die große abkühlende Oberfläche zurückzuführende Fähigkeit der neuen Folien, starke elektrische Ströme zu leiten, die sie nicht nur als Zuleitungen sehr geringer Masse und Steifigkeit für Meßinstrumente, als Stromleiter für Galvanometer, Elektrometer, Thermosäulen empfiehlt, sondern auch für Thermophonzwecke geeignet macht. Foliestreifen aus Nickel konnten bei  $0,04 \mu$  Stärke beispielsweise in Luft pro Zentimeter Breite mit  $0,3 \text{ Amp.}$ , ohne zu oxydieren, belastet werden. Auch in Membranform dürften die Folien ihrer obenerwähnten hohen

Fig. 7.

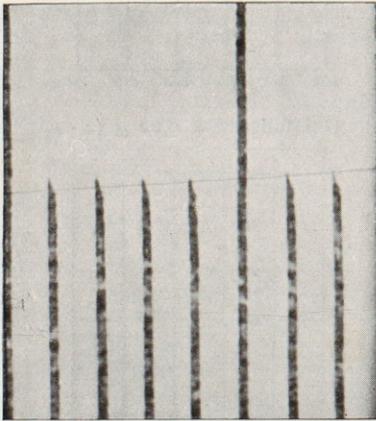
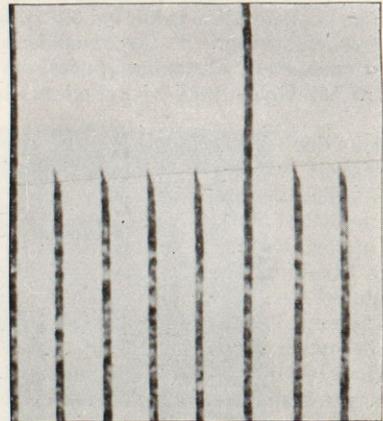


Fig. 8.



Mikrophotographische Aufnahme einer in  $0,01 \text{ mm}$  geteilten Skala. Vergrößerung 400fach. (Zeiss Comp. Okul. 20fach und Obj. C.) ( $f = 8,5 \text{ mm}$ ; Apertur  $0,4$ ; freier Objektstand  $1,6 \text{ mm}$ .)

a) Mit Nickelfolie von  $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$  Stärke zwischen Objektiv und Maßstab.

b) Ohne Nickelfolie (verkürzte Belichtungszeit).

besonders für metalloptische Untersuchungen ein willkommenes Studienmaterial bilden.

Eigenartig ist das Verhalten der dünnen Nickelfolien gegenüber chemischen Einflüssen. Wird eine Nickelfolie mittlerer Feinheit von beispielsweise  $0,03$ – $0,04 \mu$  Stärke in sauerstoffhaltiger Atmosphäre erhitzt, so nimmt ihre Durchsichtigkeit in derart hohem Maße zu, daß man zunächst an einen starken Substanzverlust glaubt. Zugleich treten je nach der Foliendicke Färbungen, besonders im reflektierten Licht, auf. Durch Erhitzen in Wasserstoff kann man jedoch die Folie leicht in die ursprüngliche Metallfolie zurückverwandeln, ein Zeichen, daß lediglich eine Oxydierung des Nickelhäutchens stattgefunden hatte. Die Folie behält dabei auch nach Überführung in das

Elastizität, außerordentlichen Leichtigkeit<sup>1)</sup> und vollkommenen Dämpfung wegen für akustische und optische Zwecke, ebenso wie für magnetische und mechanische Geräte ein vielseitig verwendbares Konstruktionsmaterial ergeben.

#### Zusammenfassung.

Es wird die Gewinnung von sehr dünnen, hochdurchsichtigen freien Metallfolien aus Nickel, Gold, Platin, Silber, Eisen bis teilweise zu Stärken von  $1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$  herab beschrieben und ein Überblick über das Verhalten der Folien in mechanischer, chemischer, elektrischer und besonders optischer Hinsicht an Hand spektrographischer Aufnahmen und spektralphotometrischer Messungen gegeben.

<sup>1)</sup> Nach freundlichen Messungen von Herrn Schönrock.

<sup>1)</sup> Gewicht einer  $0,04 \mu$  Nickelfolienmembran von  $60 \text{ mm}$  Durchmesser etwa  $1 \text{ mg}$ . Probefolien können durch Vermittlung des Verfassers erhalten werden.

## Zuschriften und vorläufige Mitteilungen.

Der Herausgeber hält sich für die Zuschriften und die vorläufigen Mitteilungen nicht für verantwortlichlich.

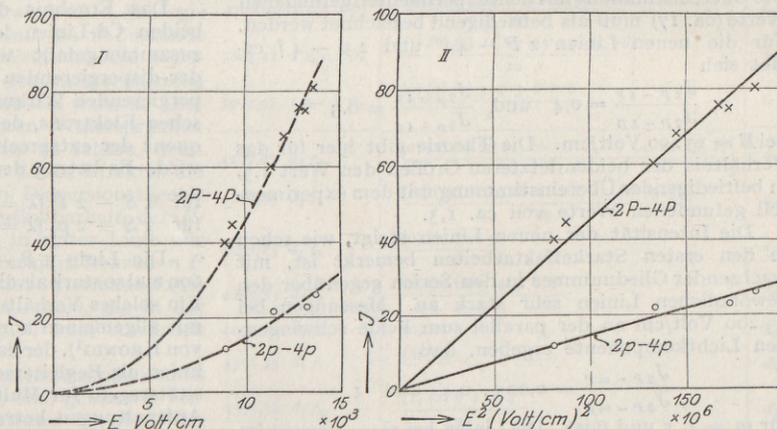
### Intensitätsmessungen im Stark-Effekt.

Wie zuerst von J. KOCK und STARK am Lithium und Heliumspektrum beobachtet wurde, kommen unter Einwirkung eines elektrischen Feldes neue Serien von Spektrallinien zum Vorschein, die solchen Kombinationen der Spektraltermen entsprechen, die unter gewöhnlichen Umständen verboten sind. Von BOHR wurde auf Grundlage des Korrespondenzprinzips eine einfache Erklärung dieser Beobachtungen gegeben. In der Tat entspricht das Auftreten der neuen Spektralserien vollständig dem Auftreten von neuen harmonischen Komponenten, der sog. Kombinationsschwingungen, die in einer mehrfach periodischen mechanischen Bewegung unter der Einwirkung äußerer Kräfte auftreten können. Da die Amplituden dieser Schwingungen im allgemeinen der Stärke der äußeren Kräfte proportional sind, darf man im Fall des Starkeffektes erwarten, daß die Intensität, womit die neuen Serien auftreten, dem Quadrat der Feldstärke proportional sein wird, solange ihre Intensität noch klein ist gegenüber den Linien der gewöhnlichen Serien. Durch die Versuche von HANSEN, TAKAMINE und WERNER<sup>1)</sup> über den Starkeffekt im Quecksilberspektrum wurde umfangreiches Material geschaffen, das eine weitere Stütze der theoretischen Überlegungen lieferte. Im Anschluß an die von KRAMERS und HEISENBERG neuerdings entwickelte Theorie der Streuung von Strahlung durch Atome ist eine nähere theoretische Diskussion dieses Materials unlängst von PAULI<sup>2)</sup> gegeben.

In der genannten Arbeit von HANSEN, TAKAMINE und WERNER waren nur qualitative Schätzungen der relativen Intensitäten der neuen Linien gegeben. Mit der Absicht, die theoretischen Aussagen über die Intensitätsabhängigkeit von der Feldstärke einer näheren Prüfung zu unterziehen, haben wir auf Vorschlag von Professor BOHR Intensitätsmessungen der neu erscheinenden Linien nach der neuerdings in Utrecht ausgearbeiteten Methode unternommen, und die vorliegende Note enthält einen kurzen Bericht über die bisher gewonnenen Resultate.

Als Gegenstand der Untersuchung wurden in erster Linie die neu auftretenden  $p-p$ - und  $P-P$ -Kombinationen im Heliumspektrum gewählt. Die experimentelle Anordnung war die Lo-SURDOSCHE Methode, wo das elektrische Feld im Kathodendunkelraum benutzt wird. Das Entladungsröhr wurde mit 2–4000 Volt Spannung von einer Gleichstromdynamo betrieben. Der Spektrograph war ein Hilger-Glasspektrograph mit konstanter Ablenkung mit Dispersion 1 mm = 40 Å.E. bei 4500 Å. Die elektrische Feldstärke konnte durch Messungen der

Aufspaltungen der Linien des Wasserstoffes, besonders  $H\delta$ , die in allen unseren Spektralaufnahmen vorhanden waren, gemessen werden mit einer Genauigkeit von ungefähr 3%. Um eine konstante Feldstärke der ganzen Spektrallinie entlang zu bekommen, ist das Entladungsröhr so gestellt, daß die Oberfläche der Molybdän-Kathode, im Gegensatz zu der gewöhnlichen Lo-SURDO-Aufstellung, parallel zur Spalte des Spektrographen steht. Die Schwärzung der photographischen Platte wurde mittels eines Mikrophotometers nach MOLL bei ungefähr roomaliger Vergrößerung ausgemessen. Aus den Schwärzungskurven der photographischen Platten, welche mit Hilfe einer PHILIPS-Argentalampe aufgenommen waren, wurde die relative Intensität der Spektrallinien bestimmt. Die Messungen wurden in der Weise ausgeführt, daß wir eine Serie von Heliumspektren bei verschiedenen Feldstärken aufnahmen. Die relative Intensität der verschiedenen Aufnahmen konnte mit Hilfe von Linien, die durch das elektrische Feld unbeeinflusst sind (z. B. Linien der scharfen Serie), bestimmt werden. Die relative Intensität der durch das



elektrische Feld beeinflussten Linien war dann ganz einfach zu finden.

Alle unsere Meßresultate beziehen sich bis jetzt nur auf die dem Felde parallel schwingende Lichtkomponente. Die erste Aufgabe war zu zeigen, daß die Intensität der im elektrischen Felde neu erscheinenden Spektrallinien dem quadratischen Gesetze folgt. Die Meßresultate sind in folgenden Diagrammen dargestellt. In Kurvenbild I sind als Abszissen die Feldstärke in Volt/cm, als Ordinaten Zahlen, die proportional der Intensität der Linien sind, aufgetragen. Die 2 Gruppen von Messungen beziehen sich auf die Linie  $2P-4P$  ( $\lambda$  4911 Å) des Parheliums (durch  $\times$  angegeben), und auf die Linie  $2p-4p$  ( $\lambda$  4519 Å) des Orthoheliums (durch  $\circ$  angegeben). Diese 2 Gruppen sind nicht direkt miteinander vergleichbar, weil die Proportionalitätsfaktoren der Ordinaten verschieden sind. In Kurvenbild II sind dieselben Messungen wieder aufgetragen, aber diesmal mit dem Quadrate der Feldstärke als Abszisse. Die gezeichneten geraden Linien zeigen, daß das Gesetz, nach dem die Intensität der neuen Komponenten proportional dem Quadrate der elektrischen Feldstärke ist, innerhalb der Meßfehler experimentell bestätigt wird.

In Übereinstimmung mit der allgemeinen theoretischen Erwartung hat sich schon in früheren Unter-

<sup>1)</sup> H. M. HANSEN, T. TAKAMINE und SVEN WERNER, On the Effect of Magnetic and Electric Fields on the Mercury Spectrum. D. Kgl. Danske Videnskabernes Selsk. Skrifter 5, 3. 1923.

<sup>2)</sup> W. PAULI, Über die Intensitäten der im elektrischen Feld erscheinenden Kombinationslinien. D. Kgl. Danske Videnskabernes Selsk. Skrifter 7, 3. 1925.

suchungen ergeben, daß die Intensität einer neuen Linie durch die Differenz des beeinflussten Terms und des nächstliegenden Wasserstoffterms bedingt ist; je größer nämlich diese Differenz ist, um so kleiner wird die Intensität der von diesem Term herrührenden neuen Linien. Um die näheren Aussagen der neueren Entwicklung der Theorie zu prüfen, haben wir diese Gesetzmäßigkeit quantitativ untersucht, und im besonderen die Linien  $2P - 4P$  ( $\lambda$  4911 Å) mit  $2P - 4D$  ( $\lambda$  4922) und  $2p - 4p$  ( $\lambda$  4519) mit  $2p - 4d$  ( $\lambda$  4472) verglichen. Wegen des sehr großen Intensitätsunterschiedes dieser Linien beanspruchen zwar unsere bisherigen Messungen nur eine geringe Genauigkeit. Es hat sich ergeben, daß bei einer Feldstärke  $E = 13\,200$  Volt/cm das Verhältnis

$$\frac{J_{2P-4P}}{J_{2P-4D}} = 0,025, \quad \text{während} \quad \frac{J_{2p-4p}}{J_{2p-4d}} = 0,0015$$

ist. Das Verhältnis dieser beiden Größen gibt ein Maß für die relative Häufigkeit der Übergänge  $2P - 4P$  und  $2p - 4p$ . Aus der Theorie des Stark-effektes würde folgen, daß die Intensität der neuen  $P - P$ -Linien in erster Annäherung dem Quadrate der Differenz des beeinflussten  $P$ -Terms und des nächstliegenden  $D$ -Terms umgekehrt proportional ist. Dies würde für das obige Verhältnis den Wert 24 geben. Die Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Werte (ca. 17) muß als befriedigend bezeichnet werden. Für die neuen Linien  $2P - 4F$  und  $2p - 4f$  ergibt sich

$$\frac{J_{2P-4F}}{J_{2P-4D}} = 0,4 \quad \text{und} \quad \frac{J_{2p-4f}}{J_{2p-4d}} = 0,3$$

bei  $E = 13\,200$  Volt/cm. Die Theorie gibt hier für das Verhältnis der beiden letzteren Größen den Wert 1,5, in befriedigender Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Werte von ca. 1,3.

Die Intensität der neuen Linien steigt, wie schon in den ersten Starkeffektarbeiten bemerkt ist, mit wachsender Gliednummer in den Serien gegenüber den gewöhnlichen Linien sehr stark an. Messungen bei  $13\,200$  Volt/cm an der parallel zum Felde schwingenden Lichtkomponente ergeben, daß

$$\frac{J_{2P-mP}}{J_{2P-mD}} = 0,025, 0,4 \quad \text{und} \quad 1$$

für  $m = 4, 5$  und  $6$  ist. Die Linien bei  $m = 4$  zeigen im Felde keine erhebliche Polarisation, bei  $m = 5$  eine größere und bei  $m = 6$  schon starke Polarisation.

Eine nähere theoretische Diskussion der hier behandelten Probleme auf der von PAULI benutzten Grundlage wird in einer demnächst erscheinenden Arbeit von Dr. KRAMERS gegeben.

Eine Fortsetzung der Versuche ist im hiesigen Institut im Gange.

Universitetets Institut for teoretisk Fysik.

København, November 1925.

T. TAKAMINE, SVEN WERNER.

### Intensität von Absorptionslinien in Cadmiumdampf.

In einer kürzlich erschienenen Note<sup>1)</sup> wurde über Versuche an Tl-Dampf berichtet, in denen die Stärke von Absorptionslinien ihrem absoluten und relativen Betrage nach mit Hilfe der magnetischen Rotation der Polarisationsebene bestimmt wurde. Dieselbe Methode hat sich inzwischen auch für den Dampf von Cd durchführen lassen.

Wie bereits von WOOD und GUTHRIE<sup>2)</sup> beobachtet

<sup>1)</sup> Naturwissenschaften 13, 724. 1925.

<sup>2)</sup> WOOD und GUTHRIE, Astrophys. Journ. 29, 211-213. 1909.

wurde, besitzt nicht leuchtender Cd-Dampf im ultravioletten Spektralgebiete 2 Absorptionslinien, die eine bei  $\lambda = 2288$  ÅE, die andere bei  $3261$  ÅE. Es entspricht die erstere Linie einem Übergange  $1S - 2P$ , die zweite einem Übergange  $1S - 2p_3$ . Es bietet sich somit die Möglichkeit, eine Spektrallinie, die einem Übergange innerhalb des Singulettsystems zugeordnet ist, zu vergleichen mit einer anderen, die einem Übergange von einem Singulettterm nach einem Term des Triplettsystems entspricht. Wie schon WOOD und GUTHRIE erwähnen, vorbereiten sich die beiden Absorptionslinien, insbesondere die Linie 2288 stark, wenn der Dampfdruck des Cd gesteigert wird. Die Ausdehnung des Gebietes, innerhalb dessen die magnetische Drehung meßbare Beträge erreichte, nahm nun bei Steigerung des Dampfdruckes weniger rasch zu als die Ausbreitung des Absorptionsbereiches, und es konnte darum mit Hilfe des zur Verfügung stehenden Elektromagneten die Rotation der Polarisationsebene für Dampfdrucke oberhalb 4 mm bei dieser Linie nicht mehr gemessen werden. Bei der Linie 3261 war dagegen eine Messung der Rotation auch bei einem Dampfdrucke von 2 Atmosphären noch möglich, dann allerdings nur noch auf der ultravioletten Seite, indem der Absorptionsbereich sehr stark unsymmetrisch nach Rot verbreitert ist.

Das Ergebnis der Dispersionmessungen für die beiden Cd-Linien kann ähnlich wie früher beim Tl zusammengefaßt werden, indem das Verhältnis  $f$  der dispergierenden Wirkung eines Cd-Atoms zur dispergierenden Wirkung eines isotrop gebundenen klassischen Elektrons, dessen Eigenfrequenz gleich der Frequenz der entsprechenden Spektrallinie ist, angegeben wird. Es betrug der Wert dieses Verhältnisses

$$\begin{aligned} \text{für } 1S - 2P (\lambda = 2288 \text{ ÅE}) f &= 1,20 \pm 0,05 \\ \text{für } 1S - 2p_3 (\lambda = 3261 \text{ ÅE}) f &= (1,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

Die Linie  $1S - 2P$  ergibt sich somit als etwa 600mal so stark als die Interkombinationslinie  $1S - 2p_2$ . Ein solches Verhältnis steht in guter Übereinstimmung mit allgemeinen korrespondenzmäßigen Betrachtungen von KRONIG<sup>1)</sup>, der das Auftreten von Interkombinationslinien als Begleiterscheinung beim Versagen der Intensitätsregeln für Multipletts im Falle großer Multiplett-Aufspaltungen betrachtet. In der Tat ist bei Hg der Abstand der Triplettkomponenten  $2p_1 - 2p_3 = 6398$ , die Intensität der Interkombinationslinie  $1S - 2p_2$  nach Absorptionsmessungen von FÜCHTBAUER und JOOS<sup>2)</sup> gleich  $2,2 \cdot 10^{-2}$ , während bei Cd  $2p_1 - 2p_3 = 1713$ , die Intensität von  $1S - 2p_2$  wie oben angegeben gleich  $1,9 \cdot 10^{-3}$  ist. Das Verhältnis der Intensität der Interkombinationslinien ist also im Falle von Hg und Cd etwa gleich dem Verhältnis der Quadrate der Triplettabstände in den beiden Atomen.

Das Ergebnis, daß für die Linie 2288 der Wert von  $f > 1$  wird, dürfte mit dem Vorhandensein zweier in äquivalenten Bahnen (5,1 Bahnen) gebundener Elektronen im Normalzustande des Cd-Atoms in Zusammenhang stehen, und man kann die Größe dieses  $f$ -Wertes als Ausdruck dafür betrachten, daß bei Bestrahlung eines Cd-Atoms mit Licht, dessen Frequenz in der Nähe der Linie 2288 liegt, beide 5,1-Elektronen sehr wesentlich an dem Vorgange der Lichtzerstreuung teilnehmen, dem entsprechend, daß im Falle einer wirklichen Absorption des einfallenden Lichtes jedes der beiden Elektronen eine im Sinne der Quantentheorie wesentliche Änderung seiner Bindungsart erleiden kann.

<sup>1)</sup> R. DE L. KRONIG, Zeitschr. f. Phys. 33, 261. 1925.

<sup>2)</sup> FÜCHTBAUER und JOOS, Phys. Zeitschr. 23, 77. 1922.

In einer ebenfalls kürzlich erschienenen Arbeit wurde ein Summensatz formuliert<sup>1)</sup>, der, auf den Fall des Cd im Normalzustand angewendet, fordert, daß die Summe der  $f$ -Werte für alle vom Grundzustande ausgehenden Absorptionslinien (im optischen Gebiet) gleich zwei sei. Es ergibt sich hieraus unmittelbar, daß die Intensitäten aller übrigen Übergänge  $1S - nP$  ( $n > 2$ ) und der kontinuierlichen Absorption, und evtl. vorhandener Übergänge aus dem Normalzustande nach Termen des gestrichenen Systems (die etwa bei 1000 ÅE liegen würden) zusammengenommen  $\frac{2}{3}$  der Intensität der Linie  $1S - 2P$  ausmachen würden.

In der BOHRschen Theorie des periodischen Systems<sup>2)</sup> wurde auf Grund der Starkeffekte<sup>3)</sup> in Hg angenommen, daß die  $2P$ -Terme in Zn, Cd und Hg Bahnen erster Art sein sollten, so daß diesen Termen die Hauptquantenzahl 2 zukommen würde. Da dem  $1S$ -Term im Falle des Cd unzweideutig die Hauptquantenzahl 5 zuzuordnen ist, so wäre korrespondenzmäßig in der Reihe der Werte  $f_{1S - nP}$  für den Wert  $n = 5$  ein Maximum zu erwarten, was aber in Anbetracht der eben erwähnten Summenbeziehungen und des  $f$ -Wertes für  $1S - 2P$  wohl unzutreffend ist. Dieser Wert scheint darum mit den Forderungen des Korrespondenzprinzips nur dann verträglich zu sein, wenn dem  $2P$ -Term in Cd die Hauptquantenzahl 5 zugeordnet wird<sup>4)</sup>. In Analogie hierzu wird man dann erwarten, daß die  $P$ -Zustände auch in Zn und Hg, in ähnlicher Weise wie die  $S$ -Zustände, ihrer Beschaffenheit nach den entsprechenden Zuständen der Alkaliatome verwandt sein werden. Dieses scheint auch zu keinen weiteren Widersprüchen mit den Ergebnissen des Starkeffekts zu führen, denn wenn man mit PAULI<sup>5)</sup> der Theorie dieses Effektes die Gesichtspunkte der KRAMERSschen Dispersionstheorie zugrunde legt, so hängt die Beeinflußbarkeit der  $P$ -Terme durch das elektrische Feld in erster Linie nur von der Größe der respektiven Termdifferenzen  $nP - mD$  und  $nP - mS$  ab und erst in zweiter Linie von den Annahmen über die Bindungsart, die in der Klassifikation mittels Quantenzahlen zum Ausdruck kommt.

Ein großes Interesse beansprucht, insbesondere nach erfolgter Bestimmung der  $f$ -Werte, eine genauere Verfolgung der merkwürdigen Verhältnisse bei der Verbreiterung der beiden Absorptionslinien des Cd, und wir hoffen, auf diesen Punkt in einer weiteren Mitteilung demnächst zurückzukommen.

Universitetets Institut for Teoretisk Fysik.

Kopenhagen, Dezember 1925.

W. KUHN.

### Zeemaneffekt von Molybdän.

Mit einem großen Konkavgitter wurde der Zeemaneffekt von Molybdän im Bereich von 3000—6000 ÅE

<sup>1)</sup> W. KUHN, Zeitschr. f. Phys. 33, 408. 1925; vgl. auch W. THOMAS, Naturwissenschaften 13, 627. 1925.

<sup>2)</sup> N. BOHR, Ann. d. Phys. 71, 228ff. 1923.

<sup>3)</sup> HANSEN, TAKAMINE und WERNER, Det Kgl. Danske Vidensk. Selsk. 5, 3. 1923.

<sup>4)</sup> Vgl. eine Berechnung von harmonischen Komponenten einer Elektronenbewegung in Zentralfeldern bei F. C. HOYT, Phys. Rev. 25, 174, 1925. Nach der Entwicklung, welche die Quantenmechanik neuerdings erfahren hat, ist es allerdings fraglich geworden, in welchem Grade der Zuordnung von Quantenzahlen zu den stationären Zuständen eine anschauliche Bedeutung beigelegt werden kann.

<sup>5)</sup> W. PAULI, Det Kgl. Danske Vidensk. Selsk. 7, 3. 1925.

photographiert. Als Lichtquelle diente ein Vakuumbogen. Ein WEISSscher Elektromagnet lieferte dazu ein Feld von ca. 35 000 Gauss.

Zunächst sind folgende, von CATALÁN (Ann. soc. esp. fis. y quim. 21) entdeckte Multipletts bestätigt worden:

(Die Bezeichnungsweise der Terme ist die neue von SOMMERFELD vorgeschlagene. Bei den in [ ] Klammern gesetzten Aufspaltungen sind nicht sämtliche Komponenten völlig getrennt, doch lassen ja auch in diesen Fällen, wie bekannt, gewisse ausgezeichnete Abstände, die man gut messen kann, sowie die Abschattierungen sichere Schlüsse für den Typus zu.)

$\lambda$ Catalán	Zeemaneffekt		Kombination
		Typus	
3132,59 $1S_3 - 2P'_4$	(0) (1) (2) (3) 4 5 6 7 8 9 10 4		$S_3 P_4$
3170,33 $1S_3 - 2P'_3$	[ (1) (2) (3) 21 22 23 24 25 26 ] 12		$S_3 P_3$
3193,97 $1S_3 - 2P'_2$	(0) (1) (2) 4 5 6 7 8 3		$S_3 P_2$
3798,26 $1S_3 - 2P_4$	(0) (1) (2) (3) 4 5 6 7 8 9 10 4		$S_3 P_4$
3864,11 $1S_3 - 2P_3$	[ (1) (2) (3) 21 22 23 24 25 26 ] 12		$S_3 P_2$
3902,97 $1S_3 - 2P_2$	(0) (1) (2) 3 4 5 6 7 8 3		$S_3 P_2$
4277,25 $d_4 f_5$	[ (0) (1) (2) (3) (4) 10 11 12 13 14 15 16 17 ] 10		$d_4 f_5$
4288,65 $d_3 f_4$	[ (0) (3) (6) (9) 18 21 24 27 30 33 36 ] 20		$d_3 f_4$
4292,13 $d_1 f_2$	(0) (1) 1 2 3 2		$d_1 f_2$
4293,23 $d_2 f_3$	(0) (1) (2) 3 4 5 6 7 4		$d_2 f_3$
4294,00 $d_0 f_1$	(0) 0 (3) 0 3 2		$d_0 f_1$
4326,75 $d_1 f_1$	(1) (2) 1 2 3 4 2		$d_1 f_1$
4350,34 $d_2 f_2$	(1) (2) (3) 3 4 5 6 7 8 4		$d_2 f_2$
4369,05 $d_3 f_3$	[ (3) (6) (9) 12 18 21 24 27 30 33 36 39 ] 20		$d_3 f_3$
4380,30 $d_4 f_4$	zu schwach		—
4385,91 $d_2 f_1$	zu schwach		—
4428,27 $d_3 f_2$	—		—
4464,23 $d_1 f_3$ { (berechnet)	—		—
4443,07 $P'_3 d_2$	überlagert		—
4512,15 $P'_2 d_1$	(0) (2) 9 11 13 6		$P_2 d_1$
4524,34 $P'_3 d_3$	(1) (2) (3) 7 8 9 10 11 12 6		$P_3 d_3$
4558,11 $P'_1 d_0$	(0) 5 2		$P_1 d_0$
4576,50 $P'_2 d_2$	(2) (4) 7 9 11 13 6		$P_2 d_2$
4595,16 $P'_1 d_1$	(2) 3 5 2		$P_1 d_1$
4626,47 $P'_3 d_4$	(0) (1) (2) (3) 6 7 8 9 10 11 12 6		$P_3 d_4$
4661,93 $P'_1 d_2$	(0) 1 (2) 3 5 2		$P_1 d_2$
4662,77 $P'_2 d_3$	(0) (2) (4) 5 7 9 11 13 6		$P_2 d_3$

$\lambda$ Catalán	Zeemaneffekt	
	Typus	Kombination
5632,48 $p_1 d_0$	$\frac{(0) 5}{2}$	$p_1 d_0$
5650,15 $p_2 d_1$	$\frac{(0) (2) 9 \text{ II } 13}{6}$	$p_2 d_1$
5689,22 $p_1 d_1$	$\frac{(2) 3 5}{2}$	$p_1 d_1$
5722,78 $p_3 d_2$	$\frac{(0) (1) (2) 8 9 \text{ IO II } 12}{6}$	$p_2 d_2$
5751,42 $p_2 d_2$	$\frac{(2) (4) 7 9 \text{ II } 13}{6}$	$p_2 d_2$
5791,88 $p_1 d_2$	$\frac{(0) \text{ I } (2) 3 5}{2}$	$p_1 d_2$
5888,32 $p_2 d_3$	$\frac{(0) (2) (4) 5 7 9 \text{ II } 13}{6}$	$p_2 d_3$
6030,65 $p_3 d_4$	$\frac{[(0) (1) (2) (3) 6 7 8 9 \text{ IO II } 12 \text{ (I. Ordn.)}]}{6}$	$p_3 d_4$
5506,54 $s_2 - 2 p_3$	$\frac{(0) (1) (2) 3 4 5 6 7}{3}$	$s_2 p_3$
5533,06 $s_2 - 2 p_2$	$\frac{(1) (2) \text{ IO II } 12 13}{6}$	$s_2 p_2$
5570,57 $s_2 - 2 p_1$	$\frac{(0) (1) 3 4 5}{2}$	$s_2 p_1$

Im oben angegebenen Wellenlängengebiet konnten so außer einem weiteren  $pd$ -Multiplett und den Interkombinationslinien, die zu schwach sind, alle von CATALÁN aufgefundenen Gruppen durch den Zeemaneffekt bestätigt werden.

Ferner gibt KIESS (Scient. Pap. Nr. 474) zwischen 3763 und 3901 ÅE eine  $dd'$ -Gruppe an, jedoch ohne die inneren Quantenzahlen. Im Zeemaneffekt zeigen sämtliche Linien dieser Gruppe die Aufspaltung  $\frac{(0) 3}{2}$ .

Hieraus ergibt sich untenstehende Anordnung der Linien.

Die von KIESS zu diesem Multiplett gerechnete Linie 3825,33 ÅE liegt nur zufällig an dieser Stelle, die den Intervallen nach in die Gruppe paßt; die Termkombination jedoch,  $d_0 d'_0$ , der sie sonst entsprechen würde, ist durch das Auswahlprinzip verboten. Im Zeemaneffekt ist sie zu schwach.

Außerdem wurden durch den Zeemaneffekt noch Ansätze zu neuen Multipletts gefunden, z. B. zu einem Quartettssystem im Funkenspektrum von Mo. Eine ausführliche Arbeit erscheint demnächst.

Bonn, den 6. Dezember 1925.

Physikalisches Institut der Universität.

E. WILHELMY.

	$\lambda$	$\nu$	$\lambda$	$\nu$	$\lambda$	$\nu$	$\lambda$	$\nu$
$d_0$	176,79		$d_1$	311,61		$d_2$	404,16	
						$d_3$	487,82	$d_4$
$d'_0$			$\lambda$ 3851,40					
$\nu$ 192,98			( $\nu$ 25 957,24)					
$d'_1$			$\lambda$ 3822,99		$\lambda$ 3869,08			
$\nu$ 286,21		$\lambda$ 3797,31	( $\nu$ 26 150,22)		( $\nu$ 25 838,59)			
$d'_2$			$\lambda$ 3781,60		$\lambda$ 3826,70		$\lambda$ 3886,82	
$\nu$ 389,28			( $\nu$ 26 436,42)		( $\nu$ 26 124,81)		( $\nu$ 25 720,76)	
$d'_3$					$\lambda$ 3770,52		$\lambda$ 3828,88	$\lambda$ 3901,78
$\nu$ 454,60					( $\nu$ 26 514,09)		( $\nu$ 26 109,93)	( $\nu$ 25 622,10)
$d'_4$							$\lambda$ 3763,36	$\lambda$ 3833,76
							( $\nu$ 26 564,52)	( $\nu$ 26 076,71)

Mitteilungen aus verschiedenen Gebieten.

Zur Frage der Umwandlung von Quecksilber in Gold. In der letzten Zeit sind von verschiedenen Seiten Versuche in Angriff genommen worden, um die von MIETHE und STAMMREICH<sup>1)</sup> und von NAGAOKA<sup>2)</sup> behauptete Verwandlung von Quecksilber in Gold nachzuprüfen. Während über das Ergebnis der Wiederholung von NAGAOKAS Versuchen noch nichts publiziert worden ist<sup>3)</sup> — da NAGAOKA mit außerordentlich hohen Spannungen arbeitet, erfordern diese Experimente bedeutende Mittel —, sind betreffs der Angaben von MIETHE und STAMMREICH schon verschiedene Zweifel laut geworden<sup>4)</sup>. Kürzlich ist auch in einer amerikanischen Zeitschrift ein Beitrag zu dieser Frage

erschienen<sup>1)</sup>, und da diese Zeitschrift in Deutschland schwer zugänglich ist, sei hier kurz darüber referiert.

Das Interesse der amerikanischen Öffentlichkeit an den Transmutationsversuchen ist nicht nur durch ihre wissenschaftliche Bedeutung, sondern in noch höherem Grade durch ihre eventuellen wirtschaftlichen Auswirkungen bedingt. Die Möglichkeit einer Gewinnung von Gold auf künstlichem Wege wäre in Amerika höchst unerwünscht, da sie die schon jetzt dort bestehende und als drückend empfundene „Goldinflation“ noch verstärken würde. „Um sowohl im Interesse der Wissenschaft als auch der Staatsfinanzen die Wahrheit zu ermitteln“, hat darum die Zeitschrift *Scientific American* eine Nachprüfung der MIETHEschen Versuche angeregt und durch Geldmittel unterstützt.

Die Untersuchung wurde im Washington Square College der New Yorker Universität unter Leitung von Professor H. H. SHELDON durch R. S. ESTEY ausgeführt. Zunächst wurde festgestellt, daß sehr geringe Goldmengen, wie sie fast stets im Quecksilber vorhanden sind, „durch keinen bekannten Destillationsvorgang vollkommen vom Quecksilber getrennt werden können“, eine Erkenntnis, die in bester Übereinstimmung mit dem Befund von RIESENFELD und HAASE sowie von TIEDE und seinen Mitarbeitern steht. Die amerikanischen Forscher wählten nun einen originellen Weg,

1) A. MIETHE und H. STAMMREICH, Naturwissenschaften 12, 597, 744, 1211. 1924; 13, 635. 1925; Zeitschr. f. anorg. Chem. 140, 368. 1924; 148, 93; 149, 263. 1925; Zeitschr. f. techn. Physik 6, 74. 1925; Physik. Zeitschr. 26, 842. 1925.

2) H. NAGAOKA, Naturwissenschaften 13, 684. 1925; Nature 116, 95. 1925.

3) Vgl. die Diskussionsbemerkungen von E. TIEDE auf der Physikertagung in Danzig (Physik. Zeitschr. 26, 845. 1925).

4) E. H. RIESENFELD und W. HAASE, Naturwissenschaften 13, 745. 1925; Ber. d. Dtsch. chem. Ges. 58, 2828. 1925. — E. TIEDE, A. SCHLEEDER und F. GOLDSCHMIDT, Naturwissenschaften ebenda.

1) Scientific American, November 1925, S. 296.

um sich goldfreies Quecksilber zu verschaffen: sie untersuchten die natürlichen Quecksilbervorkommen und waren glücklich genug, darunter auch solche zu finden, in denen von Anfang an nach ihren äußerst empfindlichen analytischen Methoden kein Gold nachgewiesen werden konnte. Ausschließlich solches Quecksilber — das obendrein noch im Vakuum destilliert wurde — kam bei ihren Versuchen zur Anwendung. Zunächst arbeiteten sie mit einer nach eigenen Angaben entworfenen Speziallampe aus geschmolzenem Quarz, die von der Cooper-Hewitt Lamp Co. gebaut worden war und durch eingekittete Wolframelektroden nach ihrer Ansicht besser als die von MIETHE verwendete Jaenicke-Lampe Schutz gegen das Eindringen von Verunreinigungen bot; doch war ihr Betrieb von dem der Jaenicke-Lampe im Prinzip nicht verschieden. Bei keinem der mehrfach wiederholten Versuche wurde auch nur eine Spur von Gold gefunden. Hierauf ließen sie sich ein genaues Modell der von MIETHE benutzten Lampe aus Deutschland kommen, aber auch in dieser konnten sie trotz wiederholter Versuche und genauer Befolgung der von MIETHE angegebenen Bedingungen niemals die Bildung von Gold beobachten. Dieser Befund deckt sich mit dem von TIEDE, SCHLEDE und GOLDSCHMIDT bereits vor einigen Monaten erhaltenen.

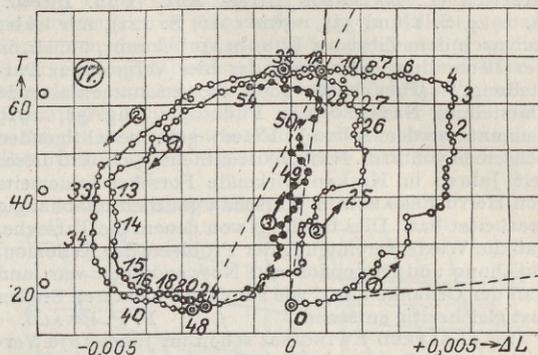
Die amerikanischen Forscher kommen darum zum Resultat, daß das MIETHESCHE Quecksilber wahrscheinlich von vornherein geringe Goldmengen enthielt — und *Scientific American* zur beruhigenden Versicherung, daß „die finanzielle Grundlage der zivilisierten Welt“ noch ungefährdet ist. E. S.

**Die Struktur des Invars.** Bekanntlich weist die thermische Ausdehnung der Eisen-Nickel-Legierungen eine Reihe von Anomalien auf, die es ermöglichen, durch eine geeignete Wahl der Zusammensetzung und durch eine geeignete thermische Behandlung jeden gewünschten Ausdehnungskoeffizienten etwa zwischen dem des Nickels (ja noch höher) und zwischen Null zu erhalten. Eine besondere Stellung nimmt zwischen den Eisen-Nickellegierungen das *Invar* ein, das Material mit 36% Nickel und 64% Eisen, dessen Ausdehnungskoeffizient bei gewöhnlicher Temperatur beinahe verschwindet.

Eine sichere Erklärung dieser Erscheinung war bisher nicht bekannt. Man neigte zuweilen dazu, eine *Umwandlung*, die bei der Erwärmung unter Volumenabnahme verläuft, und die die reine *thermische Ausdehnung* kompensiert, anzunehmen, hatte jedoch keine unmittelbaren Beweise dafür. C. BENEDICKS<sup>1)</sup> ist es gelungen, diese beiden Erscheinungen experimentell voneinander zu trennen, und zwar von der Überlegung ausgehend, daß eine Umwandlung ein langsam verlaufender Vorgang ist. Er hat einen Invardraht schnell erhitzt und festgestellt, daß dabei zuerst eine Längenzunahme und dann eine Zusammenziehung erfolgt, die sich gegenseitig beinahe aufheben, und umgekehrt bei der Abkühlung. Die Versuchsergebnisse sind in der Figur wiedergegeben, in der die Zahlen den Zeitabstand seit dem Beginn des Versuches in Minuten bedeuten. Die Ausdehnung setzt zunächst mit einem Ausdehnungskoeffizienten von ca.  $13 \cdot 10^{-6}$  ein, der schon nach 10 Sekunden zu sinken beginnt. Dieser anfängliche Ausdehnungskoeffizient läßt sich aus denen des Eisens und des Nickels nach der Mischungsregel berechnen. Nach 12 Minuten bei  $65^\circ$  hat jedoch bereits wieder eine Verkürzung auf die ursprüngliche Länge stattgefunden.

BENEDICKS hat auch auf mikroskopischem Wege

nachgewiesen, daß das Invar aus zwei Strukturelementen besteht. Mit der Temperatur ändert sich offenbar ihr Mengenverhältnis, wodurch die beobachteten Effekte zu erklären sind.



Verzögerung bei der thermischen Ausdehnung des Invars.

Es scheint, daß damit eine gesicherte Grundlage für das Verständnis des Verhaltens des Invars und nahestehender Eisen-Nickel-Legierungen mit geringeren Ausdehnungskoeffizienten gegeben ist. Es gibt jedoch auch andere, allerdings weniger markante Ausdehnungsanomalien im Eisen-Nickel-System, die von dieser Erklärung noch nicht berührt werden. So erreicht der Ausdehnungskoeffizient bei eisenreichen Legierungen den Wert von ca.  $18 \cdot 10^{-6}$ , während nach der Mischungsregel etwa  $12 \cdot 10^{-6}$  zu erwarten gewesen wäre.

G. MASING.

**Die Reflexion und Brechung als Problem der Elektrophysik.** (P. P. EWALD, Fortschritte der Chemie, Physik u. physikal. Chem. Bd. 18, H. 8. Berlin: Gebr. Bornträger 1925. 28 Seiten.) Die Schrift ist aus einem Vortrag entstanden, den der Verf. auf Einladung der Studenten in Delft gehalten hat. Ziel der Darstellung ist, eine allgemeinverständliche Einführung in das im Titel genannte Problem zu geben und insbesondere auf die *Einheit* der Probleme der Reflexion, Refraktion und Brechung hinzuweisen. Die beiden ersten Probleme wurden bis vor kurzem auf Grund der optischen Feldtheorie, d. a. der MAXWELLSCHEN Gleichungen einschließlich Grenzbedingungen behandelt, indem hierfür das optische „Medium“ hinreichend durch eine Materialkonstante, die „Dielektrizitätskonstante“ oder den „Brechungsindex“ charakterisiert schien. Andererseits kümmerte man sich bei der elektronentheoretischen Erklärung dieser Konstanten nicht um die an der Oberfläche des Körpers stattfindende Entstehung der reflektierten und gebrochenen Welle aus einer einfallenden. Gewisse begriffliche Schwierigkeiten, die als Konvergenzschwierigkeiten bezeichnet werden müssen, führten ab 1912 zur Wiedervereinigung der 3 Probleme zu einem einzigen Komplex. Die hierbei befolgte Methode in einem typischen aber besonders einfachen Falle herauszuarbeiten ist die Aufgabe des zweiten Teiles des Vortrages, der auf die allgemeine, an den historischen Werdegang anknüpfende Einleitung folgt. Es ist hierbei der Hauptwert darauf gelegt, den sog. Auslöschungssatz und das Entstehen der für ihn notwendigen „Randwelle“ deutlich zu machen.

Der Verf. benutzt gern die Gelegenheit dieses Autoreferates, um eine Ungenauigkeit bzw. Unterlassung in den historischen Angaben richtig zu stellen. Sie betrifft Zusatz 12 (S. 27), in welchem — leider erst

<sup>1)</sup> Arkiv f. matematik-astronomi och Fysik 19 B, Nr. 1. 1925.

bei der Korrektur — auf eine nah verwandte Arbeit von W. ESMARCH (Ann. d. Phys. 42. 1913) hingewiesen und sodann gesagt wurde: „Diese sowie andere aus dem Warschauer physikalischen Institut hervorgegangenen Arbeiten (L. NATANSON, Krak. Anz. [Bull. Intern.] A. 1914, S. 1 und 335, sowie 1916, S. 221), mir leider nur nach dem Zitat bei LUNDBLAD bekannt, ähneln in der Behandlung sehr stark der hier vorgelegten Darstellung.“ (Hier hätte auch die zusammenfassende Darstellung NATANSONS in Philosoph. Mag. 38. 1919 genannt werden sollen.) Einem gefl. berichtigenden Schreiben von Prof. NATANSON entnehme ich, daß dieser seit Jahren in Krakau wirkende Forscher seinerseits von Herrn ESMARCH in Warschau gänzlich unabhängig gearbeitet hat. Dies bestätigt von neuem die Tatsache, daß die Wiedervereinigung der Probleme der Reflexion, Brechung und Dispersion eine Notwendigkeit war, und daß der Gedanke dazu, wie so oft, an mehreren Stellen fast gleichzeitig entstand. P. P. EWALD.

Sir I. ALFRED EWING hat schon im Jahre 1876 Versuche angestellt, um die Gleichgewichtslage einer Kugel in einer Flüssigkeit, die durch ein sich allmählich sanft erweiterndes Rohr strömt, zur Messung der Strömungsgeschwindigkeit, bzw. der sekundlichen Durchflußmenge zu benutzen. Er hat diese Versuche nun wieder aufgenommen und ist zu interessanten, praktisch brauchbaren Ergebnissen gekommen. (Proc. of the roy. soc. Edinburgh 1924—25, Vol. 45, Part. 3, Nr. 28.) In einem vertikalen, sich erweiternden Rohr kann bei einer bestimmten Geschwindigkeit die Kugel nur in einer bestimmten Höhe frei schweben; diese könnte unmittelbar durch Eichung zur Messung der Geschwindigkeit verwendet werden, wenn nicht in diesem Fall immer Schwingungen und Drehungen der Kugel ein-

treten würden, durch welche die Strömungsverhältnisse und Kräfte vollständig geändert werden. Diese Störungen werden nun vollständig vermieden, wenn man die Röhre nicht vertikal stellt, sondern schief (EWING empfiehlt 30° Neigung gegen die Horizontale); dann legt sich die Kugel an die untere Röhrenwand an und wird bei steigender oder fallender Durchflußmenge nach oben bzw. nach unten gerollt; sie stellt sich bei bestimmter Geschwindigkeit ruhig und gleichmäßig in eine bestimmte Höhe ein. Will man ein großes Meßbereich mit einer solchen Anordnung beherrschen, so kann man mehrere Kugeln von verschiedener Größe an verschiedenen Stellen der Röhre mit Anschlägen nach oben und unten verwenden. Einige schöne Bilder mit Farbfäden illustrieren in der Veröffentlichung den Verlauf der Strömungslinien und eine Anzahl Messungen mit verschiedenen Kugeldurchmessern, verschiedenen Neigungen der Röhre und verschiedenen Durchflußmengen geben einen Überblick über die Kräfteverhältnisse. Auch sind neben die Versuche mit Wasser solche mit einem Gemisch von Glycerin und Methylalkohol gestellt, das bei gleicher Dichte 12fachen Zähigkeitskoeffizienten wie Wasser aufweist. Merkwürdigerweise zieht der Verfasser zur Auswertung seiner Versuchsergebnisse das REYNOLDSSCHE Ähnlichkeitsgesetz gar nicht heran. Interessant ist das ganz von den übrigen Fällen abweichende Verhalten bei vertikalem Rohr; der Ringquerschnitt, der sich in diesem Fall (bei Ausscheidung von Vibrationen und Schwingungen durch einen Magneten) für die durchfließende Flüssigkeit bildet, ergibt ganz andere Widerstandskräfte wie der halbmondförmige Querschnitt, der sich bei anliegender Kugel im geneigten Rohr darbietet.

L. HOPF.

## Astronomische Mitteilungen.

Zum Problem der Sternentwicklung. Als EDDINGTON vor noch nicht einem Jahrzehnt die Theorie des Strahlungsgleichgewichtes der Sterne aufstellte, glaubte man den Entwicklungsgang der Sterne oder wenigstens ihrer mittleren Phasen sicher erkannt zu haben. Die alte Auffassung LOCKYERS, wonach die Sterne zunächst an Temperatur zu-, dann wieder abnehmen, um als kleine erkaltete Körper zu enden, wurde hier quantitativ festgelegt und schien auch durch das Beobachtungsmaterial, wie es von HERTZSPRUNG und RUSSELL zusammengetragen war, gut gegründet. Im ersten Stadium, dem mit steigender Temperatur, galt die ideale Gasgleichung und der Strahlungsdruck spielte eine entscheidende Rolle im inneren Aufbau der Sterne. Der zweite Zustand wurde durch die VAN DER WAALSsche Gleichung bestimmt und der Strahlungsdruck war hier praktisch belanglos.

Im vorigen Jahre trat EDDINGTON<sup>1)</sup> mit einer neuen Überlegung hervor und verkündete, daß seine erste Theorie falsch sei. Wegen zunehmender Ionisation gelte die ideale Gasgleichung immer und der sog. Zwergast der Sternentwicklung sei illusorisch. Die absolute bolometrische Helligkeit eines Sternes sei in erster Näherung allein Funktion der Masse und für alle Stadien der Entwicklung nahezu konstant. Ein geringer Gang mit der Temperatur sei allerdings vorhanden, weil der Massenabsorptionskoeffizient der Materie in geringem Maße von der Temperatur abhängt.

EDDINGTON zeigte an Sternen mit bekannter Masse und absoluter Helligkeit die eindeutige Beziehung

zwischen diesen beiden Größen. Die von ihm angeführten Sterne zeigen die Übereinstimmung von Theorie und Beobachtung aber etwas besser, als sie in Wirklichkeit ist, wie weiter unten gezeigt werden soll.

Mit dieser neuen Theorie schien nun die Deutung des RUSSELL-Diagramms als Entwicklungskurve verlorengegangen. Ja, man wußte überhaupt nicht, was mit dem Zwergast anzufangen sei. War er nur eine statistische Häufungsstelle, indem die Sterne, die bei einer bestimmten Masse und Helligkeit über alle möglichen Spektraltypen hin- und herlaufen konnten, eine bestimmte, von der Masse abhängige Temperatur bevorzugten? Oder verloren die Sterne durch Strahlung Masse, wobei sie dem Zwergast entlangliefen?

In einem Aufsatz in *Nature* 116, 209 (1925) betitelt „The Problem of Stellar Evolution“, beschäftigt sich RUSSELL mit der Deutung des Spektraltyp-Helligkeitsdiagramms vom Standpunkt der neuen Theorie aus.

In der beigefügten Figur, die der Arbeit von RUSSELL entnommen wurde, bedeuten die Zahlen links die absoluten Größen. Unten sind Spektraltypus und Oberflächenhelligkeiten (in Größenklassen) angegeben. Die beiden Kurvenscharen sind von RUSSELL nach den Zustandsgleichungen von EDDINGTON (Monthly Notices 84) berechnet worden. Die nahezu horizontalen Linien beziehen sich auf Sterne bestimmter Massen von  $M = 1/8$  bis  $M = 128$  Sonnenmassen, aber variabler Temperatur, die von links oben nach rechts unten verlaufenden Kurven auf Sterne gleicher Mittelpunktstemperatur, aber verschiedener Massen. Das gestrichelte Kurvenstück bedeutet die aus den Beobachtungen

<sup>1)</sup> Monthly Notices 84, 104 und 308.

stammende Hauptanhäufung der Riesensterne. Die eingetragenen Punkte stellen die Sterne mit bekannter Masse dar, die Zahlen daneben sind die Massen. Diese Punkte sind von mir eingetragen worden und sind die Gesamtheit aller zuverlässig bekannten Werte und etwas vollständiger als die von EDDINGTON aufgestellte Liste. Nur 3 Sterne mit unbekannter Masse wurden von mir eingetragen, das sind unten in der Figur VAN MAANENS F-Stern, oben der angeblich hellste Stern S Doradus und im Mittelfeld links der Mirabegleiter.

Die kurze Liste enthält all die Sterne, die entweder bei EDDINGTON nicht vorhanden sind oder von seinen Werten wesentlich abweichen.

Stern	Spektrum	absolute Größe (bolometrisch)	Masse
1 $\sigma$ Aquilae I und II	B8	- 1,1	6,1
2 Algol I . . . . .	B8	0,0	4,7
3 RS Canum I . . . . .	F3	+ 0,2	1,3
4 RS Canum II . . . . .	K	+ 1,1	1,3
5 TX Herculis I und II	A2	+ 2,0	1,9
6 S Antliae I . . . . .	A8	+ 2,7	0,75
7 S Antliae II . . . . .	A8	+ 3,3	0,42
8 $\zeta$ Pegasi A . . . . .	dF3	+ 2,0	8,
9 $\varepsilon$ Hydrae A . . . . .	gF9	+ 0,7	1,7

Im allgemeinen sieht man aus der Figur, daß die Massen mit steigender absoluter Leuchtkraft zunehmen. Kleinere Abweichungen sind hauptsächlich durch Ungenauigkeit der Parallaxenbestimmung bedingt. Ernstere Abweichungen stellen nur 3 Sterne dar.

1.  $\zeta$  Pegasi mit 8 Sonnenmassen und einer für seine Masse um fast 4 Größenklassen zu geringen Helligkeit. Die Parallaxe dieses Sternes wurde von HENROTEAU dynamisch bestimmt (Lick. Obs. Bull. 304). Bei der Schwierigkeit der Messung kann man sie noch nicht als absolut gesichert ansehen.

2. RS Canum Venaticorum, ein Bedeckungsveränderlicher, dessen spektroskopische Bahn von ADAMS und JOY bestimmt wurde. Die Lichtkurve ist vielleicht noch nicht genau genug bekannt. Die beiden Komponenten scheinen für ihre Masse um 4 Größenklassen zu hell zu sein.

3.  $\varepsilon$  Hydrae. Helligkeit und Masse scheinen völlig gesichert. Die Helligkeit ist um 2,5 Größenklassen zu hoch.

1 und 2 waren EDDINGTON bei seiner Zusammenstellung entgangen. Für 3 hatte er fälschlicherweise die Masse 3,6 angenommen, das ist die Gesamtmasse der helleren Komponente eines weiteren Doppelsterns, die ihrerseits wiederum ein enger Duplex ist, dessen Hauptkomponente die Masse 1,7 und das Spektrum F9 hat.

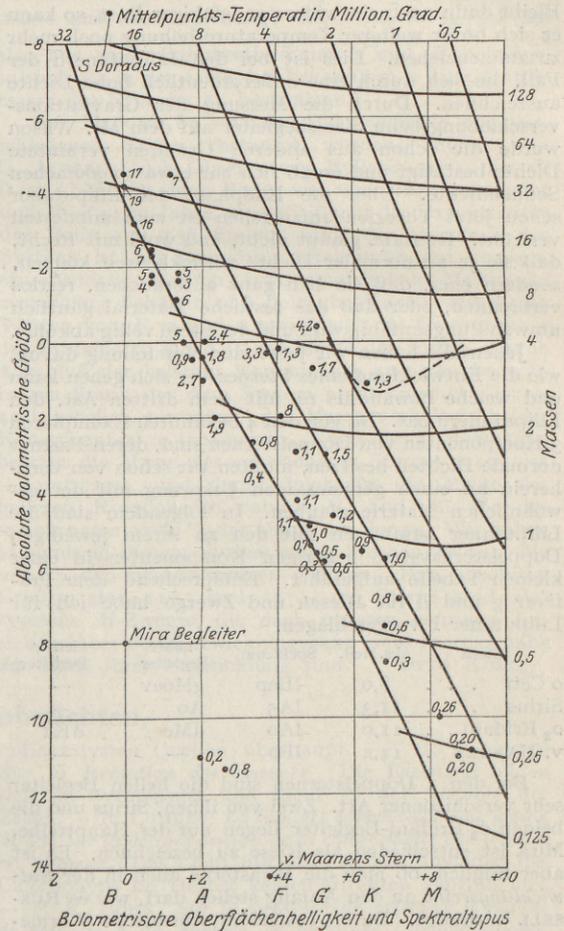
Es sei bemerkt, daß diese 3 Werte sich gerade sehr gut mit der alten Auffassung EDDINGTONS vertragen, der Auffassung vom zeitlich aufeinanderfolgenden Riesen- und Zwergzustand eines und desselben Sternes von bestimmter Masse.

Begnügen wir uns hier aber mit dem Hinweis und vertreten wir wieder die neue Auffassung!

Man sieht, daß die Hauptmasse der bekannten Sterne, der frühere Zwergast, auf dem Streifen des Diagramms liegt, für den die Mittelpunktstemperatur etwa 30 Millionen Grad beträgt. Bei den Riesen ist sie niedriger, etwa 2-8 Millionen. (Dieser Umstand war auch BRILL aufgefallen. Zeitschr. f. Physik 31, 726-727. Tabelle 2.) Die kosmologische Deutung der Zwergserie, die jetzt den Namen Hauptreihe erhalten soll (main sequence), geschieht nun durch die Annahme, daß bei 30 Millionen Grad die Materie zu besonderer Wärme-

produktion befähigt ist und die Sterne besonders lange in diesem Zustand verweilen.

Rechts von dieser Hauptreihe liegen die Sterne, die wir früher als Riesen bezeichneten. Wir können diesen Namen beibehalten. Riesen haben also eine Mittelpunktstemperatur von weniger als 30 Millionen Grad. Links von der Hauptreihe ist das Gebiet der weißen Zwerge oder Liliputaner, wie ich sie genannt habe<sup>1)</sup>, von denen wir bisher erst 3 oder höchstens 4 sichere Exemplare kennen. Der Mira-Begleiter kann noch nicht mit absoluter Sicherheit hierher gerechnet werden. Pro Volumeneinheit scheinen diese Sterne aber sehr



Das RUSSELL-Diagramm.

häufig zu sein und mindestens 10% aller Sterne auszumachen, wie schon mehrfach ausgeführt wurde.

Wie entstehen nun die Anhäufungen von Sternen bei den Riesen und Zwergen? Hierüber stellt RUSSELL Betrachtungen an, die uns, wenn sie auch vorläufig rein spekulativ sind, doch einen guten Anhalt geben können. Wenn die Materie eine Temperatur zwischen 2 und 8 Millionen Grad besitzt, so tritt eine verhältnismäßig stärkere mit Wärmeentwicklung verbundene Umwandlung ein und dadurch werden die Sterne, die sich aus sehr verdünntem Zustand verhältnismäßig rasch bis zu diesem Stadium verdichtet hatten, hier zeitlich

<sup>1)</sup> Seeliger-Festschrift 1924, S. 346.

länger verweilen, nämlich so lange, bis alle Materie, die bei dieser Temperatur umgewandelt wird, aufgebraucht ist. Dann wird der Stern sich verhältnismäßig rasch weiterkontrahieren, bis er die Temperatur von 30 Millionen Grad erreicht hat. Die Riesen von den Typen G und F fehlen erfahrungsgemäß fast ganz. Bei dieser Temperatur setzt die Hauptverwandlung von Materie ein. Der Stern wird dann unter ständigem Massenverlust auf dem Zwergast oder, wie es jetzt heißt, der Hauptreihe abwärts wandern, bis alle die Materie, die einer Temperatur von 30 Millionen Grad nicht standhält, „verbrannt“ ist. Bei der Mehrzahl der Sterne scheint diese den Hauptteil der Masse auszumachen. Bleibt dann noch ein widerstandsfähiger Rest, so kann er sich unter weiterer Temperaturerhöhung noch mehr zusammenziehen. Dies ist bei den Liliputanern der Fall, die sich durch eine außerordentlich hohe Dichte auszeichnen. Durch die Messung der Gravitationsverschiebung beim Siriusbegleiter auf dem Mt. Wilson wurde die schon aus anderen Gründen vermutete Dichte bestätigt und ergab sich zur etwa 50 oofachen Sonnendichte. Über die Endphase der Liliputaner schon jetzt Theorien aufzustellen ist zum mindesten verfrüht. RUSSELL glaubt nicht, und wohl mit Recht, daß sie je zu normaler Dichte zurückkehren können, sondern eher, daß sie sich ganz aufbrauchen, restlos verbrennen, oder daß das restliche Material gänzlich umwandlungsunfähig wird und der Stern völlig abkühlt.

Jedenfalls haben wir jetzt eine Vorstellung davon, wie die Entwicklung eines Sternes vor sich gehen kann und welche Bewandnis es mit dem dritten Ast, den Liliputanern hat. Da von den 4 bekannten Exemplaren 3 Komponenten von Doppelsternen sind, deren Partner normale Dichten besitzen, mußten wir schon von vornherein an einen gemeinsamen Ursprung mit der gewöhnlichen Materie glauben. In folgendem sind die Liliputaner zusammen mit den zu ihrem jeweiligen Doppelsternsystem gehörigen Komponenten in einer kleinen Tabelle aufgeführt. Entsprechend dem Präfixar g und d für Riesen und Zwerge habe ich für Liliputaner l vorgeschlagen.

Stern	abs. Hell.	Spektrum	naher Begleiter	ferner Begleiter
o Ceti . . .	8,0	lBep	gM6ev	—
Sirius . . .	11,3	lA5	Ao	—
o <sub>2</sub> Eridani . .	11,0	lAo	dMe	dKl
v. MAANEN .	14,2	lFo	—	—

Bei den 3 Doppelsternen sind die hellen Begleiter sehr verschiedener Art. Zwei von ihnen, Sirius und die beiden o<sub>2</sub> Eridani-Begleiter liegen auf der Hauptreihe, Mira ist entschieden als Riese zu bezeichnen. Es ist aber fraglich, ob man die Mirasterne auch in der *Entwicklungsreihe* an den Anfang stellen darf, wie es RUSSELL vermutet. Durch besonders stürmische Wärmeentwicklung kann ein Stern in jedem Entwicklungsstadium für kürzere oder längere Zeit auf den Kurven konstanter Masse ein Stück nach rechts getrieben werden. Ja vielleicht ist ein Hin- und Herpendeln möglich, indem jedesmal, wenn der Stern seine größte Kontraktion und höchste Temperatur erreicht hat, im Innern eine Wärmemenge erzeugt wird, die ihn explosionsartig auseinandreibt. Vielleicht ist ein solcher Vorgang die Ursache für den Lichtwechsel der Mira und der  $\delta$  Cephei-Sterne. Auch die neuen Sterne werden hierhergehören. Nur ist bei ihnen die Wärmeexplosion viel gewaltiger als bei den periodischen Veränderlichen. Das sehr verschiedenartige Verhalten der einzelnen Novae deutet an, daß derartige Explosionen in ganz verschiedenen Entwicklungsstadien auftreten können. (Vgl. NERNST, Über das Auftreten neuer Sterne, Berlin 1922.)

Hier sei noch erwähnt, daß außer dem Siriusbegleiter noch zwei weitere Liliputaner den Gravitations-effekt in meßbarer Weise zeigen können.

Bei o<sub>2</sub> Eridani B ergibt sich unter der Annahme  $c/T = 1,20$  und  $M = 0,2$  der EINSTEIN-Effekt zu  $+7$  km/sec. Dieser Betrag wäre meßbar, der Stern auch hell genug, um mit einem lichtstarken Instrument beobachtet zu werden. Dagegen sind die Elemente der Doppelsternbahn noch ziemlich ungenau bekannt, so daß sich vielleicht noch kein endgültiges Urteil fällen ließe, auch wenn von beiden Komponenten Radialgeschwindigkeiten bekannt wären.

Aussichtsreicher erscheint Mira. Von dem Veränderlichen, dem Me-Stern, kennen wir die Radialgeschwindigkeit. Wegen des Riesendurchmessers ist der EINSTEIN-Effekt hier praktisch gleich Null. Für den Begleiter errechne ich unter Annahme von Sonnenmasse und einer Parallaxe von  $0'',03$  den Wert von  $+7$  km/sec. Besteht bei den Liliputanern eine ähnliche Beziehung zwischen Masse und absoluter Helligkeit, wie für die Sterne normaler Dichte, so wäre für Mira B, die mindestens 3 Größenklassen heller ist als der Siriusbegleiter, eine erheblich größere Masse zu erwarten. Der EINSTEIN-Effekt ist also vermutlich erheblich größer als 7 km/sec. Jedenfalls ist der Stern im Minimum des Hauptsterns unschwer zu beobachten. Über die Bewegungsverhältnisse des Doppelsternsystems dürften uns die nächsten Jahre einiges bringen.

VAN MAANENS Stern endlich würde bei Sonnenmasse einen Effekt von  $+85$  km/sec. zeigen. Da hier aber eine Bezugsgeschwindigkeit fehlt, wäre mit einem Einzelwert nichts anzufangen. Außerdem ist der Stern absolut sehr lichtschrach, weswegen wir annehmen können, daß er eine sehr kleine Masse besitzt. Auch seine scheinbare Helligkeit ist so gering, daß eine Messung der Radialgeschwindigkeit kaum gelingen dürfte.

September 1925.

K. F. BOTTLINGER.

Die systematischen Bewegungen schwacher Sterne. Vor 20 Jahren wies I. C. KAPTEYN nach, daß die Eigenbewegungen der helleren Sterne nicht regellos verteilt sind, sondern daß man zwei bevorzugte Richtungen erkennen kann, nach welchen sich die Mehrzahl der Sterne bewegt. Diese Trennung der Sterne in zwei große Ströme mit nahe entgegengesetzter Bewegungsrichtung ist durch spätere Untersuchungen anderer Astronomen durchaus bestätigt worden. Zur Vertiefung unserer Kenntnis der Bewegungsverhältnisse der Sterne ist es von großer Bedeutung, das Verhalten der schwächeren Sterne in bezug auf diese beiden Ströme kennenzulernen, und über eine solche Arbeit berichtet G. H. TEN BRUGGENCATE im Bulletin of the Astronomical Institute of the Netherlands, Nr. 85.

Das Material dieser Untersuchung bilden die im KAPTEYNSchen Astronomischen Laboratorium in Groningen bestimmten Eigenbewegungen schwacher Sterne aus 27 ausgewählten Himmelsgegenden, von denen der größte Teil einen geschlossenen Gürtel bei etwa  $-45^\circ$  Deklination bildet, der Rest in verschiedenen Deklinationen zwischen  $8^h$  und  $20^h$  Rektaszension am Nordhimmel liegt. Die mittlere photographische Helligkeit der benutzten Sterne liegt zwischen  $10^m,0$  und  $14^m,0$ . Sterne heller als neunter Größe wurden nicht mitgenommen.

Die Untersuchung der Verteilung der Eigenbewegungen nach den Positionswinkeln geschieht am einfachsten auf folgende Weise. Man zählt für jedes Areal die zwischen bestimmte, nicht zu weite Grenzen des Positionswinkels fallenden Eigenbewegungen ab und zieht von einem Punkte aus unter den mittleren Positionswinkeln der so gebildeten Gruppen Vektoren,

deren Längen der Anzahl der in der zugehörigen Gruppe enthaltenen Sterne proportional ist. Verbindet man dann die Endpunkte dieser Vektoren durch einen Kurvenzug, so veranschaulicht das so konstruierte Diagramm die Verteilung der Eigenbewegungen nach den Positionswinkeln in klarer Weise. Bei regelloser Verteilung der Eigenbewegungen würde die resultierende Kurve für einen in bezug auf das Sternsystem ruhenden Beobachter ein Kreis sein, während die Bevorzugung einer bestimmten Richtung, wie sie z. B. durch die Bewegung der Sonne durch den Raum hervorgerufen wird, eine in dem betreffenden Positionswinkel hervortretende Wölbung der Kurve nach außen erzeugt. Sind mehrere bevorzugte Richtungen vorhanden, so wird das Diagramm eine entsprechende Anzahl solcher Wölbungen zeigen.

Die für die einzelnen Gegenden gezeichneten Kurven lassen nun in der Tat in jedem Areal zwei bevorzugte Richtungen der Eigenbewegungen erkennen, die nach verhältnismäßig eng umgrenzten Gebieten konvergieren. Die rechnerische Festlegung dieser Konvergenzpunkte, der Vertices der Bewegungen, ergibt  $\alpha = 88^\circ$ ,  $\delta = -10^\circ$  für Vertex I und  $\alpha = 300^\circ$ ,  $\delta = -50^\circ$  für Vertex II. Die Lage dieser beiden Punkte stimmt in Hinsicht auf das für die Untersuchung verwendete Material gut überein mit den für die helleren Sterne gefundenen Vertices bei  $\alpha \approx 90^\circ$ ,  $\delta \approx -15^\circ$  für Strom I und  $\alpha \approx 280^\circ$ ,  $\delta \approx -53^\circ$  für Strom II.

Es geht aus dieser Arbeit also hervor, daß auch die schwachen Sterne von durchschnittlich der 12. photographischen Größe an der Drift der helleren Sterne teilnehmen, so daß sich die Erscheinung der beiden KAPTEJNSchen Sternströme nicht nur auf die uns verhältnismäßig nahen helleren Sterne erstreckt, sondern auch die weit draußen stehenden schwachen Sterne erfaßt.

Das Doppelsternsystem Krüger 60 ( $\alpha = 22^h 24^m.4$ ,  $\delta = +57^\circ 12'$ ; 1900.0) ist eines der interessantesten Systeme, die wir kennen. Die scheinbaren Helligkeiten seiner Komponenten sind  $9^m.3$  und  $10^m.8$ , der Spektraltypus beider ist  $M$ , und die Distanz beträgt etwa  $2''$ . Als BURNHAM 1890 das System auffand und zum ersten Male beobachtete, konnte er nicht vermuten, daß es eine Ausnahmestellung unter den vielen Doppelsternen

ähnlicher Helligkeit und Distanz einnimmt. Erst als DOOLITTLE 1898 bei seiner Messung eine Änderung des Positionswinkels um  $38^\circ$  und der Distanz um  $0''.87$  fand, erkannte man, daß man es mit einem schnell bewegten Sternpaare zu tun hatte und wandte ihm von nun ab erhöhte Aufmerksamkeit zu.

Die Doppelsterne nehmen im Rahmen der modernen Theorien über die Konstitution und Entwicklung der Sterne eine besondere Stellung ein, weil sie die einzigen Systeme sind, für welche wir einigermaßen zuverlässige Werte der Masse ableiten können. Aus der Umlaufzeit  $P$ , der scheinbaren großen Halbachse  $a$  der Bahn und der Parallaxe  $\pi$  des Systems folgt die Gesamtmasse aus der Beziehung:  $M_1 + M_2 = \frac{a^3}{P^2 \pi^2}$ . Ist also aus einer Bahnbestimmung  $a$  und  $P$  bekannt, so sind wir in der Lage, bei bekanntem  $\pi$  die Gesamtmasse des Systems zu bestimmen.

Für KRÜGER 60 sind die Bahnelemente von verschiedenen Seiten bestimmt worden, zuletzt von G. AITKEN (Lick Observatory Bulletin 365), der zu ihrer Ableitung einen Bogen von über  $224^\circ$  verwendet und  $P = 44,27$  Jahre,  $a = 2'',46$  und die Exzentrizität der Bahn  $e = 0,38$  findet. Auch die Parallaxe des Systems ist aus mehreren, miteinander gut übereinstimmenden, neueren trigonometrischen Messungen zuverlässig bekannt und beträgt  $0'',256$ . Mit diesen Werten von  $P$ ,  $a$  und  $\pi$  ergibt sich die Gesamtmasse des Systems zu nur  $0,45$  der Masse der Sonne. Durch Anschluß der helleren Komponente an einen benachbarten Stern, der dem System nicht angehört, ist es auch möglich geworden, das Massenverhältnis beider Komponenten zu bestimmen. Nach diesen Messungen beträgt die Masse des schwächeren Sternes  $0,455$  der Gesamtmasse, und damit folgt für die Masse der helleren Komponente nahezu  $\frac{1}{4}$  und für die der schwächeren etwa  $\frac{1}{5}$  der Masse der Sonne. Wir haben es somit in diesem System mit 2 Sternen zu tun, die mit zu den massenärmsten gehören. Ihre absoluten Größen sind  $11^m.3$  und  $12^m.8$ , die Sterne sind also typische  $M$ -Zwerge, die nach unseren heutigen Ansichten über den Entwicklungsgang eines Sternes nahe am Ende ihrer Entwicklung sind. OTTO KOHL.

## Aus Akademieberichten.

Académie des sciences de Paris (Revue générale des Sciences 36, Nr. 17/18, 19, 20.)

20. Juli 1925.

G. ATHANASIU, *Sur la sensibilité des actinomètres à électrodes recouvertes d'iodure d'argent et d'oxyde de cuivre*. Das Maximum der Empfindlichkeit des AgJ-Aktinometers liegt bei der Wellenlänge  $4245 \text{ \AA}$ . — R. DE MALLEMANN, *Sur le calcul du pouvoir rotatoire à partir de la structure moléculaire*. Der Berechnung wird als schematisiertes Molekülmodell das irreguläre Tetraeder zugrunde gelegt. Das Drehungsvermögen hängt dann von der Verschiedenheit der Seitenlängen und den optischen Eigenschaften der konstituierenden Atomgruppen ab. — G. A. ROUSSEAU, *Procédé de photographie instantanée des couleurs*. Das Verfahren gestattet Belichtungszeiten von  $\frac{1}{25}$  Sekunde. — CH. BRIOUX et J. PIEN, *Emploi de l'électrode à quinquedrone pour la détermination du  $p_H$  des sols*. Die Chinhydronelektrode bietet große Vorteile, doch zeigt sie auch noch nicht aufgeklärte Anomalien. — I. POUGET et D. CHOUCHAK, *Les eaux minérales radioactives du Guergour (Algérie)*. Die Wässer dieser Gegend sind alle radioaktiv. Die Quelle von Hammam Chof ist mit 122 Millimikrocurie eine der

radioaktivsten Quellen überhaupt. — H. POPOVICI, *Sur la formation des essences*. Die Essenzen bilden sich im Cytoplasma und nicht in der Vacuole der Zellen. — R. COMBES, *La lumière exerce-t-elle une action directe sur la décomposition de la chlorophylle des feuilles en automne*. Das Licht übt auf das Verschwinden des Chlorophylls im Herbst keinen direkten Einfluß aus. — P. R. BOHN, *Sur la présence de cristaux d'oxalate de calcium à la surface de certaines Cariophyllacées*. Die erhebliche Menge von Calciumoxalat auf der Oberfläche dieser Pflanze spricht für die Vermutung, daß es sich hier um ein Stoffwechselprodukt handelt, dessen Ausscheidung der Epidermis zukommt. — E. KAYSER et H. DELAVAL, *Radioactivité, fixateurs d'azote et levures alcooliques*. Die Tätigkeit der Stickstoffbakterien wird durch radioaktive Einwirkung angeregt. — LEVADITI, A. GIRARD et S. NICOLAU, *Action tréponémicide de l'or et du platine*. Gold und etwas schwächer Platin haben spirillicide Eigenschaften.

3. August 1925.

CH. NICOLLE et E. CONSEIL, *Sur la production d'un sérum expérimental préventif du typhus exanthématique*.

17. August 1925.

A. DAUVILLIER, *Recherches sur le tube de Crookes*. — W. H. HOBBS, *L'asymétrie de la circulation atmosphérique*.

24. August 1925.

J. CABANNES et J. DUFAY, *Mesure de l'altitude de la couche d'ozone dans l'atmosphère*. Die Autoren haben photometrisch die Hugginsbanden im Absorptionsspektrum des atmosphärischen Ozons studiert und berechnen daraus die Höhe der ozonführenden Atmosphärenschicht zu etwa 50 km.

7. September 1925.

F. BALDET, *Sur la présence du spectre rouge du cyanogène dans la comète Daniel (1907 d)*. Der Autor hat im Spektrum des Kometen Daniel eine intensive Bande gefunden, die bei  $\lambda = 655 \mu\mu$  beginnt. Diese rote Bande scheint eine der im Bogenspektrum des Cyans auftretenden zu sein, die hier zu besonderer Intensität entwickelt ist.

5. Oktober 1925.

A. DUFOUR, *Sur l'expérience de Michelson*. Berichtigung eines Rechenfehlers, die dazu führt, einfach das klassische Versuchsergebnis zu bestätigen.

#### National Academy of Sciences, Washington

15. September 1925.

A. J. DEMPSTER, *The passage of slow canal rays through hydrogen*. Protonen mit einer Geschwindigkeit von  $4,16 \times 10^7$  cm pro Sekunde (900 Volt) können durch viele Wasserstoffmoleküle hindurchfliegen, ohne neutralisiert zu werden. Ihre Geschwindigkeit wird beim Durchfliegen der Moleküle jedenfalls um weniger als 2 Volt geändert. — SAMUEL K. ALLISON and ALICE H. ARMSTRONG, *Note on the experimental determination of the relative intensities of some of the molybdenum and copper K series lines and the tungsten L series lines*. — P. A. ROSS, *X-rays scattered by molybdenum*. Ross hat jetzt auch ionometrisch die COMPTON-Verschiebung von Röntgenstrahlen, die an Material hohen Atomgewichtes gestreut waren, nachweisen können. Um den Streuer einer möglichst intensiven Strahlung auszusetzen, verlegte er ihn in die Röntgenröhre selbst; und zwar benutzte er als Streuer den Kathodenschirm einer Coolidgegeröhre. Es sind bis jetzt die an Molybden gestreuten Linien  $WK\alpha$ ,  $WK\beta$  und  $MoK\alpha$  unter einem Winkel von  $160^\circ$  und  $110^\circ$  untersucht worden. Über das Intensitätsverhältnis verschobener zu unverschobener Linie sagen die Versuche noch nichts Bestimmtes, da Fluoreszenzerscheinungen den reinen Streuvorgang begleiten. — P. A. ROSS, *Ratio of intensities of unmodified and modified lines in scattered X-rays*. Eine Zusammenstellung einiger von COMPTON gegebener Werte mit einigen Photometrierungsergebnissen des Verf. zeigt für die leichten Elemente, daß in erster Näherung das Intensitätsverhältnis der unverschobenen Linie zur verschobenen Linie proportional dem Atomgewicht des Strahlers ist. Benutzt wurden die Werte für  $MoK\alpha$  bei Beobachtung unter  $90^\circ$ .

15. Oktober 1925.

OTTO OLDENBERG, *On fluorescence radiation of nitrogen*. Die Schwierigkeit bei der Fluoreszenzerregung in Wasserstoff und Stickstoff ist, daß diese Gase nur im äußersten Ultraviolett absorbieren, weswegen sich im Wege des erregenden Lichtes kein Fenster befinden darf. Daher mußten die Versuche so ausgeführt werden, daß Lichtquelle und Gas sich in demselben Gefäß befanden, und zwar bei einem Gasdruck von einigen Zehn-

teln Millimeter Hg, um Zusammenstoß der erregten Moleküle zu vermeiden. Auf diesem Wege wurden 17 Fluoreszenzbanden beobachtet. Von diesen gehören mindestens 4 dem ionisierten Stickstoffmolekül an, wie Verf. durch elektrische Ablenkung nach Wien feststellen konnte. Für die Bildung dieser angeregten Ionen wird außer der gleichzeitigen Ionisation und Anregung durch Absorption eines Quants noch ein anderer Weg als möglich vorgeschlagen. Das Strahlen eines Ions kann nämlich auch dann auftreten, wenn ein durch Absorption eines Röntgenstrahls aus einem inneren Niveau entferntes Elektron von den äußeren Schalen sukzessive nachgeliefert wird. Der letzte Schritt bei dieser Wiederherstellung des stabilen Zustandes ist der Sprung eines äußeren Elektrons, der wohl mit sichtbarer Strahlung verknüpft sein kann. Da bei dem ganzen Prozeß ein Elektron nach außen abgegeben ist, handelt es sich hierbei um Strahlung eines Ions. — A. H. COMPTON and R. L. DOAN, *X-ray spectra from a ruled reflection grating*. Es ist den Verf. gelungen, sich ein Beugungsgitter herzustellen, mit dessen Hilfe sich die Wellenlängen einiger Röntgenlinien mit ziemlicher Genauigkeit feststellen ließen. Um überhaupt nennenswerte Energiemengen an einem solchen Spiegel reflektieren zu können, muß man innerhalb des Winkels der totalen Reflexion arbeiten. Da dieser für die hier verwendeten Wellenlängen (kleiner als  $1,6 \text{ \AA}$ ) weniger als 25 Bogenminuten beträgt, bedeutet das fast streifende Inzidenz. Um noch mehrere Ordnungen innerhalb dieses Winkels beobachten zu können, mußte die Gitterkonstante verhältnismäßig groß gewählt werden,  $D = 2 \times 10^{-3}$  cm. Wenn man die Unsicherheit in der LOESCHMIDTSchen Zahl, die in alle Wellenlängenberechnungen aus Krystalldichten eingeht, zu 1% ansetzt, so ist die in der vorliegenden Arbeit gegebene Unsicherheit ( $0,003 \text{ \AA}$ ) nicht mehr viel größer als die bei der Beugung an Krystallgittern ( $0,002 \text{ \AA}$ ). Dabei ist aber zu bemerken, daß bei dieser letzteren die relativen Ungenauigkeiten um Zehnerpotenzen kleiner sind. — P. W. BRIDGMAN, *The viscosity of liquids under pressure*. Die Messung der inneren Reibung einer großen Reihe organischer Flüssigkeiten zwischen den Drucken  $1-12000 \text{ kg/qcm}$  bei  $30^\circ$  und  $75^\circ \text{ C}$  ergibt, daß keine der bisher aufgestellten Theorien die Abhängigkeit der inneren Reibung von Volumen und Temperatur annähernd richtig wiedergibt. Zwischen den angegebenen Drucken ändert sich die innere Reibung in einem Extremfall um ihr  $10^7$ -faches. Die Änderung hängt anscheinend eng mit der größeren oder geringeren Kompliziertheit der Moleküle zusammen. Der Druckeffekt auf die innere Reibung ist größer, als der auf irgendeine andere bisher untersuchte physikalische Eigenschaft. Eine genauere Untersuchung wird über die Viskosität des Wassers angestellt, die bei tiefen Temperaturen und kleinen Drucken insofern eine einzig dastehende Anomalie aufweist, als hier der Druckkoeffizient negativ wird. Dieser Effekt ist zweifellos ebenso wie die vielen anderen Anomalitäten des Wassers dem sich rasch ändernden Assoziationsgrad zuzuschreiben. — J. H. VAN VLECK, *On the quantum theory of the polarization of resonance radiation in magnetic fields*. Verf. zeigt, daß unter Zugrundelegung der ORNSTEIN-BURGERSchen Übergangswahrscheinlichkeiten für die Zeemankomponenten der NaD-Linien sich eine Abhängigkeit des Polarisationsgrades der Resonanzstrahlung von den Versuchsbedingungen ergibt, die gut mit neueren experimentellen Ergebnissen übereinstimmt, wenn man das Intensitätsverhältnis  $D_1/D_2$  zwischen  $1/2$  und 1 ansetzt.

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN W 9

## 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, Berlin und M. von Möllendorff, Kiel.

Aus dem Inhalt der letzten Hefte.

Heft 1 des 3. Bandes (abgeschlossen am 18. 12. 25)

**Möllendorff, Wilh. von** und **Tomita, T.**, Durchtränkung und Niederschlagsfärbung bei der Wirkung der Beizenfarbstoffe. Zugleich: Untersuchungen zur Theorie der Färbung fixierter Präparate, vierter Beitrag. Mit 7 Textabbildungen.

**Breslawetz, L.**, Die Entwicklung und allmähliche Degeneration der Plastiden in Blättern einiger Arten während des Sommers. Mit 11 Textabbildungen.

**Neumann, Alfred**, Über die Möglichkeit einer Postvitalfärbung der Leucocyten durch Eosin. Mit 2 Textabbildungen.

**Neumann, Alfred**, Über makrochemische Untersuchungen der eosinophilen Granulasubstanz der Leucocyten mit Bemerkungen zur Begriffsbestimmung der „Eosinophilie“ und zur Frage der Sauerstofforte. Mit 2 Textabbildungen.

**Balabanow, Leo**, Über die Untersuchung der Nervenfasern und Zellen mittelst Färbung derselben mit Methylenblau.

**Politzer, G.**, Über Störungen des Kernteilungsrhythmus. Zugleich: Über den Einfluß der Röntgenstrahlen auf die Zellteilung. III. Mitteilung. Mit 28 Textabbildungen.

**Stoel, G.**, Über die Blutversorgung von weißen und roten Kaninchenmuskeln. Mit 3 Textabbildungen.

**Roskin, Gr.**, Die Drüsenzelle von Pteropoda. Mit 19 Textabbildungen.

Preis 16 R.M.

Heft 5 des 2. Bandes (abgeschlossen am 23. 11. 25)

**Arndt, Arthur**, Rhizopodenstudien II. Mit 4 Textabbildungen und Tafel XVIII–XXIII.

**Murr, Erich**, Zur Entwicklung des Tapetum lucidum fibrosum im Auge der Wiederkäuer. Mit 23 Textabbildungen.

**Jasswain, G.**, Zur Histophysiologie der Tubuli contorti der Amphibienniere. Mit 19 Textabbildungen.

**Roskin, Gr.**, Beiträge zur Kenntnis der glatten Muskelzellen. Erste Abteilung: Die Muskelzelle von *Ascaris megalocephala*. Mit 9 Textabbildungen.

**Benninghoff, A.**, Form und Bau der Gelenkknorpel in ihren Beziehungen zur Funktion. Zweiter Teil: Der Aufbau des Gelenkknorpels in seinen Beziehungen zur Funktion. Mit 36 Textabbildungen.

Autorenverzeichnis.

Preis 38 R.M.

\*

Diese Zeitschrift bildet zugleich die Abteilung B der

## „Zeitschrift für wissenschaftliche Biologie“

Sie erscheint zwanglos in einzeln berechneten Heften. Ihre Bezieher erhalten bei gleichzeitigem Bezug zweier anderer Abteilungen der

„Zeitschrift für wissenschaftliche Biologie“

Abt. A.: Zeitschrift für Morphologie und Ökologie der Tiere

Abt. C.: Zeitschrift für vergleichende Physiologie

Abt. D.: Wilhelm Roux' Archiv für Entwicklungsmechanik der Organismen

Abt. E.: „Planta“ Archiv für wissenschaftliche Botanik

einen Nachlaß von 10% auf den Ladenpreis

Verlag von Julius Springer in Berlin W 9

## Die elektrolytischen Metallniederschläge

Lehrbuch der Galvanotechnik mit Berücksichtigung der Behandlung der Metalle vor und nach dem Elektroplattieren

Von

Direktor Dr. **W. Pfanhauser jr.**

Sechste, wesentlich erweiterte und neubearbeitete Auflage  
854 Seiten mit 335 in den Text gedruckten Abbildungen. 1922  
Gebunden 25 R.M.

Aus dem Inhaltsverzeichnis:

Vorwort. I. Theoretischer Teil. Zeichenerklärung und Abkürzungen. Chemische Grundbegriffe. Der elektrische Strom. Technische Meßinstrumente und deren Einschaltung. Leitungen und Schaltungen. Stromquellen. Die Akkumulatoren. (Stromsammler). Grundbegriffe der Elektrolyse. Stromdichte, Badspannung und Polarisation. Die Natur der Metallabscheidung, ein Kristallisationsvorgang. Über das Festhaften der elektrolytischen Metallniederschläge. Über die Auscheidung von Metall-Legierungen durch Elektrolyse. Abhängigkeit von Stromdichte, Badspannung und deren Konstanthaltung durch den Badstromregulator. Anschluß der Bäder an die Hauptleitung. II. Praktischer Teil. Einleitung. Einrichtung galvanotechnischer Anlagen. Spezielle Einrichtung an den Bädern. Vorrichtungen zum Galvanisieren von Massenartikeln. Das Elektroplattierbad als solches. Die Anoden in galvanischen Bädern. Beizen und Brennen. Schleifen und Polieren. Mattieren der Metallwaren. Scheuertrommeln oder Rollfässer. Entfetten der Metallwaren. Verwendung der Aussparlacke. Dekapieren vor der Elektroplattierung. Kratzen der Gegenstände. Trocknen der Metallwaren. Behandlung der Gegenstände kleinsten Umfanges. Behandlung großer Stücke. Elektroplattieren von Blechen. Elektroplattieren von Bändern und Drähten. Elektroplattieren von Rohren. Vernickeln. Niederschläge von Nickellegierungen. Schwarznickelbäder. Kontaktvernicklung ohne Strom. Verkobalten. Verkupfern. Tom-

bakniederschläge. Bronzeniederschläge. Vermessingen. Versilbern. Vergolden. Abziehen der Versilberung und Vergoldung. Wiedergewinnung des Silbers und Goldes aus Lösungen. Versilbern und Vergolden ionischer Drähte. Verplatinierung. Palladium-, Iridium-, Rhodiumbäder. Verzinnen. Verbleien. Verstählen (Eisenniederschläge). Mangan- und Chromniederschläge. Verzinken. Kadmiumniederschläge. Antimonniederschläge. Arsenniederschläge. Das Aluminium in der Galvanotechnik. Metallfärbungen. Elektrolytische Gravierung. Imitation der Tauschierung oder Metallinkrustationen. Niello oder Nielloimitation. Lackieren „Vernieren“. III. Galvanoplastik. Historischer Überblick. Vorbereitende Arbeiten. Die galvanoplastischen Methoden. Die Kupfergalvanoplastik. Die Eisengalvanoplastik. Die Nickelgalvanoplastik. Die Silbergalvanoplastik. Die Goldgalvanoplastik. Die Platingalvanoplastik. Fertigstellungsarbeiten. Praktische Anwendungen der Galvanoplastik. Überzüge auf nichtmetallischen Körpern. Herstellung flacher Reproduktionen. Herstellung von Rotationskörpern auf galvanoplastischem Wege. Herstellung von Blechen. Verschiedene neue Vorschläge. Herstellung von Drähten auf galvanoplastischem Wege. Ausgestaltung galvanischer Verfahren zu industriellen Betrieben. IV. Anhang. Die Kalkulation in der Galvanotechnik. Allgemeine Grundsätze bezügl. Gefahren und Schutz dagegen in galvan. Anstalten und Schleifereien. Tabellen. Alphabet. Sachregister.

## Hilfsbuch für Metalltechniker

Einführung in die neuzeitliche Metall- und Legierungskunde, erprobte Arbeitsverfahren und Vorschriften für die Werkstätten der Metalltechniker, Oberflächenveredelungsarbeiten u. a. nebst wissenschaftlichen Erläuterungen

Von

Chemiker **Georg Buchner**

Dritte, neubearbeitete und erweiterte Auflage  
410 Seiten mit 14 Textabbildungen. 1923  
Gebunden 12 R.M.

## Die Edelmetalle

Eine Übersicht über ihre Gewinnung, Rückgewinnung und Scheidung

Von

**Wilhelm Laatsch**

Hütteningenieur

97 Seiten mit 53 Textabbildungen und 10 Tafeln. 1925  
6 R.M.; gebunden 7.50 R.M.

## Moderne Metallkunde in Theorie und Praxis

Von

Ober-Ing. **J. Czochralski**

305 Seiten mit 298 Textabbildungen. 1924  
Gebunden 12 R.M.