ZEITSCHRIFT
FÜR
NATURFORSCHUNG

KURATORIUM
A. SOMMERFELD · K. CLUSIUS
A. KÜHN

HERAUSGEGEBEN VON
H. FRIEDRICH-FREKSA · A. KLEMM
UNTER MITWIRKUNG VON
L. WALDMANN

BAND 1 1946

DIETERICH'SCHE VERLAGSBUCHHANDLUNG
WIESBADEN

Veröffentlicht unter der Zulassung Nr. 20 der Nachrichtenkontrolle der Militärregierung
Verantwortlich für den Inhalt: H. Friedrich-Freksa und A. Klemm
Druck der Hoffmannschen Buchdruckerei Felix Krais Stuttgart

Isomere zu stabilen Kernen bei Rhodium und Silber*

Von Arnold Flammersfeld

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforschg. **1**, 3—10 [1946]; eingegangen am 31. August 1945)

Mit Hilfe einer Hochspannungsanlage für 200 kV wurden Neutronen erzeugt, indem Deuteronen auf schweres Eis geschossen wurden. Die damit erzielten Neutronen von einheitlicher Energie gestatten, im Gebiet der mittelschweren Kerne nach Kernanregungsprozessen durch Neutronenstoß zu suchen. Beim Rhodium konnte eine bisher noch nicht bekannte Aktivität der Halbwertszeit T = 48 Min. gefunden werden, die dem angeregten ^{103}Rh zuzuordnen ist. Beim Silber wurde ein bisher in der Literatur vorhandener Widerspruch aufgeklärt und gezeigt, daß ein bereits bekannter angeregter Zustand des Silberkerns von T = 40 Sek. Halbwertszeit durch Kernanregung mit schnellen Neutronen in großer Intensität darstellbar ist.

Nachdem O. Hahn [1] im Jahre 1921 am Beispiel des UZ und UX_2 die merkwürdige Tatsache entdeckt hatte, daß sich zwei Atomkerne trotz gleicher Kernladung und Massenzahl radioaktiv verschieden verhalten können, stand diese, heute Kernisomerie genannte Erscheinung lange Zeit vereinzelt da. Erst viele Jahre später konnten dann im Gebiet der künstlichen Radioaktivität zahlreiche weitere Fälle entdeckt werden, die zeigten, daß Kernisomerie durchaus keine seltene Erscheinung ist.

Unsere heutige, von C. F. v. Weizsäcker [2] stammende Auffassung nimmt an, daß zwei isomere Atomkerne sich nur durch einen geringen Energiebetrag der Größenordnung 100 KeV unterscheiden, und daß der Zustand mit der höheren Energie infolge gewisser, mit dem Spin zusammenhängender Strahlungsbehinderungen nicht momentan, sondern mit meßbarer Lebensdauer strahlt. Diese Auffassung läßt auch Raum für den sehr interessanten Fall, daß der angeregte Zustand zu einem stabilen Grundzustand isomer ist, d. h. es kann zu einem stabilen Atomkern ein ihm an Massenzahl und Kernladungszahl gleicher existieren, der radioaktiv ist. Ein solcher Fall ist zuerst von M. Goldhaber, R. D. Hill und L. Szilard [3] am ^{115}In aufgefunden worden, und in der Folgezeit sind noch weitere sieben hinzugekommen.

Die Erforschung der Isomerie darf noch keineswegs als abgeschlossen betrachtet werden; vielmehr sind noch viele Probleme ungelöst. Im allgemeinen ist die Untersuchung der Isomerie sehr erschwert durch die Tatsache, daß mindestens einer der isomeren Kerne intensive Strahlung aussendet, die meist wesentlich durchdringender ist als die dem Energieunterschied der beiden entsprechende Strahlung. Von diesen störenden Folgeaktivitäten sind die Isomeren der stabilen Kerne frei, so daß diese ein bevorzugtes Mittel für die Erforschung der Isomerie abgeben werden. Als ganz wesentliches Moment kommt noch hinzu, daß dabei noch der eine Partner des Paares den allgemeinen physikalischen Untersuchungsmethoden zugänglich ist, so daß z. B. der Kernspin und andere Kernmomente untersucht werden können, was für die Kernisomerie von größter Wichtigkeit sein wird, wie bereits eine Untersuchung von J. Mattauch [4] gezeigt hat.

Eine besonders aussichtsreiche Methode, Isomere zu stabilen Kernen zu erzielen, ist die Anregung durch unelastischen Stoß mit schnellen Neutronen, wobei das Neutron in den Kern eindringt, einen Bruchteil seiner Energie abgibt und mit geringerer Energie als vorher davonfliegt, während der Kern durch die ihm überlassene Energie in einen angeregten Zu-

* Als Habilitationsschrift eingereicht bei der mathemat.-naturwiss. Fakultät d. Universität Berlin.

[1] Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 1131 [1921]; Z. physik. Chem. **103**, 461 [1923].

[2] Naturwiss. **24**, 813 [1936].

[3] Physic. Rev. [2] **55**, 47 [1939].

[4] Z. Physik **117**, 246 [1941].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

stand versetzt wird (n,n-Prozeß). Mit Hilfe eines solchen Prozesses ist auch der erste Fall einer Isomerie zum stabilen ^{115}In entdeckt worden[3]. Zur Anregung eines solchen Prozesses müssen die Neutronen eine gewisse Energie haben, die nicht zu groß und nicht zu klein sein darf. Als besonders geeignet erweisen sich die Neutronen des D + D-Prozesses, die bei niedrigen Spannungen gerade die richtige Energie haben und die außerdem den Vorzug einer völlig einheitlichen Neutronengeschwindigkeit besitzen. Mit Beschleunigungsspannungen von 200 kV, wie sie hier verwendet wurden, haben die Neutronen, die senkrecht zum auftreffenden Deuteronenstrahl austreten, eine Energie von 2,4 MeV; diejenigen Neutronen, die in derselben Richtung wie der auftreffende Deuteronenstrahl weiterfliegen, haben eine Energie von 3 MeV. Bei den meisten unserer Versuche befanden sich die bestrahlten Präparate direkt unter der Auftreffstelle; es sind dann also für die Energie der Neutronen rund 3 MeV anzunehmen.

Neutronenquelle

Zur Verfügung stand eine Transformator-Gleichrichter-Hochspannungsanlage in Greinacher-Schaltung der Firma Koch & Sterzel, die 200 kV positiver Spannung gegen Erde lieferte. Diese Hochspannungsanlage wurde bereits von H. Reddemann[5] für den Aufbau einer D + D-Neutronenquelle verwendet. Von den übrigen Teilen der alten Anlage wie Ionenquelle und Nachbeschleunigungsrohr wurde nichts benutzt, sondern diese wurden den heutigen Erfordernissen entsprechend neu errichtet. Den gewählten Aufbau zeigt Abb. 1. Das Beschleunigungsrohr bestand aus 4 Porzellanringen von 35 cm Durchmesser und 17 cm Höhe, die aufeinander gekittet waren. Dieser vielstufige Aufbau rührt daher, daß die Porzellane für eine größere Anlage so dimensioniert werden mußten und die kleine Anlage gleichzeitig zum Ausprobieren der Einzelteile diente. Im Innern befanden sich 4 Zwischenelektroden aus durchlöchertem Eisenblech, die zwischen die 2 Porzellanringe mit Pizein vakuumdicht eingekittet waren. In der Mitte jeder Elektrode befand sich die Ionenoptik in Form von Eisenzylindern von 9 cm Durchmesser und 15 cm Höhe. Außen waren auf den Kittflächen der Porzellane runde Aluminiumwülste angebracht, die elektrischen Kontakt mit den Innenelektroden hatten. Längs dieser 4 Aluminiumwülste wurde mittels aufgesetzter Sprühstrecken ein Sprühstrom erzielt, der die betreffenden Elektroden auf einem Zwischenpotential erhielt. Die oberste dieser Sprühstrecken war beweglich und von Erde mit einem Schnurzug zu betreiben, um die Beschleunigungsspannung der obersten Ionenlinse, die für die Schärfe des Brennflecks die eigentlich maßgebende ist, variabel zu machen. Der oberste Porzellanring war mit einer dicken Eisenplatte verschlossen, auf der die Ionenquelle befestigt war. Die gesamte Porzellanröhre stand auf einem Eisenrohrteil, der unten das Auffängersystem und seitlich einen großen Stutzen für die Diffusionspumpen enthielt. Gepumpt wurde mit 3 hintereinander geschalteten Leybold-Öldiffusionspumpen Mod. T, Q und P nebst Duplex-Kapselpumpe. Die Ionenquelle bestand aus einer Kanalstrahlröhre kurzer Bauart, die Länge betrug 20 cm, der Durchmesser 9 cm. Der Kanal hatte 10 mm Länge und 2 mm Durchmesser. Betrieben wurde die Kanalstrahlröhre mit einer Spannung von 40 kV, die von einem beson-

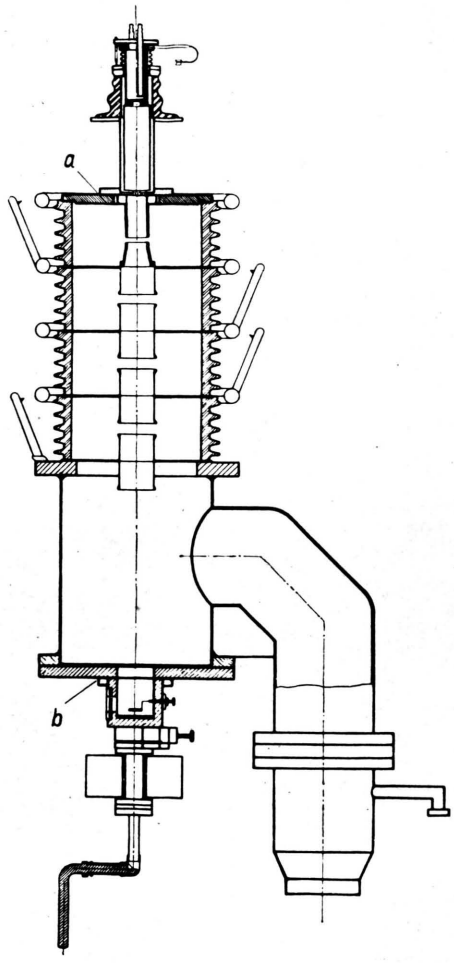


Abb. 1. Aufbau der Ionenröhre.

[5] Z. Physik **110**, 373 [1938].

deren Transformator mit einer Gleichrichterröhre und Kondensator geliefert wurden. Dieser Transformator wurde über 2 Isoliertransformatoren 1 : 1 von Erde aus gespeist. Die Spannung der Entladung wurde mit Hilfe eines Hochohmwiderstandes und eines Milliamperemeters gemessen. Die Gaszufuhr zur Kanalstrahlröhre erfolgte über ein Fowler-Ventil, das von Erde aus mit Hilfe eines Schnurzuges betätigt wurde. Das Auffängersystem bestand aus einem Oberteil mit Glasfenster, in dem das Auftreffen des Strahles auf einer in den Strahlengang schwenkbaren Quarzplatte beobachtet werden konnte, daran anschließend einem Flachschieberhahn[6], mit dem die darunter liegenden Teile gegen das Hochvakuum abgesperrt werden konnten, einem Ablenkteil, in dem der Strahl mit Hilfe eines großen Elektromagneten abgelenkt wurde, und dem eigentlichen Auffänger. Dieser bestand aus einem gebogenen Kupferstab, der am einen Ende in ein Dewar-Gefäß mit flüssiger Luft tauchte und am anderen Ende wärmeisoliert in den Strahlengang reichte, wo auf einer angefeilten Fläche etwas D_2O-Dampf aufgefroren wurde. Abgesehen von den Porzellankittstellen wurden zum Zusammensetzen aller Teile immer Gummiringe benutzt, die sich sehr bewährt haben. An zwei Stellen, a und b, waren zwei dicke Gummiringe von 8 mm Stärke eingesetzt, die die Möglichkeit boten, den Strahlengang durch mehr oder weniger intensives Anziehen der Befestigungsschrauben zu justieren. Diese Bewegungsmöglichkeit war nötig, reichte aber durchaus hin, ausgezeichnete Zentrierung zu erzielen. Die Schärfe des Strahles wurde auf der Quarzplatte beobachtet und mußte durch Variation der ersten Sprühstrecke so gestellt werden, daß der Brennfleck nicht zu scharf wurde. Meist wurde mit einem Brennfleck-Durchmesser von 5 mm gearbeitet. Die erzielten Ströme betrugen bei 200 kV Nachbeschleunigungsspannung 100—150 μA magnetisch abgelenkten Ionenstromes, was einem Neutronenäquivalent von maximal 10 g Ra + Be entsprach.

Da mit der Apparatur auch mit schnellen Neutronen gearbeitet werden sollte unter Vermeidung von unerwünschten verlangsamten Neutronen, die durch Rückstreuung an Apparateteilen und Zimmerwänden entstehen konnten, wurde der Aufbau so gewählt, daß diese Fehlerquellen möglichst gering blieben. Zur Kontrolle der Verhältnisse wurde folgendermaßen vorgegangen: Es wurde ein Ag-Indikator in Cd in verschiedener Entfernung vom Auffänger ohne Paraffin bestrahlt. Bei dieser Anordnung wird das Ag kräftig aktiv, und die Aktivierung kann auf folgende Weise entstanden sein: 1. Durch schnelle Neutronen, die direkt von der Quelle ausgehen; deren Intensität muß für Entfernungen, die groß sind gegen die Dimensionen des Brennfleckes, mit $1/r^2$ abnehmen. 2. Durch schnelle Neutronen, die durch Streuung an den übrigen Apparateteilen und Zimmerwänden verlangsamt und zurückgeworfen werden. Deren Intensität muß sich zum Unterschied von den ungestreuten mit der Entfernung von der Quelle wenig ändern, da die Änderung der Abstände von der Strahlungsquelle gering ist und sich gegenseitig kompensiert. Sollten solche Neutronen in größerer Zahl vorhanden sein, so müßten diese die Meßergebnisse mit schnellen Neutronen natürlich stark fälschen, da die Wirkungsquerschnitte für die untersuchten Kernprozesse stark mit der Neutronenenergie variieren und diese je nach der Art und Zahl der Streuprozesse jeden Wert zwischen 0 und der Primärenergie annehmen kann. Es wurde nun mit dem Ag-Indikator festgestellt, daß die Aktivierung genau mit $1/r^2$ abnimmt, so daß höchstens 2,5% der auf schnelle Neutronen zurückzuführenden Aktivität von Neutronen mit anderer als der Primärenergie stammen können.

[6] H. Geismann, Z. Physik **44**, 268 [1943].

Zähler

Da die Strahlung der Isomeren meist sehr weich ist, wurde ein besonderes Zählrohr konstruiert, das mit einem großen Fenster ausgestattet war. Ein normaler Messing-Zähler, 40 mm lang, 20 mm Durchmesser, mit einem großen Wandloch von praktisch dem halben Umfang, befand sich unverkittet unter einer Glasglocke. Diese Glasglocke war mit einer Messingplatte verschlossen, die ein Fenster von 40×20 mm besaß. Längs dieses Fensters waren dünne Drähte gespannt, die zur mechanischen Unterstützung einer darüber gekitteten Glimmerfolie von 10 μ Dicke dienten. An dieser Messingplatte war das Zählrohr befestigt. Die Glocke wurde dann als Ganzes evakuiert und mit Argon-Alkohol-Gemisch oder mit Luft gefüllt und einem Neher-Harper-Verstärker betrieben. Die Konstanz wurde fortgesetzt mit einem Uran-X-Standard geprüft und das Auflösungsvermögen von Zeit zu Zeit mit einem Jodabfall kontrolliert, wobei keinerlei Veränderungen in dem vorzüglichen Arbeiten der Zählrohre festgestellt wurden. Für einige Zwecke wurde auch ein übliches 100-μ-Aluminium-Zählrohr verwendet.

Rhodium

Zunächst wurde bei Rh nach einem (n,n)-Prozeß gesucht. Verwendet wurde metallisches Rh, das von der Firma W. C. Heraeus bezogen war und nach Angaben der Firma 99,5% Rh enthielt. Der Rest waren Verunreinigungen von Ir und Ru. Die verwendeten Bleche waren etwa 40×50 mm groß und 30 μ und 100 μ dick. Die Bestrahlung mit unverlangsamten Neutronen innerhalb 0,5 mm Cd ergab folgendes: Die bekannten, durch Neutroneneinfang aus dem ^{103}Rh

entstehenden Aktivitäten von 42 Sek. und 4,3 Min., die dem ^{104}Rh und ^{104}Rh* zugeordnet werden, treten auch unter diesen Bestrahlungsbedingungen mit großer Intensität auf. Dies ist, wie bereits E. T. Booth und C. Hurst[7] und H. Reddemann[8] bei mehreren Elementen festgestellt haben, auf einen Einfang der schnellen D + D-Neutronen im Kern zurückzuführen. Bei zahlreichen Elementen konnte auch hier das Booth- und Hurstsche Ergebnis bestätigt werden, da bei fast allen bestrahlten Elementen immer Aktivierungen stattfanden, die durch Neutroneneinfang entstanden sein mußten, ohne daß die Möglichkeit bestand, für diese (n,γ)-Prozesse irgendwelche Anteile von langsamen Neutronen verantwortlich zu machen.

Bei langer Bestrahlung des Rh mit unverlangsamten Neutronen ergab sich aber außer den bekannten noch eine lange Halbwertszeit, die zu T = 48 Min. ± 5 Min. festgelegt wurde. Die Intensität betrug, auf unendliche Bestrahlungszeit umgerechnet, 100 Teilchen pro Minute. Zur Beantwortung der Frage, ob diese Aktivität nur mit schnellen Neutronen angeregt werden kann, wurde das Cd entfernt und Strahlenquellen und Präparat mit Paraffin umgeben. Dabei ergab sich für die 48-Min.-Periode keine Verstärkung, obwohl die 4,3-Min.-Periode um den Faktor 100 verstärkt wurde. Gleichzeitig wurde dabei festgestellt, daß kein genetischer Zusammenhang zwischen der kurzen und der langen Periode besteht, d. h. also, daß die neue Aktivität nicht aus der kurzlebigen entsteht.

Die Strahlung des 48-Min.-Körpers ist sehr weich, doch lassen sich wegen der für Absorptionsversuche nicht ausreichenden Intensität keine sicheren Angaben über die Energie machen. Sie besteht vorwiegend aus weicher γ-Strahlung, da 0,85 g pro cm² Graphit nur auf 60% absorbieren, während dünne Bleifolien von 0,3 g pro cm² die Strahlung stark absorbieren. Es konnte noch nicht entschieden werden, ob außer der γ-Strahlung noch Elektronen ausgesandt werden, wofür aber Anzeichen sprechen.

Es mußte noch geklärt werden, ob die neue Aktivität auf eine Verunreinigung des verwendeten Rh zurückzuführen sein konnte. Eine Andeutung für das Vorhandensein von Verunreinigungen zeigte sich bei langen Bestrahlungen mit verlangsamten Neutronen, die eine weitere, sehr schwache langlebige Komponente von etwa 20 bis 25 Stdn. Halbwertszeit auftreten ließen. Von der letzteren war mit schnellen Neutronen nichts zu bemerken, so daß diese also auch verstärkt worden war. Dieses Verhalten kann durch die Annahme erklärt werden, daß die 20-Stdn.-Aktivität auf den geringen Gehalt von Ir und Ru zurückzuführen war; denn beide Elemente zeigen durch (n,γ)-Prozesse entsprechende Aktivitäten. Für schnelle Neutronen war die Ausbeute unmerkbar gering, während bei langsamen Neutronen eine größere Aktivität erhalten wurde, die zur Beobachtung gelangte. Was die 48-Min.-Periode betrifft, so zeigt die fehlende Verstärkbarkeit, daß sie nicht auf eine Verunreinigung zurückzuführen sein kann, die einen (n,γ)-Prozeß zeigt. Zur Sicherheit wurde ein reines Ir-Blech etwa derselben Dimensionen ebenso mit schnellen Neutronen bestrahlt und ergab keine Andeutung einer solchen Halbwertszeit. Ebenso wurde mit etwa 1 g metallischem Ruthenium verfahren, welches keine Spur der betreffenden Aktivität zeigte, so daß die 48-Min.-Periode kein Ir oder Ru sein kann.

Eine fast übereinstimmende Halbwertszeit (T = 50 Min.) tritt bei Bestrahlung des Cd mit schnellen Neutronen auf. Es schien uns daher wünschenswert, die Frage der Verunreinigung mit Cd zu prüfen, obwohl diese vom chemischen Standpunkt unwahrscheinlich ist. Da die Strahlung des 50-Min.-Cd in Kohlenstoff wesentlich stärker absorbierbar ist als die des 48-Min.-Rh, wurde der Versuch derart ausgeführt, daß ein Cd- und ein Rh-Blech gleich bestrahlt und hinter 0,85 mg pro cm² Graphit gemessen wurde. Ein Vergleich der Intensitäten ergab dann, daß das Rh zu 50% aus Cd bestehen müßte, um die Aktivität auf dieses zurückführen zu können, was natürlich ganz ausgeschlossen ist. Es erscheint also sichergestellt, daß die beobachtete Aktivität dem Rh zugehörig ist.

Für die Frage der Zuordnung der neuen Rh-Aktivität sind folgende Tatsachen von Bedeutung:

[7] Proc. Roy. Soc. [London] **161**, 248 [1937].
[8] Naturwiss. **26**, 124 [1938].

1. Sie ist mit D + D-Neutronen erhältlich,
2. sie ist nicht verstärkbar,
3. die Strahlung besteht vorwiegend aus weicher γ-Strahlung.

Daraus muß geschlossen werden, daß es sich bei der Aktivierung um eine Kernanregung handelt nach dem Schema:

$$^{103}\mathrm{Rh}\ (\mathrm{n,n})\ ^{103}\mathrm{Rh}^*$$

und daß die beobachtete 48-Min.-Aktivität dem $^{103}Rh^*$zuzuordnen ist. Die Tatsache, daß beim stabilen Rh-Kern ein Isomer auftritt, ist interessant vom Standpunkt der zweiten Mattauchschen Kernisomeren-Regel, nach der Isomere nur bei solchen stabilen Kernen vorkommen, deren Spin entweder $i = 1/2$ oder $\geq 9/2$ ist. Beim Rh ist über den Spin noch nichts bekannt. Da $9/2$ unwahrscheinlich ist[9], sollte also der Spin des ^{103}Rh $i = 1/2$ betragen.

Silber

Beim Ag wurde im Jahre 1940 von L. W. Alvarez, A. C. Helmholz und E. Nelson[10] ein aktives Isomer zu einem stabilen Ag-Isotop entdeckt, das aus einem 6,7-Stdn.-^{107,109}Cd durch radioaktiven β-Zerfall entsteht und eine Halbwertszeit von 40 Sek. besitzt. Die Verfasser machten darauf aufmerksam, daß diese Aktivität durch eine (n,n)-Anregung aus stabilem Ag erhältlich sein müßte, und schlugen vor, Versuche von G. Guében[11], der eine mit schnellen Ra + Be-Neutronen erhaltene 46-Sek.-Aktivität beim Ag angegeben und als ^{104}Rh nach ^{107}Ag (n,α) erklärt hatte, anders, und zwar im obigen Sinne zu deuten[12]. Guében erhielt mit verlangsamten Neutronen zwei Halbwertszeiten von 31 Sek. und 2,5 Min., während sich mit unverlangsamten statt dessen eine neue Halbwertszeit von 46 Sek. außer der von 2,5 Min. ergab. Hingegen wurde die von 31 Sek. dabei nicht gefunden. Über die Versuchsanordnung ließ sich den Arbeiten leider nichts entnehmen.

Gegen die erste Auffassung als (n,α)-Prozeß sprechen folgende Bedenken: 1. Es sollte bei so hohen Kernladungszahlen wie Rh mit Ra + Be-Neutronen ein (n,α)-Prozeß in nennenswerter Aktivität nicht auftreten. 2. Sollte der (n,γ)-Prozeß auch mit den schnellen Neutronen eine so intensive 24-Sek.-Periode erzeugen, daß diese einen (n,α)-Prozeß überdecken sollte und nicht umgekehrt. 3. Müßte beim Vorliegen eines (n,α)-Prozesses nicht nur die 42-Sek.-Aktivität, sondern auch die dazu isomere von 4,3 Min. auftreten. Gegen die Alvarezsche Deutung als (n,n)-Prozeß sprechen aber direkte Versuche von Reddemann[8], der mit schnellen D + D-Neutronen beim Ag nur eine starke 24-Sek.-Periode neben der schwächeren 2,4-Min.-Periode gefunden hat. Da D + D-Neutronen nach dem oben Gesagten für (n,n)-Anregung besonders geeignet sind, schienen Widersprüche zu bestehen, die im folgenden aufgeklärt werden sollten. Die genaue Messung eines kurzlebigen Körpers wie des hier auftretenden 24-Sek.-Körpers ist verhältnismäßig schwierig. Aus Gründen des endlichen Zählwerk-Auflösungsvermögens dürfen einige tausend Teilchen Anfangsaktivität nicht überschritten und wegen der kurzen Halbwertszeit müssen die Zeitintervalle klein gewählt werden, so daß auf das einzelne Intervall nur geringe Teilchenzahlen entfallen und die statistischen Fehler groß sind. Zur Vermeidung dieses Übelstandes wurde folgendermaßen verfahren. Es wurden zahlreiche Versuche unternommen, die alle identisch ausgeführt, d. h. gleiche Zeit bestrahlt und zu gleichen Zeitpunkten gemessen wurden. Zehn oder mehr solcher identischer Versuche wurden dann einfach in den entsprechenden Punkten addiert, und die Summe aller zehn Versuche wurde aufgezeichnet und als eine einzige Meßreihe behandelt, welche dann mit wesentlich kleineren statistischen Fehlern behaftet war. Dieses Verfahren, das sich bei kurzen Halbwertszeiten ganz außerordentlich bewährt hat, wurde im folgenden stets angewendet.

Besonderes Augenmerk muß auch auf das Auflösungsvermögen gerichtet sein. Bei kurzen Halbwertszeiten, die zur Erhöhung der Genauigkeit oft mit großen Teilchenzahlen begonnen werden, können die Korrektionen infolge endlichen Auflösungsvermögens erheb-

[9] Mündliche Mitteilung von Prof. Schüler.
[10] Physic. Rev. **57**, 660 [1940].
[11] Nature [London] **138**, 1095 [1936]; Ann. Soc. sci. Bruxelles Sér. L **57**, 22 [1937].
[12] Entsprechend ist in die „Kernphysikalischen Tabellen" von Mattauch und Flügge ein (n, n)-Prozeß beim Ag aufgenommen worden.

liche Werte annehmen und bei Nichtberücksichtigung ganz andere Halbwertszeiten vortäuschen. Möglicherweise sind Angaben von 30 bis 40 Sek. für die kurze Halbwertszeit des Ag^{13} darauf zurückzuführen. Es wurde daher von Zeit zu Zeit das Auflösungsvermögen mit Hilfe eines Jodabfalls kontrolliert, wobei sich die Auflösungszeit zu $^1/_{200}$ Sek. ergab. Alle Meßpunkte oberhalb 100 Teilchen pro Minute wurden auf diesen Fehler korrigiert. Zunächst wurden Versuche unternommen, Ag mit schnellen, unverlangsamten Ra + Be-Neutronen zu bestrahlen. Ag-Bleche der Dicke 0,1, 0,2 und 1 mm und der Größe etwa 30 × 50 mm wurden mit den Ra + Be-Quellen des Instituts in Cd ohne Paraffin bestrahlt, wobei der Aufbau so getroffen war, daß möglichst wenig sonstige Materie in der Nähe war. Die Bestrahlungszeit betrug zunächst 30 Sek., gemessen wurden die aktivierten Präparate im normalen 100-μ-Geiger-Müller-Zählrohr. Das Ergebnis zeigt Abb. 2a; es traten zwei Halbwertszeiten auf, die kurze betrug 24 ± 1 Sek., die lange 2,4 Min. Zum Vergleich ist in Abb. 2b noch eine mit der gleichen Genauigkeit ausgeführte Ag-Abfallskurve aufgezeichnet, die bei Bestrahlung mit langsamen Neutronen (mit Paraffin, andere Präparatstärke, ohne Cd) erhalten wurde. Auch hier ergeben sich die beiden Halbwertszeiten 24 ± 1 Sek. und 2,4 Min., so daß mit schnellen Ra + Be- und mit langsamen Neutronen die gleichen Halbwertszeiten erhalten wurden und sich keine Andeutung einer Halbwertszeit von etwa 40 Sek. zeigte.

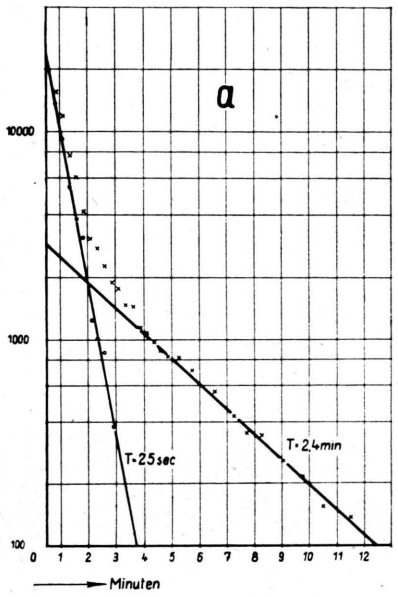


Abb. 2a. Silber mit schnellen Ra + Be-Neutronen aktiviert.

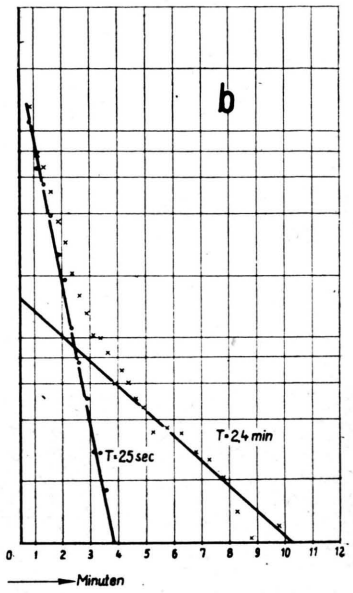


Abb. 2b. Silber mit verlangsamten Ra + Be-Neutronen aktiviert.

Da beim Vorliegen eines (n, α)-Prozesses noch die 4,3-Min.-Halbwertszeit des zum 42-Sek.-isomeren $^{104}Rh^*$ auftreten sollte, müßte bei genügend langer Messung der 2,4-Min.-Abfall des Ag in einen 4,3-Min.-Abfall übergehen, wobei sich dieser Körper wegen seiner gegenüber dem 2,4-Min.-Ag noch größeren Strahlenhärte keineswegs der Messung entziehen konnte. Zur Prüfung dieser Frage wurden daher noch weitere Versuche mit 15 Min. Bestrahlungszeit und entsprechend langer Meßdauer unternommen. Auch hierbei ergab sich keinerlei Andeutung eines 4,3-Min.-Abfalls. Es muß also aus diesen Versuchen geschlossen werden, daß bei Be-

[13] G. Guében, l. c.[11]; T. Bjerge u. C. H. Westcott, Nature [London] **134**, 177 [1934].

strahlung mit unverlangsamten Ra + Be-Neutronen mit den üblichen Präparatstärken kein (n, α)-Prozeß nachweisbar ist und daß auch für einen (n, n)-Prozeß keine Anzeichen gefunden wurden.

Nun wurde weiter Ag mit unverlangsamten D + D-Neutronen bestrahlt, um nach dem Auftreten einer 40-Sek.-Aktivität zu suchen. Zunächst wurde wieder wie üblich verfahren; Agkeit der 24-Sek.-Strahlung merkwürdig schien. Erst als zu wesentlich dünneren Ag-Folien übergegangen wurde, konnte etwas Neues bemerkt werden. Folien von 25 μ Dicke zeigten bereits eine Halbwertszeit von etwa 35 Sek. statt der 24 Sek. Der Grund dafür war dann leicht gefunden; die Strahlung des 40-Sek.-Körpers ist extrem weich, daher tragen von normalen Ag-Blechen nur wenige μ dicke Schichten zur

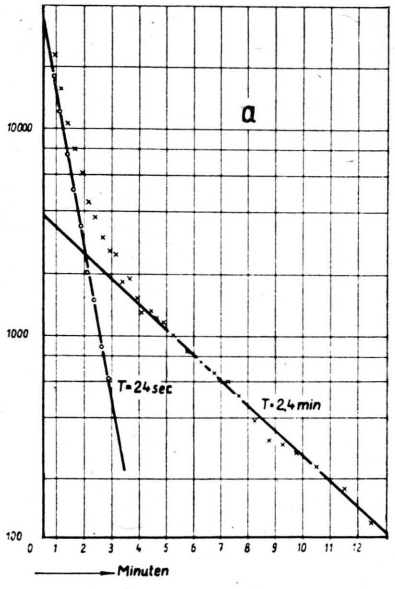


Abb. 3a. Silber-0,1 mm mit schnellen D + D-Neutronen aktiviert, gemessen im 100-μ-Zähler.

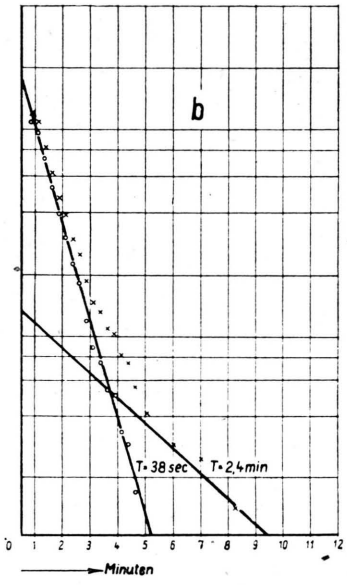


Abb. 3b. Silber-0,007 mm mit schnellen D + D-Neutronen aktiviert, gemessen im 10-μ-Zähler.

Bleche in der Dicke 0,1 mm wurden bestrahlt und im 100-μ-Zähler gemessen. Das Ergebnis für 30 Sek. Bestrahlungszeit zeigt Abb. 3a. Völlig analog den Reddemannschen Befunden ergab sich eine intensive Halbwertszeit von 24 Sek. und eine schwächere von 2,4 Min. Auch als in Anbetracht der geringen Strahlenenergie des angeregten Ag zu dem oben beschriebenen 10-μ-Zähler übergegangen wurde, blieb das Ergebnis dasselbe; die kurze Halbwertszeit ergab sich wieder zu 24 Sek., so daß auch hier keine 40-Sek.-Aktivität nachweisbar war. Gegenüber den Messungen mit dem 100-μ-Zählrohr ergab sich lediglich eine geringfügige Vermehrung des 24-Sek.- gegenüber dem 2,4-Min.-Körper, was wegen der größeren Durchdringungsfähig-

Aktivität bei, während zur 24-Sek.-Aktivität praktisch das ganze Blech beiträgt, so daß die erstere überdeckt wird. Die endgültigen Versuche wurden daher mit einer 7 μ dicken Ag-Folie unternommen, wobei noch ein großer Teil der weichen Strahlung austreten konnte. Bestrahlungen in Cd ohne Paraffin von 30 Sek. Dauer ergaben z. B. im 10-μ-Zähler gemessen, gemittelt aus 10 Versuchen, wie Abb. 3b zeigt, nach Abzug der 2,4-Min.-Aktivität eine Halbwertszeit von T = 38 Sek., mit einer Anfangsaktivität von 1840 Teilchen pro Minute. Diese Komponente stellt nun noch nicht den reinen aktiven Körper dar. Wurde nämlich der Zähler mit einer 100-μ-Aluminiumfolie bedeckt, so ergab sich wieder die alte Halbwertszeit von T =

25 Sek. mit einer Anfangsaktivität von 530 pro Minute. Das zeigt also, daß in der Abfallskurve mit T = 38 Sek. noch ein gewisser Anteil von 24-Sek.-Körper mit enthalten ist. Unter Berücksichtigung der geringen Absorption des 24-Sek.-Körpers in der 100-μ-Folie ließ sich also aus dem zweiten Versuch dieser Anteil entnehmen und von der gesamten Abfallskurve abziehen. Dieses Verfahren ergibt für die Halbwertszeit des stark absorbierbaren Anteiles T = 41 ± 2 Sek. in vorzüglicher Übereinstimmung mit Alvarez, Helmholz und Nelson. Bei der vorliegenden Folie ist bei unendlicher Bestrahlung das Intensitätsverhältnis vom 40-Sek.- zum 24-Sek.-Körper mit den D + D-Neutronen unter Berücksichtigung der verschiedenen Absorption in der Zählerfolie etwa 8 : 1. Weiter wurde noch die Energie der ausgesandten Strahlung untersucht. Absorptionsmessungen mit dünnen Al-Folien ergaben eine Halbwertsdicke von etwa 6—8 μ Al; die Strahlung ist also extrem weich. Die maximale Reichweite betrug etwa 8 bis 9 mg/cm², was einer Energie von etwa 90 KeV entspricht. Bei weiteren Versuchen, die dünne Ag-Folie mit verlangsamten D + D-Neutronen (innerhalb Paraffin, ohne Cd) zu aktivieren, die wegen zu großer Aktivität eine starke Herabsetzung der Bestrahlungsstärke erforderten, ergaben sich nur eine 24-Sek.- und eine 2,4-Min.-Periode, während ein etwa vorhandener 40-Sek.-Körper völlig überdeckt war. Es muß also gefolgert werden, daß die 40-Sek.-Periode nicht verstärkt bzw. keineswegs so verstärkt wurde wie die von 24 Sekunden.

Bezüglich der Zuordnung des 40-Sek.-Körpers ist also aus der Art seiner Entstehung, der mangelnden Verstärkbarkeit und der geringen Strahlenenergie zu folgern, daß es sich um ein durch (n,n)-Prozeß entstandenes angeregtes Silberisotop $^{107,109}Ag^*$ handelt.

Aus der Übereinstimmung der Halbwertszeit und der Strahlenhärte ist auch zu schließen, daß es sich bei der 40-Sek.-Aktivität um denselben Körper handelt, den Alvarez, Helmholz und Nelson aus $^{107,109}Cd$ durch radioaktiven Zerfall erhielten. Deren Zuordnung zu Ag* hat also durch vorliegende Versuche ihre Bestätigung erfahren.

Die Temperaturerscheinungen in diffundierenden, strömenden Gasen

Von Ludwig Waldmann

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforschg. **1**, 10—11 [1946]; eingegangen am 18. September 1945)

Wenn ruhende Gase ineinander diffundieren, entstehen vorübergehende Temperaturunterschiede, die abklingen in dem Maß, wie sich die Konzentrationsdifferenz ausgleicht (nichtstationärer Diffusionsthermoeffekt) [1, 2]. Bei stationär strömenden Gasen dagegen kann ein dauernder Diffusionsvorgang stattfinden und dementsprechend bildet sich in diesem Fall ein zeitlich konstantes Temperaturfeld aus (stationärer Diffusionsthermoeffekt), worüber kurz berichtet werde.

[1] K. Clusius u. L. Waldmann, Naturwiss. **30**, 711 [1942].

[2] L. Waldmann, Naturwiss. **32**, 222, 223 [1944]; Z. Physik, im Druck.

[3] L. Waldmann, Z. Physik, im Druck.

Die Grundgleichungen des stationären Effekts lauten[3]

$$\vec{u}\,\mathrm{grad}\,\gamma = \mathrm{div}\,(D\,\mathrm{grad}\,\gamma) \qquad (1)$$

$$\frac{c_p}{v}\,\vec{u}\,\mathrm{grad}\,T = \mathrm{div}\,(\lambda\,\mathrm{grad}\,T + \alpha\,p\,D\,\mathrm{grad}\,\gamma). \qquad (2)$$

Hierin bedeuten $\vec{u}$ die Teilchengeschwindigkeit des Gasgemisches, γ den Molenbruch einer Komponente, D den Diffusionskoeffizienten, c_p die Molwärme bei konstantem Druck, v das Molvolumen, T die absolute Temperatur, λ den Wärmeleitkoeffizienten, α den Thermodiffusionsfaktor, p den Druck.

Strömen die Gase nur in der z-Richtung mit

25 Sek. mit einer Anfangsaktivität von 530 pro Minute. Das zeigt also, daß in der Abfallskurve mit T = 38 Sek. noch ein gewisser Anteil von 24-Sek.-Körper mit enthalten ist. Unter Berücksichtigung der geringen Absorption des 24-Sek.-Körpers in der 100-μ-Folie ließ sich also aus dem zweiten Versuch dieser Anteil entnehmen und von der gesamten Abfallskurve abziehen. Dieses Verfahren ergibt für die Halbwertszeit des stark absorbierbaren Anteiles T = 41 ± 2 Sek. in vorzüglicher Übereinstimmung mit Alvarez, Helmholz und Nelson. Bei der vorliegenden Folie ist bei unendlicher Bestrahlung das Intensitätsverhältnis vom 40-Sek.- zum 24-Sek.-Körper mit den D + D-Neutronen unter Berücksichtigung der verschiedenen Absorption in der Zählerfolie etwa 8 : 1. Weiter wurde noch die Energie der ausgesandten Strahlung untersucht. Absorptionsmessungen mit dünnen Al-Folien ergaben eine Halbwertsdicke von etwa 6—8 μ Al; die Strahlung ist also extrem weich. Die maximale Reichweite betrug etwa 8 bis 9 mg/cm², was einer Energie von etwa 90 KeV entspricht. Bei weiteren Versuchen, die dünne Ag-Folie mit verlangsamten D + D-Neutronen (innerhalb Paraffin, ohne Cd) zu aktivieren, die wegen zu großer Aktivität eine starke Herabsetzung der Bestrahlungsstärke erforderten, ergaben sich nur eine 24-Sek.- und eine 2,4-Min.-Periode, während ein etwa vorhandener 40-Sek.-Körper völlig überdeckt war. Es muß also gefolgert werden, daß die 40-Sek.-Periode nicht verstärkt bzw. keineswegs so verstärkt wurde wie die von 24 Sekunden.

Bezüglich der Zuordnung des 40-Sek.-Körpers ist also aus der Art seiner Entstehung, der mangelnden Verstärkbarkeit und der geringen Strahlenenergie zu folgern, daß es sich um ein durch (n,n)-Prozeß entstandenes angeregtes Silberisotop $^{107,109}Ag^*$ handelt.

Aus der Übereinstimmung der Halbwertszeit und der Strahlenhärte ist auch zu schließen, daß es sich bei der 40-Sek.-Aktivität um denselben Körper handelt, den Alvarez, Helmholz und Nelson aus $^{107,109}Cd$ durch radioaktiven Zerfall erhielten. Deren Zuordnung zu Ag* hat also durch vorliegende Versuche ihre Bestätigung erfahren.

Die Temperaturerscheinungen in diffundierenden, strömenden Gasen

Von Ludwig Waldmann

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforschg. **1**, 10—11 [1946]; eingegangen am 18. September 1945)

Wenn ruhende Gase ineinander diffundieren, entstehen vorübergehende Temperaturunterschiede, die abklingen in dem Maß, wie sich die Konzentrationsdifferenz ausgleicht (nichtstationärer Diffusionsthermoeffekt) [1, 2]. Bei stationär strömenden Gasen dagegen kann ein dauernder Diffusionsvorgang stattfinden und dementsprechend bildet sich in diesem Fall ein zeitlich konstantes Temperaturfeld aus (stationärer Diffusionsthermoeffekt), worüber kurz berichtet werde.

[1] K. Clusius u. L. Waldmann, Naturwiss. **30**, 711 [1942].

[2] L. Waldmann, Naturwiss. **32**, 222, 223 [1944]; Z. Physik, im Druck.

[3] L. Waldmann, Z. Physik, im Druck.

Die Grundgleichungen des stationären Effekts lauten[3]

$$\vec{u}\,\mathrm{grad}\,\gamma = \mathrm{div}\,(D\,\mathrm{grad}\,\gamma) \qquad (1)$$

$$\frac{c_p}{v}\,\vec{u}\,\mathrm{grad}\,T = \mathrm{div}\,(\lambda\,\mathrm{grad}\,T + \alpha\,p\,D\,\mathrm{grad}\,\gamma). \qquad (2)$$

Hierin bedeuten $\vec{u}$ die Teilchengeschwindigkeit des Gasgemisches, γ den Molenbruch einer Komponente, D den Diffusionskoeffizienten, c_p die Molwärme bei konstantem Druck, v das Molvolumen, T die absolute Temperatur, λ den Wärmeleitkoeffizienten, α den Thermodiffusionsfaktor, p den Druck.

Strömen die Gase nur in der z-Richtung mit

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

genügend großer, überall gleicher Geschwindigkeit w, so werden die Gl. (1) und (2) gleichlautend mit denjenigen für den nichtstationären Effekt[1, 4], wenn man dort die Zeit t durch $\frac{z}{w}$ ersetzt. Es treten dann also zeitlich konstante Temperaturdifferenzen auf, die nahe der Diffusionsgrenzschicht und der Eintrittsstelle von der Größe

$$(T - T_0)_{\text{extrem}} = 0{,}24\, T_0\, \frac{\Re}{c_p}\, \alpha\, (\gamma_\infty - \gamma_{-\infty})$$

sind[4]. Dabei bedeuten $\Re$ die Gaskonstante, $\gamma_{-\infty, \infty}$ den Molenbruch einer Komponente und T_0 die Gastemperatur an den Stellen $z = -\infty$ bzw. ∞, wo die Gase unvermischt bzw. völlig vermischt sind. Der stationäre Effekt muß demnach ebenso leicht meßbar sein wie der nichtstationäre.

Für den exakten Vergleich mit der Messung empfiehlt sich die Einführung des Temperaturlinienintegrals

$$\Psi = \int_{-\infty}^{\infty} (T - T_0)\, dz, \tag{3}$$

welches der Gleichung genügt

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} = \alpha\, p\, (\gamma_{-\infty} - \gamma_\infty)\, w/\lambda. \tag{4}$$

Dabei ist wieder angenommen, daß sich die Gase nur in der z-Richtung bewegen mit der Geschwindigkeit w (x, y). — Gl. (4) läßt sich leicht lösen, wenn die Gase in zwei Kreisrohren strömen, welche längs einer gemeinsamen Mantellinie durch einen schmalen, genügend langen Schlitz, durch den die Diffusion erfolgt, in Verbindung stehen. Die auf jedes Rohr bezüglichen Größen seien durch die Indices I, II bezeichnet. In jedem Rohr herrsche Poiseuillesche Strömung mit der mittleren Geschwindigkeit $\overline{w}_{I, II}$. R sei der für beide Rohre gleich angenommene Radius. Ψ ist am größten in der jeweiligen Rohrachse. Mit der Abkürzung

$$\overline{w} = \frac{\overline{w}_I\, \overline{w}_{II}}{\overline{w}_I + \overline{w}_{II}} \tag{5}$$

für die „reduzierte Strömungsgeschwindigkeit" ergibt sich

$$\Psi_{I\,(II),\,\max} = \overset{+}{(-)}\, \frac{3}{8}\, R^3\, p \left(\frac{\alpha}{\lambda}\right)_{I\,(II)} (\gamma_{-\infty,\,II} - \gamma_{-\infty,\,I})\, \overline{w}. \tag{6}$$

Zum Nachweis des Effekts und zur Prüfung der Beziehung (6) wurde ein Apparat benutzt, bestehend aus zwei 50 cm langen Rohren von 1 cm Durchmesser und mit einem gemeinsamen 40 cm langen, 0,5 cm breiten, mit einem feinen Netz überdeckten Schlitz. In der Achse jedes Rohres war ein Temperaturmeßdraht gespannt.

Versuche mit $H_2 \longleftrightarrow N_2$ zeigten sogleich, daß sich tatsächlich der H_2-Strom erwärmt, der N_2-Strom abkühlt. Darüber hinaus konnte die Aussage von Gl. (6), daß die $\Psi_{I, II, \max}$ der reduzierten Strömungsgeschwindigkeit proportional sind und es auf das Verhältnis $\overline{w}_I/\overline{w}_{II}$ selbst nicht ankommt, quantitativ bestätigt werden. $\overline{w}$ lag dabei zwischen 0,5 und 5 cm/sec.

Ebenfalls eine Bestätigung von Gl. (6) ergaben Versuche, bei denen 80% N_2, 20% $H_2 \longleftrightarrow N_2$ sowie $H_2 \longleftrightarrow$ 20% N_2, 80% H_2 diffundierten. Die Auswertung mittels Gl. (6) lieferte $\alpha = 0{,}21$ für $\gamma_{N_2} = 0{,}9$ sowie $\alpha = 0{,}40$ für $\gamma_{N_2} = 0{,}1$. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den auf Grund des nichtstationären Effekts gefundenen Werten, welche $\alpha = 0{,}21$ bzw. 0,42 waren[2].

Schließlich wurde die Diffusion von $N_2 \longleftrightarrow O_2$ untersucht. Aus den etwas unsicheren Messungen folgte $\alpha = 0{,}01_3$. Der nichtstationäre Effekt hatte $\alpha = 0{,}018$ ergeben[2].

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit. Ein ausführlicher Bericht wurde der Z. Physik eingereicht.

[4] L. Waldmann, Z. Physik **121**, 501 [1943].

Der Diffusionsthermoeffekt in vielkomponentigen Isotopengemischen

Von Ludwig Waldmann

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforschg. **1**, 12—13 [1946]; eingegangen am 18. September 1945)

Die Thermodiffusionskoeffizienten von vielkomponentigen Isotopengemischen können aus dem Temperatureffekt der Diffusion entnommen werden, wenn die mittleren Molekulargewichte vor und nach der Mischung bekannt sind; die Kenntnis der genauen Isotopenzusammensetzung ist nicht erforderlich.

Der Diffusionsthermoeffekt[1] hat zu einer neuen Meßmethode für die Thermodiffusionsfaktoren von Gasen (und zugleich auch für die gewöhnlichen Diffusionskoeffizienten) geführt. Die Ergebnisse, welche mit dieser für binäre Mischungen theoretisch[2] und experimentell[3] ausgearbeiteten Methode erzielt wurden, waren im Einklang mit den früher von anderen Autoren aus der Thermodiffusion selbst erhaltenen Werten und zeigten die hohe Empfindlichkeit des Verfahrens. Daher erscheint es möglich, nun auch die kleinen Thermodiffusionsfaktoren von isotopen Gasmischungen auf eine von dem bisherigen Weg[4] unabhängige Weise zu bestimmen. Für die Anwendungen auf Isotope genügt es im allgemeinen nicht, binäre Gemische zu betrachten. Es ist hierfür nötig, von der Theorie vielkomponentiger Gemische auszugehen, deren Resultate kurz mitgeteilt seien.

Diffusion und Wärmeleitung in einer idealen Gasmischung werden durch die Gleichungen beschrieben[2]:

$$\frac{d\gamma_i}{dt} = \operatorname{div}\left(\sum_k D_{ik}\,\operatorname{grad}\gamma_k + D_{T,i}\,\operatorname{grad}\ln T\right) \quad (1)$$

$$\frac{c_p}{v}\frac{dT}{dt} - \frac{\partial p}{\partial t} = \operatorname{div}\left(\lambda\,\operatorname{grad}T + p\sum_i D_{T,i}\,\operatorname{grad}\ln\gamma_i\right). \quad (2)$$

Darin bedeuten: γ_i den Molenbruch der i-ten Komponente, t die Zeit, $d/dt = \partial/\partial t + \vec{u}\,\operatorname{grad}$, wo $\vec{u}$ die mittlere Teilchengeschwindigkeit ist, D_{ik} die Diffusionskoeffizienten, $D_{T,i}$ die Thermodiffusionskoeffizienten, T die absolute Temperatur, c_p die spezifische Wärme bei konstantem Druck p, v das spezifische Volumen, λ den Wärmeleitkoeffizienten.

Für ein chemisch einheitliches Gas, dessen verschiedene Komponenten verschiedene Isotope eines Elements enthalten und die Molekülmassen m_i besitzen mögen, ergibt die Theorie[5] als speziellen Fall der allgemeinen Gleichung (1) den detaillierten Ausdruck

$$\frac{d\gamma_i}{dt} = \operatorname{div} D\left(\operatorname{grad}\gamma_i + \sum_k \alpha_{ik}\gamma_i\gamma_k\,\operatorname{grad}\ln T\right), \quad (3)$$

wo α_{ik} den bekannten binären Thermodiffusionsfaktor bedeutet:

$$\alpha_{ik} = R_T \cdot \frac{105}{118}\cdot\frac{m_i - m_k}{2m}. \quad (4)$$

Die Zahlgröße R_T hängt von der Temperatur, der mittleren Molekülmasse m und dem zwischenmolekularen Kraftgesetz ab; sie ist kennzeichnend für die benutzte Gasart. Für starrelastische Kugeln ist $R_T = 1$. Der Vergleich von (1) und (3) ergibt nun unter Benutzung von $\alpha_{ik} = -\alpha_{ki}$ an Stelle von (2)

$$\frac{c_p}{v}\frac{dT}{dt} - \frac{\partial p}{\partial t} = \operatorname{div}\lambda\,\operatorname{grad}T + p\sum_i\sum_k \alpha_{ik}\gamma_k\frac{d\gamma_i}{dt}. \quad (5)$$

Wir wenden Gl. (5) auf ein Experiment an, bei welchem zwei gleichgroße Gasvolumen, von verschiedener Isotopenzusammensetzung $\gamma_{i,o}$

[1] K. Clusius u. L. Waldmann, Naturwiss. **30**, 711 [1942]; L. Waldmann, Z. Physik **121**, 501 [1943].

[2] L. Waldmann, Naturwiss. **31**, 204 [1943]; Z. Physik, im Druck.

[3] L. Waldmann, Naturwiss. **32**, 222, 223 [1944]; Z. Physik, im Druck.

[4] A. O. Nier, Physic. Rev. **57**, 338 [1940]; K. Clusius u. G. Dickel, Z. physik. Chem. Abt. B **52**, 348 [1942].

[5] E. J. Hellund, Physic. Rev. **57**, 328 [1940]; R. Clark Jones, Physic. Rev. **59**, 1019 [1941].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

zur Zeit $t = 0$, ineinander diffundieren. Als Ganzes sei das Gas in Ruhe ($\vec{u} = 0$). Zur Zeit $t = \infty$ werden die Relativkonzentrationen $\gamma_{i,\infty}$ in beiden Kammern gleich sein. Die Temperatur der Wände habe den festen Wert T_0 und λ werde als unabhängig von γ angenommen. Integration von (5) nach der Zeit und Einsetzen von (4) gibt für das Temperaturzeitintegral $\Phi = \int_0^\infty (T - T_0)\,dt$ die „Poisson-Gleichung"

$$\Delta\Phi = R_T \cdot \frac{105}{118} \cdot \frac{p}{2\lambda m} \sum_i m_i (\gamma_{i,0} - \gamma_{i,\infty}) = A. \tag{6}$$

Im Fall strömender Gase ($\vec{u} \neq 0$) gilt ein ähnlicher Ausdruck für das Temperaturlinienintegral (stationärer Diffusionsthermoeffekt[6].

Die rechte Seite von (6), welche wir kurz mit A bezeichneten, ist innerhalb jeder Diffusionskammer konstant. Die in A vorkommende Summe bedeutet die Änderung der mittleren Molekülmasse durch die Diffusion für die jeweilige Kammer. Die Kenntnis der γ's selbst ist gar nicht nötig. Dies ist für die Anwendung der wesentliche Punkt. (6) wurde schon früher für zylindrische Kammern ausgewertet[2]. $|\Phi|$ erreicht sein Maximum, welches proportional A ist, in der Mitte jeder Kammer; der von der Geometrie abhängige Proportionalitätsfaktor wurde berechnet oder kann durch Eichung gefunden werden. So erhält man aus der Messung von Φ die Größe A und daraus sodann den gesuchten Wert von R_T. Das ganze Verfahren gestaltet sich wie folgt: man entnimmt einem Clusius-Dickelschen Trennrohr zwei Gasmengen verschiedener relativer Isotopenhäufigkeit und mißt, z. B. mit der Gaswaage, die Differenz ihrer mittleren Molgewichte; dann läßt man die Gase sich wieder vermischen und registriert den dabei auftretenden Temperatureffekt.

[6] L. Waldmann, Z. Physik, im Druck (s. a. die voranstehende Arbeit.

Über den Einfluß von Gasen, besonders von Sauerstoffspuren, auf die elektrischen Eigenschaften von aufgedampften PbS-Schichten[1]

Von Heinrich Hintenberger

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforschg. **1**, 13—17 [1946]; eingegangen am 31. August 1945)

Es wurde der Einfluß von Stickstoff, Argon, Luft, Sauerstoff und Wasserstoff auf elektrische Leitfähigkeit und Thermokraft von Bleisulfid untersucht. Während Stickstoff und Argon die elektrischen Eigenschaften in keiner Weise beeinflussen, zeigen Luft und besonders Sauerstoff schon in geringen Spuren eine starke Wirkung. Und zwar hat Sauerstoffeinwirkung qualitativ die gleichen Folgen wie eine Schwefelbehandlung. Die Überschußstörstellen bestehen wahrscheinlich aus Schwefellücken im Bleisulfidgitter, die bei einer Sauerstoffbehandlung von $O^=$ Ionen ausgefüllt werden. Tempern in Wasserstoff erhöht die Leitfähigkeit überleiter PbS-Schichten. Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Störstellenzahl wird angegeben.

In früheren Versuchen wurde festgestellt[2], daß sowohl ein geringer Bleiüberschuß als auch ein geringer Schwefelüberschuß die elektrische Leitfähigkeit des Bleisulfids um Größenordnungen erhöht und daß bei Bleiüberschuß Thermokraft und Hall-Effekt negativ, bei Schwefelüberschuß dagegen positiv sind. Be-

[1] Die Arbeit wurde im Frühjahr 1942 im Forschungslaboratorium 2 der Siemens-Werke ausgeführt.

[2] H. Hintenberger, Naturwiss. **29**, 79 [1941]; Z. Physik **119**, 1 [1942]; L. Eisenmann, Ann. Physik [5] **36**, 121 [1940]; W. Schottky, Schweizer Archiv, Heft 1, S. 6 [1941].

zur Zeit $t = 0$, ineinander diffundieren. Als Ganzes sei das Gas in Ruhe ($\vec{u} = 0$). Zur Zeit $t = \infty$ werden die Relativkonzentrationen $\gamma_{i,\infty}$ in beiden Kammern gleich sein. Die Temperatur der Wände habe den festen Wert T_0 und λ werde als unabhängig von γ angenommen. Integration von (5) nach der Zeit und Einsetzen von (4) gibt für das Temperaturzeitintegral $\Phi = \int_0^\infty (T - T_0)\,dt$ die „Poisson-Gleichung"

$$\Delta\Phi = R_T \cdot \frac{105}{118} \cdot \frac{p}{2\lambda m} \sum_i m_i (\gamma_{i,0} - \gamma_{i,\infty}) = A. \tag{6}$$

Im Fall strömender Gase ($\vec{u} \neq 0$) gilt ein ähnlicher Ausdruck für das Temperaturlinienintegral (stationärer Diffusionsthermoeffekt[6].

Die rechte Seite von (6), welche wir kurz mit A bezeichneten, ist innerhalb jeder Diffusionskammer konstant. Die in A vorkommende Summe bedeutet die Änderung der mittleren Molekülmasse durch die Diffusion für die jeweilige Kammer. Die Kenntnis der γ's selbst ist gar nicht nötig. Dies ist für die Anwendung der wesentliche Punkt. (6) wurde schon früher für zylindrische Kammern ausgewertet[2]. $|\Phi|$ erreicht sein Maximum, welches proportional A ist, in der Mitte jeder Kammer; der von der Geometrie abhängige Proportionalitätsfaktor wurde berechnet oder kann durch Eichung gefunden werden. So erhält man aus der Messung von Φ die Größe A und daraus sodann den gesuchten Wert von R_T. Das ganze Verfahren gestaltet sich wie folgt: man entnimmt einem Clusius-Dickelschen Trennrohr zwei Gasmengen verschiedener relativer Isotopenhäufigkeit und mißt, z. B. mit der Gaswaage, die Differenz ihrer mittleren Molgewichte; dann läßt man die Gase sich wieder vermischen und registriert den dabei auftretenden Temperatureffekt.

[6] L. Waldmann, Z. Physik, im Druck (s. a. die voranstehende Arbeit.

Über den Einfluß von Gasen, besonders von Sauerstoffspuren, auf die elektrischen Eigenschaften von aufgedampften PbS-Schichten[1]

Von Heinrich Hintenberger

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforschg. **1**, 13—17 [1946]; eingegangen am 31. August 1945)

Es wurde der Einfluß von Stickstoff, Argon, Luft, Sauerstoff und Wasserstoff auf elektrische Leitfähigkeit und Thermokraft von Bleisulfid untersucht. Während Stickstoff und Argon die elektrischen Eigenschaften in keiner Weise beeinflussen, zeigen Luft und besonders Sauerstoff schon in geringen Spuren eine starke Wirkung. Und zwar hat Sauerstoffeinwirkung qualitativ die gleichen Folgen wie eine Schwefelbehandlung. Die Überschußstörstellen bestehen wahrscheinlich aus Schwefellücken im Bleisulfidgitter, die bei einer Sauerstoffbehandlung von $O^=$ Ionen ausgefüllt werden. Tempern in Wasserstoff erhöht die Leitfähigkeit überleiter PbS-Schichten. Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Störstellenzahl wird angegeben.

In früheren Versuchen wurde festgestellt[2], daß sowohl ein geringer Bleiüberschuß als auch ein geringer Schwefelüberschuß die elektrische Leitfähigkeit des Bleisulfids um Größenordnungen erhöht und daß bei Bleiüberschuß Thermokraft und Hall-Effekt negativ, bei Schwefelüberschuß dagegen positiv sind. Be-

[1] Die Arbeit wurde im Frühjahr 1942 im Forschungslaboratorium 2 der Siemens-Werke ausgeführt.

[2] H. Hintenberger, Naturwiss. **29**, 79 [1941]; Z. Physik **119**, 1 [1942]; L. Eisenmann, Ann. Physik [5] **36**, 121 [1940]; W. Schottky, Schweizer Archiv, Heft 1, S. 6 [1941].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

kanntlich gibt das Vorzeichen der Thermokraft und des Hall-Effekts darüber Auskunft, ob elektronische Überschuß- oder Defektleitung vorliegt. Bei Überschußleitung befinden sich die Leitungselektronen in einem fast leeren Energieband und erzeugen normalen (negativen) Hall-Effekt. Sie gehorchen in diesem Zustand den idealen Gasgesetzen, und der Halbleiter zeigt gegen ein Metall normale (negative) Thermokraft, d. h. die Elektronen fließen im Halbleiter, wenn ein Temperaturgefälle herrscht, von Stellen höherer zu Stellen tieferer Temperatur. Bei Defektleitern beruht die Leitfähigkeit auf unbesetzten Stellen in einem fast vollen Elektronenenergieband. Solche „Löcher" verhalten sich nach Heisenberg wie Positronen. Daher zeigen Defektleiter anomales (positives) Vorzeichen für Hall-Effekt und Thermokraft.

Aus den Versuchen über Bleisulfid war zu schließen, daß bei Bleiüberschuß elektronische Überschußleitung, bei Schwefelüberschuß elektronische Defektleitung vorliegt. Die Messungen wurden konsequent im Vakuum durchgeführt, ohne daß die Versuchsproben jemals mit Luft in Berührung kommen konnten.

Der Einfluß von Gasen auf die elektrischen Eigenschaften des Bleisulfids ist der Gegenstand vorliegender Arbeit. Die Versuchsmethode war im wesentlichen die gleiche, wie sie schon früher beschrieben wurde. Es wurde Bleisulfid auf die Innenwand evakuierter, ausgeheizter Glasgefäße aufgedampft, die mit Glanzgoldelektroden und Platindurchführungen versehen waren. Länge und Breite der so entstehenden Schichten betrugen einige cm, ihre Dicke größenordnungsmäßig 1 μ. Die spezifische Leitfähigkeit war daher ungefähr um den Faktor 10^4 größer als die in den Tabellen dieser Arbeit angegebenen Leitfähigkeiten selbst. Stickstoff wurde aus Natriumazid, Sauerstoff aus Kaliumpermanganat durch Erhitzen im Vakuum hergestellt. Wasserstoff wurde durch Elektrolyse erzeugt und durch ein erhitztes Palladiumrohr in das Versuchsgefäß eingelassen. Die Gase wurden vor dem Einlassen in das Versuchsgefäß mit flüssiger Luft getrocknet, außerdem war stets eine Kühlfalle an das Versuchsgefäß angeschlossen.

1. Einfluß von Stickstoff und Argon auf Bleisulfidschichten mit Bleiüberschuß

Überbleite PbS-Schichten wurden bis zu Drucken von 28 Torr. und bis zu Temperaturen von 360° jeweils 30 Min. lang in Stickstoff und Argon getempert. Die Thermokräfte änderten sich dabei in keinem Falle um mehr als 5%. Auch die Leitfähigkeit änderte sich durch Stickstoffeinwirkung im Höchstfall um 5%, durch Argoneinwirkung im Höchstfall um 15%. Diese Änderungen dürften von kleinen

	Vor Lufteintritt		In Luft	
	Leitfähigkeit in Ω^{-1}	Hall-Konstante cm^3/Coul.	Leitfähigkeit in Ω^{-1}	Hall-Konstante cm^3/Coul.
überbleite Schichten	$6{,}06 \cdot 10^{-2}$	—	$7{,}5 \cdot 10^{-6}$	—
	$3{,}79 \cdot 10^{-3}$	—	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$	—
ungefähr stöchiometrische Schichten	$8{,}94 \cdot 10^{-7}$	+ 137	$3{,}55 \cdot 10^{-6}$	+ 29
	$1{,}27 \cdot 10^{-5}$	—	$8{,}3 \cdot 10^{-5}$	—
	$7{,}5 \cdot 10^{-9}$	—	$9{,}7 \cdot 10^{-8}$	—
überschwefelte Schichten . .	$1{,}67 \cdot 10^{-4}$	—	$1{,}76 \cdot 10^{-4}$	—

Tab. 1. Einfluß von Luft auf PbS-Schichten von verschiedener stöchiometrischer Zusammensetzung bei Zimmertemperatur. Die Leitfähigkeit überbleiter Schichten sinkt stark ab, während schlechtleitende Schichten von ungefähr stöchiometrischer Zusammensetzung eine Zunahme der Leitfähigkeit erfahren. Überschwefelte Schichten werden kaum beeinflußt.

Verunreinigungen in den verwendeten Gasen herrühren. Im Vergleich zum Einfluß von Luft und Sauerstoff, die Veränderungen um Größenordnungen bewirken, waren Stickstoff und Argon wirkungslos.

2. Einfluß von Luft

Bringt man eine gutleitende, im Vakuum aufgedampft überbleite PbS-Schicht bei Zimmertemperaturen an atmosphärische Luft, so sinkt die Leitfähigkeit stark ab, während eine schlechtleitende Schicht von ungefähr stöchiometrischer Zusammensetzung eine geringe Zunahme der Leitfähigkeit erfährt. Die Eigenschaften überschwefelter Schichten ändern sich durch Luft nur wenig. Beispiele dafür sind in Tab. 1 zusammengestellt. Es wurde über eine mit flüssiger Luft gefüllte Falle Luft von Atmosphärendruck in die Versuchsgefäße eingelassen und die Leitfähigkeit, einmal auch die Hall-Konstante vor und nach dem Luftzutritt gemessen.

3. Einfluß von Sauerstoff

Leitfähigkeit und Thermokraft ließen sich schon durch sehr kleine Sauerstoffmengen außerordentlich stark verändern. Läßt man auf überbleites, also überschußleitendes PbS, eine geringe Sauerstoffmenge einwirken und tempert bei etwa 200°, so wird Sauerstoff dabei verbraucht. Die bei Zimmertemperatur gemessene Leitfähigkeit sinkt dadurch auf einen Minimalwert, ohne daß sich das negative Vorzeichen der Thermokraft zunächst verändert. Läßt man weiter Sauerstoff zu, so steigt die Leitfähigkeit wieder langsam an und die Thermokraft wird positiv. Pumpt man den Sauerstoff wieder ab, so geht die Leitfähigkeit ins Minimum zurück, ohne daß sich die früher vorhandene Anfangsleitfähigkeit wieder einstellt. Erst wenn man die so behandelte PbS-Probe bei höheren Temperaturen (350°) oder sehr viel länger im Vakuum tempert (ungefähr 10 Stdn.), tritt wieder die frühere elektrische Überschußleitung auf. Der die Defektleitung erzeugende Sauerstoff kann also leicht wieder abgepumpt werden, während der die ursprünglich vorhandene Überschußleitung vernichtende Sauerstoff wesentlich fester gebunden ist. Abb. 1 zeigt ein Beispiel für einen solchen Versuch. Als Ordinate ist die bei Zimmertemperatur gemessene Leitfähigkeit σ, bzw. die Thermokraft Θ aufgetragen, als Abszisse der Sauerstoffdruck, der

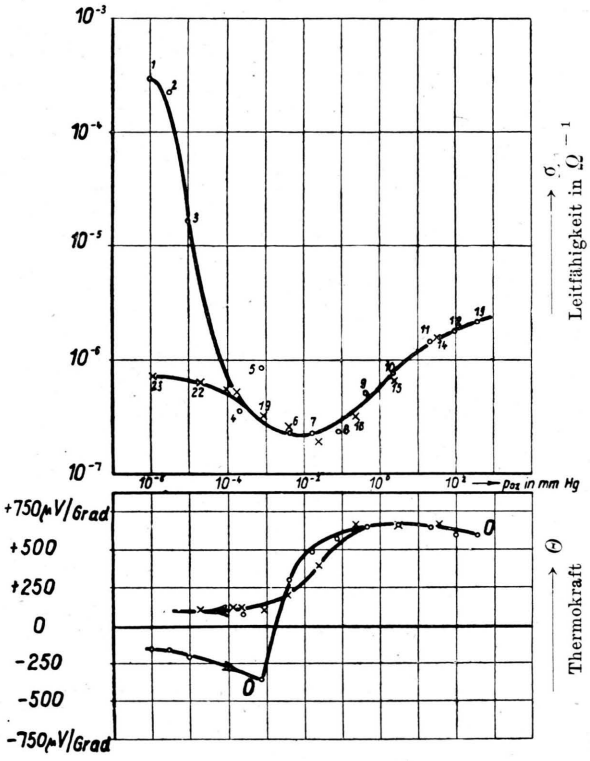


Abb. 1. Änderung von Leitfähigkeit σ und Thermokraft Θ einer überbleiten PbS-Schicht bei Zimmertemperatur durch Sauerstoffaufnahme (o) und Abgabe (x). Die durch Tempern im Vakuum bei 400° überbleite PbS-Schicht wurde dabei je 30 Min. in Sauerstoff von verschiedenem Druck bei 225° getempert und nach Abkühlen auf Zimmertemperatur gemessen.

sich nach 30 Min. langem Tempern bei 225° eingestellt hatte, nachdem Sauerstoff eingelassen wurde. Zuerst wurde stufenweise Sauerstoff in das Versuchsgefäß eingelassen (Punkte 1—13), dann wieder abgepumpt (Punkte 14—23) und jedesmal Leitfähigkeit und Thermokraft der Schicht nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur gemessen.

Wird die Leitfähigkeit nicht bei Zimmertem-

peratur sondern bei Temperaturen über 150° gemessen, so wird durch die ersten geringen Sauerstoffmengen die vorhandene Überschußleitung vernichtet, eine weitere Sauerstoffbehandlung hat aber auf die Leitfähigkeit keinen wesentlichen Einfluß mehr. Auch das vollständige Abpumpen des eingelassenen Sauerstoffs verursacht innerhalb der Versuchszeiten (30 Min.) keine wesentlichen Leitfähigkeitsände-

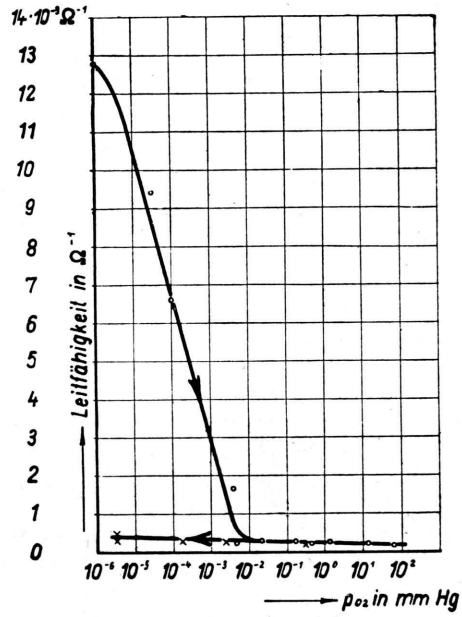


Abb. 2. Leitfähigkeit einer überbleiten PbS-Schicht als Funktion des Sauerstoffdrucks bei 170°.
(o) Nach stufenweiser O_2-Zufuhr und 30 Min. langem Tempern gemessen.
(x) Nach stufenweisem Abpumpen und Tempern gemessen.

rungen. Erst sehr viel längeres Tempern oder Tempern bei höherer Temperatur stellt wieder die ursprünglich vorhandene hohe Leitfähigkeit her. Ein Beispiel zeigt Abb. 2. Hier ist die Leitfähigkeit bei 170°, die sich an einer überbleiten PbS-Schicht nach je 30 Min. langem Tempern in Sauerstoff von verschiedenem Druck bei der gleichen Temperatur eingestellt hat, als Funktion des Sauerstoffdrucks aufgetragen. Man sieht, daß der Wiederanstieg der Leitfähigkeit nach Erreichen des Leitfähigkeitsminimums durch weitere Sauerstoffzufuhr bei höheren Temperaturen unterbleibt. Offensichtlich wird der die Defektleitung verursachende Sauerstoff bei Vers. 1 erst während des Abkühlens auf Zimmertemperatur von der PbS-Schicht aufgenommen.

Die in den Beispielen angeführten Zahlenwerte sind keinen Gleichgewichtszuständen zugeordnet, sondern hängen noch etwas von der Zeit des Temperns ab. Gleichgewichtszustände sind auch bei längerem Tempern nicht erreicht worden, sondern es überlagern sich den hier beschriebenen Vorgängen noch langsame Veränderungen der elektrischen Eigenschaften, die in einer chemischen Veränderung der Schicht durch Sauerstoff ihre Ursache haben dürfte[3] und zunächst noch nicht genauer untersucht wurden.

4. Deutung und Auswertung der Meßergebnisse mit Sauerstoff

Die Sauerstoffbehandlung wirkt ähnlich auf die PbS-Schicht wie eine Schwefelbehandlung. Wahrscheinlich kommt der Bleiüberschuß durch Schwefellücken im PbS-Gitter zustande. Die ersten Sauerstoffspuren können dann in die Schwefellücken eingebaut werden und können erst bei höheren Temperaturen (350°) daraus wieder entfernt werden. Und zwar erfolgt der Einbau offenbar ganz analog dem des Schwefels als $O^=$, wodurch die in der Umgebung der Schwefellücke befindlichen Pb^+-Ionen in Pb^{++}-Ionen übergeführt werden und als Elektronenspender für die Überschußleitung verloren gehen. Bei niedrigen Temperaturen (unter 150°) kann noch auf andere Weise Sauerstoff im PbS untergebracht werden, vielleicht auf Zwischengitterplätzen, der wesentlich weniger stark gebunden ist und elektronische Defektleitung verursacht. Er kann schon durch Erwärmen auf 170° wieder aus dem PbS entfernt werden.

Eine Messung der von der PbS-Schicht aufgenommenen Sauerstoffmengen aus der Druckabnahme beim Tempern, läßt — wenn unsere Deutung richtig ist — eine Bestimmung der im überschußleitenden PbS ursprünglich vorhandenen Störstellenzahl zu. Solche Messungen

[3] Schenk u. Albers, Z. anorg. allg. Chem. **105**, 164 [1919].

sollen noch durchgeführt werden. Einen groben Anhaltspunkt gibt bereits Tab. 2, in der die bis zu den verschiedenen Versuchspunkten der Abb. 1 insgesamt in das Versuchsgefäß eingelassenen Sauerstoffmengen angegeben sind. Diese Werte sind obere Grenzen für die von der PbS-Schicht aufgenommenen Sauerstoffmengen, die aber besonders bei den größeren Werten bei weitem nicht erreicht wurden. Man sieht aus Abb. 1 und Tab. 2, daß eine Sauerstoffaufnahme von höchstens 8.10^{-6} g Sauerstoff auf 1 g PbS bereits eine Leitfähigkeitsänderung von 20% verursacht. Die bis zum Erreichen des Leitfähigkeitsminimums in Punkt 6 bzw. Punkt 7 der Abb. 1 überhaupt in das Versuchsgefäß eingelassene Sauerstoffmenge beträgt $6.8.10^{-4}$ bzw. 19.10^{-4} g Sauerstoff, bezogen auf 1 g der Schicht. Wäre dieser Sauerstoff vollkommen dazu verbraucht worden, um Schwefelfehlstellen auszufüllen, so wäre in der durch Tempern im Vakuum absichtlich stark überbleiten PbS-Schicht ein Fehlbetrag von $1{,}36 \times 10^{-3}$ bzw. von $3{,}8 \times 10^{-3}$ g Schwefel pro 1 g PbS vorhanden gewesen. Das ist eine obere Grenze, die aber bestimmt nicht erreicht wurde. Durch eine chemische Analyse sind solche Schwefelfehlbeträge im PbS kaum mehr feststellbar.

Es ist bekannt, daß trotz der hohen Leitfähigkeit des Bleisulfids, Preßkörper von PbS-Pulver hohe Widerstände zeigen, die auf Sperrschichten zwischen den Pulverkörnern zurückzuführen sind. Das läßt sich auf Grund unserer Versuche sehr gut als Wirkung des Luftsauerstoffs verstehen.

Punkt Nr.:	1	2	3	4	5	6	7
g O_2 pro g PbS:	0	8.10^{-6}	5.10^{-5}	$1{,}5.10^{-4}$	3.10^{-4}	$6{,}8.10^{-4}$	$1{,}9.10^{-3}$

Tab. 2. Die bis zu den verschiedenen Versuchspunkten der Abb. 1 insgesamt in das Versuchsgefäß eingelassenen Sauerstoffmengen, bezogen auf 1 g PbS. Gesamtgewicht der Schicht 25 mg, Schichtdicke 0,9 μ.

Die Besetzung der Schwefellöcher durch Sauerstoff dürfte aber nur der Anfangszustand einer komplizierteren chemischen Reaktion zwischen Sauerstoff und festem Bleisulfid sein, die sich bei 200° schon mit merklicher Geschwindigkeit abspielt. Die Versuche zeigen, daß in der Beobachtung der elektrischen Eigenschaften des reagierenden Körpers ein Mittel gegeben ist, das über die Rolle der Störstellen beim Ablauf chemischer Reaktionen in festen Stoffen Aufklärung bringen kann.

5. Einfluß von Wasserstoff auf überschußleitendes PbS

Unter gleichen Bedingungen wie in Sauerstoff wurden überbleite PbS-Schichten auch in Wasserstoff getempert. Es ergab sich dabei eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit, die auch nach Abpumpen des Wasserstoffs erhalten blieb, wie das bei fortgesetzter Reduktion eines Überschuß-Halbleiters zu erwarten war. Die PbS-Schichten sind aber gegenüber einer Wasserstoffbehandlung verhältnismäßig unempfindlich im Vergleich zu der starken Empfindlichkeit, die gegenüber Sauerstoffspuren vorhanden ist.

Über Phosphatase[1]

Von Paul Ohlmeyer

Aus dem Physiologisch-chemischen Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. **1**, 18—30 [1946]; eingegangen am 18. Oktober 1945)

Eine Dialysierapparatur nach dem Gegenstromprinzip wurde enwickelt. Die Dissoziationskonstante der Verbindung Prostataphosphatase-Glycerinphosphorsäure hat bei 37° und p_H 4,5 den Wert $4{,}7 \cdot 10^{-3}$. Die Hemmung dieser Phosphatase durch Fluorid wird durch Magnesiumsalz vergrößert; sie beruht auf der reversiblen Bildung von wirkungslosem Phosphatase-Magnesium-Fluorid. Die Dissoziationskonstante dieser Verbindung hat bei 37° und p_H 4,5 den Wert $4{,}6 \cdot 10^{-9}$. Die Fluoridhemmung wird auch durch Salze von Ca, Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni und Cu vergrößert. Die Phosphatase des Harns und der Prostata wird, vor allem nach kathodischer Dialyse, durch Magnesiumsalz aktiviert. Muskelphosphatase, die bei p_H 4,5 wirksam ist, wird durch Magnesiumsalz stark aktiviert. Aktivierung der Phosphorylase der Hefe durch Mangansalz ist noch in der Salzkonzentration 10^{-6} Mole/Liter nachweisbar. Die untersuchte Phosphatase ist empfindlich gegen ultraviolettes Licht. Die Lösung zeigt während der Bestrahlung eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit, die keinen Gang mit der Fermentinaktivierung aufweist. Aus Adenosintriphosphorsäure wird durch das Ferment die Phosphorsäure quantitativ abgespalten. Das Prostataferment katalysiert die Synthese von Glycerinphosphorsäure aus Alkohol und Säure. Das synthetische Produkt wurde als krystallisiertes Bleisalz isoliert. Es bestand zur Hälfte aus α-Ester, der optisch inaktiv war. Die Synthese ist abhängig von der Wasserstoffionenkonzentration; sie tritt bei p_H 6 ein, bei p_H 4 nicht. Die Gleichgewichtskonstante von Glycerinphosphorsäure hat bei 20° und p_H 5,8 den Wert 1,8. Aus der Änderung der Gleichgewichtskonstante mit der Temperatur errechnet sich für Zimmertemperatur eine molare Spaltungswärme von — 1300 cal. Die calorimetrische Messung der Spaltungswärme ergab — 1300 cal pro Mol. Aus dieser Übereinstimmung folgt ein echtes Gleichgewicht, eingestellt durch das Ferment als echten Katalysator. Aus den Gleichgewichtsversuchen wird geschlossen, daß das HPO_4-Ion die Reaktionsform der Phosphorsäure in der enzymatischen Synthese ist.

In der vorliegenden Arbeit teile ich Untersuchungen zur Kinetik, Chemie und Thermodynamik des Systems der Phosphatase mit. Sie befassen sich vorwiegend mit dem Ferment der Prostata, das 1935 von W. Kutscher und H. Wolbergs[2], und mit dem Ferment des Harns, das 1925 von Fr. Demuth[3] entdeckt worden ist.

Im Laboratorium von W. Kutscher wurden wesentliche Merkmale des Prostataferments gefunden: Proteinnatur, Optimum der Aktivität in saurer Lösung, relative Unempfindlichkeit gegen Magnesiumsalz und Hemmbarkeit durch Fluorid.

[1] Abdruck einer am 23. Juni 1944 bei der Redaktion der Zeitschrift für physiolog. Chemie eingegangenen, aber dort nicht mehr erschienenen Arbeit mit Genehmigung der Herausgeber.

[2] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **236**, 237 [1935].

[3] Biochem. Z. **159**, 420 [1925].

Wir untersuchten vor allem die Ferment-Substrat-Verbindung, den Mechanismus der Fluoridhemmung, die Aktivierung durch Magnesium, die Synthese von Substrat, die Substratspaltung als Gleichgewichtsreaktion und ihre Wärmetönung.

I. Ferment und Substrat

a) Gewinnung der Fermentpräparate. Eine neue Dialysierapparatur

Prostatasekret und Ejakulat sind die reichsten natürlichen Phosphataselösungen. Die immerhin beträchtliche Mengen von Begleitstoffen hat bei der Untersuchung des Ferments keine nachweisbare Störung verursacht, und für die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche sind Präparate verwandt worden, die lediglich durch

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

scharfes Zentrifugieren und Dialyse gereinigt waren[4]. Ebenso war das Ferment aus (männlichem) Harn vorbehandelt.

Wir dialysieren kleine Flüssigkeitsmengen in Kollodiumhülsen von 8 ccm Inhalt, die bis zu 3 Tagen in reinem Wasser bewegt werden. Um rasch und reichlich, osmotisch nicht verdünnte Präparate zu gewinnen, benutzen wir eine von uns entwickelte Apparatur. Sie beruht auf dem Gegenstrom von Lösung und Wasser bei relativ großer Membran.

Die Lösung fließt aus einem Vorratsgefäß durch ein System von waagerechten geknitterten Kollodiumschläuchen von 0,3 cm Durchmesser und 450 cm wirksamer Länge. Dieses trägt am Ende eine Kapillare, deren Weite und Niveau die Strömungsgeschwindigkeit bestimmen. Der Schlauch ist von einem 0,45 cm weiten Glasrohr umgeben, durch das aus einer Mariotteschen Flasche das Wasser fließt, und zwar mit einer Geschwindigkeit, die durch die Höhendifferenz von Einlauf und Auslauf bestimmt wird. Durch Einstellung des Spiegels der Lösung im Vorratsgefäß gegen das Niveau des Wasserausflusses regeln wir auch das Verhältnis der Drucke zu beiden Seiten der Membran, so daß Wasser hindurchtreten und die Kolloide also konzentriert werden können. Zur Vermeidung einer Infektion wird die Lösung mit Toluol und das Wasser mit etwas Chloroform versetzt. Der Apparat arbeitet 48 Stdn. ohne Wartung und mit einer Wirkung, die sich aus Tab. 1 ergibt.

Der Konzentrierung der Kolloide entspricht eine erhöhte Fermentwirkung der Volumeneinheit. Da der wirksame Raum für die Lösung etwa 15 ccm beträgt, standen in dem beschriebenen Versuch bereits nach 3 Stdn. 20 ccm der dialysierten Fermentlösung zur Verfügung.

b) Der Spaltungsansatz

Als Substrat verwenden wir vor allem β-glycerinphosphorsaures Natrium, daneben Kalium glycerinophosphoricum, beide von Merck. Der Ansatz von 7,0 ccm ist in der Regel in bezug auf das Substrat $0{,}8 \cdot 10^{-2}$ molar und mit Citratpuffer auf p_H 4,5 gebracht. Er reagiert 2 Stdn. bei 37° und wird durch Trichloressigsäure oder bei verschwindendem Eiweißgehalt durch Zugabe von Molybdat in Schwefelsäure zur Phosphatbestimmung nach Lohmann u. Jendrassik[5] abgetötet.

	Harn	Dialysierte Lösung	Dialysat (= Wasserverbrauch)
Volumen in ccm	400	172	1885
Phosphat in γ P_2O_5 pro ccm . .	2680	3	566

Tab. 1. Stromdialyse von Harn. Dauer: 14 Stunden.

Teile des Ferments	100	85	70	60	50	40	25	15	8	2	0,5
Gespaltenes Substrat in γ P_2O_5	748	675	611	568	503	447	338	231	131	47	10

Tab. 2. Menge und Wirkung der Harnphosphatase.

Unter diesen Bedingungen spaltet 1 γ Prostataferment (Ejakulat nach der beschriebenen Reinigung) durchweg 200 γ Phosphorsäure aus dem β-Ester ab.

Die Bildung von anorganischem Phosphat ist bei dieser Substratkonzentration keine lineare Funktion der Fermentmenge, und um Fermentmengen vergleichen zu können, nehmen wir eine Wirkungskurve auf. Eine mit Harnferment gewonnene Kurve geben wir tabellarisch wieder (Tab. 2). Mit Rücksicht auf die geringe Wirkung des stark verdünnten Ferments betrug die Reaktionszeit 5 Stunden.

[4] Hrn. Dozent Dr. H. Hüllstrung haben wir für die Versorgung mit Material aus der Hautklinik der Universität Tübingen bestens zu danken.

[5] Biochem. Z. **178**, 419 [1926].

c) Die Dissoziationskonstante der Ferment-Substrat-Verbindung (mitbearbeitet von C. Kioes)

Die Krümmung der Wirkungskurve erklärt sich daraus, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Verbindung von Ferment und Substrat bestimmt wird; deren Konzentration aber wird mit relativer Erhöhung der Fermentkonzentration nach Maßgabe der Dissoziationskonstante kleiner. Die Dissoziationskonstante der Ferment-Substrat-Verbindung errechnen wir, indem wir das Massenwirkungsgesetz auf die Dissoziation anwenden. Die Verhältnisse liegen ziemlich einfach, weil die Reaktion unter den gewählten Bedingungen praktisch zu Ende verläuft, eine Bindung der Endprodukte an das Ferment also zu vernachlässigen ist.

Wir setzen die Reaktionsgeschwindigkeit v der Konzentration c_{FmS} der Ferment-Substrat-Verbindung proportional und schreiben

$$v = k \cdot c_{FmS} \cdot \tag{1}$$

Ist das Substrat in großem Überschuß, so sollte das Ferment mit Substrat gesättigt sein; die Geschwindigkeit ist deswegen maximal und es gilt

$$v_{max} = k \cdot c'_{FmS} \cdot \tag{2}$$

Bei niederer Substratkonzentration und also mangelnder Sättigung können wir das freie Ferment angeben als

$$c_{Fm} = c'_{FmS} - c_{FmS} \cdot \tag{3}$$

Aus den Gleichungen (1), (2) und (3) folgt dann

$$\frac{v_{max} - v}{v} = \frac{c'_{FmS} - c_{FmS}}{c_{FmS}} \tag{4}$$

Nun setzen wir für die Dissoziation der Ferment-Substrat-Verbindung:

$$\frac{c_{Fm} \cdot c_S}{c_{FmS}} = K \tag{5}$$

oder nach den Gleichungen (3) und (4)

$$\frac{(v_{max} - v) \cdot c_S}{v} = K.$$

Wir können also die Dissoziationskonstante errechnen, wenn wir die Reaktionsgeschwindigkeiten kennen. Wir bestimmen die Geschwindigkeiten für maximale und stufenweise niedrigere Substratkonzentration, indem wir die Kurve der P-Abspaltung nach der Zeit aufnehmen. Die Geschwindigkeit für $t = 0$ ergibt sich dann in bekannter Weise aus der Neigung der Grenztangente als $v = dx/dt = \operatorname{tg} \alpha$. Wir drücken $\operatorname{tg} \alpha$ wie üblich im Einheitswinkel als Ordinate in beliebigem Maß aus.

Fermente pflegen gegen exzessiven Substratüberschuß empfindlich zu sein; in unserem Versuch wurde daher als Maximum die Substratkonzentration gewählt, die eben noch nicht hemmte. Zur Probe haben wir auch, anstatt zu differenzieren, den Verlauf zwischen 0 und 15 Minuten als Maß für die Geschwindigkeit benutzt. Es ergab sich ein und dasselbe Resultat, nämlich: $K = 4{,}7 \cdot 10^{-3}$ (Tab. 3).

Es versteht sich, daß die Dissoziationskonstante genauer berechnet wird, wenn man statt

Glycerin-Phosphorsäure Millimol/Ltr.	γ P_2O_5 abgespalten					Reaktionsgeschwindigkeit, relative Zahlen	Dissoziationskonstante $K \cdot 10^3$
	15′	30′	60′	120′	240′		
1,12	75	140	200	250	325	1	4,8
2,24	130	221	340	430	550	1,62	5,0
3,72	182	308	490	620	790	2,49	4,2
7,44	250	442	720	920	1245	3,06	5,4
14,85	288	—	880	1140	1825	4,17	3,9
22,4	300	578	894	1205	1910	4.34	4,8
74,4	378	730	1312	—	—	5,27	—
						Mittel:	4,7

Tab. 3. Dissoziationskonstante der Verbindung Phosphatase-Glycerinphosphorsäure. Prostataferment. p_H 4.5; 37°.

der Konzentration der am Gleichgewicht beteiligten Stoffe deren Aktivitäten einsetzt, da ja diese allein das Massenwirkungsgesetz erfüllen. Diese Größen kennen wir aber nicht, wir schließen nur aus dem Fehlen eines Ganges in den Werten für K, daß die Aktivitätskoeffizienten, zumal in der hohen Verdünnung, nahe bei 1 liegen.

Ferner betrachten wir die im Ansatz hergestellte Substratkonzentration als die im Gleichgewicht vorhandene und vernachlässigen die Bindung an das Ferment, da das molare Verhältnis der beiden sehr groß ist. Wäre viel mehr Ferment oder viel weniger Substrat vorhanden, so würde ein scheinbarer Wert für die Konstante gefunden. Aus seiner Abweichung von dem wahren Wert ließen sich aber c_S in Gleichung (5) und weiter c_{FmS} und die molare Fermentkonzentration errechnen. Dazu wäre es erforderlich, extrem hohe Geschwindigkeiten zu messen.

II. Hemmung der Phosphatase durch Fluorid[6]

(Mitbearbeitet von W. Fuchs)

a) Beteiligung von Magnesium an der Hemmung. Die Dissoziationskonstante der wirkungslosen Fermentbindung.

W. Kutscher und A. Wörner haben gefunden[7], daß die Phosphatase des Harns und der Prostata durch Fluorid in Abhängigkeit von dessen Konzentration gehemmt wird. Wir zeigen in Tab. 4, daß diese Hemmung auch von der Konzentration zugesetzten Magnesiumsalzes abhängt: das Metall vergrößert sie.

Ammoniumfluorid $c \cdot 10^3$	Magnesiumchlorid, $c \cdot 10^3$				
	—	0,5	1,0	3,0	6,0
0,4	502	464	442	328	249
0,8	273	223	191	123	83

Tab. 4. Einfluß von Magnesiumsalz auf die Fluoridhemmung der Harnphosphatase. Die Zahlen bedeuten abgespaltene γ P_2O_5.

[6] Vorläufige Mitteilung, Naturwiss. **30**, 508 [1942].
[7] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **239**, 109 [1936].

Für die Theorie dieser Hemmung kommt in Betracht, daß das Ferment mit den hemmenden Stoffen eine Verbindung eingeht, die gegenüber dem Substrat wirkungslos ist[8]. Die Zahlen der an ein Fermentmolekül gebundenen Atome müssen dann als Exponenten in der Dissoziationsgleichung der Verbindung erscheinen, d. h. Phosphatase . Mg_m F_n dissoziiert nach

$$\frac{c_{Fm} \cdot c_{Mg\cdots}^{m} \cdot c_{F'}^{n}}{c_{FmMg_mF_n}} = K. \qquad (6)$$

Für die Prüfung dieser Gleichung und für die Bestimmung von m, n und K gilt das Folgende. Wir wählen eine so hohe Substratkonzentration, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten linear und gemäß Gleichung (2) der Fermentmenge proportional gesetzt werden können. Bei verschiedenen Versuchen mit gleicher Reaktionszeit sind dann also die abgespaltenen P-Mengen ein Maß für den jeweils wirksamen Anteil des Ferments:

$$\frac{c_{Fm}}{c'_{Fm}} = \frac{P}{P'}, \qquad (7)$$

worin P und P' abgespaltene P-Mengen bedeuten.

Für den Fall der Hemmung gilt nun:

$$c_{FmMg_mF_n} = c_{Fm,\ Nichthemmung} - c_{Fm,\ Hemmung}.$$

Statt des Quotienten aus Gleichung (6)

$$\frac{c_{Fm}}{c_{FmMg_mF_n}}$$

läßt sich daher auch schreiben

$$\frac{c_{Fm,\ Hemmung}}{c_{Fm,\ Nichthemmung} - c_{Fm,\ Hemmung}},$$

und unter Anwendung von Gleichung (7) folgt, daß er gleich ist

$$\frac{P_{Hemmung}}{P_{Nichthemmung} - P_{Hemmung}}.$$

Werden $c_{Mg\cdots}$ und $c_{F'}$ bei festgehaltener Fermentmenge von 0 ansteigend variiert, so ergibt sich der für Gleichung (6) verlangte Quotient, und für m und n werden ganze Zahlen gesucht, die der Gleichung genügen.

In Tab. 5 sind für m und n die Zahlen 1 und 2 eingesetzt, und sie sind gültig, denn andere

[8] Vergl. O. Warburg u. W. Christian, Biochem. Z. **310**, 384 [1941].

Zahlen würden für K einen Gang mit $Mg^{\cdot\cdot}$ oder F' ergeben. Die Streuung der Werte für K erscheint nicht groß, wenn man beachtet, daß die aus den extremen Konzentrationen von $Mg^{\cdot\cdot}$ und F' erhaltenen Produkte im Verhältnis 1 : 1000 stehen.

Ammonium-fluorid $c \cdot 10^3$	Magnesiumchlorid, $c \cdot 10^2$			
	—	0,2	0,8	2,0
—	720	—	—	—
0,3	—	690	610	472
		4,2	**4,0**	**4,4**
1,0	—	459	319	153
		3,5	**6,4**	**5,4**
3,0	—	92	43	25
		2,7	**4,6**	**6,5**

Tab. 5. Dissoziationskonstante von Phosphatasemagnesiumfluorid. Prostataferment. 45 Min. Reaktion. Die Zahlen bedeuten abgespaltene Phosphorsäure in γ P_2O_5, die fettgedruckten Zahlen $K \cdot 10^9$.

Der Mittelwert für K beträgt $4{,}6 \cdot 10^{-9}$. Wie die Dissoziationskonstante der Ferment-Substrat-Verbindung dürfte auch diese Konstante durch Einrechnung der Aktivitäten und der Ionenbindung — vor allem bei den großen Verdünnungen — keine erhebliche Korrektur erfahren. Sie zeigt, daß die Gleichung für die Bildung der inaktiven Fermentverbindung lautet:

$$\text{Phosphatase} + Mg^{\cdot\cdot} + 2\,F' = \text{Phosphatase} \cdot MgF_2 .$$

Wahrscheinlich ist das Fluor in dieser Verbindung an das Metall gebunden.

Die Beteiligung von Magnesium an der Fluoridhemmung eines Ferments haben schon O. Warburg und W. Christian[8] beschrieben und auf die Bildung eines Fermentkomplexes zurückgeführt. Die von ihnen untersuchte Hemmung der Enolase ist, wie O. Meyerhof und W. Schulz[9] gefunden hatten, auch von der Konzentration anorganischen Phosphats abhängig. Die Hemmung der Prostata-Phosphatase ist in Anwesenheit verschieden hoch konzentrierten Phosphats gleich groß.

b) Diskussion

Es fragt sich nun, ob dieser Mechanismus der Fluoridhemmung allgemein zutrifft, ob also die Beteiligung von Metallatomen unerläßlich ist. Erschöpfend dialysiertes Ferment wird auch ohne Zusatz von Magnesiumsalz von Fluorid gehemmt. Liegt hier ein anderer Mechanismus vor?

Nun zeigen wir in Abschnitt III, daß die Phosphatase des Harns und der Prostata sich wie ein Metallproteid verhält. Es ist aber leicht einzusehen, daß das Ferment durch Reaktion allein des eigenen Metalls mit Fluor nicht quantitativ in die inaktive Verbindung übergehen kann. Für diese Reaktion wären nämlich zwei Gleichgewichte vorauszusetzen:

$$\frac{c_{\text{Protein}} \cdot c_{\text{Me}}}{c_{\text{Fm}}} = K$$

und

$$\frac{c_{\text{Protein}} \cdot c_{\text{Me}} \cdot c^2_{\text{F}}}{c_{\text{FmF}_2}} = K'. \qquad (8)$$

Dividiert man K' durch K, so folgt

$$\frac{c_{\text{Fm}} \cdot c^2_{\text{F}}}{c_{\text{FmF}_2}} = K''. \qquad (9)$$

In Gleichung (9) tritt die Metallkonzentration nicht auf. Das bedeutet, daß die diskutierte Reaktion keine Abhängigkeit von zugesetztem Metallsalz zeigen darf; sie ist also auszuschließen.

Wir halten es für wahrscheinlich, daß das einem Fermentmolekül eigene Metall dissoziieren und einem anderen Molekül zum Aufbau der Fluoridverbindung dienen kann. So wäre denn der oben dargestellte Mechanismus allgemein gültig.

Wenn Substrat und Hemmstoffe in definierten Gleichgewichten mit Phosphatase reagieren, so bedeutet das die Möglichkeit einer Konkurrenz der beiden um das Ferment. Es ist also zu erwarten, daß das Ausmaß der Fluoridhemmung bei niedriger Substratkonzentration groß und bei hoher klein ist. Diese Beobachtung haben W. Kutscher und H. Wüst[10] auch gemacht, und wir können sie bestätigen. Unter Verwendung der Gleichungen (5) und (8) lassen sich diese Beziehungen formulieren, um ihre exakte Prüfung haben wir uns jedoch nicht bemüht.

[9] Biochem. Z. **297**, 60 [1938].

[10] Biochem. Z. **310**, 292 [1941].

Zusatz	10^{-3}-*mol.*					$2 \cdot 10^{-3}$-*mol.*		
	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Zn^{\cdot\cdot}$	$Cd^{\cdot\cdot}$	$Mn^{\cdot\cdot}$	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	$Co^{\cdot\cdot}$	$Ni^{\cdot\cdot}$	$Cu^{\cdot\cdot}$
—	816	733	1160	1025	882	1362	1362	1362
Me	793	609	1135	1005	760	1275	1305	1342
$0{,}9 \cdot 10^{-3}$ F′	404	379	261	600	337	1036	1036	1036
Me + F′	282	165	196	379	95	757	667	319

Tab. 6. Wirkung von Metallen auf die Fluoridhemmung der Phosphatase. Harnferment. Metallchloride. 2 Stdn. Reaktion. Die Zahlen bedeuten abgespaltene γ P_2O_5.

Vor-behandlung	Ferment	Zuges. Mg $c \cdot 10^3$	P_2O_5 abgespalten		prozent. Steigerung
			ohne Mg	mit Mg	
WD	H	5,0	297	344	20
WD	H	15,0	148	192	66
FD	P	0,5	597	647	15
FD	P	0,25	949	1275	56
FD	H	0,5	31	49	66
FD	H	1,0	527	584	17
FD	H	1,0	266	357	44
KD	P	0,6	416	438	7,5
KD	H	3,6	127	150	22
KD	H	0,4	364	487	44

Tab. 7. Steigerung der Wirkung dialysierten Ferments durch Magnesium. β-Glycerinphosphorsäure.
H: Harnferment. P: Prostataferment. WD: Dialyse gegen Wasser. FD: Dialyse gegen Fluorid. KD: Kathodische Dialyse.

c) Beteiligung anderer Metalle an der Hemmung

Anfangs glaubten wir, den Einfluß von Magnesium auf die Fluoridhemmung zur analytischen Bestimmung von Magnesium und Fluor heranziehen zu können; dann fanden wir jedoch, daß auch zahlreiche andere Metalle eine ähnliche Wirkung geben, Tab. 6 faßt diese Versuche zusammen.

Es ist bemerkenswert, daß Mn, Fe, Co und Ni nach der Feststellung von L. Massart und L. Vandendriessche[11] Phosphatasen auch aktivieren können.

III. Magnesium als Bestandteil des Ferments

(Mitbearbeitet von W. Fuchs)

Seit H. Erdtmann[12] zeigen konnte, daß Nierenphosphatase durch Magnesiumsalz aktivierbar ist, wurde diese Eigenschaft bei zahlreichen Fermenten gefunden, die die Esterbindung und Esterspaltung der Phosphorsäure bewirken. Daher prüfte W. Kutscher die Phosphatase des Harns und der Prostata, fand aber nur minimale Effekte.

Wir können bestätigen, daß eine Aktivierung durch Magnesium bei manchen Fermentpräparaten ausbleibt, jedoch sagt unsere Statistik aus, daß sie die Regel ist. Die Wirkungssteigerung durch das Metall reichte niemals an die Befunde mit Nierenphosphatase heran, nur in seltenen Fällen betrug sie über 250%. Raschere Reaktion mit Mangan an Stelle von Magnesium haben wir nur ein paarmal beobachten können; sie betrug 20—60%.

Eine Voraussetzung für diese Versuche ist

[11] Naturwiss. **28**, 143 [1940]; vergl. R. Cloetens, Naturwiss. **28**, 252 [1940] u. E. Bamann, Naturwiss. **28**, 535 [1940].

[12] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **177**, 211 [1928].

sorgfältige Dialyse. Die besten Ergebnisse erhielten wir nach zwei Methoden: 1. Dialyse gegen Wasser, gegen 0,01-*m*. Ammoniumfluorid und wieder gegen Wasser; 2. kathodische Dialyse[13], ein Verfahren, bei dem die Anode innerhalb der semipermeablen Zelle, die Kathode außerhalb angebracht ist.

Wir verwandten Fermentlösungen, die gegen Wasser ausdialysiert waren, und legten in länglichen Zellen von 10 ccm Inhalt über einige Stunden 20—40 Volt aus einer Trockenbatterie an. Der Verlauf der Stromstärke wurde nicht verfolgt. — Mit der kathodischen Dialyse ist immer eine irreversible Wirkungsabnahme verknüpft.

In Tab. 7 geben wir Beispiele mittlerer Aktivierung aus Reihen von insgesamt 80 Versuchen wieder. Für ihre Auswertung wurde die Kurve nach Tab. 1 zugrunde gelegt.

Aus unseren Versuchen schließen wir, daß die Phosphatasen des Harns und der Prostata schwer dissoziierende Metallproteide sind. Wenn aber Metall ein Bestandteil des Ferments ist, so muß die Aschelösung der untersuchten Präparate die Fluoridhemmung vergrößern. Dies ist der Fall.

Wir lösen die Asche aus einer gegebenen Menge Harnferment in 0,1-*m*. Salzsäure und puffern diese Lösung mit Citrat.

ccm Aschelösung	—	0,1	0,3	0,5
γ P_2O_5 abgespalten . .	255	203	154	122

Tab. 8. Einfluß von Fermentasche auf die Fluoridhemmung. Harnferment. β-Glycerinphosphorsäure. 0,8. 10^{-3}-*m*. Fluorid.

Analog wirkt die Asche von Prostatasekret. Aus ihrer Lösung haben wir auch das Tripelphosphat gefällt und errechnen für Magnesium 4,5 γ in 4,5 ccm Sekret mit 0,614 mg Trockengewicht. Diese Ergebnisse beweisen die Möglichkeit für ein Metallproteid, nicht seine Existenz.

IV. Versuche mit Muskelphosphatase

Mit der Phosphatase des Muskels, die bei saurer Reaktion wirksam ist, hat Cl. Knoevenagel[14] Versuche angestellt, aus denen eine geringe Aktivierung durch Magnesiumsalz hervorgeht. Die Autorin verwandte Muskelbrei, über dessen Zubereitung für die Aktivierungsversuche in ihrer Mitteilung nichts enthalten ist.

Wie wir im folgenden zeigen, wird die Phosphatase des wäßrigen Muskelextrakts nach Dialyse durch Magnesiumsalz bei saurer Reaktion etwa so stark aktiviert wie Nierenphosphatase bei alkalischer Reaktion, nämlich auf mehr als das Zehnfache des Ausgangswertes.

Wir verreiben Beinmuskulatur vom Meerschweinchen mit 1,3 Tln. Wasser, bewahren den Brei 24 Stdn. bei + 1° auf, zentrifugieren und dialysieren den Überstand 24 Stdn. gegen Wasser. Dieser Extrakt wird mit der Endverdünnung 1 : 70, d. h. mit 0,30 mg Trockensubstanz im Versuch angewandt.

Magnesiumchlorid, $c \cdot 10^2$.	—	0,17	1,8	3,9
γ P_2O_5 abgespalten	19	123	210	230

Tab. 9. Muskelphosphatase, abhängig von Magnesiumsalz. Ansatz mit β-Glycerinphosphorsäure bei p_H 4,5 (vergl. Tab. 1).

Nach unseren Ergebnissen mit den Fermenten des Muskels, des Harns und der Prostata halten wir dafür, daß alle Phosphatasen im Verhalten gegenüber Magnesium grundsätzlich übereinstimmen; dies um so mehr, als auch andere Phosphatasen, die in saurem Milieu wirksam sind, wie das Ferment der roten Blutkörperchen (J. Roche[15]) und das der Hefe (A. Schäffner und E. Bauer[16]) als aktivierbar durch Magnesium erkannt worden sind. Wenn es sich aber um Metallproteide handelt, so sind sie im Dissoziationsvermögen des Metalls verschieden und folglich leichter oder schwerer zu erkennen.

V. Exkurs über Phosphorylase

Die Wirkung von Mangan auf Gärungsfermente wurde zuerst von E. Buchner[17] ge-

[13] P. Ohlmeyer, Naturwiss. **29**, 672 [1941].
[14] Biochem. Z. **305**, 337 [1940].
[15] Biochemical J. **25**, 1724 [1931].
[16] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **232**, 66 [1935]; vergl. auch L. Massart u. R. Dufait, Naturwiss. **27**, 806 [1939].
[17] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **46**, 136 [1905].

sucht, dann von E. Negelein[18] wahrscheinlich gemacht und schließlich im Heidelberger Institut gefunden[19]. Zu diesen Fermenten gehört die Phosphorylase, welche an der Umesterung der Phosphorsäure von Phosphobrenztraubensäure auf Zucker beteiligt ist. Nachdem wir gefunden hatten, daß wenige Mikrogramm Mangan eine Wirkung auf Phosphorylase zeigen, haben wir neuerdings Versuche zur Feststellung der unteren Wirkungsgrenze angestellt. Es ergab sich, daß Manganionen die Reaktion noch in der Konzentration $6{,}6 \cdot 10^{-7}$ Mole/Liter, das sind 0,036 γ im ccm, beschleunigen. Man bestimmt hier die Größe der Latenzzeit, weil nach Eintritt der Reaktion die Geschwindigkeit rasch auf das Maximum steigt.

Da der Ausschlag bei einer ausreichenden Anzahl von Fällen das Dreifache der mittleren Abweichung überschreitet, folgt, daß die Spuren von Mangan in unserem Versuch wirksam waren. Unser Ansatz enthielt aber zum Zwecke der Sensibilisierung des Fermentsystems schon einen Zusatz von Magnesium, das dem Mangan wirkungsähnlich ist. Um so bemerkenswerter ist der Einfluß des Schwermetalls.

VI. Spaltung von Adeninnucleotid durch Prostataferment

Die Frage, ob es eine spezifische „Adenylpyrophosphatase" gibt, ist seit den Untersuchungen von E. Jacobsen[20] umstritten. Die Phosphatase im Ejakulat spaltet die Phosphorsäure aus Adeninnucleotid quantitativ ab.

Zahl der Versuche	Fälle, in denen Mangan unterlegen	Prozente		
		Minimalwert	Mittelwert	Mittlere Abweichung
26	3	60	91,5	± 2,6

Tab. 10. Aktivierung der Phosphorylase durch kleine Mengen Mangan. Im Hauptraum der Gefäße 0,3 ccm Hefemacerationssaft, 45 Stdn. dialysiert; 33 mg Glucose; 0,07-*m*. Phosphatpuffer; 0,002-*m*. Magnesiumchlorid; 0,1 ccm Wasser bezw. $6{,}6 \cdot 10^{-6}$-*m*. Mangansulfat. In der Birne: 0,01 ccm 0,014- *m*. Phosphorglycerinsäure. Volumen der Gesamtflüssigkeit 1,0 ccm; p_H 6,8. Im Gasraum: Stickstoff; 28°.

Substrat	Verdünnung des Ferments	Zeit in Stunden			Maximum nach Einwaage
		1	2	22	
Adenosinmonophosphat	1 : 4000	178	229	—	234
Adenosintriphosphat	1 : 500	211	230	247	264

Tab. 11. p_H 3,7; 37°; Spaltung in γ P_2O_5 angegeben

Zur Anlage von Tab. 10 sind wir folgendermaßen verfahren: Wir lassen Hefeferment mit Phosphoglycerinsäure (im Gleichgewicht mit Phosphobrenztraubensäure) und Glucose reagieren und messen manometrisch die Kohlensäure, die aus freiwerdender Brenztraubensäure carboxylatisch entsteht. Die Zeiten, die bis zur Entwicklung von 40 mm³ im Ansatz mit Mangan verstreichen, drükken wir als Prozente der Zeiten für die zugehörige Wasserkontrolle aus. Aus den Prozenten errechnen wir den Mittelwert und für diesen die mittlere Abweichung.

Aus der Tabelle geht hervor, daß das Monophosphat viel rascher hydrolysiert wird als das Triphosphat[21].

VII. Lichtempfindlichkeit des Ferments

Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Wie manche andere Fermente so wird auch die Phosphatase des Harns und der Prostata

[18] Vergl. O. Warburg u. W. Christian, Biochem. Z. **287**, 294 [1936].

[19] P. Ohlmeyer u. S. Ochoa, Biochem. Z. **293**, 338 [1937].

[20] Biochem. Z. **242**, 292 [1931].

[21] Wegen der Spaltung von Adeninnucleotid durch Knochenphosphatase vergl. W. L. Lieb-knecht, Biochem. Z. **303**, 96 [1939].

durch ultraviolettes Licht zerstört. Bei der statistischen Natur solcher Inaktivierungen, die einzelne Moleküle ganz oder gar nicht erfassen[22], ist für die überlebenden Fermentmoleküle keine Änderung der Eigenschaften zu erwarten. Bei unseren Versuchen blieben Aktivierbarkeit durch Magnesium und Hemmbarkeit durch Fluorid bei teilweiser Inaktivierung denn auch erhalten. Tab. 12 gibt ein Versuchsbeispiel wieder.

Nun haben wir Versuche über die Wirkung von ultraviolettem Licht auf die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen anorganischer und organischer Stoffe ausgeführt[23], und es interessierte uns, ob die Abnahme der Aktivität einer Phosphataselösung einen Gang mit der Änderung des elektrischen Widerstandes zeigte.

Unbehandeltes Ferment	12 Minuten mit UV bestrahlt	Bestrahlt, 60 Minuten kath. dialysiert	Bestrahlt, dialysiert, Ansatz mit Magnesium
100	28	15,5	21,5

Tab. 12. Einfluß von Magnesium auf Phosphatase nach UV-Bestrahlung. Harnferment. Angabe der Wirkung in willkürlicher Einheit. Glycerinphosphorsäure.

Zeit in Minuten	0	8	16	24	32	40	48	56	71	168	195
										dunkel	
γ P_2O_5	947	604	378	128	62	49	0	0	0	—	—
Widerstand in Ohm	3065	2960	2810	2750	2650	2635	2625	2580	2520	2225	2230

Tab. 13. Inaktivierung und Änderung des elektrischen Widerstands von Phosphataselösung im ultravioletten Licht. Harnferment. Als Maß der Fermentaktivität sind die im Normalansatz abgespaltenen γ P_2O_5 angegeben.

Die Lösung befand sich in einem Leitfähigkeitsgefäß aus Quarz, das im Thermostaten mit Quarzfenster von einer Quecksilberdampflampe parallel zur Ebene der Elektroden bestrahlt wurde. Die Messung erfolgte bei 20° in der üblichen Anordnung mit Wechselstrom nach F. Kohlrausch. Ein Stickstoffstrom bewirkte ununterbrochene Durchmischung der Flüssigkeit. Die zu gegebenen Zeiten entnommenen Proben wurden sogleich auf ihre Aktivität geprüft.

Stellt man die Werte der (gekürzten) Tab. 13 graphisch dar, so sieht man, daß die Leitfähigkeitskurve um die Zeit der Erschöpfung des Ferments keinen Knick aufweist; eine Beziehung zur Inaktivierung des Ferments ist also nicht sichtbar.

VIII. Synthetische Wirkungen des Ferments

a) Isolierung synthetischer Glycerinphosphorsäure

Der Versuch, einen Phosphorsäureester mittels Phosphatase zu synthetisieren, ist in präparativem Maßstab zuerst H. D. Kay[24] gelungen. Er benutzte das Ferment des Darms, das unter den Bedingungen der Spaltung Glycerin auch verestert.

Auch mit der Phosphatase der Prostata kann man Glycerinphosphorsäure darstellen.

Ansatz: 192 ccm Glycerin, 47 ccm *sek.* Natriumphosphat in Wasser und 1 ccm unverdünntes Ferment wurden gemischt und 45 Stdn. bei 37° belassen. Dabei wurden bei p_H 689 von 253 mg P verestert.

Isolierung: Die Flüssigkeit wurde aufgekocht, abgekühlt, mit 280 ccm Wasser, mit 100 ccm *m*-Calciumnitrat, mit Ammoniak versetzt, bis $p_H = 10$ war. Nach eintägigem Stehen und Zentrifugieren war die Lösung frei von anorganischem Phosphat. Sie wurde aufgekocht, abgekühlt, mit Salpetersäure schwach lackmussauer gemacht und mit 50 ccm 25-proz. Bleiacetat versetzt. Langsam fielen Nadeln von glycerinphosphorsaurem Blei. Ausbeute: 0,599 g.

Analyse: 19,72 mg der Substanz verloren in 5,5 Stdn. bei 100° im Hochvakuum über Phosphor-

[22] Zur Theorie vergl. B. Rajewsky, Biochem. Z. **227**, 272 [1930] und W. Gentner u. K. Schwerin, ebenda S. 286.

[23] P. Ohlmeyer u. H. Brilmayer, Strahlentherapie, **75**, 521 [1944].

[24] Biochemical J. **22**, 855 [1928].

pentoxyd 0,68 mg an Gewicht. In der vakuumtrockenen Substanz wurde P colorimetrisch, Pb als $PbSO_4$ bestimmt.

Für $C_3H_7O_6PPb$ (M.G. 377): P ber. 8,22%, gef. 8,12%, Pb ber. 54,8%, gef. 54,0%; P : Pb ber. 0,15, gef. 0,15. Ausbeute demnach 49 mg von 89 mg P = 55%.

Das Präparat war optisch inaktiv. Die Verteilung auf α- und β-Ester bestimmten wir nach P. Fleury und R. Paris[25] mit Überjodsäure, die nur die α-Verbindung oxydiert. Das Salz wurde sauer mit Schwefelwasserstoff entbleit und mit Kalilauge neutralisiert. Substanz mit 0,695 mg P verbrauchte 2,15 mg Überjodsäure, entsprechend 0,347 mg P als α-Glycerinphosphorsäure. Das synthetische Produkt bestand also zu genau gleichen Teilen aus dem α- und dem β-Ester.

b) Abhängigkeit der Synthese von der Wasserstoffzahl (mitbearbeitet von C. Kioes)

Unsere präparativen Syntheseversuche wurden bei p_H 6 angesetzt. Arbeitet man saurer, so wird weniger Phosphat verestert, bei p_H 5 bleibt die Veresterung aus.

p_H	3,5	4,0	5,4	6,0	6,4	7,0
Prozent anorganisches Phosphat verestert	0	0	32	32	36	16

Tab. 14. Abhängigkeit der Phosphatveresterung von der Wasserstoffzahl.
Ansatz: 20 ccm Glycerin; 0,5 ccm Phosphat mit 0,8 mg P_2O_5; 2 ccm Prostataferment 1 : 10; 2,5 ccm 0,1-n. Salzsäure bzw. Natronlauge; 37°; 18 Stn. Reaktion.

Der niedrige Wert bei p_H 7,0 beruht auf verringerter Reaktionsgeschwindigkeit; nach 3 Tagen wurden über 30% erreicht. Bei $p_H \leqq 5$ ist das Gleichgewicht so sehr zugunsten der Spaltprodukte verschoben, daß es nicht zu beobachten ist.

Die Erscheinung, daß ein enzymatisches Gleichgewicht mit der Wasserstoffionenkonzentration verschoben werden kann, ist soweit wir wissen, zum erstenmal im Institut von O. Meyerhof durch H. Lehmann[26] untersucht worden. Lehmann zeigte, daß die Verteilung der gebundenen Phosphorsäure zwischen dem Adenylsäuresystem und Kreatin von c_{H+} abhängt. Soll man in diesem und in unserem Falle annehmen, daß diese Wirkung des Ionenmilieus auf das Ferment zu beziehen sei? Kann ein Ferment also, vielleicht infolge p_H-abhängiger Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit, eine bestimmte Konzentration von Ausgangs- und Endprodukten erzwingen und insofern von einem echten Katalysator verschieden sein?

Diese Frage hat bei einer ähnlichen Sachlage Meyerhof sich vorgelegt, als er das temperaturabhängige System der Zymohexase untersuchte. Er verneinte sie, gestützt auf die thermodynamische Betrachtung der Gleichgewichtsreaktion[27]. So haben auch wir zunächst festzustellen gesucht, ob sich bei der Reaktion

$$\text{Glycerin} + \text{Phosphat} \rightleftarrows \text{Glycerinphosphat} + \text{Wasser}$$

ein echtes thermodynamisches Gleichgewicht einstellt.

c) Die Gleichgewichtskonstante. Thermodynamische Berechnung der Reaktionswärme

In den ersten Versuchen (Tab. 15) wurde die Konstante des Gleichgewichts für 20° und p_H 5,8 bestimmt. Wir fanden

$$\frac{c_{\text{Glycerin}} \cdot c_{\text{Phosphat}}}{c_{\text{Glycerinphosphat}} \cdot c_{\text{Wasser}}} = K = 1{,}82.$$

c_{Glycerin}	Anorg. P_2O_5 mg	Anorg. P_2O_5 $c \cdot 10^3$	Organ. P_2O_5 $c \cdot 10^3$	c_{Wasser}	K
10,86	0,301	2,12	1,24	11,1	1,68
10,86	0,308	2,17	1,19	11,1	1,78
2,72	0,457	3,22	0,14	44,4	1,40
2,72	0,462	3,26	0,10	44,4	1,96
10,86	1,580	10,85	5,65	11,1	1,88
10,86	1,650	11,32	5,18	11,1	2,10
				Mittel:	1,82

Tab. 15. Bestimmung der Gleichgewichtskonstante. Prostataferment. Reaktionszeit: 72 Stdn.

[25] C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**, 1416 [1933].
[26] Biochem. Z. **281**, 271 [1935]; vergl. auch J. Banga, Studies from the Inst. of Med. Chem. Univ. Szeged **3**, 59 [1943]; ferner P. Ohlmeyer u. L. Mehmke, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **272**, 212 [1942].
[27] S. bes. O. Meyerhof, Biochem. Z. **277**, 83 [1935].

Die Aktivitätskoeffizienten standen auch für die Berechnung dieses Gleichgewichts nicht zur Verfügung. Die Bindung der reagierenden Stoffe an das Ferment kann wegen ihres sehr großen Überschusses wiederum vernachlässigt werden.

Das echte Gleichgewicht wird daran erkannt, daß es die Reaktions-Isochore von van't Hoff Temperatur. Die Anwendung dieses Kriteriums für das echte Gleichgewicht läßt jedoch bei unserer Reaktion keinen bindenden Schluß zu, da sich ihre Gleichgewichtskonstante mit der Temperatur zu wenig ändert. Indessen ist die Bestimmung der Phosphorsäure genau genug, um die Errechnung der Wärmetönung nach der Reaktions-Isochore zu ermöglichen, und wir

Versuch	T	Reaktionszeit in Stunden	Anorg. Phosph. $c \cdot 10^3$	Org. Phosph. $c \cdot 10^3$	K_T	U in cal
A	—	0	2,77	—	—	
	310	14	1,75	1,04	1,71	1240
	274	24	1,92	0,86	2,2	
	310	14	1,80	0,98	1,84	
B	—	0	—	2,66	—	
	310	15	1,68	0,97	1,72	1380
	274	48	1,85	0,81	2,29	
	310	24	1,68	0,97	1,72	
C	—	0	3,36	—	—	
	274	48	2,27	1,08	2,10	1250
	310	24	2,07	1,29	1,61	
D	—	0	2,89	—	—	
	310	48	1,73	1,16	1,49	1230
E	—	0	2,78	—	—	
	274	48	1,84	0,95	1,49	

Tab. 16. Errechnung der Wärmetönung aus den Gleichgewichtskonstanten. Prostataferment. 10,86-*m*. Glycerin. 11,1-*m*. Wasser.

erfüllt. Diese Gleichung lautet, wenn keine äußere Arbeit geleistet wird,

$$\frac{d \ln K}{d T} = \frac{U}{R T^2}.$$

Durch Integration und Einsetzen dekadischer Logarithmen und des Wertes 1,986 für R folgt

$$U = \frac{4{,}571 \, (\log K_2 - \log K_1)}{T_2 - T_1} T_1 T_2.$$

Hierin bedeutet U die Wärmetönung der Reaktion, K_1 die Gleichgewichtskonstante für die tiefere Temperatur T_1 und K_2 diejenige für die höhere T_2.

Nach der Reaktions-Isochore bilden die Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten innerhalb eines nicht zu großen Temperaturbereichs eine lineare Funktion der reziproken absoluten

besitzen ein Calorimeter, das die Wärme, so klein sie ist, mit ausreichender Genauigkeit zu messen erlaubt. Es wird also der Vergleich der gemessenen mit der errechneten Wärmetönung sein, der die Entscheidung darüber bringt, ob das Gleichgewicht dem zweiten Hauptsatz entspricht oder ob die Konzentrationen vom Ferment erzwungen werden.

In Tab. 16 haben wir die Versuche zur Errechnung der Wärmetönung nach der Reaktions-Isochore zusammengestellt. Ihr ist zugleich zu entnehmen, daß das Gleichgewicht „von beiden Seiten" erreicht werden kann. Als Glycerinphosphat wurde für die Versuche zur Einstellung vom Ester her das Kaliumsalz von Merck verwandt, weil es zu etwa 40% aus der α-Verbindung besteht und insofern dem synthetisierten Produkt ähnlich ist.

Für die genaue Errechnung der Konstanten sollten die Aktivitätskoeffizienten bekannt sein. Diese Korrektionsgrößen hätten jedoch als Faktoren auf die Differenz der Logarithmen und also auf den Wert für die Wärmetönung nur insofern einen Einfluß, als auch sie temperaturabhängig sind. Wir machen mit ihrer Vernachlässigung also keinen großen Fehler.

Als Mittel für die molare Reaktionswärme der Glycerinphosphorsäure bei Zimmertemperatur finden wir 1275 cal. Da das Gleichgewicht sich bei erniedrigter Temperatur zugunsten der Spaltprodukte verschiebt, ist für die Spaltung exotherme Reaktion zu erwarten.

0,15 ccm Ferment in 20 ccm 0,035 m Substrat eingekippt.

Aus der guten (zufällig numerischen) Übereinstimmung zwischen der thermodynamisch errechneten und der calorimetrisch gemessenen Wärmetönung der Reaktion ist zu schließen, daß es sich um ein echtes, verschiebliches Gleichgewicht handelt. Das bedeutet aber, daß seine Lage vom Katalysator unabhängig ist. Die Phosphatase ist also ein echter Katalysator; sie erhöht die Geschwindigkeitskonstanten der Spaltung und der Veresterung um den gleichen Faktor. Der oben beschriebene Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration kann sich kine-

Versuch	t (Reaktionszeit in s)	Wattsekunden über t		Reakt.-Wärme in cal	Substratumsatz in Millimol	Molare Reakt.-Wärme in cal
		vor Reaktion	bei Reaktion			
A	5580	6,84	5,94	0,215	0,19	—1170
B	4365	6,55	5,86	0,165	0,116	—1380
C	7310	2,63	1,28	0,325	0,246	—1300
D	6640	4,03	2,83	0,285	0,246	—1160
					Mittel:	—1275

Tab. 17. Spaltungswärme der Glycerinphosphorsäure. Prostataferment. p_H 4,5; 24,3°.

d) Calorimetrische Messung der Spaltungswärme

Unser Calorimeter beruht auf der Substitution der elektrischen Heizung eines kleinen Thermostaten durch chemische Wärme. Die Stromarbeit im Thermostaten vor der Reaktion ist gleich der Summe von Stromarbeit und Reaktionswärme während der Reaktion. Kennen wir die beiden Stromarbeiten, so ergibt ihre Differenz für die Versuchszeit die Reaktionswärme in Wattsekunden.

Bei der Messung der Stromarbeit sind Strom und Widerstand (der Heizspirale) konstant. Die Heizzeit wird an einer elektrischen Uhr abgelesen, die vom Regulator zugleich mit dem Heizstrom ein- und ausgeschaltet wird. Wir arbeiten mit Strömen von 1—3 mA und messen Wärmemengen von 0,1 bis 5 cal, wenn diese in 1—3 Stdn. entwickelt werden. Ausführliche Angaben über die Apparatur und über einige Messungen werden wir später machen.

In den Versuchen, die in Tab. 17 zusammengestellt sind, wurden nach mehrstündigem Temperaturausgleich und Messung der Leerwärme tisch insofern bemerkbar machen, als er die Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichts verändert, wie wir es auch gefunden haben. Die Lage des Gleichgewichts indessen wird bei konstanter Temperatur durch die Konzentrationen der reagierenden Stoffe bestimmt.

Die Konzentration der Phosphationen hängt von der Wasserstoffzahl ab; die zweite Valenz der Phosphorsäure dissoziiert erst in schwach saurem Milieu, p_{K_2} ist 6,81. Unsere Lösung ist nun stark glycerinhaltig. Nehmen wir aber an, daß die Dissoziationskonstante der zweiten Phosphorsäurevalenz darum nicht erheblich verschoben ist, so folgt, daß die p_H-Grenze, die wir für die Veresterung fanden, durch p_{K_2} gesetzt ist. Das HPO_4-Ion ist dann die Reaktionsform der Phosphorsäure in der enzymatischen Synthese. Seine Konzentration fällt bei $p_H =$ 5—6 schon ins Gewicht, eine Synthese kann beobachtet werden; bei $p_H > 7$ muß die Bildung des Esters größer, die Konstante also kleiner sein. Die Angaben von D. H. Kay, der mit

„alkalischer" Phosphatase arbeitete, lassen denn auch eine Gleichgewichtskonstante errechnen, die im Gegensatz zu der unsrigen kleiner als 1 ist. Da nun die Reaktionsgeschwindigkeiten mit der „sauren" Phosphatase der Prostata im alkalischen Gebiet sehr klein sind, ist für die exakte Prüfung unserer Hypothese und die Berechnung des Gleichgewichts mit HPO_4-Ionen eine besondere Untersuchung erforderlich.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sage ich für die Förderung meiner Arbeiten ehrerbietigen Dank. Bei dieser Untersuchung haben mir Frl. G. Schüz und Hr. H. Brilmayer wertvolle Hilfe geleistet.

Wärmemessung bei Fermentreaktionen[1]

Von Paul Ohlmeyer

Aus dem Physiologisch-chemischen Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. **1**, 30—35 [1946]; eingegangen am 18. Oktober 1945)

Es wird ein Calorimeter beschrieben, das 50 bis 250 Milligrammcalorien pro Stunde zu messen erlaubt. Die Wärmetönung der phosphatatischen Reaktion Adenosinmonophosphorsäure → Adenosin + Phosphorsäure wurde zu — 1600 cal/mol bestimmt. Für die Wärmetönung der Reaktion Adenosintriphosphorsäure → Adenosinmonophosphorsäure + 2 Phosphorsäure wurden in Übereinstimmung mit andersartigen Messungen von O. Meyerhof — 24000 cal/mol gefunden. Die Messung der Reaktion Fumarat + Wasser → *l* (—)-Malat ergab — 3800 cal/mol, die Messung der Rückreaktion + 3900 cal/mol. Aus diesen Werten in Zusammenhang mit dem Temperaturkoeffizienten der Gleichgewichtskonstante folgt für das System der Fumarase die Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichts, für das Ferment also die Natur eines echten Katalysators.

Das volle Verständnis des chemischen Geschehens im Organismus setzt die thermodynamische Betrachtung voraus, und insbesondere die enzymatische Katalyse von Gleichgewichtsreaktionen verlangt die Erforschung der Energieverhältnisse. Dabei ist die Kenntnis ihres Wärmebedarfs sehr oft eine unerläßliche Bedingung. In Bestätigung und Erweiterung der bisher vorliegenden Ergebnisse, die vor allem O. Meyerhof zu verdanken sind, haben wir calorimetrische Messungen bei Fermentreaktionen unternommen, deren erste Resultate wir im folgenden mitteilen.

I. Die calorimetrische Methode

Die Apparatur

Da es leichter ist, eine Temperatur konstant zu halten, als sie mit derselben Genauigkeit zu messen, haben wir ein Verfahren der „isothermen" Wärmemessung entwickelt: Wir lassen die Reaktion in einem kleinen Thermostaten mit intermittierender elektrischer Heizung ablaufen, dessen bekannter Wärmebedarf dann durch die Summe von Stromarbeit und Reaktionswärme gedeckt wird. Die Differenz der Stromarbeiten vor und bei Reaktion ist also gleich der gesuchten chemisch erzeugten Wärme.

Konstante Temperatur in der Umgebung des Reaktionsgefäßes wird durch einen elektrisch geheizten Wasserthermostaten von 30 *l* Inhalt erreicht. Zu den Bedingungen für die Konstanz gehört ein Heizelement mit großer Oberfläche und kleiner Wärmekapazität und in seiner Nähe ein empfindliches Kontaktthermometer. Der Strom wird so gewählt, daß Heizzeit und Heizpause etwa gleich lange dauern; dadurch wird erreicht, daß die minimale Schwankung der Temperatur, die mit der unvermeidlichen Trägheit der Regulation gegeben ist, nicht wesentlich überschritten wird.

Die Schwankung um die Mitteltemperatur bestimmen wir wie folgt: Der Abkühlungskoeffizient, d. h. die stündliche Änderung der Temperatur des ungeheizten Thermostaten, ausgedrückt in Prozent der anfänglichen Temperaturdifferenz gegen die Umgebung, betrug 6,2%. Der Thermostat stand 4,3°

[1] Abdruck einer am 11. Sept. 1944 bei der Redaktion der Zeitschrift für physiolog. Chemie eingegangenen, aber nicht mehr erschienenen Arbeit mit Genehmigung der Herausgeber.

„alkalischer" Phosphatase arbeitete, lassen denn auch eine Gleichgewichtskonstante errechnen, die im Gegensatz zu der unsrigen kleiner als 1 ist. Da nun die Reaktionsgeschwindigkeiten mit der „sauren" Phosphatase der Prostata im alkalischen Gebiet sehr klein sind, ist für die exakte Prüfung unserer Hypothese und die Berechnung des Gleichgewichts mit HPO_4-Ionen eine besondere Untersuchung erforderlich.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sage ich für die Förderung meiner Arbeiten ehrerbietigen Dank. Bei dieser Untersuchung haben mir Frl. G. Schüz und Hr. H. Brilmayer wertvolle Hilfe geleistet.

Wärmemessung bei Fermentreaktionen[1]

Von Paul Ohlmeyer

Aus dem Physiologisch-chemischen Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. **1**, 30—35 [1946]; eingegangen am 18. Oktober 1945)

Es wird ein Calorimeter beschrieben, das 50 bis 250 Milligrammcalorien pro Stunde zu messen erlaubt. Die Wärmetönung der phosphatatischen Reaktion Adenosinmonophosphorsäure → Adenosin + Phosphorsäure wurde zu — 1600 cal/mol bestimmt. Für die Wärmetönung der Reaktion Adenosintriphosphorsäure → Adenosinmonophosphorsäure + 2 Phosphorsäure wurden in Übereinstimmung mit andersartigen Messungen von O. Meyerhof — 24000 cal/mol gefunden. Die Messung der Reaktion Fumarat + Wasser → *l* (—)-Malat ergab — 3800 cal/mol, die Messung der Rückreaktion + 3900 cal/mol. Aus diesen Werten in Zusammenhang mit dem Temperaturkoeffizienten der Gleichgewichtskonstante folgt für das System der Fumarase die Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichts, für das Ferment also die Natur eines echten Katalysators.

Das volle Verständnis des chemischen Geschehens im Organismus setzt die thermodynamische Betrachtung voraus, und insbesondere die enzymatische Katalyse von Gleichgewichtsreaktionen verlangt die Erforschung der Energieverhältnisse. Dabei ist die Kenntnis ihres Wärmebedarfs sehr oft eine unerläßliche Bedingung. In Bestätigung und Erweiterung der bisher vorliegenden Ergebnisse, die vor allem O. Meyerhof zu verdanken sind, haben wir calorimetrische Messungen bei Fermentreaktionen unternommen, deren erste Resultate wir im folgenden mitteilen.

I. Die calorimetrische Methode

Die Apparatur

Da es leichter ist, eine Temperatur konstant zu halten, als sie mit derselben Genauigkeit zu messen, haben wir ein Verfahren der „isothermen" Wärmemessung entwickelt: Wir lassen die Reaktion in einem kleinen Thermostaten mit intermittierender elektrischer Heizung ablaufen, dessen bekannter Wärmebedarf dann durch die Summe von Stromarbeit und Reaktionswärme gedeckt wird. Die Differenz der Stromarbeiten vor und bei Reaktion ist also gleich der gesuchten chemisch erzeugten Wärme.

Konstante Temperatur in der Umgebung des Reaktionsgefäßes wird durch einen elektrisch geheizten Wasserthermostaten von 30 *l* Inhalt erreicht. Zu den Bedingungen für die Konstanz gehört ein Heizelement mit großer Oberfläche und kleiner Wärmekapazität und in seiner Nähe ein empfindliches Kontaktthermometer. Der Strom wird so gewählt, daß Heizzeit und Heizpause etwa gleich lange dauern; dadurch wird erreicht, daß die minimale Schwankung der Temperatur, die mit der unvermeidlichen Trägheit der Regulation gegeben ist, nicht wesentlich überschritten wird.

Die Schwankung um die Mitteltemperatur bestimmen wir wie folgt: Der Abkühlungskoeffizient, d. h. die stündliche Änderung der Temperatur des ungeheizten Thermostaten, ausgedrückt in Prozent der anfänglichen Temperaturdifferenz gegen die Umgebung, betrug 6,2%. Der Thermostat stand 4,3°

[1] Abdruck einer am 11. Sept. 1944 bei der Redaktion der Zeitschrift für physiolog. Chemie eingegangenen, aber nicht mehr erschienenen Arbeit mit Genehmigung der Herausgeber.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

höher als der Raum; die Heizpause dauerte 15 sec. Betrachtet man die logarithmische Kurve der Abkühlung näherungsweise als linear, so folgt für die Schwankung:

$$S = \pm \frac{1}{2} \cdot 4{,}3 \cdot \frac{6.2}{100} \cdot \frac{15}{3600} = \pm 0{,}00056^{0}.$$

Die Mitteltemperatur, gemessen mit dem Beckmann-Thermometer, blieb tagelang fest.

In den Thermostaten taucht ein Glaszylinder ein, der das Calorimeter, ein Dewar-Gefäß von 50 ccm Fassungsvermögen aufnimmt. Dieses steht also in einem Luftmantel, 35 cm unter dem Wasserspiegel. Wir füllen es mit 20 ccm der Reaktionslösung A, in welche die Küvette eines Kontaktthermometers und eine isolierte Heizspirale aus Konstantandraht mit etwa 60 Windungen eintauchen. Die Reaktionslösung B, meistens das Ferment, befindet sich vor der Reaktion in einem Gefäß von 0,15 ccm Inhalt, das an einem Haken unter dem Stopfen aufgehängt ist. Ein Hebel streift dieses Gefäß bei Reaktionsbeginn ab, es kippt und bleibt so hängen, daß seine Öffnung eben eintaucht. Die Fortsetzung des Hebels nach oben ist ein dünnes Glasrohr, das zum Anschluß an ein Manometer dient. Durch eine verschließbare Öffnung im Stopfen wird bei Beendigung der Reaktion das Eiweißfällungsmittel eingebracht. Das Kontaktthermometer trägt dicht unter dem Kopf einen Wattekragen, der am Rande des Glaszylinders anliegt und in der Mitte den Manometerrohr-Hebel durchläßt. Ein elektromagnetischer Klöppel versetzt dem Kopf des Thermometers alle 7 sec leichte Stöße, die die Lage des Kontaktfadens nicht verändern; dadurch wird das Kleben des Quecksilberfadens eingeschränkt.

Die Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta$ zwischen der Reaktionslösung und dem Thermostaten beträgt einige Hundertstel Grad. Aus $\Delta\vartheta = 0{,}1^{0}$, dem Abkühlungskoeffizienten des Calorimetergefäßes von 46% und der Dauer der Heizpause von 18 sec ergibt sich für die Schwankung der Temperatur in der Reaktionslösung $S = \pm 0{,}00012^{0}$

Wir bestimmen die Dauer der Heizzeit mittels einer elektrischen Zähluhr, die im Nebenschluß des Batterieheizkreises liegt und wie die Heizspirale Strom über ein Relais bekommt, sobald das Kontaktthermometer ausschaltet. Die Schalthäufigkeit kann an einem Zählwerk abgelesen werden. Zwei Schaltuhren bewirken zur gewählten Stunde Schließung des Heizkreises und (nach Eintritt der Temperaturkonstanz) Einschaltung der Zähluhr.

Das Meßverfahren

Haben Heizzeit und Heizpause gleiche Dauer, so kommt die Konstanz der mittleren Temperatur offenbar dadurch zustande, daß während der Heizzeit zweimal so viel Wärme zugeführt als fortlaufend abgeführt wird. Die Stromstärke unter diesen Bedingungen sei i'. Dann entspricht die Wärmezufuhr der Stromleistung $N_1 = i'^2 . W$ und der fortlaufende Wärmeabfluß der Stromleistung $-N_2 = \frac{i'^2}{2} . W$, worin W den elektrischen Widerstand der Heizspirale bedeutet. Mit der Stromleistung $N_2 = \frac{i'^2}{2} . W$ würde also bei ununterbrochener Heizung Konstanz erreicht.

Ist unter anderen Bedingungen die Dauer der Heizzeit t, die Dauer der Heizpause t' und die Stromstärke i, so entspricht der Wärmegewinn über t, d. h. die Differenz zwischen Wärmezufuhr und Wärmeabfluß, der Stromarbeit $A_1 = i^2 . W . t - \frac{i'^2}{2} . W . t$ und der Wärmeabfluß über t' der Stromarbeit $-A_2 = \frac{i'^2}{2} . W . t'$. Aus der Konstanz der mittleren Temperatur folgt, daß Wärmegewinn über t und Wärmeabfluß über t' entgegengesetzt gleich sind, und so ergibt sich

$$i' = \pm i \sqrt{2 \cdot \frac{t}{t + t'}}, \qquad (1)$$

worin nur das positive Vorzeichen einen physikalischen Sinn hat. Unter allgemeinen Bedingungen wird also mit der Stromleistung $N_2 = \frac{i'^2}{2} . W = i^2 . W . \frac{t}{t + t'}$ bei ununterbrochener Heizung Konstanz erreicht.

Den Ausdruck $\frac{t}{t + t'}$ nennen wir Q_H, den Heizquotienten. Wir finden ihn als Mittelwert, wenn wir am Ende einer bestimmten Meßperiode, zu Beginn einer Heizpause Σt, die Summe aller Heizzeiten an der Zähluhr ablesen und durch die Dauer der Meßperiode dividieren.

Ist Q_H nach Eintritt des Temperaturausgleichs vor Beginn der Reaktion bestimmt, so findet man während einer Reaktion mit Wärmetönung einen anderen Wert Q'_H. Q'_H ist kleiner als Q_H bei exothermer, größer bei endothermer Reaktion; Zwischenwerte im Verlauf der Reaktion zeigen einen Gang mit deren Geschwindigkeit und führen am Schluß wieder auf Q_H.

Bei der Wärmemessung benutzen wir den Mittelwert Q'_H für die Zeit τ zwischen dem Beginn der Reaktion und dem Ende des Versuchs. Dann folgt aus der Stromleistung

$$N = i^2 . W . Q_H - i^2 . W . Q'_H \qquad (2)$$

die Reaktionswärme als $A = i^2 . W . \tau \, (Q_H - Q'_H)$ oder weil $Q'_H . \tau = \Sigma t$ abgelesen wird:

$$A = i^2 . W . (Q_H . \tau - \Sigma t) . \qquad (3)$$

Hierin werden i in Ampère, W in Ohm und τ und Σt in Sekunden ausgedrückt; man findet die Reaktionswärme in Wattsekunden und nach Multiplikation mit dem Faktor 0,239 in Grammcalorien.

Der Wärmebedarf des Calorimetergefäßes vor der Reaktion und damit der Meßbereich wird durch $\Delta\vartheta$, die variable Temperaturdifferenz zwischen Gefäßfüllung und Thermostat, festgelegt. $\Delta\vartheta$ braucht nicht genau bekannt zu sein. Wir messen meistens über zwei Stunden und richten den chemischen Vorgang so ein, daß zwischen 50 und 250 Milligrammcalorien in der Stunde entwickelt werden.

Prüfung der Apparatur

1. Versuch. Konstanz von Q_H. Das Calorimeter wurde mit Wasserfüllung 7 h geheizt; Q_H wurde zehnmal über etwa 40 min bestimmt.

Q_H (0 . . . 7 h)	f_m (%)	F_W (%)	Q_H (5,5 . . . 7 h)
0,411	± 4,6	± 0,9	0,416

2. Versuch. Anwendung von Gleichung (1). Nach dieser Gleichung kann man i', die Stromstärke für die Bedingung $Q_H = 0{,}5$ berechnen, wenn i, die effektive Stromstärke, und Q_H, der zugehörige Heizquotient, bekannt sind. Für die Prüfung der Apparatur mit Hilfe dieser Beziehung wurde i so variiert, daß Q_H (über 60 min) innerhalb des praktisch wichtigen Bereichs 0,15—0,75 gefunden wurde: für i' ergab sich mit geringer Streuung ein konstanter Wert. Gleichung (1) war also erfüllt.

i (mA)	2,07	2,43	2,58	2,79	3,94
Q_H	0,671	0,487	0,440	0,370	0,191
i' (mA)	2,40	2,40	2,42	2,40	2,43

3. Versuch. Anwendung von Gleichung (2). Nach dieser Gleichung kann man eine zusätzliche thermische Leistung N errechnen, wenn der zugehörige Heizquotient Q'_H und die Größen $i^2 . W$ und Q_H bekannt sind. Für die Prüfung der Apparatur mit Hilfe dieser Beziehung wurde neben die Heizspirale mit dem Widerstand $W = 225{,}4\ \Omega$ eine zusätzliche Spule mit $W_1 = 59{,}2\ \Omega$ gelegt. Durch die Stromstärke i_1 im zweiten Heizkreis war dann eine (konstante) thermische Leistung $N = i_1^2 . W_1$ gegeben, die calorimetrisch mit einem mittleren Fehler von ±5% gefunden wurde. Gleichung (2) war also erfüllt (Tab. 1).

II. Wärmemessungen bei Fermentreaktionen

Spaltung von Adeninnucleotid

Die Energieumwandlung bei der Abspaltung von Phosphorsäure aus Adeninnucleotid interessiert wegen ihres Beitrags zur Wärmebildung im tätigen Muskel und neuerdings besonders nach der Entdeckung des Zusammenhangs zwischen Dephosphorylierung von Adenosintriphosphorsäure und Verkürzung der Myosinfaser[2].

Die Wärme der Reaktion

Adenosintriphosphorsäure → Adenosinmonophosphorsäure + 2 Phosphorsäure (1)

haben schon O. Meyerhof und K. Lohmann[3] errechnet, indem sie die drei Reaktionen:

[2] W. A. Engelhardt, M. N. Ljubimova u. R. A. Meitina, C. R. Acad. Sci. URSS. **30**, 644 [1941], zitiert nach C. **1942**, II, 66; Szent-Györgyi, Studies from the Inst. of Med. Chem. Univ. Szeged **1** [1941].

[3] Biochem. Z. **191**, 125, 19; **253**, 431 [1932].

$\Delta\vartheta$ (°)	0,025		0,037		0,144	
i (mA)	1,99	1,99	2,18	2,18	3,59	3,59
Q_H	0,550	0,550	0,564	0,564	0,680	0,680
i_1 (mA)	1,17	1,56	1,91	2,54	3,44	5,35
Q'_H	0,448	0,376	0,362	0,202	0,456	0,078
N ber.	0,81	1,44	2,16	3,82	7,00	17,00
Watt . 10^4) gef.	0,91	1,37	2,16	3,87	6,50	17,45
f (%)	+ 12,4	— 4,9	± 0	+ 1,3	— 7,1	+ 2,6

Tabelle 1.

Adenosintriphosphorsäure → Inosinmonophosphorsäure + 2 Phosphorsäure + Ammoniak,

Adenosinmonophosphorsäure → Inosinmonophosphorsäure + Ammonniak

und

Inosintriphosphorsäure → Inosinmonophosphorsäure + 2 Phosphorsäure

im thermometrischen Calorimeter von Meyerhof mit Muskelferment verwirklichten. Nachdem wir gefunden hatten, daß die Phosphatase der Prostata die Phosphorsäure aus Adeninnucleotid quantitativ abspaltet[4], haben wir die beiden Reaktionen:

Adenosintriphosphorsäure → Adenosin + 3 Phosphorsäure

und

Adenosinmonophosphorsäure → Adenosin + Phosphorsäure

calorimetrisch gemessen und so die Wärmetönung der Reaktion (1) errechnet. Meyerhofs und unsere Ergebnisse stimmen sehr gut überein.

Spaltungswärme der Adenosinmonophosphorsäure

Ansatz: 40 mg Substrat; 0,15 ccm dial. Prostataferment; 0,015-*m*. Citrat-Salzsäure; V_F 20,15 ccm; p_H 3,7; ϑ 24,3°. Zur Abtötung des Ferments 3 ccm 20-proz. Trichloressigsäure. Bestimmung von abgespaltenem P. Rechnung nach Gl. (3); $W = 428{,}1\ \Omega$; U = Wärmetönung, bei exothermer Reaktion trägt sie nach der neueren Zeichengebung das negative Vorzeichen (Tab. 2).

Spaltungswärme der Adenosintriphosphorsäure

Die Substanz enthielt 0,14 P-Äquivalente Adenosinmonophosphorsäure als Begleitstoff. Ansatz: 9 mg Substrat; 0,15 ccm dial. Ferment; 0,015-*m*. Citrat-Salzsäure; V_F 20,15 ccm; p_H 3,7; ϑ 24,3°. Bestimmt wurde die Bildung von anorg. P (a) und die Abnahme des leicht hydrolysierbaren P (b). (a—$^3/_2 b$) entspricht der Adenosinmonophosphorsäure, deren Spaltungswärme $A' = 1550 \cdot 0{,}239^{-1}$ Ws/mol in die Berechnung einging. µmol = 10^{-6} Mol (Tab. 3).

Versuch	i (mA)	Q_H	τ (s)	Σt (s)	A (Ws)	Chem. Umsatz (mmol)	U (cal/mol)	f (%)
A	1,12	0,608	6860	2965	0,65	0,115	— 1350	— 12,9
B	1,12	0,666	6930	3200	0,76	0,110	— 1650	+ 6,5
C	1,12	0,725	6425	3670	0,52	0,082	— 1520	+ 1,3
D	1,24	0,381	6670	1455	0,72	0,101	— 1700	+ 10,0
E	1,24	0,597	7060	3375	0,55	0,099	— 1330	— 14,2
F	1,24	0,420	8210	2320	0,75	0,105	— 1700	+ 10,0
G	1,24	0,557	9720	4380	0,68	0,101	— 1600	+ 3,2

Tabelle 2. Mittel: — 1550

Versuch	i (mA)	Q_H	τ (s)	Σt (s)	P (mg) anorg.	P (mg) l. hydr.
A	1,20	0,496	9550	4000	+ 0,509	— 0,251
B	0,904	0,628	9550	4080	+ 0,675	— 0,365

Berechnung:

Versuch	A (Ws)	Adenosinmonophosphorsäure: Umsatz (µmol)	Adenosinmonophosphorsäure: A' (Ws)	Adenosintriphosphorsäure: Umsatz (µmol)	Adenosintriphosphorsäure: $A - A'$ (Ws)	Adenosintriphosphorsäure: U (cal/mol)
A	4,59	4,26	0,275	4,05	4,315	— 25 500
B	6,70	4,13	0,268	5,90	6,052	— 26 100

Tabelle 3.

[4] P. Ohlmeyer, Diese Z. **1**, 18 bes. 25 [1946].

Versuch	i (mA)	W (Ω)	Q_H	τ (s)	Σt (s)	A (Ws)	Umsatz (mmol)	U (cal/mol)
A	2,93	225,4	0,640	5580	3100	0,90	0,19	— 1170
B	2,72	428,1	0,472	4365	1840	0,69	0,116	— 1380
C	1,20	423,1	0,582	7310	2040	1,36	0,246	— 1300
D	1,60	428,1	0,550	6640	2560	1,19	0,246	— 1160

Tabelle 4.

Für die Wärmetönung bei der Abspaltung von 3 P aus Adenosintriphosphorsäure wurden also im Mittel —25800 cal/mol gefunden. Durch Subtraktion des Wertes für die Spaltung von Adenosinmonophosphorsäure folgt für Reaktion (1) $-25800 + 1550 = -24250$ cal/mol. Meyerhof und Lohmann haben 24000 cal/mol errechnet.

Hydrolyse von Glycerinphosphorsäure

Vor kurzem haben wir die phosphatatisch katalysierte Reaktion Glycerin + Phosphorsäure $\rightleftharpoons$ Glycerinphosphorsäure thermodynamisch berechnet und calorimetrisch gemessen[3]. Aus dem Temperaturkoeffizienten der Gleichgewichtskonstante folgte nach der Reaktions-Isochore $\frac{d \ln K}{d T} = -\frac{U}{R T^2}$ die Wärmetönung —1300 cal/mol für die Esterspaltung. Da die Wärmemessung denselben Wert ergab, so war damit zum erstenmal gezeigt, daß eine Hydrolase als echter Katalysator ein echtes Gleichgewicht einstellen kann. Hier bringen wir die genauen Belege für die Wärmemessung.

Hydratation der Fumarsäure

K. P. Jacobsohn[5] berechnete die Reaktion Fumarat + Wasser $\rightleftharpoons$ *l*(—)-Malat auf Grund des Temperaturkoeffizienten der Gleichgewichtskonstante und fand für die Hydratationswärme —4100 cal. Auch H. A. Krebs, D. H. Smyth und E. A. Evans[6] bestimmten die Gleichgewichtskonstante bei verschiedenen Temperaturen; aus ihren Werten folgt nach der Gleichung der Reaktions-Isochore —3420 cal. Jacobsohn fand den Betrag von 4100 cal jedoch nicht in Einklang mit dem Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktion, verwarf daher die Berechnung mit Hilfe der Reaktions-Isochore und bildete eine Hypothese, die in Anlehnung an Vorstellungen H. v. Eulers die Temperaturabhängigkeit auf die Beteiligung des Ferments zurückführt. Eine wesentlich niedrigere Hydratationswärme, nämlich —670 cal, errechnet sich noch aus potentiometrischen Messungen im kombinierten System der Succinodehydrase und Fumarase, die H. Borsook und H. F. Schott[7]

Versuch	Substrat (mmol) Fumarsäure	Substrat (mmol) Apfelsäure	i (mA)	W (Ω)	Q_H	τ (s)	Σt (s)	A (Ws)	Chem. Umsatz (μmol)	U (cal/mol)
A	—	—	0,70	428,1	0,448	2510	1250	— 0,025	—	—
B	0,075	0,39	0,48	428,1	0,478	4125	1855	+ 0,015	—	—
C	3,45	—	2,69	428,1	0,495	6880	3180	+ 0,62	37,8	— 3930
D	3,45	—	1,79	215,0	0,664	4995	1315	+ 1,38	92,5	— 3570
E	3,45	—	1,99	215,0	0,630	6615	1160	+ 2,56	159,0	— 3850
F	—	3,0	1,44	215,0	0,404	4915	3360	— 0,61	39,2	+ 3740
G	—	3,0	1,44	215,0	0,117	5425	1855	— 0,54	32,2	+ 4020

Tabelle 5.

Ansatz: 125 mg Substrat als Kaliumsalz; 0,15 ccm dial. Prostataferment; 0,015-*m*. Citrat-Salzsäure; V_F 20,15 ccm; p_H 4,5; ϑ 24,3°. — Bestimmung von P (Tab. 4).

[5] Biochem. Z. **274**, 167 [1934].
[6] Biochem. J. **34**, 1041 [1940].
[7] J. biol. Chemistry **92**, 559 [1931].

ausführten. Die Möglichkeit, zwischen diesen sich widersprechenden Rechnungen durch direkte Wärmemessung zu entscheiden, sah Jacobsohn „wegen des zu langsamen Ablaufs der Reaktion" nicht gegeben.

Um einen weiteren Beitrag zur Theorie der fermentativen Katalyse zu gewinnen, haben wir nun sowohl die Wärmebildung in der Reaktion Fumarsäure → Apfelsäure als auch den Wärmeverbrauch in der Reaktion Apfelsäure → Fumarsäure calorimetrisch gemessen und — 3800 cal bzw. + 3900 cal erhalten.

Gewinnung des Ferments. Kalbsleber wurde durch die Latapiemühle getrieben, der Brei mit einem halben Volumen Wasser angerührt, 24 h bei 0° aufbewahrt und zentrifugiert. Die überstehende Lösung stand vor Beginn der Versuche 10 Tage unter Toluol im Kühlschrank.

Ansatz: 16 ccm Substratlösung; 4 ccm Veronalpuffer; 0,15 ccm Ferment; im Gasraum Stickstoff; p_H 6,8; ϑ 24,3°. In dem Versuch A ist das Substrat, in den Versuchen F und G der Puffer fortgelassen.

Analyse. Bestimmung der Apfelsäure polarimetrisch nach Jacobsohn[5], der Fumarsäure gravimetrisch nach A. Hahn u. W. Haarmann[8].

Ergebnisse. Versuch A: Das Einkippen des Ferments in Pufferlösung verläuft praktisch thermoneutral. Versuch B: Mischt man Malat und Fumarat nach Maßgabe der Gleichgewichtskonstante und setzt Ferment zu, so tritt kein Vorgang ein, dessen Wärmetönung die Fehlergrenze der Messung überschritte. Unter dieser Voraussetzung konnten wir für Hin- und Rückreaktion entgegengesetzt gleiche Wärmemengen finden (Versuche C...G) (Tab. 5).

Für die Theorie folgt, daß die Gleichung der Reaktions-Isochore durch die Werte für Gleichgewichtskonstante und Wärmetönung in den Grenzen der Methoden befriedigt wird. Das Ferment ist also ohne Einfluß auf die thermodynamisch geforderte Gleichgewichtslage.

Ich danke Frl. G. Schütz für ihre Hilfe bei der Ausführung der Messungen.

[8] Z. Biol. **87**, 107 [1928].

Auslösung von Polyploidie durch Kälte bei Drosophila melanogaster

Von Hans Bauer

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biologie, Hechingen

(Z. Naturforschg. **1**, 35—38 [1946]; eingegangen am 1. September 1945)

Durch Kältebehandlung von 2 Stdn. alten Embryonen wird eine Polyploiditierung von Urkeimzellen erzielt, die am Auftreten triploider Nachkommen festgestellt wird.

Bei *Drosophila melanogaster* sind triploide ♀♀ und tetraploide Fliegen beider Geschlechter bekannt. Erstere werden seit langem regelmäßig gezüchtet; 4n-Tiere aber sind nur vereinzelt beobachtet worden[1]. Für die Klärung mancher genetischer Fragen besonders auch der Mutationsforschung wären konstante tetraploide Stämme nützlich. Sie müßten sich erhalten lassen, wenn bei ihrem Aufbau attached-X-Chromosomen verwandt würden[2]. Voraussetzung für die willkürliche Herstellung solcher 4n-Stämme ist es, sich von dem Aufsuchen spontan auftretender Polyploider unabhängig zu machen, also ihre experimentelle Auslösung zu erreichen. Diesem Ziel dienten die im folgenden beschriebenen Versuche.

In der botanischen Genetik herrscht heute zur experimentellen Polyploidisierung das Colchicin-Verfahren vor. Seine Anwendung auf Tiere ist durch die Schwierigkeit, das Colchicin in einer für den Organismus unschädlichen Weise wirksam an die Keimzellen heranzubringen, noch stark eingeschränkt. Es liegen nur ganz vereinzelte positive Versuchsberichte vor. Um nicht erst mühsam einen geeigneten Weg zur Überwindung der Schwierigkeiten suchen zu müssen, wurde auf das älteste Verfahren zurückgegriffen, die von J. J. Gerassi-

[1] C. B. Bridges, Cytological and genetic basis of sex. Sex a. intern. secretions. 2nd ed. 15—63 [1939].

[2] H. Bauer, Fortschr. d. Zool. N.F. **7**, 256 [1943].

m o w [3] eingeführte Kältebehandlung. Es wurden sich entwickelnde Eier der Kälte ausgesetzt; sie reagieren bei ihrer geringen Dicke gleichmäßiger, als von den Larven angenommen werden kann, und enthalten Urkeimzellen, die noch eine längere Mitosenfolge zu durchlaufen haben. Aus einer polyploid gewordenen Urkeimzelle muß, wenn sie nicht entwicklungsbenachteiligt ist, eine größere Menge polyploider Keimzellen entstehen, daher ist eine gruppenweise Häufung von polyploiden Nachkommen zu erwarten, die zugleich ein wichtiger Anhaltspunkt für den Erfolg des Versuches ist. Es wurden daher frühe Embryonalstadien, bei denen die Urkeimzellen als Polzellen ausgetreten sind, behandelt. Das ist bei 2 Stdn. alten Eiern der Fall[4].

Als Kriterium für die gelungene Polyploidisierung der Urkeimzellen wurde das Auftreten triploider Töchter bei der Kreuzung von (im Embryonalstadium) kältebehandelten ♀♀ mit unbehandelten ♂♂ benutzt. Die ♀♀ hatten die Konstitution *Notch*^{8}*/yellow white* ($N^8/y\ w$), die ♂♂ *facet-notchoid* (fa^{no}). Der Faktor fa^{no} wurde deshalb gewählt, weil er in Kombination mit *Notch* larvenletal ist[5]. Dadurch wird die Anzahl der auszuzählenden ♀♀ auf die Hälfte reduziert und es tritt normalerweise bei ihnen ebenso wie bei den ♂♂ (infolge Absterbens der N^8/Y-Zygoten) nur eine Klasse auf. Außerdem sollte durch fa^{no} in Anwesenheit von N^3 eine Klasse der möglichen triploiden F_1-♀♀ gekennzeichnet werden. Die durch die Kältebehandlung erzielten tetraploiden Oogonien haben die Konstitution $N^8/N^8/y\ w/y\ w$. Bei Zufallsverteilung der X-Chromosomen in den Reifeteilungen entstehen also 3 Sorten von diploiden Eizellen: N^8/N^8, $N^8/y\ w$ und $y\ w/y\ w$ im Verhältnis 1 : 4 : 1, demnach 3 Sorten von triploiden Zygoten: $N^8/N^8/fa^{no}$, $N^8/y\ w/fa^{no}$ und $y\ w/y\ w/fa^{no}$. Die ersteren sind wie die diploiden N^8/fa^{no}-Zygoten letal, die aus den letzteren hervorgehenden ♀♀ unterscheiden sich nicht von $y\ w/fa^{no}$-♀♀. Die $N^8/y\ w/fa^{no}$-♀♀ dagegen sollten nach der von B a u e r [5] gegebenen Deutung den *Notch*-Phänotypus aufweisen. Nach dieser Deutung stellt *facet-notchoid* ein Deficiency eines der Elemente einer im normalen Genotypus der Art vorhandenen Genduplikation dar; bei *Notch*-Faktoren ist dagegen das ganze Gendublett entfernt. Für die normale Flügelausbildung sind je X-Chromosom durchschnittlich mindestens 1,5 dieser Gene notwendig. Der *Notch*-Phänotypus kommt bei einem Gen-X-Verhältnis von 1,0 zustande ($N^8/+$; fa^{no}/fa^{no}; fa^{no}-♂). Ein Verhältnis <1 ist letal. Bei den zu erwartenden 3n-♀♀ der Konstitution $N^8/y\ w/fa^{no}$ liegt ein Verhältnis 1,0 vor (0 + 2 + 1 : 3); sie sollten also *Notch*-Flügel besitzen. Das hat sich in den Versuchen durch Weiterzucht der Triploiden bestätigt, womit die vorgeschlagene Deutung der Natur des fa^{no}-Faktors eine weitere Stütze erhält.

Daß auch die diploiden $y\ w/fa^{no}$-♀♀ in einem geringen Prozentsatz kleine Flügelausschnitte aufweisen[5], stört nicht, da sie an der fehlenden Aderverdickung stets von den 3n-♀♀ unterschieden werden können.

Durch die Auszählung der *Notch*-Fliegen werden also zwei Drittel der triploiden ♀-Zygoten erfaßt. Von den diploiden ♀-Zygoten ist dagegen nur die Hälfte lebensfähig. Das Verhältnis von 3n- : 2n-Zygoten ist also etwas kleiner als das der 3n- : 2n-♀♀.

Der Versuchsgang war der folgende: Unbefruchtete $N^8/+$-♀♀ wurden bei 25° mit $y\ w$-♂♂ in Röhrchen gebracht, die in üblicher Weise mit agarbedeckten Objektträgern beschickt waren. Auf der Höhe der Legeperiode wurden die Objektträger in einstündigen Intervallen gewechselt. Die abgelegten Eier wurden dann nach Erreichen eines Durchschnittsalters von 2 Stdn. mit den Agarplättchen unmittelbar auf Eis oder auf eine Eiskochsalzmischung gebracht, so daß sie Temperaturen von 0° bzw. —4° ausgesetzt waren. Nach $^1/_2$—4 Stdn. wurden die Eier in Kulturflaschen gebracht, wo sie bei 25° die weitere Entwicklung durchmachten. Die schlüpfenden $N^8/y\ w$-♀♀ wurden unbefruchtet abgesammelt und zu 2 bis 4 zusammen mit fa^{no}-♂♂ in Flaschen angesetzt.

Über die Behandlungsdauer in den Einzelversuchen gibt Tab. 1 Auskunft, in der zugleich die Daten über die durch die Behandlung bedingte Sterblichkeit zusammengefaßt sind. Von jeder Temperatur und Behandlungsdauer wurden 3—4 Einzelversuche gemacht, die in der Tabelle nur gesammelt angeführt sind. Die Sterblichkeitswerte in diesen Teilversuchen streuen stark. Im ganzen tritt mit zunehmender

[3] Bull. Soc. Imp. Natur. Moscou No. 1 u. 2. 185 [1901].
[4] D. F. P o u l s o n, Act. scient. et ind. (Paris) **498**, 1 [1937].
[5] H. B a u e r, Z. Vererbgsl. **81**, 374 [1943].

Temperatur	Behandlungsdauer in Stunden	Anzahl der behandelten Eier	Anzahl der erwarteten Fliegen	Anzahl der geschlüpften Fliegen	kältebewirkte Mortalität in %
0°	1	603	301	144	52,2
	2	825	412	244	40,8
	3	1290	645	165	74,4
	4	757	378	119	68,5
−4°	½	1226	613	315	48,6
	1	779	389	224	42,4
	1½	966	483	108	77,6
	2	921	460	158	65,7

Tab. 1. Sterblichkeit der Fliegen auf frühen Entwicklungsstadien nach Kältebehandlung.

Behandlungsdauer und abnehmender Temperatur aber eine Zunahme der Sterblichkeit auf. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Sterblichkeit nicht ausschlaggebend auf einer Partialpolyploidisierung des Embryos beruht; denn diese dürfte in erster Linie durch den Abkühlungsschock bedingt und unabhängig sein von der weiteren Dauer der Kälteeinwirkung über eine wohl nur kurze Minimalzeit hinaus.

Die Ergebnisse der Nachkommenzuchten der kältebehandelten ♀♀ faßt Tab. 2 zusammen. Aus ihr geht hervor, daß der Prozentsatz triploider ♀♀ in den Kontrollzuchten außerordentlich gering ist; er beträgt nur 0,015%. Die 3 Triploiden traten einzeln in verschiedenen Kulturen auf. Anders ist das Bild in den Versuchs-

Versuchsart		geschlüpfte F_1-Fliegen ♂♂	2n-♀♀	3n-♀♀	3n-♀♀ in % aller ♀♀
Kontrolle		19 226	20 513	3	0,015
Temp.	Stunden				
0°	1	397	516	2	
	2	3 706	4 197	21	
	3	1 572	1 683	—	
	4	269	459	3	
Gesamt . . .		5 944	6 855	26	0,38
−4°	½	702	673	4	
	1	619	644	13	
	1½	342	366	1	
	2	669	817	1	
Gesamt . . .		2 332	2 500	19	0,75

Tab. 2. Auftreten triploider ♀♀ nach Kältebehandlung der Mütter im Embryonalzustand.

zuchten: Bei 0°-Behandlung wurden 0,38%, bei −4°-Behandlung 0,75% triploide ♀♀ erhalten. Die Steigerung gegenüber den Kontrollen beläuft sich, wenn auch eine genaue statistische Bewertung nicht möglich ist, auf das 25- bis 50-fache. Das ist zwar immer noch wenig, reicht aber für den Zweck der willkürlichen Herstellung polyploider Stämme voll aus. Wieweit reale Unterschiede zwischen den Versuchen mit verschiedener Temperatur und Behandlungsdauer vorliegen, läßt sich im einzelnen nicht sagen.

		Anzahl der Kulturen	Kulturen mit n Triploiden, n = 0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Kontrolle		62	59	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Temperatur	Stunden															
0°	1	3	2	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	2	9	5	—	—	1	2	—	—	—	—	—	1	—	—	—
	3	5	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	4	4	2	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
−4°	½	5	4	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	1	4	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
	1½	2	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	2	7	6	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kälteversuche gesamt .		39	28	4	2	1	2	—	—	—	—	—	1	—	—	1

Tab. 3 Verteilung der Triploiden auf die Einzelzuchten.

Besonders auffällig ist die Verteilung der Triploiden auf die einzelnen Kulturen (Tab. 3). Ohne weiteren statistischen Vergleich ist es klar, daß solche Verteilungen, wie sie besonders bei 0° 2 Stdn. und bei −4° 1 Std., aber auch bei den anderen Versuchsgruppen mit mehr als einem 3n-♀ beobachtet wurden, nicht eine Zufallsverteilung wiedergeben[6]. Sie zeigen vielmehr eine Häufung der Triploiden in den Einzelkulturen an. Die Erklärung dafür ist nach dem oben Gesagten offensichtlich; während das Auftreten der Triploiden in den Kontrollversuchen wohl allein auf meiotische Störungen zurückgeht, müssen einzelne der behandelten ♀♀ als Folge der Polyploidisierung der Urkeimzellen tetraploide Ovarteile, einzelne oder Gruppen von Eiröhren, besitzen, aus denen mehrere diploide Eizellen entstehen.

Daß nur so wenige größere Gruppen von Triploiden beobachtet wurden, liegt zum Teil daran, daß nur 1/3 der diploiden Eizellen erfaßt werden; denn nicht nur 1/3 der 3n-♀♀ entzieht sich der Beobachtung oder stirbt ab, sondern auch eine den 3n-Zygoten gleiche Zahl von XXY-Zygoten bleibt unberücksichtigt. Außerdem werden auch wohl nicht wenige hypo- oder hyperdiploide Eizellen entstehen. Die Beschränkung der Triploidenzeugung auf nur vereinzelte ♀♀ schließlich liegt zweifellos daran, daß nur in einem geringen Teil der behandelten Eier einzelne Urkeimzellen gerade in dem für die Restitutionskernbildung geeigneten Mitosestadium sind. Es ist wahrscheinlich, daß eine mehrfache Kältebehandlung mit kurzen Erwärmungspausen einen noch erheblich günstigeren Versuchsausfall gibt.

Hrn. G. Wiertz, der die Versuche ausgeführt hat, bin ich für seine Hilfe dankbar.

[6] Unter der vereinfachenden Annahme, daß die Einzelkulturen gleiche Individuenanzahlen aufwiesen, berechnet sich die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Gesamtverteilung der Triploiden in den Kälteversuchskulturen (Tab. 3, unterste Zeile) einer Poisson-Verteilung entspricht, auf $P < 10^{-6}$.

Unregelmäßige Chromosomenverteilung durch eine Mutation bei Ephestia kühniella Z.

Von Alfred Kühn und Dore-Li Woywod

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biologie, Hechingen

(Z. Naturforschg. **1**, 38—44 [1946]; eingegangen am 1. September 1945)

Die unvollständig dominante Mutation *Mo* bewirkt unregelmäßige Chromosomenverteilung, meist in einer der ersten embryonalen Teilungen. In dem reinen Stamm entstehen etwa 20% Mosaiktiere, meist Halbseitenmosaiks, die verschieden helle Flügelschuppen haben. Im Mittel ist die eine Seite gegenüber der Flügelhelligkeit der gleichseitigen Tiere des Stammes aufgehellt, die andere verdunkelt. Nach Einkreuzung spalten verschiedene rezessive mutierte Allele nicht gekoppelter Gene mosaikhaft heraus. *Mo* bewirkt also die unregelmäßige Verteilung verschiedener Chromosomen. Das auf der einen Seite ausfallende Chromosom kann ganz verloren gehen oder der anderen Seite zugeteilt werden. Auch zweifach monosome Flügel können entstehen.

In unseren Zuchten von *Ephestia kühniella* und von *Ptychopoda seriata* kommen ab und zu Mosaiktiere vor. Drei Fälle wurden früher schon beschrieben: von *Ephestia* ein Sektorialmosaik[1] und ein Halbseitenmosaik[2], in denen bei einem +/*b*-Heterozygoten eine Seite *b* zeigte, und von *Ptychopoda* ein Halbseitenmosaik[3], bei dem in einer wildfarbigen Zucht auf einer Seite die der Mutation *At* entsprechende Flügelbeschuppung erschien.

[1] A. Kühn, Versuche über die Wirkungsweise der Erbanlagen. Naturwiss. **24**, 6 [1936].

[2] A. Kühn, Zur Entwicklungsphysiologie der Schmetterlingsschuppen. Biol. Zbl. **61**, 136 ff. [1941].

[3] A. Kühn u. M. v. Engelhardt, Über zwei melanistische Mutationen (*At* und *ni*) von *Ptychopoda seriata Schrk.* Biol. Zbl. **63**, 264 ff. [1943].

Besonders auffällig ist die Verteilung der Triploiden auf die einzelnen Kulturen (Tab. 3). Ohne weiteren statistischen Vergleich ist es klar, daß solche Verteilungen, wie sie besonders bei 0° 2 Stdn. und bei −4° 1 Std., aber auch bei den anderen Versuchsgruppen mit mehr als einem 3n-♀ beobachtet wurden, nicht eine Zufallsverteilung wiedergeben[6]. Sie zeigen vielmehr eine Häufung der Triploiden in den Einzelkulturen an. Die Erklärung dafür ist nach dem oben Gesagten offensichtlich; während das Auftreten der Triploiden in den Kontrollversuchen wohl allein auf meiotische Störungen zurückgeht, müssen einzelne der behandelten ♀♀ als Folge der Polyploidisierung der Urkeimzellen tetraploide Ovarteile, einzelne oder Gruppen von Eiröhren, besitzen, aus denen mehrere diploide Eizellen entstehen.

Daß nur so wenige größere Gruppen von Triploiden beobachtet wurden, liegt zum Teil daran, daß nur 1/3 der diploiden Eizellen erfaßt werden; denn nicht nur 1/3 der 3n-♀♀ entzieht sich der Beobachtung oder stirbt ab, sondern auch eine den 3n-Zygoten gleiche Zahl von XXY-Zygoten bleibt unberücksichtigt. Außerdem werden auch wohl nicht wenige hypo- oder hyperdiploide Eizellen entstehen. Die Beschränkung der Triploidenzeugung auf nur vereinzelte ♀♀ schließlich liegt zweifellos daran, daß nur in einem geringen Teil der behandelten Eier einzelne Urkeimzellen gerade in dem für die Restitutionskernbildung geeigneten Mitosestadium sind. Es ist wahrscheinlich, daß eine mehrfache Kältebehandlung mit kurzen Erwärmungspausen einen noch erheblich günstigeren Versuchsausfall gibt.

Hrn. G. Wiertz, der die Versuche ausgeführt hat, bin ich für seine Hilfe dankbar.

[6] Unter der vereinfachenden Annahme, daß die Einzelkulturen gleiche Individuenanzahlen aufwiesen, berechnet sich die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Gesamtverteilung der Triploiden in den Kälteversuchskulturen (Tab. 3, unterste Zeile) einer Poisson-Verteilung entspricht, auf $P < 10^{-6}$.

Unregelmäßige Chromosomenverteilung durch eine Mutation bei Ephestia kühniella Z.

Von Alfred Kühn und Dore-Li Woywod

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biologie, Hechingen

(Z. Naturforschg. **1**, 38—44 [1946]; eingegangen am 1. September 1945)

Die unvollständig dominante Mutation *Mo* bewirkt unregelmäßige Chromosomenverteilung, meist in einer der ersten embryonalen Teilungen. In dem reinen Stamm entstehen etwa 20% Mosaiktiere, meist Halbseitenmosaiks, die verschieden helle Flügelschuppen haben. Im Mittel ist die eine Seite gegenüber der Flügelhelligkeit der gleichseitigen Tiere des Stammes aufgehellt, die andere verdunkelt. Nach Einkreuzung spalten verschiedene rezessive mutierte Allele nicht gekoppelter Gene mosaikhaft heraus. *Mo* bewirkt also die unregelmäßige Verteilung verschiedener Chromosomen. Das auf der einen Seite ausfallende Chromosom kann ganz verloren gehen oder der anderen Seite zugeteilt werden. Auch zweifach monosome Flügel können entstehen.

In unseren Zuchten von *Ephestia kühniella* und von *Ptychopoda seriata* kommen ab und zu Mosaiktiere vor. Drei Fälle wurden früher schon beschrieben: von *Ephestia* ein Sektorialmosaik[1] und ein Halbseitenmosaik[2], in denen bei einem +/*b*-Heterozygoten eine Seite *b* zeigte, und von *Ptychopoda* ein Halbseitenmosaik[3], bei dem in einer wildfarbigen Zucht auf einer Seite die der Mutation *At* entsprechende Flügelbeschuppung erschien.

[1] A. Kühn, Versuche über die Wirkungsweise der Erbanlagen. Naturwiss. **24**, 6 [1936].

[2] A. Kühn, Zur Entwicklungsphysiologie der Schmetterlingsschuppen. Biol. Zbl. **61**, 136 ff. [1941].

[3] A. Kühn u. M. v. Engelhardt, Über zwei melanistische Mutationen (*At* und *ni*) von *Ptychopoda seriata Schrk.* Biol. Zbl. **63**, 264 ff. [1943].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

In einem *Ephestia*-Stamm, der *dz*[4] enthält, treten seit 1943 regelmäßig ung. 20% Mosaiktiere auf (Tab. 1), in der Regel Halbseitenmosaiks, bei denen die Flügel der einen Seite viel hellere Schuppen tragen als die der anderen (Abb. 1). Beide Geschlechter sind gleich oft mit der Eigenschaft behaftet (♀♀ 20,0%, ♂♂ 19,7%). Die Erscheinung wird gleichermaßen von Mosaiktieren wie von normal aussehenden Geschwistern übertragen. Die Kreuzungen mit verschiedenen anderen Stämmen zeigen die monofaktorielle Erblichkeit der Erscheinung (Tab. 1). Sie ist unvollständig dominant; die Penetranz in F_1 beträgt 4%. In F_2 und der Rückkreuzung mit dem Mosaikstamm liegt die Anzahl der Mosaiktiere etwas über der Erwartung für monohybriden Erbgang. Das



a b

Abb. 1. Vorderflügel eines Halbseitenmosaiks aus dem *Mo*-Stamm. 8/1 (Freiberg gez.).

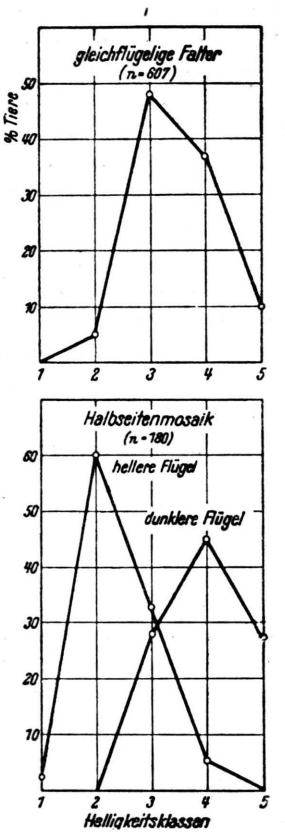


Abb. 2. Variantenverteilung in der Helligkeitsskala bei gleichflügeligen Faltern und Halbseitenmosaiks in dem *Mo*-Stamm.

	% Mosaiks (± m)	n
Mo-Stamm	19,8 (± 0,8)	2404
F_1	4,0 (± 0,3)	3410
F_2	8,9 (± 0,7)	1874
	Erw. 7,0	
R: $F_1 \times$ *Mo*	14,6 (± 2,6)	198
	Erw. 11,9	

Tab. 1. Häufigkeit von Mosaiktieren in dem *Mo*-Stamm und in Kreuzungen.

[4] A. Kühn, Über eine geschlechtsgekoppelte Mutation (*dz*) bei *Ephestia kühniella* Z. Biol. Zbl. **59** [1939].

mutierte Allel, welches mit einer bestimmten Penetranz die Mosaikausbildung hervorruft, nennen wir Mo (Mosaik).

Die Wirkung von *Mo* tritt während der Ausfärbung der Flügel in der Puppe hervor. Bei Halbseitenmosaiks steigt der Pigmentierungsgrad der Puppenflügel auf der einen Körperseite langsamer an und bleibt bei einem tieferen Werte stehen als auf der anderen. Der Helligkeitsunterschied zwischen den Falterflügeln der beiden Seiten ist verschieden groß. Um ein Maß für ihn zu gewinnen, wurden die Flügel mit einer Skala gemessen, die durch 4 Test-

flügel in 5 Klassen eingeteilt ist. Ein Vergleich der Variantenverteilung der Flügel der Halbseitenmosaiktiere mit der der gleichflügeligen Tiere des Mosaikstammes (Abb. 2) zeigt, daß der hellere Flügel ($M \pm m = 2{,}41 \pm 0{,}05$) im Mittel um etwa 1 Klassenwert gegenüber der Norm der Gleichflügeligen ($M \pm m = 3{,}51 \pm 0{,}01$) aufgehellt ist. Bei 62,2% fallen die helleren Flügel in die Klassen 1 und 2 der Helligkeitsskala, während von den beiderseits gleichhellen Tieren des Stammes nur 5,3% die Klasse 2 erreichen. Die dunkleren Flügel der Halbseitentiere stimmen im Mittel auch nicht mit den Gleichflügeligen überein; ihr Mittelwert ($M \pm m = 4{,}01 \pm 0{,}06$) ist um einen geringeren Betrag als der der helleren Flügel gegenüber dem Mittelwert der Norm nach der dunkleren Seite der Skala verschoben. Also *steht bei einem Teil der Mosaiktiere der Aufhellung der einen Seite eine Verdunkelung der anderen Seite gegenüber.*

Ein Wechsel der Flügelhelligkeit kann bei *Ephestia* auf verschiedene Weise zustandekommen. Das *Zeichnungsmuster der Wildform* setzt sich aus verschieden stark pigmentierten Schuppen, dunklen Zeichnungsschuppen, hellen Zeichnungsschuppen und dazwischenstehenden Untergrundschuppen, zusammen (Abb. 1a, 7a). Diese Schuppentypen unterscheiden sich nicht nur durch die Einlagerung verschiedener Pigmentmengen, sondern auch in ihrer Chitinstruktur und ihrer Form[5, 2]. Bei einer Reihe von verschieden hellen *Ephestia*-Stämmen wechseln die Helligkeit des Untergrundes und die Dunkelheit und Ausdehnung der Zeichnung, und dabei wechselt jeweils mit der Pigmentierung der Schuppen auch der Struktur- und Formtypus der Schuppen (l. c.[5], S. 165 ff.). Bei der Mutation *dz* wird der Untergrund des Zentralfeldes von schlanken dunklen Zeichnungsschuppen durchsetzt (Abb. 1a). Bei der schwarzen Rasse (*b*) wird der ganze Untergrund von dunklen Zeichnungsschuppen eingenommen, und nur die weißen Querbinden treten als Zeichnungssystem hervor. Die Mutation *ml*[6] (und l. c.[2], S. 140 ff.) erlaubt überhaupt nur die Ausbildung heller Zeichnungsschuppen mit breitem weißen Rand und macht dadurch den Flügel musterlos. Diesen Mutationen stehen andere gegenüber, bei denen die Verteilung von Struktur-Form-Typen der Schuppen über den Flügel nicht abgeändert wird, jedoch die Einlagerung von Pigment in jedem Schuppentypus herabgesetzt (*he*)[7] oder erhöht wird (*vd*)[8]. Die Aufhellung und Verdunkelung der Flügel bei der Wirkung von *Mo* kommt auf die zweite Weise zustande. Das zeigt sich besonders deutlich bei schwarzen (*b*/*b*-) und musterlosen (*ml*/*ml*-) Tieren, welche nach Kreuzung mit dem *Mo*-Stamm in F_2 herausspalten. Wenn *Mo* bei *b*/*b* sich ausprägt, ist der eine Flügel gleichmäßig zu grau-braun aufgehellt, aber alle Schuppen haben die typische Gestalt der dunklen Zeichnungsschuppen. Auf den Flügeln von *ml*/*ml*-Tieren, in denen *Mo* sich manifestiert, stehen typische helle Zeichnungsschuppen; die Aufhellung des einen Flügels kommt dadurch zustande, daß der unterhalb des weißen Randes liegende pigmentierte Schuppenteil gegenüber den typischen Schuppen dieses Struktur-Form-Typus verblaßt ist. Bei einzelnen *Mo-ml*/*ml*-Tieren aus F_2 ist auf der Gegenseite der Schuppenschaft wesentlich dunkler als bei der Norm, und das Pigment dringt weiter gegen das Schuppenende hin vor (Abb. 3). *Bei der mosaikhaften Aufhellung und Verdunkelung infolge der Mo-Wirkung wird also nicht der Struktur-Form-Typus der Schuppen, sondern nur die Pigmenteinlagerung abgeändert.*

Solche Mosaikbildungen weisen mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine *Elimination eines Chromosoms* hin, die bei einem Halbseitenmosaik in einer der ersten Furchungsteilungen auftreten muß. Von *Drosophila* ist ein Fall be-

[5] A. Kühn u. K. Henke, Genetische und entwicklungsphysiologische Untersuchungen an der Mehlmotte *Ephestia kühniella Zeller*. VIII—XII. Abh. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. **15** [1932].

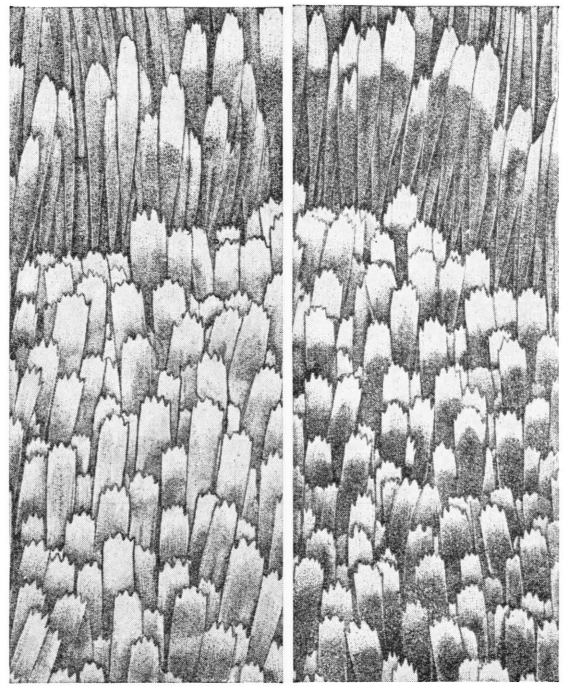
[6] A. Kühn, Vollständige Unterdrückung des Zeichnungsmusters durch eine Mutation der Mehlmotte *Ephestia kühniella Z.* Naturwiss. **27** [1939].

[7] A. Kühn, Über die Mutation *he* (gehemmte Ausfärbung) bei *Ephestia kühniella Z.* Z. Vererbgsl. **77** [1939].

[8] A. Kühn, Über eine die Schuppenformbildung und die Schuppenpigmentierung beeinflussende Mutation (*vd*) von *Ephestia kühniella Z.* Biol. Zbl. **64** [1944].

kannt, in dem eine Mutation die somatische Elimination von Chromosomen bewirkt[9]. Eine cytologische Bestätigung des Chromosomenverlusts wie bei *Drosophila* wird bei *Ephestia* mit ihren zahlreichen kleinen Chromosomen (2n bei ♀♀ = 59, bei ♂♂ = 60) sich schwerlich erbringen lassen; doch läßt er sich aus bestimmten Mosaikbildungen mit Sicherheit erschließen.

Wenn der Helligkeitsunterschied der Flügel der Halbseitenmosaiks des *Mo*-Stammes (Abb. 1) auf einer unregelmäßigen Chromosomenverteilung beruht, so muß auf der einen Seite des Keimes *ein Chromosom ausgefallen sein, das einen Faktor enthält, der die Schuppenpigmentierung beeinflußt und zwar so, daß die Allele sich in der Wirkung addieren.* Für das auf der einen Seite ausfallende Chromosom sind zwei Möglichkeiten gegeben: Entweder kann es bei der unregelmäßig verlaufenden Teilung *ganz verloren gehen* (Abb. 4a), oder es kann mit der anderen Spalthälfte abrücken (Abb. 4b), so daß *einerseits monosome, andererseits trisome Körperteile entstehen.* Daß diese zweite Möglichkeit mindestens in einem Teile der Fälle verwirklicht ist, wird dadurch sehr wahrscheinlich gemacht, daß bei den Halbseitenmosaiks im Mittel beide Flügel in entgegengesetztem Sinne von der Norm abweichen. Wir bezeichnen den die Pigmentierung der Schuppen beeinflussenden, nicht durch eine Genmutation im Kreuzungsexperiment erfaßten, sondern aus der Mosaikbildung erschlossenen Faktor mit *Pm*. Ob er die Pigmenteinlagerung in die Schuppen steigert, der Verlust eines Allels also aufhellend, Hinzufügung eines dritten Allals verdunkelnd wirkt, oder ob *Pm* die Pigmentierung drosselt und die Monosomie sie deshalb höher steigen läßt, und Trisomie sie mehr herabdrückt, ist nach Halbseiten-Helligkeitsmosaiks nicht zu entscheiden. Da die Variationskurve der aufgehellten und der verdunkelten Flügel mit der Norm transgrediert, läßt sich in keinem Einzelfall mit Sicherheit sagen, ob nur ein Flügel verändert ist. Aber eine sektorielle Aufhellung in einem normalen Muster, wie sie in einem Fall beobachtet wurde, ist nur durch einseitigen Chromosomenausfall (Abb. 4a) zu erklären, und daraus ergibt sich der Schluß, daß der Chromosomenverlust aufhellend wirkt, *Pm also ein die Schuppenpigmentierung steigernder Faktor* ist. Unter den *b*/*b*-Tieren aus F_2 und Nachzuchten aus Kreuzungen des *Mo*-Stammes mit Schwarzschuppigen, bei denen der Pigmentierungsgrad der aufgehellten Flügel nicht mit der Norm



a b

Abb. 3. Einander entsprechende Stücke vom Flügelaußenrand der beiden Flügel eines *ml*/*ml*-Helligkeitsmosaiks aus F_2 nach Einkreuzung von *ml* in den *Mo*-Stamm. 70/1 (Freiberg gez.).

transgrediert, kommen einzelne vor, die auf *beiden Seiten aufgehellt* sind. Sie können dadurch entstehen, daß bei einer frühembryonalen Teilung beide Spalthälften des einen den Faktor *Pm* enthaltenden Chromosoms (Abb. 4c) oder je eine Spalthälfte der beiden *Pm*-Chromosomen auf entgegengesetzten Seiten (Abb. 4d) verloren gehen.

Daß *Pm* mit dem Faktor *Mo*, der die unregelmäßige Chromosomenverteilung auslöst, identisch ist, ist sehr unwahrscheinlich; *Mo*/*Mo*- und +/*Mo*-Tiere ohne Mosaikbildung sind gleich wie +/+-Tiere pigmentiert. Vielleicht

[9] A. H. Sturtevant, The claret mutant type of *Drosophila simulans:* a study of chromosome elimination and of cell-lineage. Z. wiss. Zool. **135** [1929].

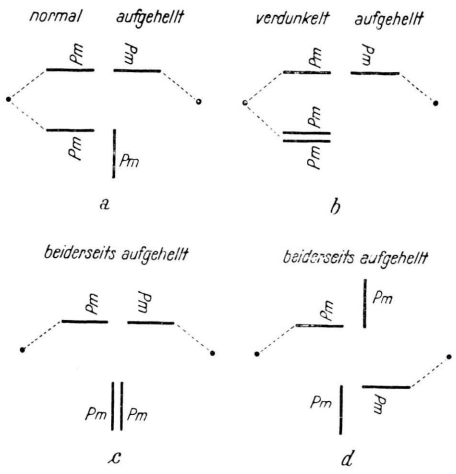


Abb. 4. Schema der unregelmäßigen Chromosomenverteilung in dem *Mo*-Stamm.

ist *Pm* mit *Mo* gekoppelt; aber es ist auch möglich, daß *Mo* und *Pm* in verschiedenen Chromosomen liegen und die Häufigkeit des Auftretens eines Helligkeitsmosaiks die Empfindlichkeit des *Pm*-Chromosoms für die *Mo*-Wirkung anzeigt.

Daß Mo nicht nur auf die Verteilung der Spalthälften desjenigen Chromosoms wirkt, in dem das mutierte Gen liegt, sondern auch auf die Verteilung anderer Chromosomen, ebenso wie die Mutation *claret* von *Drosophila*[9], beweist das mosaikhafte Auftreten eingekreuzter rezessiver Gene in F_1 und F_2 der *Mo*-Kreuzungen. Durch sie wird die chromosomale Interpretation, die für die Helligkeitsmosaiks nur sehr wahrscheinlich ist, bewiesen.

In einem Fall war die rechte Hälfte eines $+/Mo+/ml\ dz/dz$-♂ musterlos, und da sich die hellen Zeichnungsschuppen sehr deutlich von den viel dunkleren Schuppen abheben, die normalerweise auf dem Körper des Falters stehen, ließ sich die Trennungslinie auch über Kopf, Thorax und Abdomen verfolgen. Sie verlief auf dem Thorax ziemlich genau median, auf dem Kopf und dem Abdomen wich sie etwas nach rechts ab. Die Beine und die Antenne der rechten Seite waren hell wie die Flügel.

Besonders disponiert für die unregelmäßige Verteilung ist offenbar das *b*-Chromosom; denn das Herausspalten von *b* in $+/b$-Tieren, halbseitig oder sektorial, ist vereinzelt auch in anderen Stämmen schon aufgetreten. Stets sind dabei die Schuppen auf der *b*-Seite nicht nur schwarz wie bei b/b-Tieren, sondern auch stark verkleinert (Abb. 5b). Bei einem Mosaiktier, dessen Schuppen im Abklatschpräparat vermessen wurden, sind sie im Mittel um etwa $^1/_5$ verkürzt und um die Hälfte verschmälert[2]. Bei allen $+/b$-Mosaiks waren auch die Flügel auf der *b*-Seite etwas kleiner als auf der wildfarbigen Seite. Da *b* selbst nicht mit einer Schuppen- und Flügelverkleinerung verknüpft ist, muß diese auf einer anderen Wirkung des Chromosomenverlusts beruhen. Aber nicht jeder Chro-

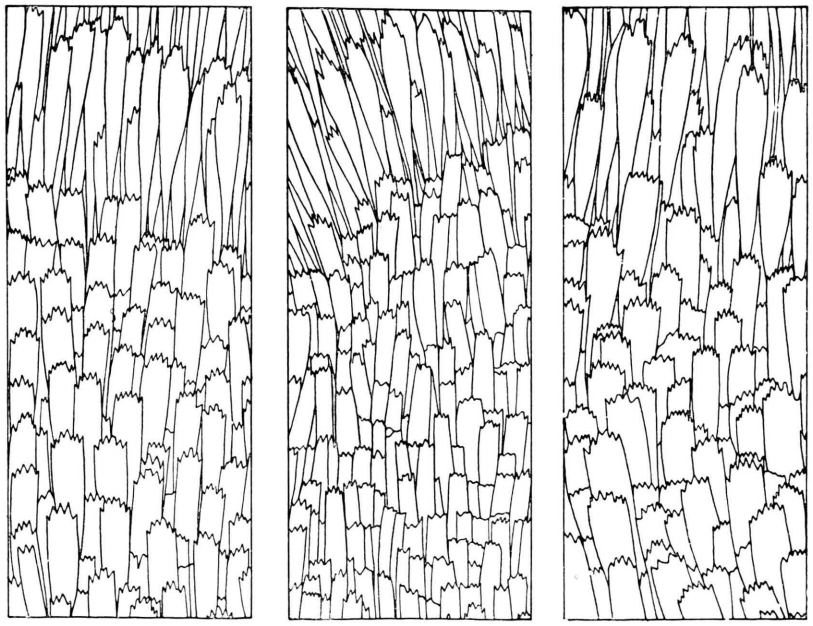


Abb. 5. Schuppenumrisse auf einander entsprechenden Vorderflügelstücken: a normal wildfarbig, b schwarzschuppiger Flügel (*b*) eines Halbseitenmosaiks, c wildfarbiger Flügel ($b/+/+$) desselben Halbseitenmosaiks. 70/1 (Freiberg gez.).

mosomenverlust wirkt auf das Schuppen- und Flügelwachstum; bei dem +/*ml*-Mosaik sind, wie bei den Helligkeitsmosaiks, keine Größenunterschiede zu bemerken. In dem *b*-Chromosom muß also ein die Schuppengröße beeinflußender Faktor liegen; wir nennen ihn *Sg*. Das wird auch bestätigt durch die Schuppenausbildung auf der wildfarbigen Seite: Hier sind die Schuppen entweder von normaler Größe, wie bei dem 1941[2] beschriebenen Tier, oder sie sind bedeutend vergrößert (Abb. 5c). Die beiden Fälle werden durch das Schema Abb. 6 erklärt.

Manchmal betrifft der Unterschied zwischen den Flügeln von Halbseitentieren in dem *Mo*-Stamm und Kreuzungen auch andere Merkmale als die Schuppenhelligkeit und die Manifesta-

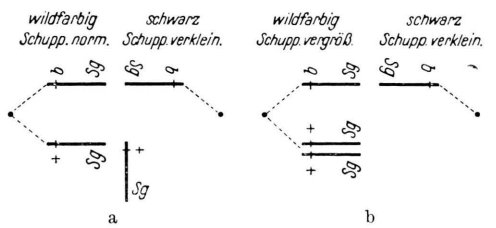
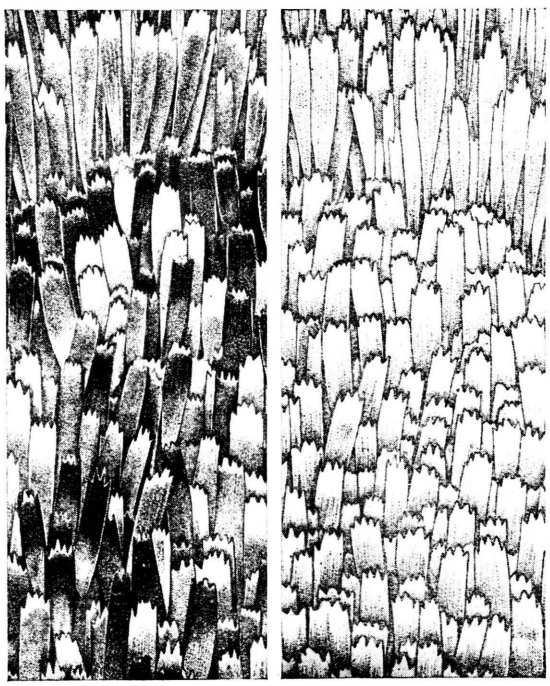


Abb. 6. Schema der Chromosomenverteilung bei den Mosaikbildungen in $\frac{+}{Mo}\ \frac{+}{b}$.

tion bekannter rezessiver Allele in Heterozygoten. So zeigte sich einmal auf dem linken Flügel bei einem ♀ *Mo*/*Mo dz*, eine sehr starke Zusammenschiebung der Querbinden bis zu fast völligem Schwund des Zentralfeldes, wie sie der Genkombination +/*Sy dz* entspricht. Da *Sy* dominant ist (homozygot letal[10, 11]), d. h. 1 *Sy*+ eine geringere Ausbreitung des Symmetriefeldes[12] bewirkt als 2 *Sy*+, so ist es möglich, daß diese Mosaikbildung auf dem Ausfall eines *Sy*+-Chromosoms auf der einen Seite beruht, — analog wie ein Chromosomenausfall bei *Ptychopoda* den Phänotypus von *At* mosaikhaft hervortreten läßt.

Bei einem Bastard-♀ +/*Mo* +/*ml dz* ist der eine Flügel musterlos und hochgradig aufgehellt (Abb. 7). Diese Mosaikbildung kann nur darauf beruhen, daß auf der abnormen Seite außer dem *ml*+-Chromosom noch ein weiteres Chromosom mit einem auf die Schuppenhelligkeit wirkenden Faktor ausgefallen ist, wahr-



a b

Abb. 7. Einander entsprechende Stücke eines Halbseitenmosaiks des Ausgangsgenotypus $\frac{+}{Mo}\ \frac{+}{ml}$; rechts *ml* und aufgehellt $\left(\frac{-}{ml}\ \frac{-}{Pm}\right)$ 70/1 (Freiberg gez.).

scheinlich dasselbe, welches auch in dem *Mo*-Stamm und in F_1 und F_2 bei wildfarbigen, *ml*/*ml*- und *b*/*b*-Tieren durch seinen Verlust die Aufhellung bewirkt. Der abnorme Flügel ist nicht kleiner als der andere. Bei *Ephestia* (mit 29 Autosomen im Genom) sind also auch bestimmte *zweifach monosome somatische Zellen entwicklungsfähig*, während bei *Drosophila*, außer der Elimination eines der beiden X-Chromosomen, nur der Ausfall des einen kleinen IV. Chromosoms ertragen wird, während der Verlust eines der beiden großen Autosomen zell-letal wirkt.

[10] A. Kühn, Entwicklungsphysiologische Wirkungen einiger Gene von *Ephestia kühniella*. Naturwiss. **20** [1932].

[11] A. Kühn u. K. Henke, Genetische und entwicklungsphysiologische Untersuchungen an der Mehlmotte *Ephestia kühniella* Zeller. XIII. u. XIV. Abh. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl. **15** [1936].

[12] A. Kühn u. M. v. Engelhardt, Über die Determination des Symmetriesystems auf dem Vorderflügel von *Ephestia kühniella* Zeller. Roux' Arch. **130** [1933].

Die Mosaiktiere des *Mo*-Stammes und seiner Kreuzungen sind häufig steril. Während von den Paarungen normal aussehender Geschwister nur etwa $^1/_{10}$ erfolglos ist, bleibt ungefähr die Hälfte der Paarungen, in denen beide Partner oder die Weibchen Mosaiks sind, und etwa $^1/_3$ der Paarungen mit einem Mosaikmännchen ohne Gelege. Gynander wurden bisher nicht beobachtet. Die Gelegegröße, welche in dem *Mo*-Stamm im Verhältnis zu anderen Inzuchtstämmen überhaupt gering ist, ist bei den fruchtbaren Helligkeitsmosaik-♀♀ noch um etwa 30% kleiner als bei den normalaussehenden Geschwister-♀♀. Auch die Aufwachszahl der Nachkommen von Mosaikeltern ist niederer als in Zuchten, bei deren Eltern *Mo* sich nicht ausprägte. Die Nachkommenzahl in Zuchten mit einem oder zwei Mosaikeltern ist im Mittel nur etwa halb so groß wie in gleichzeitig laufenden Zuchten von Nicht-Mosaik-Eltern aus demselben Stamm. Wahrscheinlich sterben Eier, Embryonen und Larven mit bestimmten unregelmäßigen Chromosomenkombinationen in verschiedenen Stadien ab.

BERICHTE

Arbeiten von L. Pauling und Mitarbeitern[1] über die Bildung von Antikörpern in vitro und über Haptene mit 2 und mehr Haftgruppen

Im Jahre 1940 veröffentlichte L. Pauling[1a] eine Theorie der Struktur und der Bildung von Antikörpern, die durch Arbeiten der Folgezeit eine weitgehende experimentelle Bestätigung erfahren hat. Die Theorie enthält zwei voneinander unabhängige Bestandteile: I. die Annahme, daß Antikörper aus normalen Serumeiweißstoffen durch eine Entfaltung und Neufaltung der Polypeptidketten hervorgehen; II. die Annahme, daß ein Antikörpermolekül 2 spezifische Haftgruppen hat, mit denen es sich an 2 Antigenmoleküle anzuheften vermag. I. steht im Zusammenhang mit der früher von Mirsky und Pauling (Proc. Nat. Acad. Sci. USA. **22**, 439 [1936]) aufgestellten Theorie der Denaturierung der Eiweißstoffe. Ein nativer Eiweißstoff ist danach ausgezeichnet durch eine ganz bestimmte, bei allen Molekülen in derselben Weise festgelegte Anordnung der Polypeptidkette oder Polypeptidketten, aus denen er besteht. Bei der Denaturierung werden lockere Bindungen zwischen den Ketten gelöst und neue wieder eingegangen, wofür eine Unzahl verschiedener Möglichkeiten bestehen, so daß die ursprünglich gleichartigen Moleküle untereinander ungleich werden. Diese Auffassung der Denaturierung wird u. a. gestützt durch die thermodynamische Auswertung reversibler Denaturierungsvorgänge. Es geht daraus hervor, daß die Entropie von denaturiertem Eiweiß größer ist als von nativem Eiweiß. Da die Molekülgröße in den untersuchten Fällen der reversibeln Denaturierung ungeändert bleibt, so folgt daraus nach dem Satz von Boltzmann eine größere Zahl von Konfigurationsmöglichkeiten für ein denaturiertes Eiweißmolekül als für ein natives. In bezug auf die Bildung der Antikörper äußert Pauling den Gedanken, daß in Gegenwart von Antigen und bei denaturierenden Einwirkungen auf die Serumglobuline eine Umfaltung der Moleküle derart erfolgen kann, daß das umgefaltete Molekül eine maximale Zahl von Nebenvalenzen gegen das Antigen-Molekül abzusättigen vermag, wodurch eine spezifische Bindung ermöglicht wird. In den Arbeiten b) und c) wird angegeben, daß es möglich ist, in vitro aus Serumglobulinen und auch aus Serumalbuminen Antikörper zu erzeugen, die spezifisch mit dem Antigen reagieren. Z. B. wurde der Azofarbstoff 1.3-Dioxy-2.4.6-tris-[*p*-azo-phenylarsensäure]-benzol bei 57° 14 Tage mit γ-Globulin vom Rind (hergestellt nach der Methode von Cohn (J. Amer. chem. Soc. **62**, 3396 [1940]) im Brutschrank gehalten. Aus dem Komplex von Azofarbstoff und Globulin konnte mit dem Hapten Arsanilsäure der Farbstoff verdrängt werden und durch Dialyse der Farbstoff und das Hapten vom Globulin abgetrennt werden. Das derartig behandelte γ-Globulin hatte die Fähigkeit gewonnen, spezifisch

Die Massenstabilität des Elektrons[1]

Von Fritz Bopp

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, Hechingen

(Z. Naturforschg. **1**, 53—58 [1946]; eingegangen am 24. Oktober 1945)

Es werden Mindestbedingungen entwickelt, denen eine von der Maxwellschen Theorie abweichende Elektrodynamik genügen muß, um mit grundlegenden Erfahrungen verträglich zu sein. Insbesondere wird die Bedingung der *Massenstabilität* untersucht, die in einer Reihe bisher diskutierter Ansätze für die Feldtheorie (von Dirac, Stueckelberg u. d. Verf.) nicht gewahrt ist. Diese Bedingung besagt, daß die mit dem Felde variierende Masse des Elektrons nach Wechselwirkung mit äußeren Kräften wieder ihrem Gleichgewichtswert zustreben soll. Zum Schluß werden verschiedene in der Literatur diskutierten Ansätze zur Abänderung der Maxwellschen Gleichungen im Lichte der formulierten Bedingungen verglichen und um einen ergänzt, der sämtlichen Bedingungen genügt.

W. Wessel[2] und P. A. M. Dirac[3] haben erstmalig auf eine bemerkenswerte Schwierigkeit hingewiesen, die sich ergibt, wenn man die Strahlungskraft und, wie man vom Standpunkt der allgemeinen Feldmechanik hinzufügen muß, auch die Trägheitskraft nicht nur als Näherung, sondern als strengen Ausdruck für Strahlungs- und Trägheitsrückwirkung betrachtet. In nichtrelativistischer Näherung lauten die Bewegungsgleichungen[4]

$$\mathfrak{m}\,\dot{\mathfrak{v}} - \frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}\,\ddot{\mathfrak{v}} = \mathfrak{K}. \tag{1}$$

Diese kann man nach E. C. G. Stueckelberg[5] auf folgende für die weitere Diskussion wichtige Form bringen:

$$\mathfrak{m}\,\dot{\mathfrak{v}} = \int N(t-t')\,\mathfrak{K}(t')\,dt'. \tag{2}$$

Sie nehmen so die geläufige Form einer Bewegungsgleichung an. Nur erscheint die Kraft durch eine lineare Integraltransformation modifiziert. Die modifizierende Funktion ist durch das Integral

$$N(t) = \frac{1}{2\pi i}\int \frac{e^{pt}\,dp}{M(p)} = \frac{1}{2\pi i}\int \frac{e^{pt}\,dp}{1-\lambda_0 p} \tag{3}$$

gegeben (mit $\lambda_0 = 2e^2/3mc^3$), dessen Wert von dem Verlauf des Integrationsweges abhängt. Dirac und Stueckelberg bestimmen diesen so, daß $N(t) = 0$ ist für alle Zeiten $t \geq 0$. Die modifizierte Kraft wirkt also in diesem Falle, bevor die eigentliche Kraft einsetzt. Diese überraschende, dem Kausalitätsprinzip widersprechende Festsetzung wird damit begründet, daß sich bei anderer Wahl ein sehr rasch exponentiell anwachsender Ausdruck für die modifizierte Kraft ergibt, die nach Wechselwirkung mit einem äußeren Kraftfeld zur ständigen Beschleunigung des Elektrons führt.

Wir haben bereits früher betont[6], daß die Durchbrechung des Kausalitätsprinzips innerhalb der klassischen Feldtheorie nicht sehr zwingend erscheint, und daß man die Frage eher umgekehrt stellen sollte. Wie muß eine Feldtheorie aussehen, damit die oben geschilderte Schwierigkeit nicht auftritt? Schon Dirac hat auf diese Alternative hingewiesen, ohne ihre Diskussion zu erwägen. In der zitierten Arbeit haben wir bereits einige Gesichtspunkte zur Beantwortung dieser Frage beigetragen (im wesentlichen durch Untersuchung der kräftefreien Bewegung). Die Stueckelbergsche Form der Bewegungsgleichungen in Gl. (2) und Gl. (3) macht eine endgültige und präzise Formulierung möglich.

Die modifizierende Funktion $N(t)$ soll eine reine Nachwirkungsfunktion sein, also für $t < 0$ ver-

[1] Auszug einiger neuer Ergebnisse aus einem zusammenfassenden Bericht über „Felder und Teilchen", der in der Physikalischen Zeitschrift erscheinen sollte (Einsendedatum 16. Dez. 1944, Datum der Korrektur 2. März 1945).

[2] Ann. Physik [5] **43**, 565 [1943].

[3] Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **167**, 148 [1938].

[4] Vergl. z. B. R. Becker, Theorie der Elektrizität II, Berlin 1933, S. 77.

[5] Helv. physica Acta **17**, 3 [1944].

[6] F. Bopp, Ann. Physik [5] **42**, 572 [1943].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

schwinden und keine exponentiell anwachsenden Glieder enthalten. Die erste Forderung besagt, daß der Integrationsweg in Gl. (3) alle Singularitäten links liegen läßt. Die zweite Forderung ist erfüllt, wenn die Funktion M(p) im Nenner des Integranden in Gl. (3) keine Nullstellen oder Verzweigungspunkte in der rechten Halbebene hat.

Die anschauliche Bedeutung der Nachwirkungsfunktion ist leicht zu erkennen. In der Feldmechanik sind Trägheits- und Strahlungskraft zunächst Funktionen des Eigenfeldes und erst dadurch von Geschwindigkeit, Beschleunigung und den höheren Beschleunigungen des Teilchens abhängig. Der spezielle Ausdruck für die Masse $m = m_0/\sqrt{1-\beta^2}$ ist im allgemeinen nur für die geradlinige, gleichförmige Bewegung möglich und auch da keineswegs notwendig. Das Feld eines unter dem Einfluß einer äußeren Kraft beschleunigten Teilchens wird deformiert, was zu einer Änderung der Selbstenergie und Masse führt. Nach dem Aufhören der Wechselwirkung mit der äußeren Kraft stellt sich nicht sofort das gewöhnliche Feld des gleichförmig und geradlinig bewegten Teilchens ein. Der Übergang vollzieht sich vielmehr, wenn er überhaupt möglich ist, mit einer gewissen Trägheit, die zu einer Nachwirkung der Kraft führt. Die Nachwirkungsfunktion in Gleichung (2) beschreibt also eine Art Relaxationserscheinung.

Im allgemeinen ist jedoch, wie Beispiele von Dirac[3], Stueckelberg[5] und Bopp[6] zeigen, die Rückkehr zur Gleichgewichtsmasse überhaupt nicht möglich. Das einmal aus der geradlinig und gleichförmig durchlaufenen Bahn herausgerissene Teilchen kann nicht mehr in diese zurückkehren, weil die Bewegung am Anfang offenbar einen labilen Zustand darstellt. Da der Energiesatz gilt, kann die Beschleunigung des Diracschen Elektrons nur auf Kosten einer ständig schwindenden Masse erfolgen, um so mehr als die Beschleunigung noch von Ausstrahlung begleitet ist. Unsere Forderung, daß die Funktion M(p) in der positiven Halbebene weder Nullstellen noch Verzweigungspunkte haben darf, erscheint hiernach als Bedingung zur Sicherstellung der Massenstabilität.

Im folgenden handelt es sich darum, die Auswirkung dieser Bedingung der Massenstabilität auf den Ansatz der Feldtheorie zu diskutieren. Die einfache von Dirac angegebene Verallgemeinerung der Maxwellschen Theorie, (die dem üblichen Verfahren entspricht, außerhalb der Singularität Coulombsche Wechselwirkung anzunehmen, gleichwohl aber mit endlicher Masse zu rechnen), genügt jedenfalls nicht dieser Bedingung. Leider ist die charakteristische Funktion M(p) nicht von solcher Art, daß sich damit alle Anforderungen, denen eine der Wirklichkeit sich annähernde Feldtheorie genügen muß, in einfacher Weise beschreiben lassen. Um einen gemeinsamen Bezugspunkt für die verschiedenen Bedingungen zu finden, beginnen wir mit einem allgemeinen Ansatz für die Feldgleichungen, der zunächst jede beliebige Modifikation des Coulomb-Feldes zuläßt.

Die Feldgleichungen haben wie in der Mie-Bornschen Theorie[7] die von den Maxwellschen Gleichungen für substanzielle Medien geläufige Form

$$\frac{\partial F_{\mu\nu}}{\partial x_\nu} = \frac{4\pi}{c} s_\mu\,, \quad f_{\mu\nu} = \frac{\partial \varphi_\nu}{\partial x_\mu} - \frac{\partial \varphi_\mu}{\partial x_\nu}\,. \tag{4}$$

Der Zusammenhang zwischen der Felderregung F und der Feldstärke f wird jedoch linear angenommen[8]:

$$F_{\mu\nu}(x) = \int \varepsilon(x-x')\, f_{\mu\nu}(x')\, dx' = \varepsilon, f_{\mu\nu}(x)^{9}). \tag{5}$$

Darin darf die Funktion $\varepsilon(x)$ wegen der Lorentz-Invarianz nur von $\tau = \sqrt{-x_\mu^2}$ abhängen. Der Energie-Impuls-Satz hat die gewöhnliche, leicht zu verifizierende Form:

$$\frac{\partial T_{\mu\nu}}{\partial x_\nu} = -\frac{1}{c} f_{\mu\nu} s_\nu\,. \tag{6}$$

Statt den Energie-Impuls-Tensor selbst anzugeben[10], schreiben wir im Anschluß an W. Heisenberg[11] seine Fourier-Komponenten[12] an:

[7] G. Mie, Ann. Physik [4] **37**, 511 [1912]; M. Born, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **143**, 410 [1933]; vergl. l. c. [8].

[8] F. Bopp, Ann. Physik [5] **38**, 549 [1940].

[9] Das Integrationselement lautet: $dx = d\tau\, dt$; entsprechend setzen wir später: $dk = d\tau_t\, d\omega$.

[10] Auf Grund des Hilbertschen Algorithmus wurde dieser in einer Arbeit abgeleitet, die im Juli 1944 an Ann. Physik gesandt wurde und die wir noch an dieser Stelle auszugsweise bekannt machen werden.

[11] Theorie der Elementarteilchen III, Z. Physik, zum Druck eingereicht. Für die Überlassung der Niederschrift vor der Veröffentlichung danke ich herzlich.

[12] Die Fourier-Komponenten wollen wir mit denselben Buchstaben bezeichnen wie die zugehörigen Funktionen und durch eine Tilde über den Buchstaben von diesen unterscheiden gemäß:

$$f(x) = \frac{1}{16\pi^4} \int \tilde{f}(k)\, e^{i k_\mu x_\mu}\, dk\,,$$

$$\tilde{f}(k) = \int \varepsilon(x)\, e^{-i k_\mu x_\mu}\, dx\,.$$

$$\tilde{T}_{\mu\nu}(k) = \frac{1}{128\pi^5}\int (k_\mu - 2k'_\mu)(k_\nu - 2k'_\nu)\frac{(k-k')^2\,\tilde{\varepsilon}(k-k') - k'^2\,\tilde{\varepsilon}(k')}{(k-k')^2 - k'^2}\,\tilde{\varphi}_\varrho(k')\,\tilde{\varphi}_\varrho(k-k')\,dk'$$
$$- \frac{1}{32\pi^4 c}\,\delta_{\mu\nu}\int \tilde{\varphi}_\varrho(k')\,\tilde{s}_\varrho(k-k')\,dk' + \frac{1}{16\pi^4 c}\int \tilde{\varphi}_\mu(k')\,\tilde{s}_\nu(k-k')\,dk'. \quad (7)$$

In Übereinstimmung mit Gl. (6) verifiziert man leicht die Gleichung

$$i k_\nu \tilde{T}_{\mu\nu} = -\frac{1}{16\pi^4 c}\int [k'_\mu\,\tilde{\varphi}_\nu(k') - k'_\nu\,\tilde{\varphi}_\mu(k')]\,\tilde{s}_\nu(k-k')\,dk'.$$

Diese Gleichungen mögen auf zwei wichtige Spezialfälle angewandt werden. Im ladungsfreien Falle führen die Feldgleichungen zu den homogenen Wellengleichungen

$$\Box(\varepsilon, \varphi_\mu) = 0, \quad k_\nu^2\,\tilde{\varepsilon}(k^2)\,\tilde{\varphi}_\mu(k) = 0. \quad (8)$$

Die Komponenten $\tilde{\varphi}_\mu(k)$ können nur an solchen Stellen von Null verschieden sein, für die $k^2\tilde{\varepsilon}(k^2) = 0$ ist, d. h. für

$$k_\nu^{0\,2} = 0, \quad k_\nu^{0\,2} = -\varkappa^2, \quad (9)$$

wobei $-\varkappa^2$ die Nullstellen der Funktion $\tilde{\varepsilon}(k^2)$ durchläuft. Man erhält also als homogene Wellen Photonen und eventuell, entsprechend den Nullstellen von $\varepsilon(k^2)$, eine Anzahl von neutralen Mesonen verschiedener Masse. Für die Energiedichte ergeben sich die im Anschluß an Gl. (7) leicht zu verifizierenden Ausdrücke

$$W = \frac{1}{8\pi}\,\frac{\omega_0^2}{c^2}\,A_\varrho^2 \quad (10a)$$

für die Photonen und

$$W = -\frac{1}{8\pi}\,\frac{\omega_0^2}{c^2}\,A_\varrho^2\,\varepsilon'(-\varkappa^2) \quad (10b)$$

für die Mesonen. Der erste Ausdruck ist von der speziellen Feldtheorie unabhängig und stimmt darum mit dem geläufigen Ausdruck für Maxwellsche Photonen überein. Der zweite kann je nach dem Vorzeichen von $\tilde{\varepsilon}'$ positiv und negativ sein. Der von Bopp[8] und A. Landé[13] diskutierte Ansatz $\tilde{\varepsilon}(k) = 1 + k_\mu^2/\varkappa^2$ liefert z. B. negative Quanten.

Für das elektrostatische Potential einer ruhenden Punktladung (modifiziertes Coulomb-Potential) erhält man aus

$$\triangle(\varepsilon, \varphi) = -4\pi e\,\delta(r), \quad k_\mu^2\,\tilde{\varepsilon}(k)\,\tilde{\varphi}(k) = 4\pi e \quad (11)$$

die Gleichung

$$\varphi(r) = \frac{2}{\pi}\,\frac{e}{r}\int_0^\infty \frac{\sin k r}{k\,\tilde{\varepsilon}(\mathfrak{k}, o)}\,dk, \quad (12)$$

deren Auflösung nach $\tilde{\varepsilon}$ folgendermaßen lautet:

$$\frac{1}{\tilde{\varepsilon}(\mathfrak{k}, o)} = -\frac{1}{e}\,k\,\frac{d}{dk}\int \varphi(r)\cos k r\,dr. \quad (13)$$

Zu jedem Potentialansatz gibt es also mindestens einen Ansatz $\tilde{\varepsilon}$, der gerade das angenommene Potential liefert. Man kann zeigen — was hier nur erwähnt sei —, daß es auch nur einen Ausdruck $\tilde{\varepsilon}$ gibt, der das leistet, wenn man im Sinne des Kausalitätsprinzips fordert, daß sich das Viererpotential retardiert aus der Ladungs- und Stromverteilung berechnet. Für die Energie der ruhenden Punktladung erhält man aus

$$E = -\int T_{44}(r, t)\,d\tau = -\frac{1}{2\pi}\int \tilde{T}_{44}(o, \omega)\,e^{-i\omega t}\,d\omega \quad (14)$$

mit Rücksicht auf Gl. (7)

$$E_0 = \frac{1}{2}\,e\,\varphi(o). \quad (15)$$

Ehe wir zur Formulierung der Bedingung der Massenstabilität zurückkehren, müssen wir noch die Bewegungsgleichungen angeben. Wir können uns im Anschluß an eine frühere Arbeit kurz fassen[6]. Das Viererpotential hat die in einem speziellen Fall auf Dirac zurückgehende Form

$$\varphi_\mu = \frac{2}{c^2}\int g(x - x')\,s_\mu(x')\,dx'. \quad (16)$$

Darin ist g durch das Integral

$$g(x) = \frac{c}{8\pi^3}\int_{\text{ret}} \frac{e^{i k_\mu x_\mu}}{k_\varrho^2\,\tilde{\varepsilon}(k)}\,dk \quad (17)$$

bestimmt, wobei der Integrationsweg „retardiert" zu wählen ist, d. h. so, daß g für alle Zeiten $t < 0$ verschwindet. Aus Gründen der Lorentz-Invarianz kann g nur von $\tau = \sqrt{-x_\mu^2}$ abhängen. Die Bewegungsgleichungen folgen aus der Forderung, daß sich die Singularitäten im eigenen und fremden Felde so bewegen, wie es ohne zusätzliche Führungskräfte möglich ist. Der Ausdruck für die Kraft des Eigenfeldes (d. i. Trägheits- und Strahlungskraft) lautet:

[13] Physic. Rev. **60**, 121 [1941]; A. Landé u. L. H. Thomas, Physic. Rev. **60**, 514 [1941].

$$\mathfrak{K}_{\text{eigen}} = \frac{2\,e^2}{c^3}\int_0^\infty \left\{\tau\,\mathfrak{v}' - \left(1 - \frac{\mathfrak{v}\,\mathfrak{v}'}{c^2}\right)(\mathfrak{r}_0 - \mathfrak{r}'_0) - \right. \tag{18}$$
$$\left. - \frac{1}{c^2}(\mathfrak{v}, \mathfrak{r}_0 - \mathfrak{r}'_0)\,\mathfrak{v}'\right\} \frac{g'(\sigma)}{\sigma}\,d\tau\,.$$

Darin bedeutet $g(\sigma)$ die oben angegebene Retardierungsfunktion, $\mathfrak{r}_0 = \mathfrak{r}_0(t)$ und $\mathfrak{v} = \dot{\mathfrak{r}}_0(t)$ geben die Bahndaten zur Zeit t, $\mathfrak{r}_0'$ und $\mathfrak{v}' = \dot{\mathfrak{r}}_0'$ dieselben zur Zeit $t' = t - \tau$. In nicht relativistischer Näherung vereinfacht sich der Ausdruck zu

$$\mathfrak{K}_{\text{eigen}} = \frac{2\,e^2}{c^3}\int_0^\infty \left\{\mathfrak{v}(t-\tau) - \frac{\mathfrak{r}_0(t) - \mathfrak{r}_0(t-\tau)}{\tau}\right\} g'(\tau)\,d\tau\,. \tag{19}$$

Die rechte Seite stellt ein Integral über einen der Beschleunigung analogen Differenzenquotienten dar. Die Entwicklung der geschweiften Klammer nach der Retardierung ergibt nach einigen Umformungen eine Bewegungsgleichung der Form

$$m_0\,M\left(\frac{d}{dt}\right)\dot{\mathfrak{v}} = \mathfrak{K}\,. \tag{20}$$

Darin ist $M(p)$ durch die Reihe

$$M(p) = \frac{2\,e^2}{3\,m\,c^3}\sum (-p)^n \frac{(n+1)^2}{(n+2)!}\int_0^\infty \tau^n\,g(\tau)\,d\tau \tag{21}$$

definiert, die mit der Laplaceschen Transformierten[14] $\overset{\vee}{g}$ von g zusammenhängt. Es ist

$$M(p) = 3\,\lambda_0\left\{\overset{\vee}{g}(p) - \frac{1}{p^2}\int_0^p \overset{\vee}{g}(\xi)\,\xi\,d\,\xi\right\}. \tag{22}$$

Die Nachwirkungsfunktion in Gl. (3) stellt eine Lösung der Differentialgleichung

$$M\left(\frac{d}{dt}\right)N(t) = \delta(t) \tag{23}$$

dar und führt Gl. (20) sofort in Gl. (2) über.

Damit ist der allgemeine Rahmen einer Feldtheorie entworfen, die sich sehr eng an die Maxwellsche Theorie anschließt. Die Fülle der möglichen Ansätze wird durch eine Reihe von allgemeinen Grunderfahrungen eingeschränkt, die wir in folgenden fünf Bedingungen zusammenfassen:

[14] Laplacesche Unterfunktionen und Oberfunktionen bezeichnen wir mit Akzenten gemäß:

$$f(s) = \int_0^\infty \hat{f}(t)\,e^{-st}\,dt\,,\quad \overset{\vee}{g}(s) = \int_0^\infty g(t)\,e^{-st}\,dt\,.$$

I. *Coulomb-Bedingung:* Das statische Potential der ruhenden Punktladung ist weit draußen Coulombsch.

II. *Endlichkeitsbedingung:* Die Feldenergie der ruhenden Punktladung ist endlich und durch die Masse bestimmt.

III. *Photonenbedingung:* Die Feldtheorie läßt neben den Photonen keine weiteren Quanten zu.

IV. *Strahlungsbedingung:* Die Reaktionskräfte der Strahlung stimmen mit denen der Maxwellschen Theorie überein.

V. *Bedingung der Massenstabilität:* Nach Wechselwirkung mit einem äußeren Kraftfeld kehrt die Masse zu ihrem Gleichgewichtswert zurück.

Die erste Bedingung ist trivial. An der zweiten hat sich zum erstenmal die Notwendigkeit einer Abänderung der Maxwellschen Theorie gezeigt. Die Strahlungsbedingung ist willkürlich und könnte durch spätere Erfahrungen noch abgeändert werden. Die Photonenbedingung geht auf Stueckelberg zurück. Sie schließt vor allem die Möglichkeit von Quanten negativer Energie aus. In der klassischen Theorie bereiten diese keine Schwierigkeiten, da die Photonenenergie die der negativen Quanten immer übersteigt. In der Quantentheorie könnten sich die negativen Quanten infolge von Schwankungserscheinungen durchsetzen[15]. Die Stabilitätsbedingung tritt hier als wesentlich neu hinzu und ist bereits oben formuliert.

Wir haben verschiedene Funktionen kennen gelernt, von denen jede die speziell zu betrachtende Elektrodynamik kennzeichnen kann: $\varepsilon(x)$, $\tilde{\varepsilon}(k)$, $\varphi(r)$, $M(p)$ und $g(x)$. Keine von ihnen gestattet aber sämtliche Bedingungen zugleich in durchsichtiger Weise zu formulieren. Dazu ist ein formaler Ausdruck besonders geeignet, dem keine besondere physikalische Bedeutung zukommt: die Potentialoberfunktion $\hat{\Phi}(s)$, aus der das elektrostatische Potential $\varphi(r)$ durch die folgende Laplace-Transformation hervorgeht:

$$\varphi(r) = \frac{e}{\lambda_0\,c}\,\Phi\left(\frac{r}{\lambda_0\,c}\right);\quad \Phi(\varrho) = \int_0^\infty \hat{\Phi}(\sigma)\,e^{-\sigma\varrho}\,d\,\sigma\,. \tag{24}$$

Speziell erhält man aus den beiden ersten Forderungen die beiden leicht zu verifizierenden Bedingungen:

[15] Vergl. dazu A. Landé, Physic. Rev. **65**, 175, [1944].

Coulomb-Bedingung: $\hat{\Phi}(0) = 1$;

Endlichkeits-Bedingung: $$\int_0^\infty \hat{\Phi}(\sigma)\,\mathrm{d}\sigma = \frac{4}{3}. \tag{25}$$

Die Photonenbedingung folgt aus Gl. (13), die nach Einführung der Oberfunktion folgende Form annimmt:

$$\frac{1}{\tilde{\varepsilon}} = -\xi \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi} \int_0^\infty \frac{\Phi(\sigma)\,\sigma\,\mathrm{d}\sigma}{\sigma^2 + \xi^2} = 1 + \xi^2 \int_0^\infty \frac{\Phi'(\sigma)\,\mathrm{d}\sigma}{\sigma^2 + \xi^2}. \tag{26}$$

Darin ist $\xi^2 = \lambda_0^2 c^2 \left({}^0\mathfrak{k}^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \right)$.

Wenn als Quanten nur Photonen zugelassen sind, darf $\tilde{\varepsilon}$ keine Nullstellen haben. Das Integral $1/\tilde{\varepsilon}$ muß also für alle Werte von ξ endlich bleiben. Daraus folgt:

Photonenbedingung: $\hat{\Phi}(\sigma)$ im ganzen Integrationsintervall stetig und stetig differenzierbar. (27)

Eine Unstetigkeit, die $\hat{\Phi}(\sigma)$ verkleinert, liefert negative Quanten, eine, die $\hat{\Phi}(\sigma)$ vergrößert, positive. Die negativen Quanten werden durch die Stueckelbergsche Überlegung ausgeschlossen. Die positiven ziehen wir nicht in Betracht, weil sie einerseits die Erfüllung der Endlichkeitsbedingung erschweren, andrerseits durch zusätzliche Erfahrungen nicht gefordert werden.

Zur Untersuchung der Strahlungs- und Stabilitätsbedingung, bei denen wir etwas verweilen müssen, brauchen wir den Zusammenhang zwischen $M(p)$ und $\hat{\Phi}(s)$. Aus Gl. (16) erhält man für das statische Potential

$$\Phi(\varrho) = 2\lambda_0 \int_0^\infty \frac{g(t)\,\mathrm{d}t}{\sqrt{t^2 + \lambda_0^2 \varrho^2}}$$

und für die Oberfunktion

$$\hat{\Phi}(s) = 2 \int_0^\infty I_0\left(\frac{s\,t}{\lambda_0}\right) g(t)\,t\,\mathrm{d}t.$$

Die Auflösung dieser Integralgleichung nach g ergibt

$$g(t) = \frac{1}{2\lambda_0^2} \int_0^\infty I_0\left(\frac{t\,s}{\lambda_0}\right) \hat{\Phi}(s)\,s\,\mathrm{d}s$$

und

$$\overset{\vee}{g}(p) = \frac{1}{2\lambda_0^2} \int_0^\infty \frac{\hat{\Phi}(s)\,s\,\mathrm{d}s}{\sqrt{p^2 + s^2/\lambda_0^2}}$$

und nach Gl. (22) schließlich

$$M\left(\frac{x}{\lambda_0}\right) = \frac{3}{2x^2} \int_0^\infty \left(1 - \frac{s}{\sqrt{s^2 + x^2}}\right) \hat{\Phi}(s)\,s^2\,\mathrm{d}s. \tag{28}$$

Zunächst ziehen wir aus der letzten Gleichung eine Folgerung für die Strahlungskraft. Nach Bopp[9] ist diese durch die ungeraden Potenzen einer Entwicklung von $M(p)$ nach p gegeben. Das lineare Glied, nämlich $-x$, liefert speziell den geläufigen Ausdruck für die Strahlungskraft. Nach Bedingung IV dürfen also höhere ungerade Potenzen nicht vorkommen. Setzen wir

$$M\left(\frac{x}{\lambda_0}\right) = \frac{3}{2}\left(\frac{f(x)}{x}\right)', \quad f(x) = \int_0^\infty (\sqrt{s^2 + x^2} - s)\,\hat{\Phi}(s)\,s\,\mathrm{d}s, \tag{29}$$

so führt eine partielle Integration zu dem Ausdruck

$$f(x) = -\frac{1}{3}x^3 - \frac{1}{3}\int_0^\infty \left\{\sqrt{s^2 + x^2}^3 - s^3\right\} \hat{\Phi}'(s)\,\mathrm{d}s. \tag{30}$$

Das erste Glied liefert den gewünschten linearen Beitrag. Weitere ungerade Potenzen fallen weg, wenn wir unter dem Integranden nach x entwickeln dürfen, wenn also $\hat{\Phi}'(s)$ in der Umgebung von $s = 0$ so stark verschwindet, daß alle Potenzen von $1/s$, die bei der Entwicklung auftreten, überkompensiert werden. Das leisten Funktionen vom Typus $e^{-1/s}$ und solche, die in einem endlichen Bereich um die Nullstelle konstant sind. Wir beschränken uns auf den letzten Typ aus einem bald hervortretenden Grund:

Strahlungsbedingung: $\hat{\Phi}(s) = 1$ für $0 \leq s \leq s_0$. (31)

Die Stabilitätsbedingung folgt ebenfalls aus Gl. 29. Wir geben ihr folgende *hinreichende* Gestalt:

Stabilitätsbedingung: $\hat{\Phi}(s) \geq 0$ für $0 \leq s < \infty$. (32)

Wenn man zunächst nur die Nullstellen von $M(x)$ ins Auge faßt, erkennt man den hinreichenden Charakter der Bedingung aus Gl. (28). Für reelle x folgt sofort, daß beide Faktoren im Integranden positiv sind und damit das Integral. Bei rein imaginären $x = i\eta$ betrachten wir den Imaginärteil. Er ist nur im Bereich $0 \leq s \leq \eta$ von Null verschieden und hat darin überall das gleiche Vorzeichen, so daß der Imaginärteil des Integrals und damit auch dieses selbst nicht verschwinden können. Ähnlich können wir für beliebige komplexe $x = \xi + i\eta$ argumentieren. Für einen bestimmten Wert von x ist der Imaginärteil von $s^2 + x^2 = s^2 + \xi^2 - \eta^2 + 2\xi\eta$ kon-

stant. Daraus folgt, daß der Imaginärteil der reziproken Wurzel dieses Ausdrucks zwar nicht mehr konstant ist, aber auf demselben Riemannschen Blatt überall dasselbe Vorzeichen hat, woraus wiederum unsere Behauptung folgt. Man kann die Bedingung V auch nach der andern Seite abgrenzen und zeigen: Die Massenstabilität ist sicher nicht vorhanden, wenn

$$A = \int_0^\infty \hat{\Phi}(s)\, s\, ds \leq 0 \quad \text{oder} \quad A > 0,\ B = \int_0^\infty \hat{\Phi}(s)\, s^3\, ds < 0 \tag{33}$$

ist. Auf den Beweis wollen wir hier nicht eingehen[16].

Bisher haben wir nur von den Nullstellen der Funktion M (p) gesprochen und gezeigt, daß Ungleichung (32) zu Ansätzen führt, die jede Nullstelle ausschließen. Massenstabilität herrscht aber nur dann, wenn die Funktion M (p) mindestens in der positiven Halbebene auch keine Verzweigungspunkte hat. Wegen der Beschränktheit der Potentialoberfunktion kann man die Wurzeln in Gl. (28) in der Umgebung eines jeden Punktes x außerhalb der imaginären Achse unabhängig von s in eine Potenzreihe entwickeln, so daß diese Forderung von selbst erfüllt ist. Verzweigungspunkte sind danach höchstens auf der imaginären Achse möglich. Dort spielen sie eine wesentliche Rolle. Hätte die Funktion M (p) weder Nullstellen noch Verzweigungspunkte, so wäre die durch Gl. (3) bestimmte Funktion unabhängig vom Integrationsweg eindeutig bestimmt und würde im allgemeinen für $t<0$ nicht verschwinden. Stueckelberg[3] diskutiert in dieser Hinsicht ein früher von uns angegebenes Beispiel[6] und erhält eine reine Vorwirkungsfunktion. Im allgemeinen sind Vorwirkungen und Nachwirkungen zugleich zu erwarten. Ein Beispiel, das zufällig nur Nachwirkungen liefert, also ein Gegenbeispiel zu dem erwähnten, ist nicht bekannt. Wir sind darum gezwungen, von mehrdeutigen Ansätzen auszugehen und auf Grund des Kausalitätsprinzips die Nachwirkungsfunktion auszusondern. Die Existenz von Verzweigungspunkten, die eine solche Mehrdeutigkeit garantieren, wird durch die Annahme von Unstetigkeiten in den höheren Ableitungen der Oberfunktion sichergestellt, z. B. durch die spezielle Formulierung der Strahlungsbedingung in Gl. (31), die hierdurch ihre Rechtfertigung findet.

Zum Schluß diskutieren wir kurz einige Beispiele, in ihrer Beziehung zu unsern Bedingungen:

1. *Maxwellsche Theorie:*

$$\text{Coulomb-Potential} \quad \Phi(\varrho) = \frac{1}{\varrho},$$

$$\text{Oberfunktion} \quad \hat{\Phi}(s) = 1.$$

Außer der Endlichkeitsbedingung in Gl. (25,2) sind alle Bedingungen erfüllt.

2. *Yukawa-Theorie des Elektrons* (Bopp[8]):

$$\text{Statisches Potential} \quad \Phi(\varrho) = \frac{1 - e^{-\varrho}}{\varrho};$$

$$\text{Oberfunktion} \quad \hat{\Phi}(s) = 1 \text{ für } s \leq \frac{4}{3},\ = 0 \text{ für } s > \frac{4}{3}.$$

Alle Bedingungen außer der Photonenbedingung in Gl. (27) erfüllt.

3. *Diracsche Theorie des Elektrons:*

$$\text{Statisches Potential } \Phi(\varrho) = \frac{1}{\varrho} \text{ für } \varrho > 0,\ = \frac{4}{3} \text{ für } \varrho = 0;$$

$$\text{Oberfunktion } \hat{\Phi}(s) = +1 \text{ für } s \leq s_0,$$

$$= 0 \text{ für } s \geq 2 s_0 - \frac{4}{3},\ = -1 \text{ für } s_0 < s < 2 s_0 - \frac{4}{3}$$

$$\text{im Limes } s_0 \to \infty.$$

Alle Bedingungen außer der der Massenstabilität erfüllt. Nach Ungleichung (33) ist

$$A = -s_0^2 + \frac{16}{3} s_0 - \frac{16}{3} < 0 \text{ für } s_0 > 4.$$

4. *Ein verträglicher Ansatz* $\left(s_0 = \frac{4}{3}\right)$:

$$\text{Oberfunktion } \hat{\Phi}(s) = 1 \text{ für } s \leq s_0 - a,\ = 0 \text{ für } s \geq s_0 + a,$$

$$= \frac{1}{2} - \frac{3}{4} \frac{s - s_0}{a} + \frac{1}{4} \left(\frac{s - s_0}{a}\right)^3 \text{ für } s_0 - a < s < s_0 + a.$$

Im Grenzfall $a \to 0$ erhält man Beispiel 2. Das statische Potential hat die Form:

$$\Phi(\varrho) = \frac{1 - e^{-s_0 \varrho}}{\varrho} + e^{-s_0 \varrho} \left[1 + \frac{3}{2a} \frac{d}{d\varrho} + \frac{1}{2a^2} \frac{d^2}{d\varrho^2}\right] \frac{\mathfrak{Sin}\, a\varrho}{\varrho}.$$

[16] Wir verzichten an dieser Stelle auf die Wiedergabe weiterer Feinheiten, die den Spielraum zwischen notwendigen und hinreichenden Bedingungen einengen.

Die Temperaturerscheinungen bei der Diffusion[1]

Von Ludwig Waldmann

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforschg. **1**, 59—66 [1946]; eingegangen am 4. November 1945)

Die Diffusion ist im allgemeinen von einem Wärmestrom und daher von Temperaturerscheinungen begleitet. Tatsächlich zeigen die kinetische Gastheorie oder die verallgemeinerte Thermodynamik, daß jeweils die Energie $\alpha k T$ (α Thermodiffusionsfaktor, k Boltzmann-Konstante, T absolute Temperatur) durch eine zwei verschiedenartige Moleküle trennende Ebene tritt, wenn diese beiden durch Diffusion sich vertauschen. — Die Grundgleichungen des Diffusionsthermoeffekts werden angewandt 1. auf die Diffusion ruhender Gase und 2. auf die Diffusion von Gasströmen ineinander. Im ersten Fall ergeben sich vorübergehende Temperaturdifferenzen (nichtstationärer Effekt). Für N_2/H_2 z. B. berechnet man etwa 6° maximale Temperaturdifferenz. Zur exakten Auswertung empfiehlt sich die Einführung des Temperatur-Zeit-Integrals. Im zweiten Fall hat man zeitlich konstante Temperaturdifferenzen zu erwarten (stationärer Effekt). Die Einführung des Temperatur-Linien-Integrals ist hier zweckmäßig. — Die experimentelle Untersuchung des nichtstationären Effekts bestätigte die theoretische Abhängigkeit von den Gefäßabmessungen. Ferner gestattet der Effekt, unter Voraussetzung der Richtigkeit der Theorie, α und D, den gewöhnlichen Diffusionskoeffizienten, zu bestimmen. Unter Bestätigung der Theorie auch in dieser Hinsicht wurden diese Koeffizienten für fast alle binären Kombinationen von H_2, D_2, N_2, O_2, A, CO_2 gemessen. — Auch der stationäre Effekt war sehr einfach nachzuweisen. Die theoretische Abhängigkeit von den Strömungsgeschwindigkeiten erwies sich als zutreffend. Die für N_2/H_2 gefundenen α-Werte waren in Übereinstimmung mit den aus dem nichtstationären Effekt bestimmten. — Bei Flüssigkeiten hat man nach der Theorie Temperaturdifferenzen zu erwarten, welche gegenüber denjenigen in einem Gasgemisch mit gleichem α etwa um den Faktor $D/K \gtrsim 1/100$ (K Temperaturleitfähigkeit) kleiner sind.

Durch die kinetische Gastheorie und aus Versuchen ist es wohlbekannt, daß ein Temperaturgefälle in einem Gasgemisch den sog. Thermodiffusionsstrom erzeugt, welcher im stationären Zustand eine teilweise Trennung der Komponenten zur Folge hat. Umgekehrt ist ein Konzentrationsgefälle mit einem Wärmestrom verknüpft, welcher zu Temperaturdifferenzen während der Diffusion führt. Dieser „Diffusionsthermoeffekt" wurde erst neuerdings nachgewiesen und diskutiert[2, 3]. Mittlerweile ist die Theorie vervollständigt[4] und sind systematische Versuche ausgeführt worden[5, 6]. Darüber soll zusammenfassend berichtet werden.

[1] Zusammenfassender Bericht über mehrere, zum Teil noch nicht erschienene Arbeiten.

[2] K. Clusius u. L. Waldmann, Naturwiss. **30**, 711 [1942].

[3] L. Waldmann, Z. Physik **121**, 501 [1943].

[4] L. Waldmann, Naturwiss. **31**, 204 [1943]; Z. Physik, **123**, 28 [1944].

[5] L. Waldmann, Naturwiss. **32**, 222, 223 [1944]; Z. Physik, zum Druck eingereicht.

[6] L. Waldmann, Z. Naturforschg. **1**, 10 [1946]; Z. Physik, zum Druck eingereicht.

1. Die Grundgleichungen des Diffusionsthermoeffekts

Es seien: n die Gesamtteilchendichte eines binären Gasgemischs; γ und $1-\gamma$ die Relativkonzentrationen der Komponenten, abhängig von der Zeit t und den Koordinaten x, y, z; T die absolute Temperatur; c_p die spezifische Wärme bei konstantem Druck p; v das spezifische Volumen; D und λ der Diffusions- und Wärmeleitkoeffizient; α der Thermodiffusionsfaktor; k die Boltzmann-Konstante. Die lokale Strömungsgeschwindigkeit des Gases, gemittelt über alle Teilchen, sei $\vec{u}$. Die Erhaltung der Teilchenzahlen und der Energie wird dann ausgedrückt durch die Gleichungen

$$\frac{d\gamma}{dt} = \operatorname{div} D\,[\operatorname{grad}\gamma + \alpha\gamma(1-\gamma)\operatorname{grad}\ln T], \qquad (1)$$

$$\frac{c_p}{v}\frac{dT}{dt} - \frac{\partial p}{\partial t} = \operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} T + \alpha k T \cdot n D \operatorname{grad}\gamma), \qquad (2)$$

wo

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{u}\operatorname{grad}. \qquad (3)$$

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

In (2) ist ein Glied mit grad p sowie die Reibungswärme, welche praktisch im folgenden keine Rolle spielen, weggelassen. Die Gln. (1) und (2) ergeben sich aus der auf die Boltzmannsche Fundamentalgleichung gegründeten Gastheorie[2,3] oder aus der verallgemeinerten Thermodynamik[7,8]. Auch wegen einer elementaren Herleitung sei auf die eine ausführliche Arbeit verwiesen[4]. Wir beschränken uns hier auf eine kurze Erläuterung.

Gl. (1) gibt die Trennung durch einen Temperaturgradienten. Dieser ist, falls er durch den Diffusionsthermoeffekt selbst erzeugt wird, ziemlich klein, so daß man in diesem Fall statt (1) einfach hat

$$\frac{d\gamma}{dt} \approx \operatorname{div} D \operatorname{grad} \gamma . \tag{4}$$

Gl. (2) beherrscht den neuen Wärmeeffekt. Maßgebend ist der Diffusionswärmestrom

$$\vec{q}_{\text{Diffusion}} = -\alpha k T \cdot n D \operatorname{grad} \gamma . \tag{5}$$

Da der gewöhnliche Diffusionsstrom durch $-n D \operatorname{grad} \gamma$ gegeben ist, bedeutet (5), daß bei homogener Temperatur, abgesehen von einem etwaigen Transport an innerer Energie, die Energie $\alpha k T$ durch eine zwei verschiedenartige Moleküle trennende Ebene tritt, wenn diese beiden durch Diffusion sich vertauschen. Nimmt man $\alpha = 1$ an, was größenordnungsmäßig in manchen Fällen, z. B. bei H_2/N_2, vorkommt, so kann man also sagen, daß sich die eine oder andere Molekülsorte bei der Diffusion so verhält, als hätte sie einen Freiheitsgrad mehr oder weniger als im Gleichgewicht, entsprechend einer Energie von $\pm \frac{1}{2} k T$. Die Äquipartition der Energie ist merklich gestört und man wird einen beträchtlichen Temperatureffekt erwarten. Die mittlere Temperatur eines Gases, welches in einem mit undurchdringlichen, adiabatischen Wänden ausgestatteten Gefäß enthalten ist, wird sich aber bei der Diffusion nicht ändern, da an der Oberfläche die Normalkomponente von $\vec{q}_{\text{Diffusion}}$ verschwindet. Schließlich sei noch betont, daß der gleiche Faktor α für die Thermodiffusion und den Diffusionswärmestrom gültig ist. Die Vorzeichen in (1) und (2) sind so, daß diejenige Komponente, welche im Temperaturgefälle die kalte Seite bevorzugt, sich durch den Diffusionswärmestrom abkühlt.

[7] L. Onsager, Physic. Rev. **37**, 405 [1931]; **38**, 2265 [1931].

[8] J. Meixner, Ann. Physik **39**, 333 [1941]; **43**, 244 [1943].

2. Theorie des nicht-stationären Effekts

Das Gas sei zwischen festen Wänden eingeschlossen, so daß $\vec{u} \approx 0$ gilt. Der Diffusionsvorgang und die damit verknüpften Temperaturerscheinungen sind in diesem Fall vorübergehend. Dies wird man als den nicht-stationären Effekt bezeichnen. p, D, λ, α und die Temperaturleitfähigkeit

$$K = \lambda v / c_p \tag{6}$$

seien zeitlich und räumlich konstant. Mit der Abkürzung

$$\delta T = \alpha T \cdot \frac{k}{c_p / n v} = \alpha T \frac{\Re}{C_p} , \tag{7}$$

wo $\Re$ die Gaskonstante und C_p die Molwärme bedeutet, hat man dann an Stelle von (1) und (2) in ausreichender Näherung

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} = D \Delta \gamma , \tag{8}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = K \Delta T + \delta T \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial t} . \tag{9}$$

Um eine einfache Lösung zu erhalten, werde angenommen, daß sich das Gas zwischen zwei unendlich ausgedehnten, adiabatischen Platten bei $x = \pm l$ befindet, und daß die Räume mit $x \gtrless 0$, in welchen vor der Diffusion verschiedene Zusammensetzung aber gleiche Temperatur T_0 herrscht, durch eine Membran getrennt seien, die zur Zeit $t = 0$ entfernt wird. Aus (8) und (9) verifiziert man leicht den folgenden Zusammenhang

$$T = T_0 + \delta T \cdot \frac{D}{D - K} [\gamma (x, t, D) - \gamma (x, t, K)] . \tag{10}$$

Das erste γ in der Klammer bezeichnet die der Anfangsbedingung und der Bedingung $\partial \gamma / \partial x = 0$ für $x = \pm l$ genügende Lösung von (8); Ersetzen von D durch K liefert das zweite γ. Nun sei zunächst $K \gg D$ angenommen. Das zweite γ strebt dann sehr rasch gegen γ_∞, die gleichmäßige Zusammensetzung für $t = \infty$, und es wird schon kurze Zeit nach Beginn der Diffusion gelten

$$T \approx T_0 - \delta T \cdot \frac{D}{K} [\gamma (x, t, D) - \gamma_\infty] . \tag{11}$$

Daraus entnimmt man sofort den qualitativen Temperaturverlauf; vergl. Abb. 1, in welcher $\alpha > 0$ angenommen ist. Nach (1) bedeutet dies, daß γ die Relativkonzentration derjenigen Komponente bezeichnet, welche bei der Thermodiffusion die kalte Gegend bevorzugt. Die Abbildung zeigt, daß sich

diese Komponente abkühlt. Als größtmögliche Temperaturdifferenz in jeder Kammer entnimmt man aus (11)

$$(T - T_0)_{extrem} \approx \delta T \cdot \frac{D}{K}(\gamma_\infty - \gamma_0), \quad (K \gg D). \quad (12)$$

Für Gase sind jedoch K und D von gleicher Größenordnung. Der Fall K = D wurde ausführlich diskutiert[3]. Für die Nähe der Ebene x = 0 ergab sich

$$(T - T_0)_{extrem} = 0{,}24\,\delta T\,(\gamma_\infty - \gamma_0), \quad (K = D). \quad (13)$$

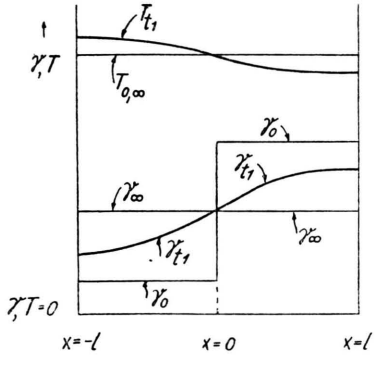


Abb. 1. Relativkonzentration γ und Temperatur T als Funktion der Ortskoordinate x, zu den Zeiten $t = 0, t_1, \infty$.

Bei N_2/H_2 hat man $C_p = 7\Re/2$ und $\alpha \approx 0{,}3$. Dieser α-Wert bezieht sich auf $\gamma = 0{,}5$; α hängt in diesem Fall ziemlich stark von der Zusammensetzung ab. Mit T = 300° K ergibt sich $\delta T = 26°$ aus (7) und mit $\gamma_\infty - \gamma_0 = \pm 0{,}5$ bekommt man $(T - T_0)_{extrem} = \pm 3{,}1°$ aus (13). Bei $^{22}Ne/^{20}Ne$ ist $C_p = 5\Re/2$ und $\alpha \approx 0{,}03$, woraus $(T - T_0)_{extrem} = \pm 0{,}4°$ folgt. Die so abgeschätzte Größenordnung des Effekts wurde sogleich durch die ersten Versuche bestätigt[2].

Für den exakten Vergleich von Theorie und Experiment ist es vorteilhaft, an Stelle der Temperaturdifferenz selbst deren Zeitintegral

$$\Phi(x, y, z) = \int_0^\infty (T - T_\infty)\,dt \quad (14)$$

zu betrachten. Wenn zur Zeit t = 0 und ∞ die Temperatur gleichmäßig ist und denselben Wert T_0 hat, so leitet man aus (9) die „Poissonsche Gleichung" ab

$$\Delta\Phi = \frac{\delta T}{K}(\gamma_0 - \gamma_\infty) = \frac{\alpha p}{\lambda}(\gamma_0 - \gamma_\infty). \quad (15)$$

In der zweiten Darstellung ist das ideale Gasgesetz p = nkT benutzt. Für die oben betrachtete ebene Anordnung findet man aus (15), nun aber unter Voraussetzung isothermer Platten,

$$\Phi = \frac{\alpha p}{\lambda}(\gamma_0 - \gamma_\infty) \cdot \frac{1}{2}\,x\,(x - l). \quad (16)$$

Φ ist also extremal für $x = \pm l/2$. Da dieser Fall noch zu sehr idealisiert ist, wurde auch eine cylindrische Anordnung berechnet[4]. Der Radius sei R, die Länge jeder Kammer *l*, vergl. Abb. 2. Die durch

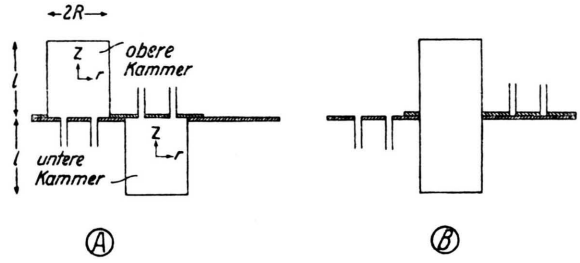


Abb. 2. Schema des Apparats zur Messung des nichtstationären Effekts; Achsialschnitt des cylindrischen Gefäßes: A vor, B während der Diffusion.

die Bedingung $\Phi_{Oberfläche} = 0$ festgelegte Lösung von (15) kann durch stark konvergente Reihen von Bessel-Funktionen dargestellt werden. Speziell erhält man

$$\Phi = \frac{1}{R}\int_0^R \Phi\,dr = \frac{\alpha p}{\lambda}(\gamma_\infty - \gamma_0) \cdot \frac{R^2}{8} \cdot g\left(\frac{z}{l}, \frac{l}{R}\right), \quad (17)$$

wobei r und z für jede Kammer definierte cylindrische Koordinaten bedeuten, vergl. Abb. 2, und g ein von Gefäßproportionen und Meßdrahtstellung abhängiger Zahlfaktor ist, für welchen eine Reihe von Werten in Tab. 1 aufgeführt sind.

z/l / /R	0	0,1	0,25	0,375	0,45
∞	1.33	1,33	1.33	1,33	1,33
10	1,33	1,33	1,33	1,26	0,92
3,33	1,28	1.26	1,14	0,83	0,41
1,67	0.97	0,94	0,77	0.49	0,22
1	0 58	0.56	0,45	0,28	0,12
0,524	0,222	0,214	0,169	0,100	0,044

Tab. 1. Berechnete Werte von g aus Gl. (17).

Schließlich sei bemerkt, daß in allen praktischen Fällen dank der seitlichen Wärmeableitung an die Wände der Temperaturausgleich ohne Wärmenachlieferung rascher ist als die Diffusion. Infolgedessen ist das letzte Glied in (9) für das asymptoti-

sche Verhalten ($t \to \infty$) der Temperatur ausschlaggebend. Nun weiß man aber, daß nach (8) unter Fortlassung von Proportionalitätsfaktoren gilt $(\gamma - \gamma_\infty)_{\text{asympt}} \sim e^{-\omega t}$, wobei

$$\omega = \frac{\pi^2 D}{4 l^2} \tag{18}$$

im Fall der beiden Platten oder des Cylinders. Daher ist also

$$(T - T_\infty)_{\text{asympt}} \sim \frac{\partial \gamma}{\partial t} \sim e^{-\omega t} . \tag{19}$$

Die durch die Diffusion erzeugten Temperaturdifferenzen gleichen sich gegen Ende im selben Maß aus wie die Konzentrationsunterschiede.

3. Theorie des stationären Effekts[6]

In strömenden Gasen kann ein permanenter Diffusionsvorgang stattfinden, der zeitlich konstante Temperaturdifferenzen zur Folge haben wird. Dies sei als stationärer Diffusionsthermoeffekt bezeichnet. Dessen Grundgleichungen ergeben sich aus (1) und (2), indem man dort $\partial\gamma/\partial t = \partial T/\partial t = \partial p/\partial t = 0$ setzt und die Voraussetzung D, K, λ, α = const macht, zu

$$\vec{u}\,\text{grad}\,\gamma = D\,\Delta\,\gamma \tag{20}$$

$$\vec{u}\,\text{grad}\,T = K\,\Delta\,T + \delta\,T \cdot \vec{u}\,\text{grad}\,\gamma . \tag{21}$$

Zunächst sei angenommen, daß zwei Gasströme mit der einheitlichen konstanten Geschwindigkeit w in der $+z$-Richtung fließen, der eine zwischen der Ebene $x = 0$ und einer parallelen adiabatischen Platte bei $x = +l$, der andere zwischen der Ebene $x = 0$ und einer ebensolchen Platte bei $x = -l$. Für $z < 0$ seien die Ströme durch eine die Halbebene $x = 0$ erfüllende adiabatische Membran getrennt und die Zusammensetzung der Gase bei $z < 0$ sei für $x \gtrless 0$ jeweils gleichmäßig, aber voneinander verschieden:

$$\gamma_{-\infty}\,(x < 0) = \gamma_0\,(x < 0) \neq \gamma_{-\infty}\,(x > 0) = \gamma_0\,(x > 0).$$

Der untere Index bezeichnet den Wert der z-Koordinate. Die Temperatur sei gleich bei $z < 0$ und $z = \infty$ für alle $x \gtrless 0$: $T_{-\infty} = T_0 = T_\infty$. Analog zu (10) gilt sodann

$$T = T_0 + \delta\,T \cdot \frac{D}{D - K}\,[\gamma\,(x, z, D) - \gamma\,(x, z, K)] . \tag{22}$$

γ kann aus (20) berechnet werden, worauf dann (22) ohne weiteres die Diskussion des Temperaturverlaufs gestattet. Wenn aber $w \gg D/l$, so hat man anstelle von (20) in guter Näherung

$$w\,\frac{\partial \gamma}{\partial z} = D\left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \gamma}{\partial z^2}\right) \approx D\,\frac{\partial^2 \gamma}{\partial x^2} .$$

Der Vergleich mit (8) zeigt, daß man also bei nicht zu kleiner Strömungsgeschwindigkeit die Formeln für den stationären Effekt erhält, indem man in denjenigen für den nicht-stationären t durch z/w ersetzt. Die extremalen Temperaturdifferenzen sind demnach in beiden Fällen von gleicher Größe.

Um die Theorie exakt auf eine realisierbare Anordnung anzuwenden, nehmen wir zwei in der $+z$-Richtung fließende Gasströme mit ungleichmäßiger Geschwindigkeit $w = w\,(x, y)$ an und führen das Linienintegral der Temperaturdifferenz ein

$$\psi\,(x, y) = \int_{-\infty}^{\infty} (T - T_0)\,dz . \tag{23}$$

Integration von (21) nach z ergibt unter Benutzung des idealen Gasgesetzes

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = \frac{\delta\,T}{K}\,(\gamma_{-\infty} - \gamma_\infty)\,w = \frac{\alpha\,p}{\lambda}\,(\gamma_{-\infty} - \gamma_\infty)\,w \tag{24}$$

als Analogon von Gl. (15). (24) ist elementar zu lösen, wenn die Gase in zwei isothermen Rohren (I, II in Abb. 3) strömen, die kreisförmigen Quer-

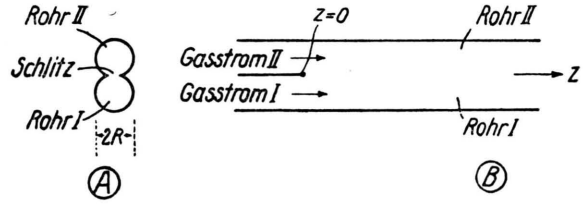


Abb. 3. Schema des Apparats zur Messung des stationären Effekts; A Querschnitt, B Längsschnitt durch die Rohre.

schnitt vom Radius R besitzen und durch einen schmalen, längs einer gemeinsamen Mantellinie von $z = 0$ an sich erstreckenden Schlitz miteinander in Verbindung stehen. Der Schlitz muß genügend lang sein, so daß sich die Gase durch Diffusion völlig vermischt haben, wenn sie an ihm vorbeigeströmt sind. In jedem Rohr wird Poiseuillesche Strömung herrschen

$$w_{I,\,II} = 2\,\bar{w}_{I,\,II}\,(1 - r^2/R^2) . \tag{25}$$

$\bar{w}_{I,\,II}$ bedeuten die mittleren Geschwindigkeiten, r den Abstand von der Achse im jeweiligen Rohr. Indem man in (24)

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = \frac{1}{r}\,\frac{d}{dr}\left(r\,\frac{d\,\psi}{d\,r}\right)$$

setzt, erhält man durch Integration

$$\Psi_{I,II} = \frac{3}{8} R^2 p \left[\frac{\alpha}{\lambda}(\gamma_\infty - \gamma_{-\infty})\bar{w}\right]_{I,II} \left(1 - \frac{4}{3}\frac{r^2}{R^2} + \frac{1}{3}\frac{r^4}{R^4}\right). \quad (26)$$

Man sieht, daß $\Psi_{I,II}$ ihre Extremwerte bei $r = 0$ annehmen. Bevor wir diese aufschreiben, eliminieren wir noch γ_∞. Die Erhaltung der Teilchenzahlen verlangt, daß

$$\bar{w}_I \gamma_{-\infty,I} + \bar{w}_{II} \gamma_{-\infty,II} = (\bar{w}_I + \bar{w}_{II}) \gamma_\infty . \quad (27)$$

Unter Einführung der „reduzierten Geschwindigkeit"

$$\bar{w} = \bar{w}_I \bar{w}_{II}/(\bar{w}_I + \bar{w}_{II}) \quad (28)$$

findet man sodann aus (26) und (27) für $r = 0$

$$\Psi^*_{I(II)} = (\overset{+}{-})\frac{3}{8} R^2 p \left(\frac{\alpha}{\lambda}\right)_{I(II)} (\gamma_{-\infty,II} - \gamma_{-\infty,I})\bar{w} . \quad (29)$$

Wenn speziell $(\alpha/\lambda)_I = (\alpha/\lambda)_{II}$, so gilt also $\Psi_I^* = -\Psi_{II}^*$, unabhängig vom Verhältnis $\bar{w}_I/\bar{w}_{II}$ der Geschwindigkeiten.

4. Experimentelle Untersuchung des nicht-stationären Effekts[5]

Der Apparat bestand aus zwei cylindrischen Kammern, die übereinander angeordnet und vom Durchmesser $2R = 4$ cm und einstellbarer Höhe l waren. In der Lage A aus Abb. 2 wurden die Kammern durch die Zuführungsrohre mit verschiedenen Gasen gefüllt. Nach Verschiebung in die Lage B beginnt die Diffusion. In jeder Kammer war ein 4 cm langer, 0,015 mm dicker Platindraht längs eines Durchmessers in einstellbarer Höhe z über der Kammermitte gespannt. Die Temperatur wurde mit einer Wheatstone-Brücke gemessen, der Galvanometerausschlag photographisch registriert.

Die experimentelle Methode beruht auf der Bemerkung, daß man das Temperatur-Zeit-Integral $\bar{\Phi}$, s. (14) und (17), bzw. das asymptotische Abklingen der Temperaturdifferenz $(T - T_\infty)_{asympt}$, siehe (19), ohne weiteres exakt bzw. nahezu exakt aus den Registrierkurven erhält, obwohl der Temperaturverlauf im einzelnen verzerrt wiedergegeben wird. Die Bewegungsgleichung der Galvanometerspule lautet

$$\Theta \frac{d^2\varphi}{dt^2} + \varrho \frac{d\varphi}{dt} + \cdot\delta\varphi = \delta \cdot C \cdot \frac{1}{R}\int_0^R (T - T_0)\, dr, \quad (30)$$

wo φ den Drehwinkel, Θ das Trägheitsmoment, ϱ den Dämpfungskoeffizienten, $\delta \cdot \varphi$ das rücktreibende Moment und C einen durch Eichung zu bestimmenden Empfindlichkeitskoeffizienten der Meßanordnung bedeutet. Integration von (30) nach der Zeit zeigt wegen φ, $\frac{d\varphi}{dt} = 0$ für $t = 0, \infty$, daß

$$\frac{1}{C}\int_0^\infty \varphi\, dt = \bar{\Phi} . \quad (31)$$

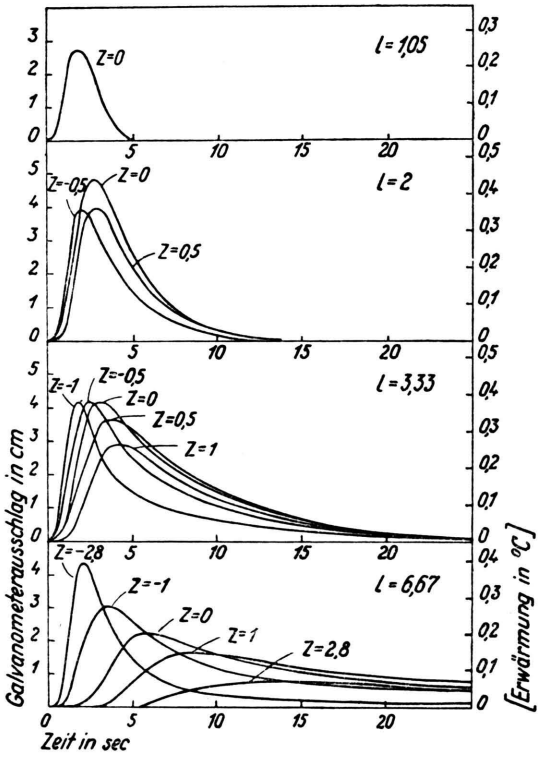


Abb. 4. Registrierte Galvanometerausschläge bei verschiedenen Kammerhöhen l (cm) und verschiedener Höhe z (cm) des Meßdrahts über der Kammermitte. Rechter Ordinatenmaßstab entspricht der statischen Temperaturempfindlichkeit. $t = 0$: Beginn der Diffusion von $N_2 \longleftrightarrow$ 80% N_2, 20% H_2. Obere Kammer.

Und ferner gilt nach (19) und (30), wenn die Schwingungsdauer des Galvanometers merklich kürzer ist als die Abklingzeit der Diffusion, offenbar

$$\varphi_{asympt} \sim e^{-\omega t} . \quad (32)$$

Zunächst wurde die Abhängigkeit des Effekts von der Geometrie des Apparats untersucht an Hand der Diffusion von reinem N_2 (untere Kammer) gegen ein Gemisch aus 80% N_2, 20% H_2 (obere Kammer). Dabei erhaltene Registrierkurven zeigt Abb. 4. Die Ausmessung von deren Flächen

ergibt nach (31) die Werte der $\bar{\Phi}$, deren mehrere in Abb. 5 mit der theoretischen Aussage verglichen sind. Die dortigen Kurven sind nach (17) und Tab. 1 gezeichnet unter Annahme von $\alpha = 0{,}22$ bzw. 0,21 für die obere bzw. untere Kammer sowie

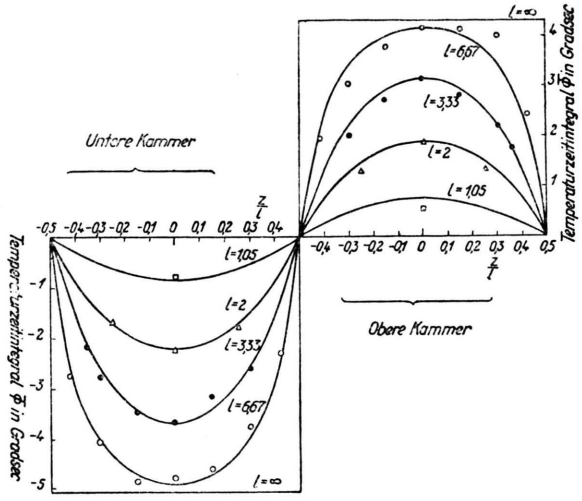


Abb. 5. Meßpunkte für das Temperatur-Zeit-Integral $\bar{\Phi}$, auf 1 Atm, 20° reduziert. Diffusion von $N_2 \longleftrightarrow 80\%$ N_2, 20% H_2. Kurven gezeichnet nach Gl. (17) und Tab. 1.

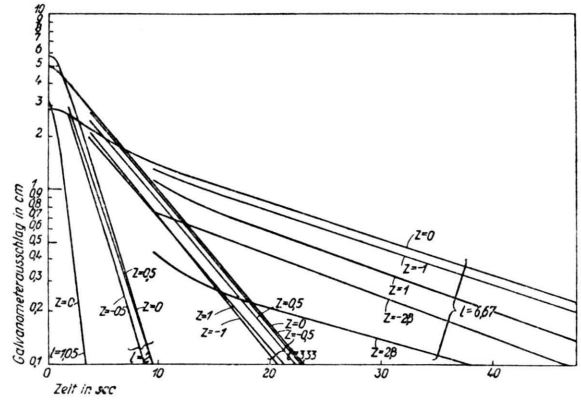


Abb. 6. Logarithmische Darstellung der Registrierkurven aus Abb. 4. t = 0: Zeitpunkt des Maximalausschlags.

des bekannten Werts von $\lambda = 0{,}83$ bzw. $0{,}67 \cdot 10^{-4}$ cal/cm . Gradsec und stellen die Versuchsergebnisse befriedigend dar. Ferner wurden die Registrierkurven aus Abb. 4 in logarithmischem Maßstab umgezeichnet, wobei man den charakteristischen asymptotisch geradlinigen Verlauf aus Abb. 6 erhält, im Einklang mit (32). Indem man die Verschiedenheit der zugehörigen Kammerhöhen l in Rechnung setzt, findet man aus der Neigung der verschiedenen Geraden gemäß (18) stets ziemlich genau denselben auf 1 Atm, 20° reduzierten Wert $D = 0{,}76$ cm²/sec.

Bei den weiteren Versuchen wurde der Apparat mit fester Kammerhöhe und Meßdrahtstellung benutzt, die Richtigkeit der Theorie zunächst vorausgesetzt und nach der geschilderten Methode α und D bestimmt für die meisten binären Kombinationen aus H_2, D_2, N_2, O_2, A, CO_2. Dabei wurden nach Möglichkeit wenig voneinander unterschiedene Gemische jeweils zweier dieser Gase zur Diffusion gebracht, was den Vorteil hat, daß man die zu einer wohldefinierten Zusammensetzung gehörigen Koeffizienten erhält. — Es sei zunächst von der

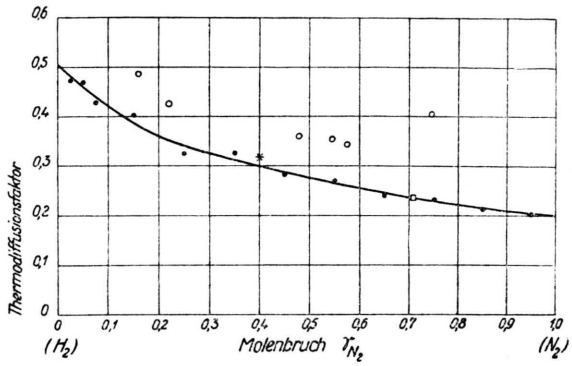


Abb. 7. Thermodiffusionsfaktor α von H_2/N_2 bei 20° in Abhängigkeit von der N_2-Relativkonzentration γ_{N_2}. *Ibbs, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A. **107**, 470 [1925]; □ Ibbs, Grew u. Hirst, Proc. physic. Soc. **41**, 456 [1929]; ○ Blüh, Z. Physik. **90**, 12 [1934] (wegen der Abweichungen vergl.[5]) ● eigene Messungen.

Bestimmung der Thermodiffusionsfaktoren die Rede. Als Beispiel ist in Abb. 7 das Ergebnis für α_{H_2/N_2} aufgetragen und mit Meßwerten verglichen, die mittels der Thermodiffusion, aus der Entmischung im Temperaturfeld, gewonnen sind. Die gesamten Ergebnisse sind in gekürzter Weise in der schon veröffentlichten Tab. 2 enthalten, vergl.[5], die wir des Zusammenhangs wegen hier nochmals wiedergeben. Stets kühlte sich die schwerere Komponente ab. Bei H_2/N_2, A, CO_2 sind die beiden Endwerte angeführt, das sind die zu $\gamma_{\text{schwer}} = 0$ und 1 gehörigen α-Werte. Der Vergleich mit Literaturangaben war auch in diesen Fällen nur für mittlere γ's möglich, da die Bestimmung der Endwerte mittels der Thermodiffusion schwierig ist. Außer im Fall CO_2/N_2 war die Übereinstimmung der neugefundenen Werte mit den aus der Literatur bekannten befriedigend, so daß in den durch (*) gekennzeichneten Fällen, wo wegen der Kleinheit der α's

D \ α	H_2	N_2	O_2	A	CO_2	D_2
H_2		0,50 ÷ 0,20 (9)		0,50 ÷ 0,19 (9)	0,43 ÷ 0,17 (9)	0,14 (*)
N_2	0,76 (0,76)		0,018 (*)	0,071 (0,074)	0,039 (0,056)	
O_2		0,22 (0,20)		0,049 (*)	0,040 (*)	
A	0,77 (*)	0,20 (*)	0,20 (*)		0,020 (*)	
CO_2	0,60 (0,61)	0,16 (*)	0,16 (0,20)	0,14 (*)		
D_2	1,21 (*)					

Tab. 2. Thermodiffusionsfaktoren α und Diffusionskoeffizienten D (cm^2/sec), gemessen mittels des nichtstationären Diffusionsthermoeffekts (1 Atm, 20°). Literaturwerte in Klammern; falls nicht vorhanden: (*).

keine aus der Thermodiffusion erhaltenen Vergleichswerte vorlagen, die Versuchsergebnisse als erstmalige Messung der betreffenden Thermodiffusionsfaktoren aufgefaßt werden konnten. — Im Zusammenhang mit der Bestimmung von Diffusionskoeffizienten bestätigte sich die wohlbekannte Tatsache, daß diese vom Mischungsverhältnis nahezu unabhängig sind. Die Ergebnisse sind gleichfalls aus Tab. 2 zu ersehen und dort, soweit es möglich war, mit den Werten verglichen, die durch gasanalytische Diffusionsuntersuchung nach der Loschmidtschen Methode gewonnen sind.

Somit kann die Theorie des nicht-stationären Diffusionsthermoeffekts als richtig gelten für fast alle untersuchten Gaspaare, unter denen sich solche mit ein-, zwei- und dreiatomigen Komponenten befanden. Gleichzeitig ist damit eine neue Meßmethode für Thermodiffusions- und Diffusionskoeffizienten in Gasen begründet. Weitere Einzelheiten, z. B. Entzerrung der Registrierkurven und Messungen mit dem ballistischen Galvanometer, werden in der ausführlichen Arbeit besprochen[5].

5. Experimentelle Untersuchung des stationären Effekts[6]

Der in Abb. 3 skizzierte Apparat bestand aus zwei horizontal liegenden, übereinander angeordneten Rohren von 1 cm Durchmesser und 50 cm Länge mit einem gemeinsamen 0,5 cm breiten, 40 cm langen Schlitz. Dieser war, um exakt Poiseuillesche Strömung zu erzeugen, mit einem feinen Netz bedeckt. In der Achse jedes Rohrs war ein 0,05 mm dicker, 45 cm langer Platindraht gespannt zur Messung der mittleren Temperatur, d. h. von Ψ^*, vergl. (23). Diesmal ist es nicht nötig, die Galvanometerbewegung zu registrieren. Aber dafür gibt der mit dieser Anordnung untersuchte stationäre Effekt keine Auskunft über den Diffusionskoeffizienten.

Versuche mit N_2/H_2 bestätigten sofort die Existenz des Effekts: gegenüber der einheitlichen, gemeinsamen Temperatur der Gase vor ihrem Eintritt in die Rohre ist die Temperatur des H_2-Stromes erhöht, die des N_2-Stromes erniedrigt beim Vorbeiströmen an dem Schlitz. Sodann wurde durch systematische Versuche mit denselben Gasen gezeigt, daß $\Psi^*_{I,II}$, wie aus Abb. 8 ersichtlich ist, in der Tat der reduzierten Geschwindigkeit $\bar{w}$ proportional sind, während, was aus Abb. 9 hervorgeht, das Verhältnis $\bar{w}_I/\bar{w}_{II}$ keinen großen Einfluß auf den Wert von Ψ^*_I/Ψ^*_{II} hat. Dasselbe besagt (29), wenn man $(\alpha/\lambda)_{I,II}$ als nur schwach von $\bar{w}_I/\bar{w}_{II}$ abhängig annimmt. Daß eine solche Abhängigkeit überhaupt zu beobachten ist, rührt her von der bei H_2/N_2-Gemischen sehr ausgeprägten Abhängigkeit des α und λ von der Zusammensetzung.

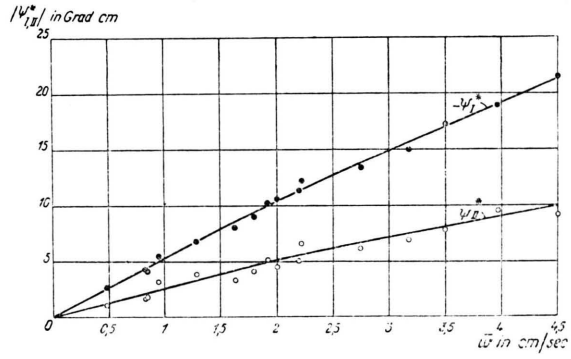


Abb. 8. Meßwerte des Temperatur-Linien-Integrals $\Psi_{I,II}^*$, vergl. (23) und (29), auf 1 Atm, 20° reduziert, in Abhängigkeit von der reduzierten Geschwindigkeit $\bar{w}$. Diffusion von H_2/N_2.

Auch den stationären Effekt kann man benutzen,

[9] Übereinstimmung mit Literaturwerten für mittlere γ; s. Text.

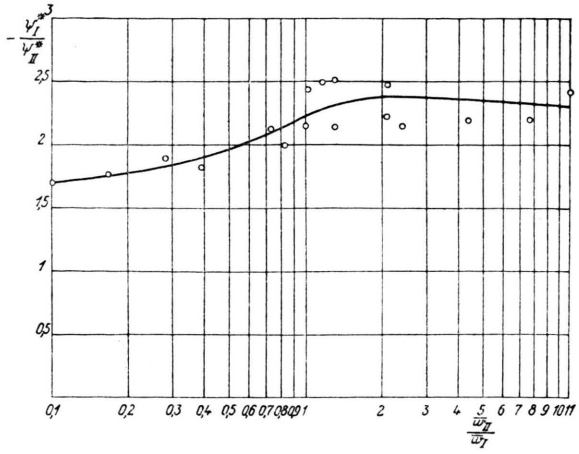


Abb. 9. Meßwerte von Ψ_I^*/Ψ_{II}^* in Abhängigkeit vom Geschwindigkeitsverhältnis w_I/w_{II}. Diffusion von H_2/N_2.

um Thermodiffusionsfaktoren zu messen. Aus dem eben erwähnten Grund ist aber beispielsweise die Diffusion von reinem H_2 und N_2 ineinander nicht geeignet. Auch hier wurden wieder wenig unterschiedene Gemische verwendet und die Diffusion von 80% (20%) N_2, 20% (80%) H_2 gegen reines N_2 (H_2) untersucht. Dabei zeigte sich zunächst, daß nun tatsächlich $-\Psi^*_I/\Psi^*_{II} \approx 1$ ist, unabhängig vom Geschwindigkeitsverhältnis. In Tab. 3 sind die mittels (29) gewonnenen α-Werte mit den nach der nicht-stationären Methode erhaltenen verglichen.

γ_{N_2}	α_{stat}	$\alpha_{nicht\text{-}stat}$
0,1	0,40	0,42
0,9	0,21	0,21

Tab. 3. γ_{N_2} Relativkonzentration des H_2-N_2-Gemischs; α_{stat}, $\alpha_{nicht\text{-}stat}$ nach den verschiedenen Methoden gefundene Thermodiffusionsfaktoren.

6. Schlußbemerkungen

Eine stark vereinfachte kinetische Theorie[4,10] zeigt, daß der Ausdruck (5) für den Diffusionswärmestrom auch bei Flüssigkeitsgemischen gilt, so daß Gl. (2), wenn man von der gewöhnlichen Mischungswärme im chemischen Sinn absieht, ganz allgemein richtig sein sollte. Die Untersuchung der Thermodiffusion, welche man bei Flüssigkeiten Ludwig-Soret-Effekt nennt, hat für ein Gemisch aus Hexan und Oktan $\alpha \approx 0{,}6$ ergeben[10]. Mit $C_p/\Re = 25$ und $T = 300°$ K findet man $\delta T = 7{,}2°$ aus (7). Aber der eigentliche Temperatureffekt wird erheblich kleiner sein. Die Temperaturleitung, welche bei den Flüssigkeiten zum überwiegenden Teil durch Wärmewellen besorgt wird, geschieht hier viel schneller als die Diffusion. Es ist $K/D \approx 100$. Daher ist Gl. (12) anzuwenden und man hat höchstens $(T - T_0)_{extrem} \approx \pm 0{,}04°$ zu erwarten[4].

Da eine exakte kinetische Theorie der Flüssigkeiten nicht vorliegt, ist es befriedigend, daß die durch universelle Reziprozitätsbeziehungen[7] ergänzte Thermodynamik, welche über den 2. Hauptsatz hinausgehende Aussagen über irreversible Prozesse zu machen gestattet[7,8], die allgemeine Gültigkeit von Gl. (5) bestätigt. Nicht kann man dagegen auf die kinetische Methode verzichten, wenn man die Eigenschaften der Thermodiffusionsfaktoren verstehen oder vorausberechnen will. So wurde beispielsweise mittels der auf höhere Mischungen übertragenen kinetischen Theorie gezeigt, daß man die Thermodiffusionskoeffizienten auch von vielkomponentigen Isotopengemischen aus dem Diffusionsthermoeffekt entnehmen kann, wenn nur die mittleren Molekulargewichte vor und nach der Mischung bekannt sind[11].

Dankbar gedenke ich der Anregungen, durch die Hr. Prof. Clusius diese Arbeiten gefördert hat.

[10] K. Wirtz u. J. W. Hiby, Physik. Z. **44**, 369 [1943].
[11] L. Waldmann, Z. Naturforschg. **1**, 12 [1946].

Trennung radioaktiver Yttererden in einer Adsorptionssäule (Radiometrische Adsorptionsanalyse)

Von Roland Lindner und Otto Peter

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen, und der Forschungsanstalt der Deutschen Reichspost, Miersdorf bei Berlin

(Z. Naturforschg. **1**, 67—70 [1946]; eingegangen am 10. November 1945)

Die Methode der radiometrischen Adsorptionsanalyse (chromatographische Adsorption unter Verwendung radioaktiver Atomarten) wird auf die Yttererden und das chemisch dazugehörige Yttrium angewendet. Hierbei ergeben sich den bisherigen Verfahren überlegene Trennungen dieser Elemente, welche — durch Neutronenbestrahlung radioaktiv indiziert — bequem quantitativ bestimmt werden können.

Veranlassung zur Einführung der chromatographischen Adsorptionsanalyse[1] in die kernchemische Methodik gaben spezielle Fragen der Uranspaltung. Nachdem sich bei natürlich radioaktiven Atomarten[2] und Ceriterden zum Teil überraschend große Trenneffekte gezeigt hatten, lag es nahe, die Versuche auch auf die Yttererden auszudehnen. Bei diesen bekanntlich zum Teil außerordentlich schwer voneinander zu trennenden Stoffen besteht von zwei Seiten ein Bedürfnis nach einem verbesserten Trennverfahren.

1. Die Kernphysik braucht chemische Methoden, um radioaktive Atomarten nach Masse und Kernladung festzulegen, was rein physikalisch (aus der Art der Entstehung, den Eigenschaften der Strahlung usw.) nicht immer möglich ist. Bei den seltenen Erden gab es hierfür bisher keine brauchbaren chemischen Verfahren.
2. Die Chemie fordert im Ausbau ihrer Methodik die Vervollkommnung und Anwendung neuer Trennverfahren und bedarf ihrer — gerade bei den Yttererden — zur Lösung präparativer Probleme.

Die *Yttererden*, d. h. — in der Systematik nach W. Klemm — die Elemente $_{65}$Terbium bis $_{71}$Cassiopeium (s. auch Abb. 1) erfordern zur Anreicherung und Reinigung einzelner Glieder bei dem bisher üblichen Fraktionierungsverfahren mitunter Tausende von Arbeitsgängen. Die Anwendung der in der organischen Chemie so gut bewährten Adsorptionsanalyse auf dieses Problem erfolgte zuerst durch Erämetsä[3]. Seine bisher zugänglichen Untersuchungen zeigen beachtliche Trenneffekte, doch ist innerhalb des untersuchten komplizierten Erdengemisches infolge geringer Konzentration einzelner Bestandteile die Adsorptionsreihenfolge qualitativ und quantitativ durch die von ihm verwendete Röntgenspektralanalyse nicht immer genau genug festzulegen. Hier liegt nun ein wesentlicher Vorzug radioaktiver Analysenmethoden, die ja, unabhängig von der chemischen Natur, bequeme qualitative und quantitative Bestimmung auf Grund der radioaktiven Eigenschaften gestatten (Aktivitäts-Zeitkurven, verschiedene Härten der Strahlungen).

Hieraus geht hervor, daß die radioaktiven Eigenschaften von Atomarten der untersuchten Elemente eine wesentliche Rolle beim Gelingen der Versuche spielen. Entscheidend ist hierbei die Aktivierbarkeit, da die aktiven Yttererden im Gegensatz zu den ersten Gliedern der Ceriterden nicht bei der Uranspaltung in „unwägbarer Menge" anfallen, sondern durch Bestrahlung — meist mit langsamen Neutronen — aus den inaktiven Elementen gewonnen werden müssen. Die Aktivierbarkeit schwankt hier außerordentlich stark (etwa um 4 Zehnerpotenzen), so daß die Versuche, bei denen nur wenige Milligramm Substanz zur Anwendung kamen, nur unter Benutzung einer leistungsfähigen Hochspannungsanlage gelingen konnten, welche durch einen von uns betrieben wurde.

Experimentelles

Bestrahlt wurden die Erden in wäßriger Nitratlösung (0,2-*n*.), die dann nach Mischung der zu

[1] Neuste zusammenfassende Beschreibung bei G. Hesse, Adsorptionsmethoden im Chem. Laboratorium (De Gruyter 1944).

[2] R. Lindner, Z. physik. Chem. **194**, 51 [1944].

[3] Olavi Erämetsä u. a., Suomalaisen Tiedeakatemian Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fenn.] **57**, 3 [1940].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177
$_{65}Tb$	$3{,}6^{m}$	stab	$3{,}3^{h}$	73^{d}																
$_{66}Dy$	stab	$2{,}2'$	stab	stab	stab	$1{,}2^{m}$ stab	stab	$2{,}3^{h}$												
$_{67}Ho$							47^{m}	stab	28^{h}											
$_{68}Er$					stab		stab		stab	stab	stab	$6^{h}_{?}$	stab	$6^{m}_{?}$						
$_{69}Tm$												stab	127^{d}	$20^{h}_{?}$						
$_{70}Yb$											stab	33^{d}	stab	stab	stab	stab	stab	$2{,}4^{h}$	stab	99^{h}
$_{71}Cp$																		stab	6^{d} $7{,}3\cdot10^{a}$	$3{,}6^{h}$

Abb. 1. Isotopentabelle der Yttererden.

untersuchenden Komponenten unmittelbar zur Adsorptionsanalyse gelangte. Die Neutronen wurden aus Lithium mit 1,3 MeV-Deuteronen erzeugt und mit Wasser verlangsamt. Manche Elemente, wie z. B. Dysprosium, konnten auch mit einer um 5 Größenordnungen schwächeren Ra-Be-Neutronenquelle genügend aktiviert werden.

Die *Adsorptionstrennung* geschah — wie seinerzeit beschrieben[2] — durchweg an Aluminiumoxydsäulen (Al_2O_3 nach Brockmann) von 30—40 mm Länge (bei 5,7 mm Durchmesser) mit 5—10 mg Erden. Allgemein wurden 2 Fraktionen im Filtrat aufgefangen, die Säule ebenfalls in zwei Teile zerlegt und bei diesen vier Fraktionen das Mischungsverhältnis gemessen. Die Erdfraktionen des Filtrates wurden direkt, die der Säule nach Auskochen mit verdünnter Säure und annähernder Neutralisation als Oxalate gefällt (ebenso zur Kontrolle das Ausgangsgemisch).

Die *Aktivitätsmessung* geschah am 100-μ-Al-Zählrohr mittels Verstärker in Neher-Harper-Schaltung und bis zu 16-facher Untersetzung. Die Ermittlung der Anteile der zu trennenden Komponenten in den einzelnen Fraktionen erfolgte in bekannter Weise[2] graphisch aus den Aktivitäts-Zeitkurven. Die mitgeteilten Prozentsätze sind zur größeren Anschaulichkeit auf gleiche Ausgangsprozentsätze (50 zu 50) der zu trennenden Komponenten umgerechnet. Zur zahlenmäßigen Kennzeichnung der Trennung wurde zwischen den beiden äußersten Fraktionen der Verteilungsfaktor $Q = A_1B_4/(B_1A_4)$ gebildet, wobei A und B eine und andere Komponente, 1 und 4 erstes Filtrat und oberer Teil der Säule bedeuten.

Ergebnisse

Abb. 1 zeigt eine Isotopentabelle der Yttererden, soweit sie 1944 radioaktiv erforscht waren[4].

Als allgemeine Voraussage über die Adsorptionsreihenfolge war zunehmende Adsorptionsstärke mit steigender Ordnungszahl, also in der Reihenfolge Terbium-Cassiopeium, anzunehmen. Dies ist verständlich bei rein elektrostatischer Erklärung der Adsorptionsbindung, da ja in dieser Reihenfolge bei gleicher Ladung der Radius der unhydratisierten Ionen stetig abnimmt. Yttrium sollte hiernach in seiner Adsorption wie im Ionenradius zwischen Dysprosium und Holmium erwartet werden. Die Versuche zeigen allerdings, daß diese Regel nicht durchweg gilt, und geben so einen ersten Hinweis auf die Verwendbarkeit der seltenen Erden zur Erforschung des Adsorptionsmechanismus.

1. $_{65}$*Terbium* (3,3 Stdn. HZ) wurde nur mit seinem Adsorptionsnachbarn Holmium verglichen und als schwächer adsorbierbar gefunden. Q war 1,6, wobei Terbium im ersten Filtrat von 50 auf 60% angereichert war.

2. $_{66}$*Dysprosium* (2,3 Stdn. HZ) zeigt die erste Ausnahme von oben erwähnter Regel, da es trotz niedrigerer Ordnungszahl stärker als Holmium adsorbiert wird. Drei Versuche zeigten Q-Werte von 1,3; 2,0; 2,7 (maximal 65-proz. Anreicherung des Holmiums im Filtrat), stellten also trotz der Streuung qualitativ diesen Befund einwandfrei fest, der sich auch schon aus der Arbeit Erämetsäs ent-

[4] Neueste Daten nach W. Bothe, Göttinger Akademieberichte **1944**, 151—154.

nehmen ließ (obwohl von diesem nicht besonders darauf hingewiesen war).

3. $_{67}$*Holmium* (28 Stdn. HZ) scheint schwächer adsorbiert zu werden als das nächsthöhere Erbium, wenn auch der Trenneffekt für eine sichere Aussage zu klein war.

4. Auch $_{68}$*Erbium* (komplex, etwa 10 Stdn. HZ) zeigt noch eine schwächere Adsorption als Dysprosium, das hiernach zwei Plätze höher in der Adsorptionsreihenfolge steht, als sonst zu erwarten wäre (Q = 2,2).

5. $_{69}$*Thulium* (127 Tage HZ) endlich wird stärker als Dysprosium adsorbiert (Q-Werte von 1,3 und 1,5, einem 70-proz. Dysprosium im ersten Filtrat entsprechend). Noch größer ist der Effekt gegenüber dem benachbarten Erbium. Hier ergab rechnerische Auswertung aus den Anfangsteilen der Kurven (die abgeschlossen umständehalber nicht mehr zugänglich waren) einen Trenneffekt von 6,0 entsprechend einem 83-proz. Erbium im ersten Filtrat.

6. $_{70}$*Ytterbium* (2,4 Stdn. HZ) scheint gegenüber Thulium schwach in der Säule angereichert zu werden; gegenüber dem weiter entfernten Erbium ergab sich eine klare Anreicherung von Q = 4,0.

7. $_{71}$*Cassiopeium* stand damals rein nicht zur Verfügung; ein Versuch, der mit einem mit Cassiopeium verunreinigten Thulium-Präparat durchgeführt wurde, läßt keine Aussage zu.

8. $_{39}$*Yttrium* steht in seinen sonstigen chemischen Eigenschaften bekanntlich in der Reihe der Yttererden — etwa zwischen Dysprosium und Holmium. (Hier konnte neben einem durch Neutronenbestrahlung entstehenden 60-Stdn.-Isotop auch der bei der Uranspaltung entstehende Körper von 57 Tagen HZ verwendet werden.) Die Angaben Erämetsäs über die Adsorption dieses Elementes sind widersprechend. Einerseits wird für die Adsorption an Al_2O_3 aus wäßriger Lösung eine schwächere Adsorption als für alle seltenen Erden (einschließlich Lanthan) angegeben, andererseits soll am sonst gleich wirkenden Silikagel die Adsorption stärker als für fast alle seltenen Erden — etwa so stark wie für Ytterbium — sein. Zur Klärung dieser Frage wurde die Adsorption von Yttrium aus wäßriger Lösung an Al_2O_3 mit folgenden Elementen verglichen:

$_{57}$*Lanthan:* Yttrium wird einwandfrei stärker adsorbiert (Q = 17, maximal 90-proz. reines Lanthan im Filtrat). Die Andeutung einer Umstellung dieser Reihenfolge in den ersten beiden Fraktionen, die z. B. bei der Trennung Praseodym-Lanthan ganz klar auftritt, könnte als „Spitzeneffekt" der Komplexbildung mit im Adsorptionsmittel vorhandenem Natriumcarbonat gedeutet werden und so auch obigen Befund Erämetsäs erklären.

$_{59}$*Praseodym:* Yttrium wird auch hier noch stärker adsorbiert. (Q = 3,0 in zwei Versuchen.)

$_{62}$*Samarium* aber wird stärker adsorbiert als Yttrium, trotz seiner sonst in der Reihe tieferen Stellung. (Q = 73. Sowohl Samarium wie Yttrium in den entsprechenden Fraktionen etwa 90-proz. rein.)

Auch $_{63}$*Europium* zeigt erheblich stärkere Adsorption (Q = 42) als Yttrium, das auch hier etwa

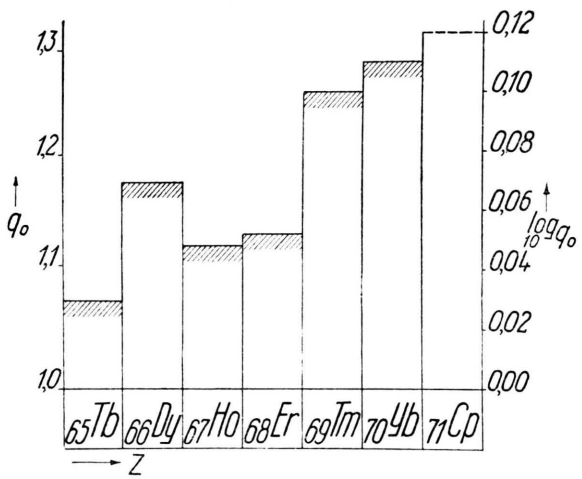


Abb. 2. Adsorptionstrenneffekte der Yttererden gegen $_{39}$Y.

90-proz. rein im ersten Filtrat auftritt. Ebenfalls stärker als Yttrium werden die sonst dem Yttrium chemisch so ähnlichen Elemente Holmium und Dysprosium adsorbiert (Q-Werte von 5,3 bzw. 7,7; 9,2; 240). (Bei großen Trenneffekten schwanken wegen der willkürlichen Unterteilungen in Fraktionen die Zahlenwerte erheblich.)

Diskussion der Ergebnisse

1. Hiernach ist *Yttrium* adsorptionsanalytisch kaum mehr als Yttererde anzusprechen. Die bisher schwierigen Trennungen von Dysprosium und Holmium können, wie das hier zunächst für kleine Mengen gezeigt wurde, verhältnismäßig bequem durchgeführt werden.

2. Für die Reinigung des *Dysprosiums* kommt vorteilhaft die große Adsorptionsverschiedenheit von den Nachbarn Terbium und Holmium hinzu (s. auch Abb. 2).

3. Umgekehrt ähneln die *letzten Glieder der Ceritreihe* wie Samarium und Europium im Adsorptionsverhalten den Yttererden, etwa dem Dysprosium, und können so von den vorangehenden Ceriterden abgetrennt werden.

4. Ähnliche Umstellungen für Yttrium und Samarium finden sich bei von Hevesy[5] und Britton[6] für die basischen Fällungen (eigene Versuche, die dies zu bestätigen scheinen und allgemein Aufschluß über den Zusammenhang zwischen Adsorptionseffekt und basischer Fällung geben sollen, sind noch nicht abgeschlossen).

5. Für die *kernphysikalische Untersuchung* der Yttererden ergeben sich hiernach gute Aussichten einer chemischen Identifizierung, so z. B. im besonders akuten Fall der benachbarten Elemente Erbium und Thulium, die durch das Dazwischentreten von Dysprosium (und wahrscheinlich auch Samarium und Europium) adsorptionsanalytisch gut zu unterscheiden sind.

6. Während so im vorliegenden Adsorptionsfall (bis auf Cassiopeium) die Reihenfolge der Yttererden qualitativ festgelegt gelten darf, zeigen die Trenneffekte Streuungen infolge willkürlicher Abgrenzung der Fraktionen und ungenügend reproduzierbarer Versuchsbedingungen. Immerhin soll zur vorläufigen Orientierung in Abb. 2 eine ungefähre Darstellung ihrer Größe versucht werden.

Hierbei ist bei den einzelnen Elementen aufgetragen der Logarithmus bzw. der Zahlenwert des *Elementar*-Trenneffektes $q = Q^{1/z}$, der unter der Annahme abgeschätzt ist, daß ein potenziertes chemisches Austauschverfahren[7] mit 10—20-facher Vervielfachung (experimentell durch eigene Versuche der Trennung von Lanthan und Praseodym sowie von Isotopen nachgewiesen) vorliegt. Als Bezugssubstanz dient das Yttrium. Additive Zusammensetzung der Logarithmen und Berücksichtigung der Vervielfachung liefert einen Anhalt für den gesuchten Effekt, wobei die Zulässigkeit dieses Verfahrens zunächst noch dahingestellt bleiben muß.

Die Untersuchung erfreute sich des Interesses von Hrn. Prof. O. Hahn, dem herzlich dafür gedankt sei. Außerdem sind wir Hrn. Dr. Ph. Hoernes von der Auer-A.-G. für die Überlassung hochgereinigter Erdsalze zu Dank verpflichtet. Der eine von uns (R. L.) genoß die Unterstützung durch ein Forschungsstipendium des Reichsforschungsrates.

[5] G. v. Hevesy, Die seltenen Erden (Springer 1927).

[6] H. T. S. Britton, Journ. chem. Soc. [London] **127**, 2110—20, 2120—41, 2142—47, 2148—59 [1925], Chem. Zbl. **1926** I, 735.

[7] H. S. Taylor u. H. C. Urey, J. chem. Physics 8, 429 [1938].

Über eine Gruppe von Mischphosphoren mit gemischten Aktivatoren

Von Peter Brauer

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. **1**, 70—78 [1946]; eingegangen am 1. Oktober 1945)

Es wird über Messungen an einer Gruppe von Mischphosphoren mit abnormen Eigenschaften — es handelt sich um Erdalkalisulfidphosphore mit Sm als einem, Ce, Pr, Eu, Mn oder Pb als zweitem Aktivator — berichtet. Einige leuchten beim Ausheizen und beim Ausleuchten mit völlig verschiedenen Spektren, indem beim Ausheizen nur das Sm^{+++}, beim Ausleuchten nur der andere Aktivator im Spektrum auftritt. Ihre ausheizbare Lichtsumme ist entgegen aller bisherigen Erfahrung kleiner als die ausleuchtbare. Ihre Empfindlichkeit gegen ausleuchtendes bzw. tilgendes Licht ist wesentlich gesteigert. Abweichendes Verhalten eines Gliedes der Gruppe (SrS . Eu-Sm) wird gedeutet und führt zur Aufklärung des Gesamtverhaltens aller Gruppenglieder, damit aber auch — da das Sm sich durchaus in seiner Wirkung als Killer auffassen läßt — eines Falles von Killerwirkung.

In Fortführung früherer Untersuchungen an Mischphosphoren[1] wird im folgenden über eine Gruppe von Phosphoren berichtet, die in einigen ihrer Eigenschaften erheblich vom bisher Bekannten abweichen. Anstelle der früher untersuchten Oxydphosphore[1] handelt es sich dabei jetzt um *Erdalkalisulfidphosphore*, die gleichzeitig je zwei

[1] P. Brauer, Z. Physik **114**, 245 [1939] und Ann. Physik (V) **36**, 97 [1939] sowie P. Brauer, Beitrag zur Frage der Energiespeicherung in Phosphoren, in „Leuchten und Struktur fester Stoffe", herausgegeben von R. Tomaschek, München und Berlin 1943. — Die vorliegende Arbeit wurde in ihrem experimentellen Teil im Jahr 1942 ausgeführt.

3. Umgekehrt ähneln die *letzten Glieder der Ceritreihe* wie Samarium und Europium im Adsorptionsverhalten den Yttererden, etwa dem Dysprosium, und können so von den vorangehenden Ceriterden abgetrennt werden.

4. Ähnliche Umstellungen für Yttrium und Samarium finden sich bei von Hevesy[5] und Britton[6] für die basischen Fällungen (eigene Versuche, die dies zu bestätigen scheinen und allgemein Aufschluß über den Zusammenhang zwischen Adsorptionseffekt und basischer Fällung geben sollen, sind noch nicht abgeschlossen).

5. Für die *kernphysikalische Untersuchung* der Yttererden ergeben sich hiernach gute Aussichten einer chemischen Identifizierung, so z. B. im besonders akuten Fall der benachbarten Elemente Erbium und Thulium, die durch das Dazwischentreten von Dysprosium (und wahrscheinlich auch Samarium und Europium) adsorptionsanalytisch gut zu unterscheiden sind.

6. Während so im vorliegenden Adsorptionsfall (bis auf Cassiopeium) die Reihenfolge der Yttererden qualitativ festgelegt gelten darf, zeigen die Trenneffekte Streuungen infolge willkürlicher Abgrenzung der Fraktionen und ungenügend reproduzierbarer Versuchsbedingungen. Immerhin soll zur vorläufigen Orientierung in Abb. 2 eine ungefähre Darstellung ihrer Größe versucht werden.

Hierbei ist bei den einzelnen Elementen aufgetragen der Logarithmus bzw. der Zahlenwert des *Elementar*-Trenneffektes $q = Q^{1/z}$, der unter der Annahme abgeschätzt ist, daß ein potenziertes chemisches Austauschverfahren[7] mit 10—20-facher Vervielfachung (experimentell durch eigene Versuche der Trennung von Lanthan und Praseodym sowie von Isotopen nachgewiesen) vorliegt. Als Bezugssubstanz dient das Yttrium. Additive Zusammensetzung der Logarithmen und Berücksichtigung der Vervielfachung liefert einen Anhalt für den gesuchten Effekt, wobei die Zulässigkeit dieses Verfahrens zunächst noch dahingestellt bleiben muß.

Die Untersuchung erfreute sich des Interesses von Hrn. Prof. O. Hahn, dem herzlich dafür gedankt sei. Außerdem sind wir Hrn. Dr. Ph. Hoernes von der Auer-A.-G. für die Überlassung hochgereinigter Erdsalze zu Dank verpflichtet. Der eine von uns (R. L.) genoß die Unterstützung durch ein Forschungsstipendium des Reichsforschungsrates.

[5] G. v. Hevesy, Die seltenen Erden (Springer 1927).

[6] H. T. S. Britton, Journ. chem. Soc. [London] **127**, 2110—20, 2120—41, 2142—47, 2148—59 [1925], Chem. Zbl. **1926** I, 735.

[7] H. S. Taylor u. H. C. Urey, J. chem. Physics 8, 429 [1938].

Über eine Gruppe von Mischphosphoren mit gemischten Aktivatoren

Von Peter Brauer

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. **1**, 70—78 [1946]; eingegangen am 1. Oktober 1945)

Es wird über Messungen an einer Gruppe von Mischphosphoren mit abnormen Eigenschaften — es handelt sich um Erdalkalisulfidphosphore mit Sm als einem, Ce, Pr, Eu, Mn oder Pb als zweitem Aktivator — berichtet. Einige leuchten beim Ausheizen und beim Ausleuchten mit völlig verschiedenen Spektren, indem beim Ausheizen nur das Sm^{+++}, beim Ausleuchten nur der andere Aktivator im Spektrum auftritt. Ihre ausheizbare Lichtsumme ist entgegen aller bisherigen Erfahrung kleiner als die ausleuchtbare. Ihre Empfindlichkeit gegen ausleuchtendes bzw. tilgendes Licht ist wesentlich gesteigert. Abweichendes Verhalten eines Gliedes der Gruppe (SrS . Eu-Sm) wird gedeutet und führt zur Aufklärung des Gesamtverhaltens aller Gruppenglieder, damit aber auch — da das Sm sich durchaus in seiner Wirkung als Killer auffassen läßt — eines Falles von Killerwirkung.

In Fortführung früherer Untersuchungen an Mischphosphoren[1] wird im folgenden über eine Gruppe von Phosphoren berichtet, die in einigen ihrer Eigenschaften erheblich vom bisher Bekannten abweichen. Anstelle der früher untersuchten Oxydphosphore[1] handelt es sich dabei jetzt um *Erdalkalisulfidphosphore*, die gleichzeitig je zwei

[1] P. Brauer, Z. Physik **114**, 245 [1939] und Ann. Physik (V) **36**, 97 [1939] sowie P. Brauer, Beitrag zur Frage der Energiespeicherung in Phosphoren, in „Leuchten und Struktur fester Stoffe", herausgegeben von R. Tomaschek, München und Berlin 1943. — Die vorliegende Arbeit wurde in ihrem experimentellen Teil im Jahr 1942 ausgeführt.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

bestimmte Aktivatoren enthalten. Besonders merkwürdig ist, daß entsprechende Phosphore mit nur je *einem* der betreffenden Aktivatoren durchaus normales Verhalten zeigen.

Bei den mitzuteilenden Ergebnissen handelt es sich zunächst um Messungen an dem vom Phosphor nach Vollerregung wieder abgegebenen Licht, also um echte Phosphorescenz. Gemessen wurde Menge und spektrale Verteilung des Phosphorlichtes.

Methodisches und Technisches

Die Meßmethode beruht auf folgendem Grundgedanken. Ein Phosphor wird zunächst voll erregt. Nach Abschalten der Erregung wird er veranlaßt, in den unerregten Zustand zurückzukehren, was entweder durch Abklingenlassen bzw. Ausheizen oder durch Bestrahlen mit langwelligem auslöschenden Licht[2] bewirkt werden kann. Dabei leuchtet der Phosphor. Das ausgesandte Licht wird spektral zerlegt und seiner Quantität nach gemessen. Das geschieht beides in einem Spektrographen, vor dessen Spalt ein Stufenfilter gesetzt wurde. Man erhält so Spektrogramme, deren Schwärzung ein Maß für die Licht-*Menge*, also die Lichtsumme ist. Und zwar kann wegen der spektralen Zerlegung der Lichtsumme jeder ihrer Teile, also auch der auf die einzelnen Aktivatoren entfallenden Teile, getrennt vom anderen bestimmt werden. Um genügende Schwärzung der photographischen Platte zu erhalten, muß der Vorgang oftmals wiederholt werden, weshalb das ganze, soeben beschriebene Verfahren automatisiert werden muß.

Die Apparatur, die das leistet, zeigt — unter Weglassung mehrerer Nebenapparaturen — Abb. 1[3]. Hinzudenken muß man sich vor allem die Schaltuhr, die sämtliche Bewegungen und Vorgänge steuert, soweit diese sich nicht untereinander auslösen. Eine Arbeitsperiode, nach der sich der Gesamtablauf wiederholte, dauerte etwa 30 bis 80 sec, je nach Verhalten des Präparates.

Wie früher ausgeführt[4], erlauben die so erhaltenen Spektrogramme eine exakte Bestimmung der Lichtsumme. Im folgenden wird von dieser Möglichkeit kein sehr weitgehender Gebrauch gemacht.

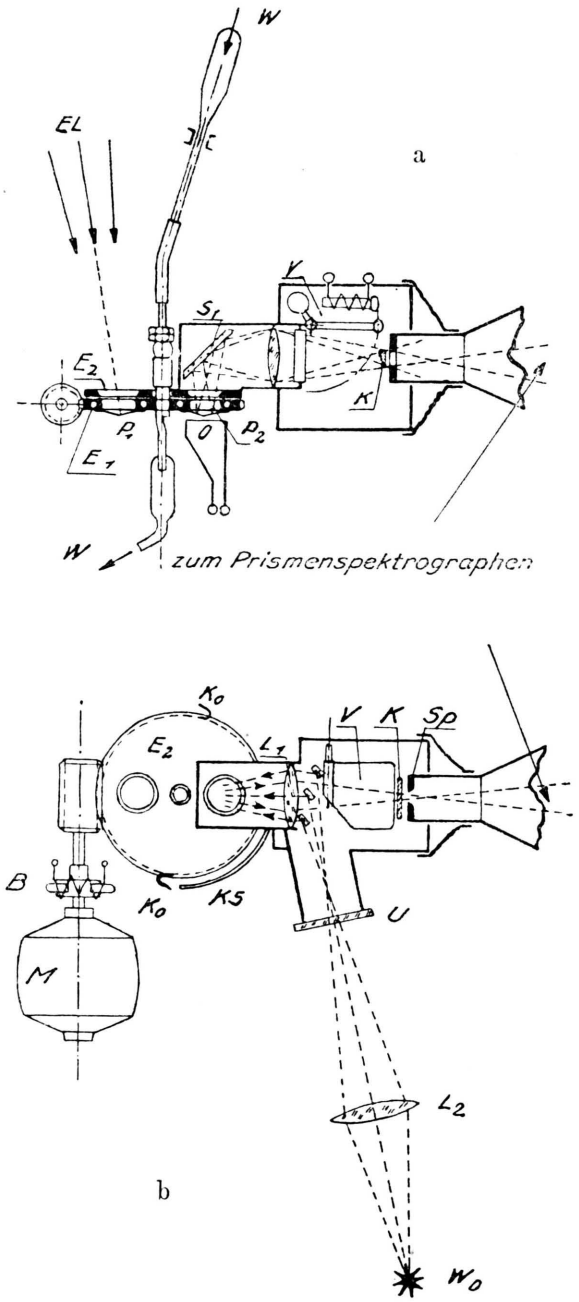


Abb. 1. Apparatur zur Untersuchung von Phosphoren nach der photographisch-spektralen Lichtsummenmethode. a) Aufriß, b) Grundriß. Es bedeuten: *B* Bremse, E_1 eine drehbare und E_2 eine feste Scheibe, *EL* das erregende Licht, *K* Stufenkeil, *Ko* und *KS* Kontaktbürste und Kontaktschiene, L_1 L_2 Linsen, *M* Elektromotor, *O* Heizofen, P_1 P_2 Platinbleche mit Phosphoren, S_1 Spiegel, *Sp* Spektrographenspalt, *U* Spektralfilter für das ausleuchtende Licht, *V* Verschluß, *W* Kühlwasser, *Wo* Woframbandlampe.

[2] Wolframbandlampe mit Schott-Glasfilter UG 6 von 2 mm Dicke.

[3] Teilweise genauer beschrieben in P. Brauer, Z. Physik **114**, 245 [1939] und „Beitrag usw." in Leuchten und Struktur fester Stoffe, München und Berlin 1943.

[4] P. Brauer, Z. Physik **114**, 245 [1939].

Dies ist auch nicht nötig, da die aufgefundenen neuen Effekte sehr grob sind und man die Lichtsummenverhältnisse aus den Spektrogrammen direkt

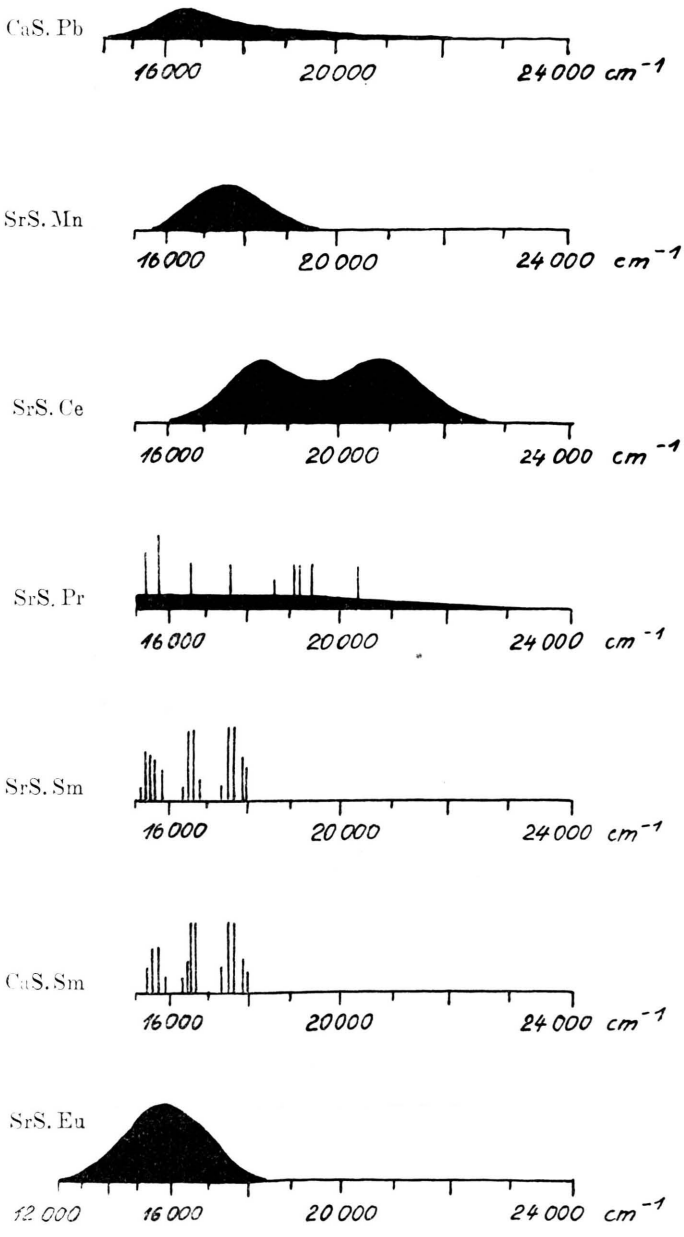


Abb. 2. Spektren einiger Phosphore.

ablesen kann: Betrachtet man ein solches Spektrogramm (Abb. 3ff.), so bemerkt man unten einen Streifen höchster Intensität. Dort wurde die photographische Platte von ungeschwächtem Licht getroffen. Der nächst höhere Streifen wurde von etwa $^1/_3$ der Intensität getroffen, der nächst höhere von etwa $^1/_3$ mal $^1/_3$, also von $^1/_9$ usw. Der oberste schmale Streifen entspricht intensitätsmäßig wieder dem untersten. Man erkennt, daß z. B. in Abb. 8 die Lichtsumme Abb. 8a zur Lichtsumme Abb. 8b sich rund wie 1 : 50 verhält.

Um sich in den Spektrogrammen zurecht finden zu können, werden in Abb. 2 die Spektren der einzelnen Aktivatoren in den hier benutzten Grundmaterialien dargestellt. Die Zeichnung beruht auf Spektralaufnahmen. Bei Pr und Sm wurden auch Ergebnisse von R. Tomaschek[5] und H. Evert[6] benutzt. Bei Sm, Pr und wahrscheinlich auch bei Ce handelt es sich um die Spektren der dreiwertigen Ionen, bei Eu, Mn und Pb vermutlich um die der zweiwertigen.

Die Spaltweite des Spektrographen war sehr reichlich gewählt, sie betrug 200 μ entsprechend rund 50 cm^{-1}. Dies geschah, um die Linienspektren später zuverlässig ausphotometrieren zu können. Die verwendeten Platten waren im allgemeinen ihrer großen Empfindlichkeit wegen Agfa-ISS-Platten (20/10 DIN), deren bis 6500 Å reichende Sensibilisierung meist genügte. Ausnahmsweise wurden jedoch auch andere Platten verwendet.

Bei den Präparaten handelt es sich um auf die übliche Weise[7] hergestellte Erdalkalisulfidphosphore. Die Ausgangssubstanzen waren auf das sorgfältigste gereinigt und auf ihre für Phosphore notwendige extreme Reinheit geprüft worden. Die Glühung der Präparate erfolgte 9 min lang in Schwefeldampf von Atmosphärendruck bei etwa 1000° C im elektrischen Ofen. Die Zusammensetzung der Präparate war jeweils 1 g (SrS oder CaS + unwirksamer Füllstoff) + 0,03 g CaF_2 + (x + y), worin x und y die Aktivatormengen bedeuten, die man in den Abbildungsunterschriften angegeben findet. Weiter sei hier noch bemerkt, daß ein wesentlicher Einfluß des Schmelzmittels, sofern es nur überhaupt wirksam war, nicht erkennbar war.

Bei der Auswahl der Aktivatoren leiteten den Verfasser zwei Tatsachen, deren Kenntnis man R. Tomaschek verdankt: 1. die Energiefortleitung im Phosphor[8] und 2. die Möglichkeit, die Energie-

[5] R. Tomaschek, Ann. Physik (IV) **75**, 109 [1924].
[6] H. Evert, Ann. Physik (V) **12**, 107 [1932].

[7] S. z. B. P. Lenard, F. Schmidt u. R. Tomaschek in Wien-Harms, Handbuch der Experimentalphysik, Leipzig 1928, Bd. **23**, I, S. 360.

[8] R. Tomaschek, S.-B. Ges. Naturwiss. Marburg **63**, 128 [1928]; s. a. N. Riehl, Ann. Physik (V) **29**, 640 [1937].

aufnahme im Falle der Erregung nach Menge und Spektralgebiet durch Zusatz geeignet absorbierender Aktivatoren zu verändern[9]. Sie veranlaßten R. Tomaschek im Jahre 1941 zu dem Vorschlag, diese bei der Erregung gemachten Erfahrungen auf die Auslöschung zu übertragen. Es gelang so tatsächlich, in SrS . Eu-Sm ein für langwelliges auslöschendes Licht besonders empfindliches System aufzufinden[10], in welchem offenbar die starke, um 1 μ liegende Absorption des dreiwertigen Samariumions[11] wirksam war. Fortführung dieser Versuche durch den Verf. führte zur Auffindung der in vorliegender Arbeit untersuchten merkwürdigen Phosphore.

Normale Phosphore

Eingangs war erwähnt worden, daß sog. einfache Phosphore (ein Aktivator), aus denen man sich den Mischphosphor zusammengesetzt denken kann, normales Verhalten zeigen. So zeigt Abb. 3a das Spektrogramm der ausgeheizten, Abb. 3b dasjenige der ausgeleuchteten Lichtsumme eines SrS . Ce-Phosphors[12]. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden die Aufnahmen Abb. 3, 4 und 5 gleich lang belichtet. Das hat bei Abb. 3 zur Folge, daß nur das Licht, das die Stufen geringster Schwächung des Stufenkeils durchsetzte, die Platte schwärzen konnte. Bei diesem gut ausleuchtbaren Phosphor ist die ausgeleuchtete Lichtsumme kaum merklich kleiner als die ausgeheizte.

Gleichfalls normales Verhalten zeigt der SrS . Sm-Phosphor in Abb. 4, der fast gar nicht bei Zimmertemperatur ausleuchtbar ist, weshalb nur seine Ausheizlichtsumme aufgenommen werden konnte.

Mischphosphore

Bereitet man nun einen Mischphosphor so, daß man *beide* Aktivatoren in SrS einlagert, und zwar in genau gleicher Menge wie bei den vorigen Präparaten, so erhält man einen Phosphor, der, unter gleichen Bedingungen wie die einfachen Komponentenphosphore untersucht, Lichtsummenspektrogramme nach Abb. 5 ergibt.

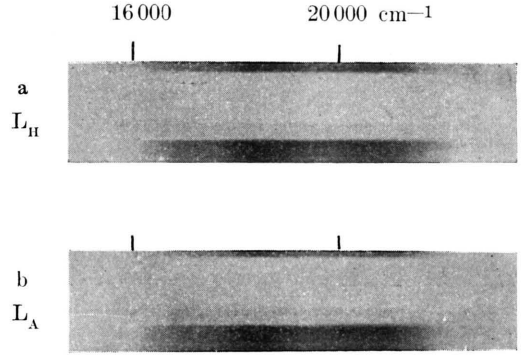


Abb. 3. Lichtsummen von SrS . Ce (0,5 mg Ce; N = 325; T_v = 2 sec).

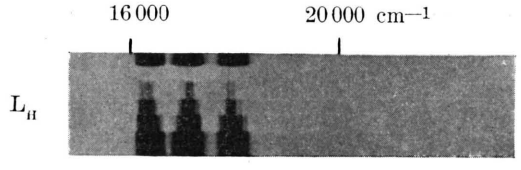


Abb. 4. Lichtsumme von SrS . Sm (0,02 mg Sm; N = 325; T_v = 2 sec).

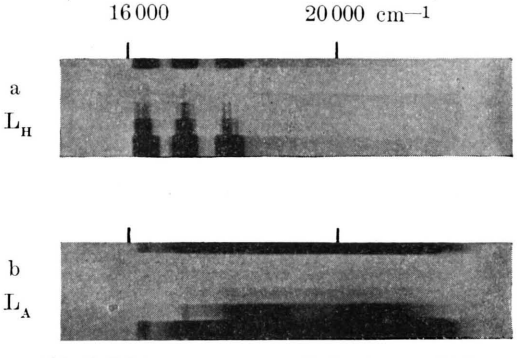


Abb. 5. Lichtsummen von SrS . Ce-Sm (0,5 mg Ce + 0,02 mg Sm; N = 325; T_v = 2 sec).

Wir entnehmen Abb. 5 folgende Tatsachen: a) die ausgeheizte Lichtsumme L_H zeigt nur das Sm-Spektrum, die ausgeleuchtete Lichtsumme L_A nur das Ce-Spektrum[13], b) die ausgeleuchtete Lichtsumme

[9] R. Tomaschek, Ann. Physik (IV) **75**, 109 [1924], S. 120; s. a. Rothschild, Physik. Z. **35**, 557 [1934], **37**, 757 [1936] sowie auch N. Riehl, Das Licht **11**, 179 [1941].

[10] R. Tomaschek, P. Brauer u. O. Deutschbein, noch unveröffentlicht.

[11] H. Gobrecht, Ann. Physik (V) **28**, 736 [1937] sowie G. Rosenthal, Physik. Z. **40**, 508 [1939].

[12] In den Abb. 3 bis 12 bedeutet: L_H ausgeheizte Lichtsumme, L_A ausgeleuchtete Lichtsumme, N Zahl der zur Herstellung der Aufnahme gemachten Wiederholungen, T_v Vorabklingzeit, d. h. Zeit zwischen Erregungsschluß und Beginn des Austreibens der Lichtsumme.

[13] Die schwach angedeuteten Sm^{+++}-Linien im Ausleuchtspektrogramm sind darauf zurückzuführen, daß die Aufnahme bei Zimmertemperatur erfolgte, bei der das Sm-Leuchten bereits merklich abklingt. Bei den folgenden Beispielen fehlt aber dieser Schönheitsfehler gänzlich.

ist größer als die ausgeheizte des Mischphosphors oder ausgeleuchtete des einfachen Ce-Phosphors (Abb. 3) und die ausgeheizte Lichtsumme ist kleiner als die des einfachen Sm-Phosphors (Abb. 4).

Entsprechendes Verhalten konnte an Mischphosphoren festgestellt werden, die außer mit Sm statt mit Ce mit Mn (Abb. 6) oder Pr (Abb. 7) aktiviert waren.

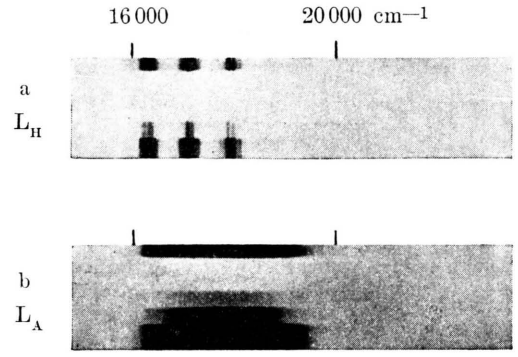


Abb. 6. Lichtsummen von SrS . Mn-Sm (0,2 mg Mn + 0,04 mg Sm; N = 157; T_v = 2 sec).

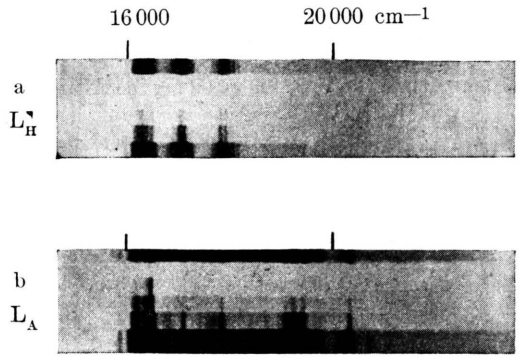


Abb. 7. Lichtsummen von SrS . Pr-Sm (0,4 mg Pr + 0,006 mg Sm; N = 362; T_v = 2 sec).

Da die genannten Ergebnisse im stärksten Gegensatz zur bisherigen Erfahrung stehen, wurden zu ihrer weiteren Sicherstellung noch einige Versuche angeschlossen. Denkt man bei a) doch sofort im Hinblick auf das im vorigen Abschnitt von den normalen Phosphoren Mitgeteilte an die Möglichkeit, daß in Wirklichkeit kein Mischphosphor, sondern ein Phosphorgemisch oder daß ein Mehrbandenphosphor im Lenardschen Sinne vorliegt, bei denen ja jede Bande ihre eigene Lichtsumme hat. Dann würde also *nach* völligem Ausleuchten, während dessen, wie Abb. 5 zeigt, kein Sm zu sehen ist, die Sm-Lichtsumme vielleicht noch vorhanden sein und sich nachträglich ausheizen lassen, oder umgekehrt. Alle Beobachtungen ergaben jedoch folgendes — wir erläutern es am SrS . Mn-Sm: wird der erregte Phosphor durch Bestrahlen mit langwelligem Licht zum Ausstrahlen eines Teils seiner Lichtsumme über das Mn-Spektrum veranlaßt, so vermindert sich die ausheizbare Lichtsumme mit Sm-Spektrum um einen offenbar entsprechenden Betrag und umgekehrt. Daraus muß geschlossen werden, daß beim Ausleuchten und Ausheizen das gleiche Energiereservoir geleert wird.

Der Verdacht könnte ausgesprochen werden, daß die Ursache dafür, ob über das eine oder das andere Spektrum emittiert wird, einfach in der verschiedenen Temperatur beim Ausheizen und Ausleuchten zu suchen sei, mit anderen Worten: daß ein SrS . Ce-Sm-Phosphor nur deshalb beim Ausleuchten das Ce-Spektrum zeigt, weil dieses bei Zimmertemperatur immer ausgesandt würde, beim Ausheizen aber das Sm-Spektrum, weil dies bei erhöhter Temperatur immer ausgesandt würde. Daß dies nicht zutrifft, zeigt die folgende Beobachtung: Ein auf einem Heizblech auf erhöhter Temperatur befindlicher und deshalb stark das Sm-Spektrum emittierender SrS . Ce-Sm-Phosphor leuchtet bei Bestrahlung mit ausleuchtendem Licht zusätzlich grün mit dem Ce-Spektrum auf. Also auch bei erhöhter Temperatur verlaufen Ausheizen und Ausleuchten nebeneinander mit ihren eigenen, charakteristischen Spektren.

Es kann also als sicher gelten, daß in den genannten Phosphoren Systeme vorliegen, bei denen von einer Gültigkeit zum mindesten von zweien an einfachen Phosphoren aufgefundenen und bisher nicht wesentlich eingeschränkten Grundgesetzen der Phosphorescenz keine Rede mehr sein kann. Das eine dieser von P. Lenard 1909 aufgefundenen Gesetze sagt aus[14], daß das Emissionsspektrum eines Phosphors beim Ausheizen und Ausleuchten — von in erster Näherung zu vernachlässigenden Temperaturverschiebungen abgesehen — identisch ist. Andernfalls wäre auf Grund der bisher allgemein angewendeten Lichtsummen-Meßmethoden am spektral unzerlegten Emissionslicht das Auffinden bzw. Aussprechen der zweiten Gesetzmäßigkeit unmöglich bzw. sinnlos gewesen, daß nämlich die maximal einem erregten Phosphor

[14] P. Lenard, Verh. Naturwiss.-Medizin. Ver. Heidelberg, N.F. **10**, 14 [1909]; s. Teil II: „Es zeigte sich ..., daß das rote Licht vollkommen gleich wirkt mit einer Erhitzung der Phosphore".

zu entnehmende Lichtsumme durch Ausheizen zu gewinnen, und daß die durch Ausleuchten zu erhaltende immer kleiner sei[15]. Wie man sieht, verliert damit auch die ausgeheizte Lichtsumme als Maß für den Erregungszustand[16] ebenso wie der Begriff der Tilgung als Fehlbetrag der ausgeleuchteten gegenüber der ausgeheizten Lichtsumme allen Sinn.

Sonderfälle

Ein hiervon etwas abweichendes Bild zeigen SrS- und CaS-Phosphore, die neben Sm statt Ce usw. Eu enthalten. Die Abb. 8 läßt folgendes erkennen: Beim Ausleuchten tritt immer nur eine breite rote Bande auf, die, wie der Vergleich mit einfachen SrS . Eu- oder CaS . Eu-Phosphoren lehrt, dem Europium, und zwar wahrscheinlich dem Eu^{++} zuzuschreiben ist. Insoweit entspricht das Verhalten dem der vorgenannten Phosphore. Beim Ausheizen eines SrS . Eu-Sm-Phosphors ist dagegen gleichfalls nur das Eu^{++}-Spektrum zu sehen, das Sm^{+++}-Spektrum fehlt völlig[17].

Durch geeignete Abstimmung der Aktivatormengen kann man Phosphore präparieren, deren ausleuchtbare Lichtsumme sehr groß, deren ausheizbare jedoch verschwindend klein ist. Abb. 8 zeigt noch nicht das maximal Erreichbare; doch entnimmt man dieser Abbildung, daß beim Ausleuchten etwa $L_A/L_H = 50$-mal soviel Licht herauskommt wie beim Ausheizen, was in Anbetracht der Tatsache, daß diese Zahl bei anderen Phosphoren immer kleiner als Eins gefunden wurde, doch bemerkenswert ist. Dabei wurde durch gesonderte Versuche nachgewiesen, daß dieser Effekt nicht durch Temperaturverschiebung der spektralen Lage der roten Bande oder durch Auftreten einer anderen Emission vorgetäuscht wurde.

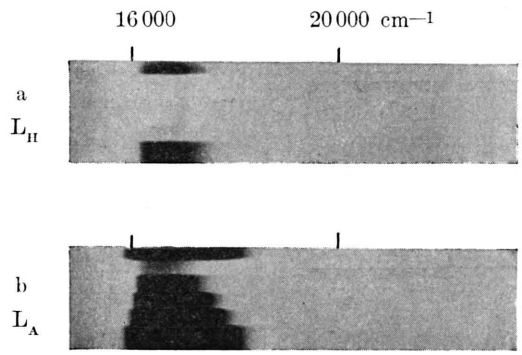


Abb. 8. Lichtsummen von SrS . Eu-Sm (0,8 mg Eu + 0,01 mg Sm; N = 117; T_v = 2 sec).

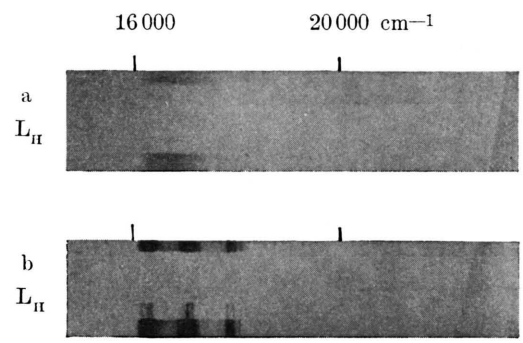


Abb. 9. Teillichtsummen von SrS . Eu-Sm bei Sm-Überschuß (N = 456; T = 2 sec). a) Erregung mit 5461Å; b) „Gelbe Vorwelle" bei Erregung mit ungefiltertem Quecksilberlicht.

Besondere Ergebnisse bei spektral ausgewählter Erregung

Wichtig erschien die Beantwortung der Frage, was geschieht, wenn der Mischphosphor an einer Erregungsbande, die nur *einer* aktivierenden Komponente zugehört, erregt wird. Deshalb wurden zunächst Erregungsverteilungen gemessen, und zwar auf die übliche Weise, indem das Licht einer Unterwasserfunkenstrecke von einem spaltlosen Quarzspektralapparat zerlegt und das Spektrum auf dem ausheizbar und ausleuchtbar angebrachten Phosphor entworfen wurde. Einige Er-

[15] P. Lenard, Heidelb. Akad. 1912 A, 5. Abhandlung.

[16] P. Lenard, Heidelb. Akad. 1913 A, 19. Abhandlung.

[17] Das ist allerdings nur bei geeigneter Zusammensetzung (0,8 mg Eu + 0,01 mg Sm) der Fall. Enthält der Phosphor wesentlich mehr Sm (etwa 0,1 mg Eu + 0,05 mg Sm), so tritt beim Ausheizen ein Teil der Lichtsumme mit Sm^{+++}-Spektrum auf. Da diese Teillichtsumme schon bei geringerer Temperaturerhöhung ausgetrieben wird („gelbe Vorwelle"), läßt sie sich experimentell isolieren dadurch, daß der Verschluß V (Abb. 1) im geeigneten Zeitpunkt von der Schaltuhr geschlossen wird. Sie ist in Abb. 9 b zu sehen. Bei Eu-Überschuß (z. B. 0,8 mg Eu + 0,005 mg Sm) entsteht entsprechend eine „rote Vorwelle". Dieser Umstand, vielmehr aber noch die weiter unten zu besprechende Tatsache, daß die Sm^{+++}-Teillichtsumme bei genügend langwelliger Erregung, außerhalb nämlich der SrS . Sm-Erregungsgebiete, gar nicht auftritt, beweisen, daß es sich hierbei um unabhängig vom Mischphosphor funktionierenden Sm-Phosphor, also um eine vermeidbare Störung handelt. Entsprechendes gilt bei Eu-Überschuß. Die Untersuchung ist jedoch ohne die hier angewandte Lichtsummen-Meßmethode mit spektraler Zerlegung sehr erschwert, da bei höherer Temperatur die rote Eu^{+++}-Bande sich nach Gelb verschiebt (s. z. B. Abb. 10) und dann ebenso gelb aussieht wie das Sm^{+++}-Leuchten.

gebnisse zeigt Abb. 11; und man sieht, daß es im Falle des SrS . Eu-Sm tatsächlich möglich ist, die eben gestellte Frage zu beantworten, da die längstwellige Erregungsbande im SrS . Eu-Sm offenbar dem SrS . Eu allein zukommt. In ihr läßt sich mit der gelbgrünen Hg-Linie (5461 Å), ja sogar mit den beiden gelben Hg-Linien (5770/5791 Å) erregen[18].

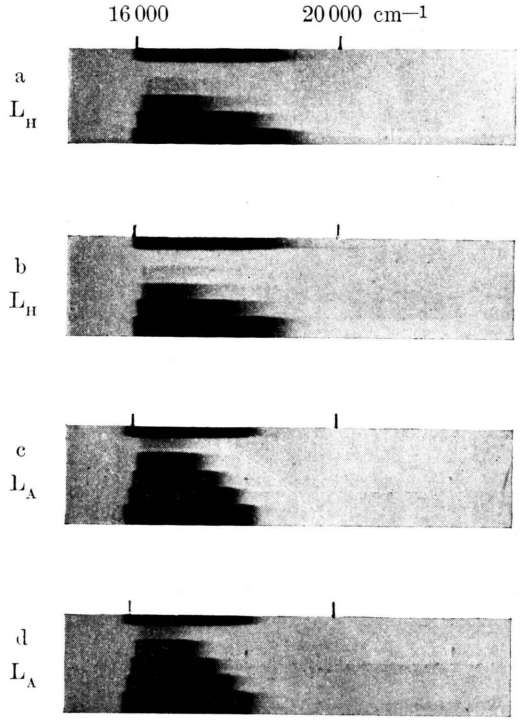


Abb. 10. Lichtsummen von SrS . Eu-Sm. (0,1 mg Eu + 0,05 mg Sm; N = 117; T_v = 2 sec). a) und c) Erregung mit 5461 Å; b) und d) Erregung mit ungefiltertem Quecksilberlicht.

Ein SrS . Eu-Sm-Phosphor wurde also nach der eingangs geschilderten photographisch-spektralen Lichtsummenmethode untersucht, und zwar bei Erregung einmal mit dem gesamten sichtbaren und ultravioletten Hg-Spektrum, das andere Mal nur mit der Linie 5461 Å, welche durch ein Zeiß-Monochromatfilter B isoliert wurde. Das Ergebnis zeigt Abb. 10a bis d. Die ausgeleuchteten Lichtsummen unterscheiden sich fast gar nicht. Bei den ausgeheizten Lichtsummen fehlt hingegen bei Erregung mit der grünen Linie das Sm-Spektrum. Das Auftreten bzw. Nichtauftreten dieser Sm-Linien wurde noch genauer untersucht, indem die störende Eu-Lichtsumme, die beim Ausheizen später ausgesandt wird, durch rechtzeitiges Verschließen des Verschlusses V (Abb. 1) weggeschnitten wurde. So entstand Abb. 9. Es entspricht — bis auf die bei Abb. 9 größere Belichtungszeit und die weggeschnittene Eu-Lichtsumme — die Abb. 9a der Abb. 10a sowie die Abb. 9b der Abb. 10b. Man sieht, daß die grüne Hg-Linie tatsächlich das Sm im SrS nicht zu erregen in der Lage ist.

Die Versuche zeigen also: Der SrS . Eu-Sm-Phosphor behält auch bei Erregung in seiner längstwelligen Erregungsbande alle seine abnormen Eigenschaften bei, insbesondere die erhöhte Empfindlichkeit gegen ausleuchtendes Licht und ein Verhältnis von ausgeleuchteter zu ausgeheizter Lichtsumme $L_A/L_H \geqslant 1$. Diese Eigenschaften sind aber nur durch das Sm hervorgerufen, welches also wirksam ist, ohne daß es als SrS . Sm-Phosphor direkt erregt wurde; es ist ja auch spektroskopisch nicht mehr im Phosphorlicht nachweisbar.

Dies gibt zunächst eine Erklärung für das abweichende Verhalten dieses Phosphors von den vorigen in bezug auf das Spektrum beim Ausheizen: das zum Erregen ausreichende, also im Phosphor nachher höchstens zur Verfügung stehende Lichtquant der gelben Hg-Linien ist nicht nur zu klein, um den SrS . Sm-Phosphor anzuregen, sondern reicht auch nicht aus, um das Sm^{+++} zum Leuchten anzuregen, wie ein Blick auf Abb. 2 lehrt.

Man erkennt, daß das System SrS . Eu-Sm im Grunde keine Ausnahme bildet, sondern sich vollständig in das Gesamtbild einfügt. Seine scheinbare Sonderstellung war für uns deshalb besonders wertvoll, weil sie uns die Wirkungsweise des Sm näher erkennen läßt: Offenbar kommt es hierbei auf eine Anregung des Sm-$4f^5$ ^6P-Termes[19], von dem die leuchtenden Übergänge ausgehen, gar nicht an. Das Sm^{+++} besitzt[19] aber u. a. noch einen tieferen Term ($4f^5$ ^6F), zu dem vom Grundterm (^6H) lediglich starke Übergänge in *Absorption* führen. Diese liegen etwa zwischen 0,9 und 1,6 μ, also im Unsichtbaren, und gerade in dem Spektralbereich, in dem das ausleuchtende Licht auf den Phosphor einwirkt.

[18] Es wurde folgendes interessante Temperaturverhalten dieser langwelligen Erregbarkeit festgestellt: Bei — 196° C findet beim Mischphosphor SrS . Eu-Sm dort keine Aufspeicherung mehr statt, obgleich dies beim reinen SrS . Eu-Phosphor der Fall ist. Das schwache Leuchten während der Erregung bleibt indes erhalten.

[19] H. Gobrecht, Ann. Physik (V) **28**, 673 [1937], S. 688.

Theoretisches

Die Erscheinungen lassen sich einheitlich deuten. Im Ausgangszustand, das heißt nach Abschalten des erregenden Lichtes, befinden sich an durch Einbau von Sm und Ce (bzw. Pr, Mn oder Eu) charakterisierten Störstellen ausgelöste Elektronen in lockeren Bindungen an Haftstellen („Anlagerungsterme"). Dies ist aber nur eine der Speicherungsmöglichkeiten. Nach W. Schottky[20] können die Elektronen an den während oder nach der Erregung positiv umgeladenen Störstellen[21] mit Aktivatorionen, den Leuchtstellen, gebunden werden, die dadurch zu Wartestellen werden. Von den besetzten Haft- wie den Wartestellen können die Elektronen nach den Spaltzeiten τ_H bzw. τ_E thermisch wieder abgespalten werden, an den Wartestellen können sie jedoch auch nach einer Verzögerungszeit ϑ mit den dortigen Defektelektronen rekombinieren, wobei die Energie durch Leuchten des Aktivatorions ausgesandt wird. Es sei n_H die Gesamtzahl der Haftstellen, n_H- die Zahl der mit Elektronen besetzten Haftstellen, E_H deren Haftenergie und τ_H ihre Haftzeit bis zur thermischen Wiederablösung. Die entsprechenden Größen für die Sm-Störstellen mögen $n_{E\,Sm}$, $n_{W\,Sm}$, $E_{E\,Sm}$ und $\tau_{E\,Sm}$, für die Ce-Störstellen $n_{E\,Ce}$, $n_{W\,Ce}$, $E_{E\,Ce}$ und $\tau_{E\,Ce}$ heißen. Bei dem sehr langsamen Abklingen können wir ohne zu große Vernachlässigung den Zustand in einem kleinen aber endlichen Beobachtungsabschnitt als stationär ansehen. Das gibt uns die Möglichkeit, die Verteilung der Elektronen nach dem Boltzmannschen Gesetz zu berechnen. Für den Fall nur eines Aktivators, z. B. des einfachen Sm-Phosphors, gilt dann

$$\frac{n_{W\,Sm}}{n_{H-}} = \frac{n_{E\,Sm}}{n_H}\, e^{-\frac{1}{kT}(E_H - E_{E\,Sm})},$$

wenn $\vartheta_{Sm} \gtrless \tau_{E\,Sm}$, was nach W. Schottky für die Störstellen mit dreiwertigen Ionen der Seltenen Erden gerade zutrifft. Aber nur dann, wenn die Verzögerungszeit ϑ groß gegen die Spaltzeit τ_E ist, wird das thermische Gleichgewicht der Elektronenverteilung auf Haft- und Wartestellen ausreichend wenig durch Elektronenverlust infolge rekombinierender Elektronen gestört[22]. Dann ist auch die Intensität I der Strahlung bzw. nichtleuchtenden Übergänge in den Grundzustand der Zahl der Wartestellen proportional:

$$\left(\frac{d\,n_{W\,Sm}}{d\,t}\right)_{Überg.} = I_{Sm} = -\frac{n_{W\,Sm}}{\vartheta_{Sm}}$$

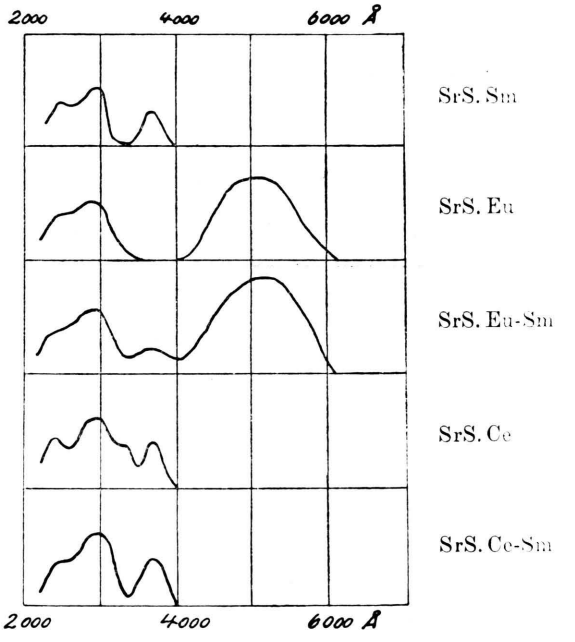


Abb. 11. Erregungsverteilungen. Intensitäten geschätzt.

Entsprechendes gilt für Ce. Für das Intensitätsverhältnis gilt dann

$$\frac{I_{Ce}}{I_{Sm}} = \frac{\vartheta_{Sm}\, n_{E\,Ce}}{\vartheta_{Ce}\, n_{E\,Sm}}\, e^{-\left(\frac{E_{Sm}}{kT} - \frac{E_{Ce}}{kT}\right)}, \qquad (1)$$

$$\vartheta_{Sm} \gg \tau_{E\,Sm};\ \vartheta_{Ce} \gg \tau_{E\,Ce};\ E_{Ce} < E_{Sm};$$

$$\text{also } \tau_{E\,Ce} < \tau_{E\,Sm}.$$

Da normalerweise beim *Ausheizen* nur das Sm leuchtet, muß man annehmen, daß bei nicht zu extremen Temperaturen der Ausdruck (1) klein gegen Eins ist, was sich durch plausible Werte der Einzelgrößen erreichen läßt.

[20] Ich möchte Hrn. Prof. Dr. W. Schottky für die Gewährung der Möglichkeit, Einblick in seine Gedankengänge zu erhalten, meinen allergrößten Dank aussprechen.

[21] Die Kinetik der positiven Störstellenaufladung wird hier vernachlässigt. Sie ist nach der Auffassung M. Schöns (Z. Physik **119**, 463 [1942]) die Ursache für den Farbwechsel der Mehrbandenphosphore. Es ist gut möglich, daß sie auch hier bei einer verfeinerten Theorie von Einfluß wird. Sie genügt aber nicht zur Deutung der hier beschriebenen Erscheinungen.

[22] Läßt man die Möglichkeit einer Energieschwelle oder einer erheblich verschiedenen Anlagerungswahrscheinlichkeit an die Ce-Leuchtstellen für optisch und thermisch an den Haftstellen abgelösten Elektronen zu, so hat man weniger einschränkende Bedingungen zu erfüllen.

Beim *Ausleuchten* wird der größte Teil der Energie des langwelligen Lichtes in den Sm-Störstellen absorbiert. Aus dem Umstand, daß die Absorption nicht zu einer Fluorescenz führt, ist eine verhältnismäßig starke Kopplung des ^{6}F-Termes mit dem Gitter zu folgern. Es wird also eine der schmalen ultraroten Bande entsprechende schmale Bande von Gitterschwingungen entstehen. Diese Schallquanten werden ins Gitter hineinlaufen und — da ihre Energie der Haftenergie der Elektronen entspricht — letztere in starkem Maße in Freiheit setzen. Hierdurch wird zunächst die große Empfindlichkeit gegen ausleuchtendes Licht

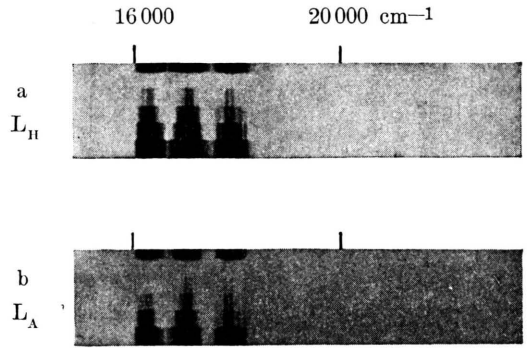


Abb. 12. Lichtsummen von CaS . Sm-Pb. (0,25 mg Sm + 0,05 mg Pb; N = 334; T_v = 2 sec).

verständlich. Messungen des Verf. der spektralen Empfindlichkeitsverteilung gegen ausleuchtendes Licht, über die hier nicht im einzelnen berichtet werden kann, lassen diesen Schluß zu. Insbesondere ist es die Tatsache, daß das Empfindlichkeitsspektrum der Ausleuchtung bei allen mit Sm versetzten Phosphoren der Gruppe trotz Verschiedenheit des anderen Aktivators das gleiche und verschieden von den individuellen Empfindlichkeitsspektren der einfachen Phosphore, z. B. des SrS . Eu ist. — Es werden sich jedoch — im Gegensatz zum Ausheizen oder Abklingen — nur sehr wenige Elektronen an Sm-Störstellen in den Wartezustand begeben können, weil sie sofort wieder abgespalten werden; werden doch an diesen Störstellen die zwar langwelligen, aber im Verhältnis doch sehr großen Lichtquanten absorbiert und entsprechende, im Verhältnis zu den bei Zimmertemperatur vorhandenen Schallquanten gleicher Frequenz ungeheuer zahlreiche Schallquanten erzeugt. Die Elektronen werden von den Sm-Störstellen gleichsam „abgeschüttelt" und sind auf die Ce-Störstellen angewiesen. Man könnte diesen Effekt durch eine große Temperaturerhöhung der Sm-Störstellen formal charakterisieren. In (1) würde dann im Exponenten der erste Summand abnehmen, was eine sehr starke Vergrößerung des Verhältnisses I_{Ce}/I_{Sm} zur Folge haben würde. Beim Ausleuchten wird also bevorzugt das Ce leuchten.

Die anderen abnormen Erscheinungen lassen sich nun auch verstehen; so die Vergrößerung der Lichtsumme beim Ausleuchten gegenüber dem einfachen Ce-Phosphor, da die durch das Sm entstandenen Haftstellen mitwirken; so die Verkleinerung der Sm-Ausheizlichtsumme gegenüber dem einfachen Sm-Phosphor, da — wie ja besonders extrem das Beispiel SrS . Eu-Sm zeigte — im Mischphosphor unter Umständen kleinere Energiequanten zur Verfügung stehen können als im einfachen Sm-Phosphor, so daß die Anregung des tieferen, nicht zur sichtbaren Emission führenden Sm^{+++}-Termes der Anregung des sichtbaren Leuchtens mehr oder weniger vorgezogen wird.

In mancher Beziehung verschiedenes Verhalten fanden wir an CaS . Sm-Pb-Phosphoren (Abb. 12), die zu untersuchen nach den Ergebnissen Rothschilds[23] nahe lag. Bei diesen scheint das Pb die Rolle des Sm zu übernehmen. Ohne weitere Untersuchung scheint jedoch ein Urteil über ihren Mechanismus verfrüht. Da sie, wie man der Abbildung entnimmt, indes nicht nur gegenüber dem einfachen Sm-Phosphor eine erhöhte Ausleuchtempfindlichkeit, sondern auch eine erhöhte Tilgungsempfindlichkeit aufweisen, bilden sie den Übergang zu den mit „Killersubstanzen" präparierten Phosphoren. Den Verf. dünkt ohnedies die vorliegende Arbeit ein Beitrag zum Killerproblem, also zur Frage der Wirkungsweise jener spurenhaft zugesetzten Elemente, die die Phosphorescenz schwächen, in geringerer Konzentration aber das Nachleuchten verlängern und die Empfindlichkeit gegen langwelliges Licht erhöhen. Verhält sich doch das Sm bezüglich des Nachleuchtens des anderen Aktivators Ce, Eu usw. durchaus als Killer; auch die Verminderung des raschen Abklingens zeigte sich, was vorher nicht ausdrücklich erwähnt wurde, bei Sm-Zusatz sehr deutlich.

[23] S. Rothschild, [9].

Ergebnisse der Tieftemperaturforschung. I. Die Molwärme des Lithiumfluorids zwischen 18° und 273,2° abs.

Von KLAUS CLUSIUS

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität München

(Z. Naturforschg. **1**, 79—82 [1946]; eingegangen am 18. Dezember 1945)

Die Molwärme des Lithiumfluorids wurde zwischen 18° und 273,2° abs nach der Methode des Vacuumcalorimeters gemessen. Es zeigt sich im Sinne der von Blackman ausgeführten Rechnungen, daß die Debyesche Kontinuumstheorie nur qualitativ gültig ist, da eine einzige charakteristische Temperatur Θ_D zur genauen Beschreibung des Verlaufs der Molwärme nicht ausreicht. Die Θ_D-Werte durchlaufen bei 80° abs ein Minimum von 607° und steigen einerseits auf 648° bei 0° Cel, andererseits nach tiefen Temperaturen auf 752° bei 18° abs an. Dabei sinkt die durchschnittliche Atomwärme, die bei LiF mit der halben Molwärme identisch ist, auf 0,0065 cal/g-Atom. Das ist etwa der tausendste Teil des Wertes bei Zimmertemperatur, ohne daß das eigentliche Gebiet des Debyeschen T^3-Gesetzes erreicht wäre. Lithiumfluorid ist bei weitem das geeignetste Versuchsmaterial, um die Anwendbarkeit der Bornschen Gittertheorie auf die Molwärme der Ionenkrystalle zu prüfen.

1. Bereits seit längerer Zeit hatte ich eine systematische Untersuchung über den *Verlauf der Molwärme von Ionenkrystallen bei tiefen Temperaturen* abgeschlossen, deren Auswertung wegen ihres Umfangs immer wieder unterblieb. Dies konnte in letzter Zeit nachgeholt werden, so daß nunmehr die Ergebnisse für die Salze RbJ, RbBr, KJ, KBr, KCl, NaCl und LiF vorliegen. Das interessanteste Resultat sei heute herausgegriffen.

Im folgenden ist unter Atomwärme stets die durchschnittliche Atomwärme zu verstehen, die sich bei Krystallen vom Steinsalztyp auf die halbe Molmenge bezieht; bei Lithiumfluorid also auf $^1/_2\ (6{,}94 + 19{,}00) = 12{,}97$ g, in denen gerade $6{,}023 \cdot 10^{23}$ Atome enthalten sind. Es ist stets von *wahren*, nie von mittleren Atomwärmen die Rede.

2. Zur Darstellung des Verlaufs der Atomwärme bei tiefen Temperaturen benutzt man mit Vorliebe die Debyesche Theorie. Sie hat vor allem den Vorzug der Einfachheit, indem sie die gegenseitige Beeinflussung der harmonischen Oscillatoren des Gitters in der Weise summarisch berücksichtigt, daß sie die atomare Struktur durch ein Kontinuum ersetzt. Das „Spektrum" der Eigenschwingungen des festen Körpers erhält dann eine einfache Form; die Intensitätsverteilung beginnt mit $\nu^2 d\nu$ und steigt monoton bis zu einer Grenzfrequenz ν_D an, bei der das Spektrum abrupt abbricht. Der Charakter der Verteilungsfunktion bedingt bei tiefsten Temperaturen einen Anstieg der Atomwärme proportional der dritten Potenz der Temperatur. Dieses T^3-Gesetz soll bei Werten für die Atomwärme kleiner als 0,3 cal/g-Atom einsetzen, eine Forderung der Theorie, die bei verschiedenen Metallen, wie Silber und Kupfer, zutrifft.

3. Blackman hat nun nachgewiesen, daß der wahre Verlauf des Schwingungsspektrums komplizierter sein muß, als ihn die Debyesche Kontinuumsvorstellung liefert. Unter Zuhilfenahme der Bornschen Gittertheorie erhält er statt eines monotonen Anstiegs der Verteilungsfunktion schon bei einem flächenhaften Gitter zwei Maxima und beim räumlichen Gitter, das dem wirklichen Krystall entspricht, hat man gar drei Maxima zu erwarten[1]. Es findet also eine Verdichtung der Schwingungsintensität in gewissen Spektralbereichen statt und damit mag es zusammenhängen, daß seinerzeit Nernst und Lindemann durch eine einzelne „Spektrallinie" und ihren Oberton rein empirisch die Versuchsergebnisse bei manchen Festkörpern innerhalb beschränkter Temperaturgebiete ganz gut darstellen konnten.

Als praktische Konsequenz der Blackmanschen Überlegungen ergibt sich, daß speziell bei Ionenkrystallen vom Steinsalztyp eine eigentliche Grenzfrequenz ν_D, die einheitlich über den ganzen Temperaturbereich die Atomwärme wiedergibt, gar

[1] M. Blackman, Proc. Roy. Soc. [London] **148**, 365, 384 [1935]; **149**, 117 [1935]; s. auch eine kurze Darstellung bei A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik, Akad. Verlagsgesellschaft, 2. Aufl. 1944, Bd. II, 2, S. 662—671.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

nicht existiert. Trotzdem ist es zur Beschreibung der Tatsachen bequem, am Begriffe der Grenzfrequenz festzuhalten und die Messungen der Atomwärme C_v so auszuwerten, daß man zu jedem Wertepaar C_v, T den zugehörigen ν_D-Wert aufsucht, was an Hand der tabellierten Debye-Funktion leicht geschehen kann. Ließe sich die Atomwärme des untersuchten Körpers in dem ganzen Temperaturbereich mit einer Debye-Funktion wirklich darstellen, so würde für jedes Wertepaar C_v, T derselbe ν_D-Wert gefunden werden, andernfalls geben die gefundenen Abweichungen eine Vorstellung davon, wie weit das wahre Spektrum des Körpers vom Debyeschen verschieden ist. Gewöhnlich benutzt man übrigens den Parameter $h\nu_D/k = \Theta_D$ statt ν_D, der die Dimension einer Temperatur hat, ein Gebrauch, dem wir uns hier anschließen.

Der rationeller erscheinende Weg, das Spektrum unmittelbar nach der Gittertheorie zu berechnen und aus ihm die Atomwärme abzuleiten, stößt wegen der äußerst umfangreichen und umständlichen Rechnungen auf größte Schwierigkeiten. Er ist allgemein jedenfalls nicht gangbar und wurde erfolgreich erst kürzlich von E. W. Kellermann[2] für NaCl und von R. Jona[3] für KCl beschritten. Aber auch dann ist die Darstellung der Ergebnisse durch die Temperaturabhängigkeit der Θ_D-Werte am übersichtlichsten.

4. Das auffälligste Resultat der Blackmanschen Rechnungen besteht darin, daß die Θ_D-Werte in Abhängigkeit von der Temperatur im allgemeinen ein Minimum durchlaufen. In der Gegend des Minimums ist ein Pseudo-T^3-Gesetz vorgetäuscht, wovon man sich überzeugen kann, wenn man die Messungen zu noch tieferen Temperaturen vortreibt. Dann nehmen die Θ_D-Werte wieder zu, was sich in der Atomwärme durch einen rascheren Abfall bemerkbar macht, als dem T^3-Gesetz entspricht. Bei noch tieferen Temperaturen soll allerdings auch nach Blackman der Θ_D-Wert schließlich konstant werden, womit das echte T^3-Gebiet erreicht ist.

Unsere sorgfältigen Messungen haben am NaCl die Existenz des Blackmanschen Minimums bei 40°abs nachgewiesen[4]. Kellermann fand bei diesem Salz wirklich 3 Maxima der Verteilungsfunktion und konnte als erster den experimentell gefundenen Verlauf der Θ_D-Werte theoretisch berechnen, was als ein großer Erfolg der Gittertheorie anzusehen ist. Dasselbe gilt für KCl, bei dem Jona aus der Theorie das Minimum bei etwa 15° abs findet, in Übereinstimmung mit Versuchen von Southard u. Nelson[5], W. H. Keesom u. C. W. Clark[6] sowie älteren von W. Nernst u. F. A. Lindemann[7]. Unsere unveröffentlichten Daten für KCl bestätigen diesen Sachverhalt aufs beste, worüber im Zusammenhang an anderer Stelle berichtet werden soll[8]. Bei beiden Salzen ist der Effekt zwar deutlich, aber doch verhältnismäßig bescheiden; sie wurden von den Theoretikern behandelt, weil hier am ehesten Messungen bekannt waren. Das wahre T^3-Gebiet ist experimentell weder bei NaCl noch bei KCl mit Sicherheit erreicht worden; es muß bei Natriumchlorid unter 10° abs, bei Kaliumchlorid vielleicht in der Gegend von 4° abs beginnen.

5. Die experimentelle Untersuchung der Frage wird erleichtert, wenn man ein Salz mit hohem Θ_D-Wert benutzt, da dann die Molwärme zeitig abfällt und das wahre T^3-Gebiet schon oberhalb von Heliumtemperaturen liegen sollte. Von allen Alkalihalogeniden muß das Lithiumfluorid die günstigsten Eigenschaften haben. Denn die Eigenfrequenz im Gitter ist proportional der Wurzel aus der Direktionskraft dividiert durch die Masse. Die Direktionskraft ist nun bei allen Alkalihalogeniden von derselben Größenordnung, wie schon qualitativ daraus hervorgeht, daß alle etwa bei Rotglut schmelzen. Andererseits ist Lithiumfluorid aus den leichtesten Ionen aufgebaut, so daß sein Θ_D-Wert von sämtlichen Alkalihalogeniden am größten sein sollte. Das Experiment bestätigt diese Erwartung. Was freilich nicht ohne weiteres vorauszusehen war, ist die Feststellung, daß beim Lithiumfluorid das Pseudo-T^3-Gesetz weitaus am schönsten unter allen untersuchten Salzen in Erscheinung tritt.

Es stand uns ein klarer, rißfreier Lithiumfluorid-Krystall von 16,038 g Gewicht zur Verfügung, der aus der Schmelze gezogen war und den wir der Güte von Hrn. Prof. R. W. Pohl, Göttingen, verdanken. Er wurde mit einer Wicklung von Kon-

[2] Philos. Trans. Roy. Soc. **238**, 513 [1940] u. Proc. Roy. Soc. [London] **178**, 17 [1941].

[3] Phys. Rev. **60**, 822 [1941].

[4] Die Ergebnisse für NaCl wurden als Diskussionsbemerkung zu einem Vortrag von W. H. Keesom auf der Physikertagung in Bad Pyrmont mitgeteilt. Z. techn. Physik **15**, 519 [1934].

[5] J. Amer. Chem. Soc. **55**, 4865 [1933].

[6] Physica **2**, 698 [1935]; Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Univ. Leiden, Nr. 238c.

[7] Ber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. **1911**, 494; **1912**, 1160.

[8] Z. physik. Chem., im Druck.

stantan zur elektrischen Heizung und einer solchen aus Bleidraht zur Temperaturmessung versehen und nach der Methode des Vacuumcalorimeters gemessen. Die Wärmekapazität der Meßorgane wurde rechnerisch berücksichtigt. Ferner wurden die für konstanten Druck gültigen Messungen auf die Atomwärme konstanten Volumens umgerechnet. Diese Korrektur spielt jedoch unterhalb 80° abs keine Rolle mehr. Die Ergebnisse sind für die einzelnen Meßpunkte auf Abb. 1 in ein Θ_D, T-Diagramm eingetragen und in Tab. 1 für glatte Temperaturwerte zusammengestellt. Man erkennt, wie beim Lithiumfluorid die Θ_D-Werte im Sinne Blackmans ein ausgeprägtes Minimum

T° abs Temperatur	C_v Atomwärme in cal/g Atom	Θ_D Debyes charakteristische Temperatur
18	0,0065	752
20	0,0092	741
30	0,0372	696
40	0,105	659
50	0,229	633
60	0,418	617
70	0,662	609
80	0,935	607
90	1,22	610
100	1,52	612
150	2,91	615
200	3,815	627
250	4,39	641
273	4,57	648

Tab. 1. Durchschnittliche Atomwärme (= halbe Molwärme) C_v des Lithiumfluorids.

durchlaufen, das bei 75° abs liegt. Von da erfolgt nach hohen Temperaturen zu ein allmählicher, nach tiefen hin ein viel steilerer Anstieg. Das Verhalten oberhalb des Minimums entspricht dem anderer Salze des regulären Systems, bei denen im allgemeinen ein um so größerer Gang der Θ_D-Werte mit der Temperatur beobachtet wird, je stärker das Massenverhältnis der Ionen von 1 abweicht[9]. Infolgedessen zeigt Lithiumfluorid (F:Li = 2,74) einen größeren Gang als etwa Natriumchlorid (Cl:Na = 1,54) oder gar Kaliumchlorid (K:Cl = 1,12). Doch ist auf dieses Verhalten weniger Wert zu legen als auf die Tatsache, daß ein so unerwartet steiler Anstieg nach tiefen Temperaturen zu erfolgt, denn unterhalb 50° abs sollte das T^3-Gesetz gelten, auch wenn der Krystall komplizierter aufgebaut wäre als es LiF ist.

Leider konnten die Messungen nicht mit Sicherheit unter 18° abs ausgedehnt werden, da die Wärmekapazität des Versuchskörpers dann zu klein wurde, beträgt sie doch bei dieser Temperatur nur noch den 10^3-ten Teil von dem Wert bei Zimmertemperatur! Es liegen jedoch Anzeichen vor, daß die Θ_D-Werte nicht weiter mit sinkender Tem-

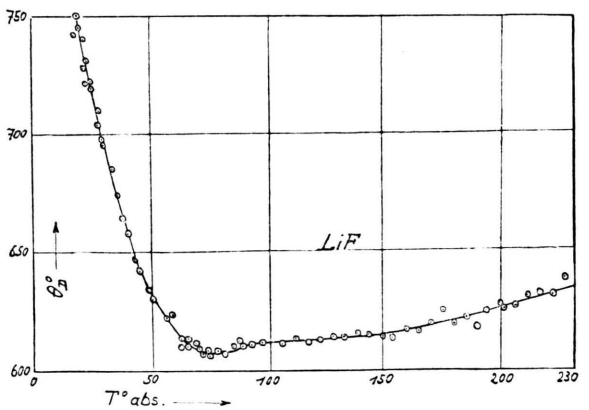


Abb. 1. Aus der durchschnittlichen Atomwärme abgeleiteter Verlauf der charakteristischen Temperatur Θ_D beim Lithiumfluorid. Bei exakter Gültigkeit der Debyeschen Theorie sollten die Meßpunkte auf einer Parallelen zur Abszisse liegen und das T^3-Gesetz sollte etwa bei 50° abs erreicht sein.

peratur ansteigen, sondern umbiegen, um entweder konstant zu werden oder ein Maximum zu durchlaufen, was die Theorie freilich nicht vorsieht. Diese Frage würde sich entscheiden lassen, wenn wir über einen etwa 10-mal größeren Versuchskörper verfügten, der bis 10° abs bequem zu messen wäre.

Jedenfalls ist beim Lithiumfluorid das wahre T^3-Gebiet bei 18° abs noch *nicht* erreicht, obwohl die durchschnittliche Atomwärme 50-mal kleiner ist, als die Theorie für den Eintritt der Gültigkeit des T^3-Gesetzes verlangt. Wenn man die genaue Struktur des Spektrums auch nicht in allen Fällen berechnen wird, so scheint eine solche theoretische Untersuchung trotz ihrer Mühseligkeit gerade beim Lithiumfluorid wegen der großen Abweichung eine reizvolle Aufgabe zu sein. Außer der quantitativen Ableitung der Θ_D-Kurve wäre die Voraussage von

[9] Näheres bei A. Eucken, Energie- und Wärmeeinhalt, Handbuch der Experimentalphysik Bd. 8, 1. Teil. Akad. Verlagsgesellschaft 1929, S. 239—247. Unsere Ergebnisse für Lithiumfluorid wurden gelegentlich bei Messungen der Wärmeleitfähigkeit dieses Salzes schon früher erwähnt: H. Adenstedt, Ann. Physik **26**, 85 [1936]. Über das Reststrahlenspektrum ist Näheres zu finden bei K. Korth, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen N.F. **1**, 187 [1935], u. H. W. Hohls, Ann. Physik **29**, 433 [1937].

Interesse, bei welchen Temperaturen und Θ_D-Werten das wahre T^3-Gebiet denn eigentlich beginnen soll.

6. Die praktische Bedeutung der Debyeschen Funktion für thermodynamische Rechnungen und Extrapolationen bei tiefen Temperaturen wird durch die beschriebenen Diskrepanzen übrigens nicht geschmälert, da man bei modernen Arbeiten die Atomwärme ohnehin bis zu möglichst tiefen Temperaturen mißt und die so erhaltene Kurve unmittelbar benutzt. Der dann noch übrig bleibende Rest des Energieinhalts ist so klein, daß selbst ein erheblich falscher Θ_D-Wert das Gesamtresultat nicht merklich beeinflußt.

Bei der vorliegenden Untersuchung, deren experimenteller Teil schon 1934 in Göttingen erledigt wurde, unterstützte mich Hr. Dr. Jochen Goldmann, wofür auch hier gedankt sei.

Überführung von Oestron in Oestriol*

Von Adolf Butenandt und Erna-Luise Schäffler

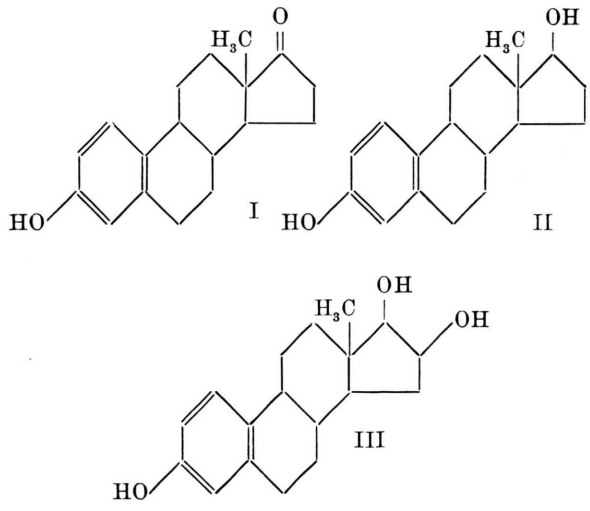
Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie, Berlin-Dahlem, jetzt Tübingen

(Z. Naturforschg. **1**, 82—87 [1946]; eingegangen am 31. August 1945)

Es wird eine Methode beschrieben, nach der das weibliche Keimdrüsenhormon Oestron über 5 Arbeitsstufen in einer Gesamtausbeute von 15% in das Placentahormon Oestriol überführt werden kann. Da Oestron synthetisch zugänglich ist, wird durch diese Verknüpfung auch die künstliche Darstellung des Hormons Oestriol ermöglicht.

Die Darstellungsart läßt den Schluß zu, daß im natürlichen Oestriol die 17-ständige Hydroxylgruppe in *trans*-, die 16-ständige in *cis*-Stellung zur angulären Methylgruppe am C_{13} stehen.

Die Funktion des Follikelhormons wird im Organismus der Frau durch die 3 Steroidhormone *Oestron* (I), *Oestradiol* (II) und *Oestriol* (III) erfüllt, die qualitativ die gleiche physiologische Wirkung besitzen. Nach unserem heutigen Wissen vermögen wir nicht zu sagen, welche Bedeutung dem Nebeneinander der drei Stoffe im physiologischen Geschehen zuzuschreiben ist. Obwohl das Oestradiol in dem zum Nachweis des Follikelhormons zumeist verwendeten Test — dem Brunsttest am kastrierten Nagetier nach Allen und Doisy — in quantitativer Hinsicht die höchste Wirksamkeit zeigt, erscheint es doch nicht berechtigt, in ihm allein auf Grund dieses Befundes das „eigentliche" Follikelhormon zu erblicken und die physiologische Bedeutung der beiden anderen oestrogen wirksamen Steroide nicht zu diskutieren, zumal quantitative Unterschiede in der physiologischen Wirksamkeit sich weitgehend nach der Art der Verabfolgung und der gewählten Testmethode richten können[1]. Alle drei Stoffe sind — im Gegensatz zu anderen natürlich vorkommenden oestrogen wirksamen Steroiden, die im vorliegenden Zusammenhang nicht betrachtet werden sollen — nicht nur aus Harn, sondern aus hormonalen Produktionsstätten (Keimdrüsen, Nebenniere und Placenta) isoliert worden, und Stoffwechselversuche weisen darauf hin,



* Die vorliegende Arbeit ist am 24. Nov. 1944 von der Schriftleitung der Zeitschr. f. physiol. Chemie zur Drucklegung im Bd. 282 angenommen worden, aber daselbst nicht mehr erschienen. Die Veröffentlichung an dieser Stelle erfolgt im Einvernehmen mit den Herausgebern der Ztschr. f. physiol. Chemie.

[1] J. Schmidt-Thomé, Ergebn. Physiol. **39**, 192 [1937].

Interesse, bei welchen Temperaturen und Θ_D-Werten das wahre T^3-Gebiet denn eigentlich beginnen soll.

6. Die praktische Bedeutung der Debyeschen Funktion für thermodynamische Rechnungen und Extrapolationen bei tiefen Temperaturen wird durch die beschriebenen Diskrepanzen übrigens nicht geschmälert, da man bei modernen Arbeiten die Atomwärme ohnehin bis zu möglichst tiefen Temperaturen mißt und die so erhaltene Kurve unmittelbar benutzt. Der dann noch übrig bleibende Rest des Energieinhalts ist so klein, daß selbst ein erheblich falscher Θ_D-Wert das Gesamtresultat nicht merklich beeinflußt.

Bei der vorliegenden Untersuchung, deren experimenteller Teil schon 1934 in Göttingen erledigt wurde, unterstützte mich Hr. Dr. Jochen Goldmann, wofür auch hier gedankt sei.

Überführung von Oestron in Oestriol*

Von Adolf Butenandt und Erna-Luise Schäffler

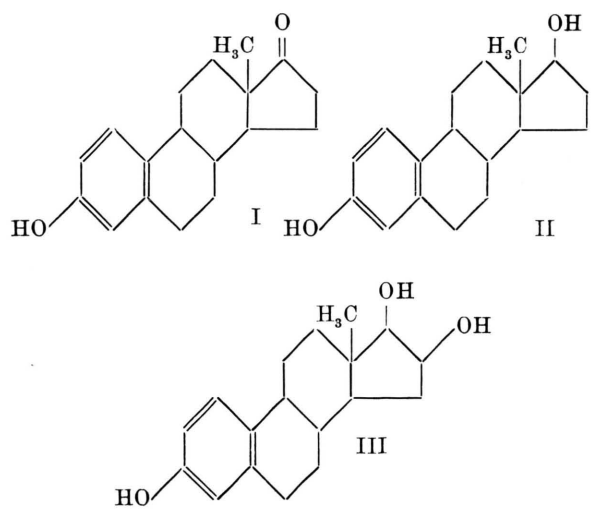
Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie, Berlin-Dahlem, jetzt Tübingen

(Z. Naturforschg. **1**, 82—87 [1946]; eingegangen am 31. August 1945)

Es wird eine Methode beschrieben, nach der das weibliche Keimdrüsenhormon Oestron über 5 Arbeitsstufen in einer Gesamtausbeute von 15% in das Placentahormon Oestriol überführt werden kann. Da Oestron synthetisch zugänglich ist, wird durch diese Verknüpfung auch die künstliche Darstellung des Hormons Oestriol ermöglicht.

Die Darstellungsart läßt den Schluß zu, daß im natürlichen Oestriol die 17-ständige Hydroxylgruppe in *trans*-, die 16-ständige in *cis*-Stellung zur angulären Methylgruppe am C_{13} stehen.

Die Funktion des Follikelhormons wird im Organismus der Frau durch die 3 Steroidhormone *Oestron* (I), *Oestradiol* (II) und *Oestriol* (III) erfüllt, die qualitativ die gleiche physiologische Wirkung besitzen. Nach unserem heutigen Wissen vermögen wir nicht zu sagen, welche Bedeutung dem Nebeneinander der drei Stoffe im physiologischen Geschehen zuzuschreiben ist. Obwohl das Oestradiol in dem zum Nachweis des Follikelhormons zumeist verwendeten Test — dem Brunsttest am kastrierten Nagetier nach Allen und Doisy — in quantitativer Hinsicht die höchste Wirksamkeit zeigt, erscheint es doch nicht berechtigt, in ihm allein auf Grund dieses Befundes das „eigentliche" Follikelhormon zu erblicken und die physiologische Bedeutung der beiden anderen oestrogen wirksamen Steroide nicht zu diskutieren, zumal quantitative Unterschiede in der physiologischen Wirksamkeit sich weitgehend nach der Art der Verabfolgung und der gewählten Testmethode richten können[1]. Alle drei Stoffe sind — im Gegensatz zu anderen natürlich vorkommenden oestrogen wirksamen Steroiden, die im vorliegenden Zusammenhang nicht betrachtet werden sollen — nicht nur aus Harn, sondern aus hormonalen Produktionsstätten (Keimdrüsen, Nebenniere und Placenta) isoliert worden, und Stoffwechselversuche weisen darauf hin,



* Die vorliegende Arbeit ist am 24. Nov. 1944 von der Schriftleitung der Zeitschr. f. physiol. Chemie zur Drucklegung im Bd. 282 angenommen worden, aber daselbst nicht mehr erschienen. Die Veröffentlichung an dieser Stelle erfolgt im Einvernehmen mit den Herausgebern der Ztschr. f. physiol. Chemie.

[1] J. Schmidt-Thomé, Ergebn. Physiol. **39**, 192 [1937].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

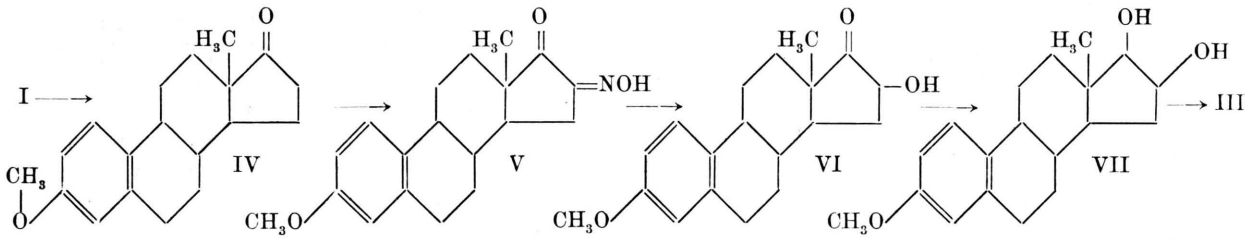
On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

daß dem Organismus offenbar eine wechselseitige Überführung der drei Typen ineinander weitgehend geläufig ist[2].

In vitro wurden die drei Wirkstoffe durch Darstellung des Oestrons aus Oestriol unter Wasserabspaltung[3], durch Reduktion des Oestrons zu Oestradiol[4] und durch Dehydrierung des Oestradiols zu Oestron[5] miteinander verknüpft. Dagegen fehlt es bisher an einer einfachen Methode zur Überführung des Oestrons (bzw. Oestradiols) in Oestriol. Diese Lücke ist um so auffallender, als der Organismus die Umwandlung von Oestron in Oestriol offenbar leicht vollziehen kann; die früher herrschende Auffassung, daß die Reaktion in vivo sich nur unter Mitwirkung des Uterus vollziehe, ist durch den Befund widerlegt, daß auch der männliche Organismus nach Oestrongaben Oestriol (neben Oestron und Oestradiol) ausscheidet[6].

Wir haben uns in unserem Arbeitskreis schon seit dem Jahre 1936 mit Versuchen beschäftigt, Oestriol aus Oestron darzustellen[7]. Obwohl sehr verschiedenartige Wege eingeschlagen wurden, ist es uns lange Zeit nicht gelungen, eine präparativ brauchbare Methode für diesen Übergang zu finden. Nachdem die Arbeiten wiederholt durch äußere Umstände unterbrochen werden mußten, erreichten wir vor kurzem das Ziel auf folgendem einfachen Wege, der die Überführung von Oestron in Oestriol über 5 Stufen in einer Gesamtausbeute von 15% gestattet.

16-Isonitroso-oestronmethyläther (V), der durch Umsetzung von Oestronmethyläther (IV) mit Isoamylnitrit in tertiärem Butanol leicht darstellbar ist[8], liefert beim Kochen mit Zinkstaub in Essigsäure[9] einen *16-Oxy-oestronmethyläther* (VI) vom Schmp. 169,5°, der durch die Darstellung eines *Acetates* (Schmp. 149°) und eines *Oxims* (Schmp. 211—213°) gekennzeichnet wurde. Durch Reduktion des 16-Oxy-oestronmethyläthers (VI) mit Natrium in Isopropanol läßt sich die 17-ständige Carbonylgruppe in eine sekundäre Alkoholgruppe umwandeln; das entstehende *Glykol* (VII) erwies



sich nach analytischer Zusammensetzung, Schmelz-, Mischschmelzpunkt und optischer Drehung sowie durch Vergleich der *Diacetate* als sicher identisch mit dem Methyläther des natürlichen Oestriols.

Der gewonnene *Oestriolmethyläther* (VII) läßt sich durch einstündiges Erhitzen mit einer Mischung 2 : 1 von Eisessig und Bromwasserstoff (*d* 1,48) in freies *Oestriol* (III) überführen. Wie aus umseitiger Tabelle hervorgeht, ließ sich die Identität des so dargestellten synthetischen Oestriols mit dem natürlichen Hormon durch Vergleich mit einem aus Schwangerenharn bereiteten Präparat und durch die Untersuchung der aus beiden Stoffen dargestellten *Triacetate* einwandfrei sichern.

Zur Identitätsbestimmung wurde mit Vorteil das Verhalten der Stoffe unter dem *Heizmikroskop*

[2] Westerfield u. Doisy, Chem. Zbl. **1938**, I, 348; Pincus u. Zahl, Chem. Zbl. **1937**, II, 3337; Fish u. Dorfman, J. biol. Chemistry **140**, 83 [1941]; Pearlman u. Pincus, J. biol. Chemistry **147**, 379 [1943].

[3] A. Butenandt u. F. Hildebrandt, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **199**, 243 [1931].

[4] E. Schwenk u. F. Hildebrandt, Naturwiss. **21**, 177, 286 [1933].

[5] A. Butenandt u. C. Goergens, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **248**, 140 [1937].

[6] Pearlman u. Pincus, l. c.

[7] An diesen Arbeiten haben sich C. Goergens, I. Groß-Marquardt, J. Schmidt-Thomé, W. Weidel und Th. Weiß beteiligt: C. Goergens, Dissertat. Danzig 1937. Th. Weiß, Dissertat. Danzig 1919, I. Groß-Marquard, Diplomarbeit Berlin 1942, E.-L. Schäffler, Diplomarbeit Berlin 1944.

[8] Litvan u. Robinson, J. chem. Soc. [London] **1938**, 1997.

[9] Methodik: F. H. Stodola, J. org. Chemistry **6**, 841 [1941].

	Schmelzpunkt	Optische Drehungen in Pyridin	Chloroform	Alkohol
synthet. Oestriol .	279°	+ 34,6°	—	+ 66,7°
natürl. Oestriol .	280°	+ 32°	—	+ 66°
		+ 36,8°	—	+ 62°
synthet. Triacetat	127,5°	0°	—17,4°	—
natürl. Triacetat .	127,5°	0°	— 18°	—

nach Kofler[10] untersucht, nachdem die zu vergleichenden Proben unter völlig gleichen Bedingungen umgelöst waren. Die beiden *Oestriol-triacetate* schmolzen bei dieser Beobachtungsart bei 126—129°, ein Mikro-Mischschmelzpunkt ergab keine Depression und zeigte einen ganz einheitlichen Schmelzvorgang. Da die Schmelzen nicht wieder erstarrten, konnte in diesem Fall kein Schmelzdiagramm aufgenommen werden. — Synthetisches und natürliches *Oestriol* zeigten unter dem Schmelzpunktmikroskop einen um 8° höheren Schmelzpunkt als im Schmelzpunktsröhrchen, er lag bei 288°; ein für beide Stoffe kennzeichnendes, 30—40° unter dem Schmelzpunkt einsetzendes Sublimieren lieferte kleine Krystallite auf dem Deckgläschen. Beim Abkühlen erstarrte die Oestriolschmelze zu einem farnkrautartigen Krystallfilm, der sich besonders gut in polarisiertem Licht beobachten ließ. Getrennt unter ein gleiches Deckgläschen gebracht, liefen die beiden Oestriolpräparate beim Schmelzen zu einer homogenen Mischung zusammen, die, an mehreren Stellen beginnend, einheitlich zu dem erwähnten Krystallfilm erstarrte, der beim Wiederschmelzen kein Eutektikum erkennen ließ, sondern den gleichen Schmelzpunkt zeigte wie die reinen Komponenten. — Wurde das Erhitzen der Oestriolproben vor dem ersten Schmelzen sehr rasch vorgenommen und anschließend die Temperatur um einige Grade über den Schmelzpunkt gesteigert, so konnte mehrmals bei beiden reinen Präparaten sowie bei ihrer Mischung ein um etwa 20° höherer Schmelzpunkt (300 ± 2°) der wieder erstarrten Schmelzen beobachtet werden; Resublimation der hochschmelzenden Modifikation führte wieder zu der bei 288° schmelzenden Form. Oestriol zeigt somit eine in diesem Stoffgebiet verbreitet beobachtete *Krystallpolymorphie*.

Da die *physiologische Wirksamkeit* der Steroidhormone stark von der sterischen Konfiguration abhängt, wurden das synthetische und das natürliche *Oestriol-triacetat* auch vergleichend in ihrer Brunstwirkung an der kastrierten weiblichen Maus ausgewertet. In einem von Fräulein *U. Meinerts* ausgeführten Versuch wurde ermittelt, daß 1 γ beider Acetate unter gleichen Bedingungen in öliger Lösung verabfolgt, an je 5 von 6 Tieren die Vollbrunstreaktion auslöst. Damit ist gezeigt, daß das synthetische Oestriol auch die gleiche physiologische Wirksamkeit wie das natürliche besitzt.

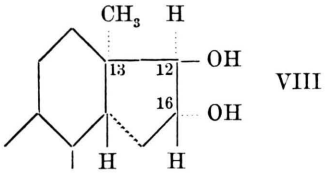
Obwohl die beschriebene Reaktionsfolge zur Darstellung des Oestriols durch die Anlage von zwei neuen asymmetrischen Kohlenstoffatomen gekennzeichnet ist, verläuft sie anscheinend bevorzugt in der gewünschten sterischen Richtung; zu erwartende raumisomere Nebenprodukte wurden nicht in reiner Form gefaßt[11].

Die neue Bildungsart des natürlichen Oestriols liefert uns zugleich einen Hinweis auf die *räumliche Stellung der Substituenten am Fünfring*. Da Oestriol auch unter energischen Bedingungen kein Acetonid bildet, darf als gesichert gelten, daß die beiden sekundären Alkoholgruppen im Fünfring zueinander in *trans*-Stellung stehen. Die 17-ständige Hydroxylgruppe wird im vorliegenden Beispiel durch Reduktion einer Carbonylgruppe mit Natrium und Alkohol eingeführt; zahlreiche frühere Erfahrungen zeigen, daß im Steroidsystem die Reduktion der 17-ständigen Carbonylgruppe unter diesen Bedingungen bevorzugt zu jenem Alkohol führt, dessen Hydroxylgruppe sich in *trans*-Stellung zur angulären Methylgruppe am C_{13} befindet. Unter der Voraussetzung, daß eine 16-ständige Hydroxylgruppe diesen sterischen Verlauf nicht ändert, kann man folgern, daß im natürlichen Oestriol die 17-ständige Hydroxylgruppe — wie auch im natürlichen Oestradiol (α-Oestradiol) — in *trans*-Stellung zur angulären Methylgruppe steht. Für die Hydroxylgruppe am C_{16} würde aus der Kombination dieser Befunde ihre *cis*-Stellung zur angulären Methylgruppe herzuleiten sein. Da die Ringe C und D im Steroidskelett in *trans*-Stellung miteinander verknüpft sind, ist die relative Lage der Substituenten am Fünfring des Oestriols somit wahrscheinlich im Sinne der Formel VIII wiederzugeben.

Die übrigen in bezug auf die verschiedene räumliche Lage der Hydroxylgruppen *möglichen drei isomeren Oestriole* würden für Un-

[10] L. Kofler, Beihefte d. Angew. Chem. Nr. 36 [1940].

[11] Nur ein einziges Mal vermochten wir aus Mutterlaugen von etwa 200 mg synthetischem Oestriolmethyläther einige mg eines isomeren Produktes in Gestalt seines *Acetonids* vom Schmp. 153,5° zu isolieren ($C_{22}H_{33}O_3$, ber. C 77,15, H 8,83; gef. C 77,40, H 9,11).



VIII

tersuchungen über die Beziehungen zwischen sterischem Bau und physiologischer Wirkung großes Interesse besitzen. Eins von ihnen ist 1942 von M. N. Huffman[12] beschrieben worden; die diesbezügliche Mitteilung ist erst kürzlich (am 30. Oktober 1944, vier Monate nach dem Abschluß vorliegender Arbeit) zu unserer Kenntnis gelangt. Überraschenderweise hat Huffman methodisch die gleiche Reaktionsfolge bearbeitet wie wir, nur mit dem Unterschied, daß er nicht vom Oestron-*methyläther*, sondern vom *freien* Oestron ausgegangen ist. Aus den von Huffman mitgeteilten Ergebnissen scheint hervorzugehen, daß unter diesen von ihm gewählten Bedingungen der sterische Verlauf der Reaktionen weniger einheitlich erfolgt als bei uns. Er isolierte aus dem durch Reduktion des Isonitrosooestrons mit Zink und Essigsäure entstehenden Substanzgemisch ein *16-Oxy-oestron*, das nach den angegebenen Daten für seinen Methyläther und dessen Oxim (Schmp. 174—177° bzw. 175 bis 177°) mit Sicherheit von unserem vorstehend beschriebenen 16-Oxy-oestron verschieden ist. Durch katalytische Hydrierung eines 16-Oxy-oestron-Gemisches wurde von Huffman ein Oestriol-Gemisch bereitet, aus dem bisher nur ein *Isomeres des Oestriols* (Schmp. 267—269°; $[\alpha]_D$: +88° in Äthanol; Methyläther, Schmp. 141—142°; Triacetat, Schmp. 152°) rein gewonnen werden konnte. — Es ist bemerkenswert, daß durch die geringfügig erscheinende Variation der Reaktionsfolge der sterische Ablauf so weitgehend beeinflußt wird, daß in der Veröffentlichung von Huffman kein einziges Oestronderivat beschrieben ist, das mit einer der von uns dargestellten Verbindungen identisch ist. Hätten wir lediglich von vornherein den Schutz der phenolischen Hydroxylgruppe durch Methylierung unterlassen, so wären wir dem angestrebten Ziel, *natürliches* Oestriol aus Oestron zu gewinnen, auch auf diesem Wege nicht näher gekommen.

Oestron (bzw. Oestradiol) ist durch Abbau und Umwandlung des Cholesterins[13] und auf dem Wege der Totalsynthese[14] dargestellt worden[15]. *Die Überführung von Oestron in Oestriol bedeutet somit zugleich, daß auch Oestriol auf synthetischem Wege darstellbar und somit unabhängig vom Schwangerenharn zu gewinnen ist.* Vielleicht ist dadurch der Anstoß gegeben, dieses durch gute perorale Wirksamkeit ausgezeichnete Hormon einer näheren therapeutischen Prüfung zu unterziehen.

Beschreibung der Versuche

Umsetzung des Oestronmethyläthers mit Isoamylnitrit[8]. 1,5 g *Kalium* wurden in 100 ccm *tert. Butanol* gelöst, 4,98 g *Oestronmethyläther*[16] hinzugefügt und die Mischung 1—1½ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf etwa 30° wurde unter kräftigem Umrühren frisch (bei 50—60 mm/30°) destilliertes *Isoamylnitrit* tropfenweise hinzugefügt. Die Lösung färbte sich sofort rot, sie wurde 1 Stde. bei 30°, 2—3 Stdn. bei 50°, und weitere 12 bis 15 Stdn. wieder bei 30° gerührt. Alle Operationen wurden unter Stickstoff durchgeführt. Nach Hinzufügen von Eis und Wasser wurde die klare Reaktionslösung sorgfältig mit Äther extrahiert, die wäßrigen Lösungen wurden abgetrennt und mit Essigsäure angesäuert. Die Abscheidung des gelben *16-Isonitroso-oestronmethyläthers* war nach etwa 2 Stdn. beendet. Aus den ätherischen Lösungen konnte durch mehrfache Extraktion mit 0,1-*n*. Natronlauge und Ansäuern mit Essigsäure noch eine weitere Menge Isonitrosoketon gewonnen werden. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit viel Wasser fiel das Rohprodukt in einer Ausbeute von 90% (4,45 g) an; es wurde aus verd. Alkohol oder aus Essigester in schwach gelb gefärbten Blättchen vom Schmp. 198° erhalten[17].

$C_{19}H_{23}O_3N + H_2O$. Ber. C 68,83, H 7,66, N 4,22.
Gef. C 68,69, H 7,72, N 4,28.

Reduktion des 16-Isonitroso-oestronmethyläthers[9]. 4,45 g *16-Isonitroso-oestronmethyläther* wurden in 146 ccm *Eisessig* und 9 ccm *Wasser* suspendiert, bei

[12] J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2235 [1942].

[13] H. H. Inhoffen, Angew. Chem. **53**, 471 [1940]; Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1941 [1941].

[14] W. E. Bachman, W. Cole u. A. L. Wilds, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 974 [1939]; **62**, 824 [1940]; R. E. Marker, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1503 [1936]; **60**, 1897 [1938]. (Vergl. dazu Windaus u. Deppe, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 76 [1937] und L. Ruzicka, Müller u. Mörgeli, Helv. chim. Acta **21**, 1394 [1938]).

[15] Zusammenfassung der synthetischen Arbeiten: Butenandt, Naturwiss. **30**, 11 [1942].

[16] A. Butenandt, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **208**, 167 [1932].

[17] Litvan u. Robinson, l. c., geben einen Schmp. 161—162° an, den wir nie beobachtet haben; die Analyse zeigt, daß unser höher schmelzendes Produkt 1 Mol. Krystallwasser enthält.

einer Temperatur der Lösung von 40—45° mit 12,5 g *Zinkstaub* in kleinen Portionen versetzt und nach Zugabe von 63 ccm Wasser 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde vom Zinkstaub abfiltriert und dem Filtrat eine genügend starke Kaliumcarbonatlösung (150 g) hinzugefügt, um 90% des verbleibenden Eisessigs zu neutralisieren. Die noch saure Lösung wurde 5-mal mit Chloroform extrahiert, und die vereinigten Chloroformextrakte wurden mit 50 ccm 1-*n*. Schwefelsäure geschüttelt, um kleine Aminbeträge zu entfernen. Nach einmaliger Extraktion mit verd. Kalilauge wurde sorgfältig mit Wasser gewaschen und die Chloroformlösung im Vakuum eingedampft; es hinterblieben 2,54 g (57%) *16-Oxy-oestronmethyläther*, der aus verd. Aceton, verd. Methanol oder aus Essigester in farblosen Nadeln vom Schmp. 169—169,5° krystallisierte.

$C_{19}H_{24}O_3$. Ber. C 75,97, H 8,05. Gef. C 75,91, H 8,22.

Acetat: 70 mg *16-Oxy-oestronmethyläther* ergaben mit *Pyridin-Essigsäureanhydrid* nach eintägigem Stehenlassen, Eingießen in Wasser und Neutralisieren des Pyridins mit Salzsäure 58 mg *16-Acetoxy-oestronmethyläther*, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in farblosen feinen Nadeln vom Schmp. 149° erhalten wurde.

$C_{21}H_{26}O_4$. Ber. C 73,66, H 7,65. Gef. C 73,57, H 7,53.

Oxim: 70 mg *16-Oxy-oestronmethyläther* wurden in alkoholischer Lösung mit überschüssigem *Hydroxylaminacetat* 1 Stde. am Steigrohr gekocht. Durch Fällen mit Wasser wurden 52 mg Oxim erhalten, das aus Alkohol bis zum konstanten Schmp. von 211 bis 213° umgelöst wurde.

$C_{19}H_{25}O_3N + {}^1/_2\,H_2O$. Ber. C 70,34, H 8,04, N 4,32.
Gef. C 70,81, H 8,35, N 4,38.

Reduktion des 16-Oxy-oestronmethyläthers zum Oestriol-methyläther. 0,39 g *16-Oxy-oestronmethyläther* wurden in 20—25 ccm wasserfreiem *Isopropanol* in der Hitze gelöst und unter Rückfluß die berechnete Menge Natrium (etwa 4 g) hinzugefügt. Nach Beendigung der Reaktion wurde in Wasser gegossen, die trübe Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und die entstehende Fällung abfiltriert. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methanol wurde ein Rohprodukt vom Schmp. 140—144° in etwa 50-proz. Ausbeute erhalten. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol und wäßrigem Pyridin wurde der reine, in weißen Blättchen krystallisierende *Oestriol-methyläther* vom Schmp. 166—168° erhalten. Nach Reinigung über das Diacetat ließ sich der Schmelzpunkt auf 167—169° erhöhen (s. u.).

$[\alpha]_D$ in Pyridin: +33,8° (7,1 mg, $\alpha = 0{,}30°$)
$[\alpha]_D$ in Eisessig: +63° (8 mg, $\alpha = 0{,}63°$)
+60° (8 mg, $\alpha = 0{,}60°$)
+61° (9,2 mg, $\alpha = 0{,}56°$)
$C_{19}H_{26}O_3 + {}^1/_2\,H_2O$. Ber. C 73,28, H 8,42.
Gef. C 73,27, H 8,71.

Diacetat: 90 mg des vorstehend gewonnenen *Oestriolmethyläthers* (Schmp. 145—150°) wurden mit 2—3 ccm *Essigsäureanhydrid* ${}^1/_2$ Stde. am Steigrohr gekocht. Nach Eingießen in etwa 15 ccm Wasser wurde mit Äther extrahiert, die Ätherlösung mit Natriumbicarbonat und Wasser gewaschen, getrocknet und abdestilliert. Umkrystallisieren aus Alkohol ergab 65 mg des *Diacetates* in farblosen Blättchen vom Schmp. 143,5—144,5°.

$[\alpha]_D$ in Alkohol: +12,8° (5,3 mg, $\alpha = 0{,}34°$)
$[\alpha]_D$ in Pyridin: 0° (10,6 mg, $\alpha = 0°$)
$C_{23}H_{30}O_5$. Ber. C 71,48, H 7,83.
Gef. C 71,29, 71,49; H 7,83, 7,64.

Verseifung: 60 mg *Oestriolmethyläther-diacetat* wurden mit 5 ccm 2-proz. alkohol. *Kalilauge* versetzt und ${}^1/_2$ Stde. am Steigrohr gekocht. Nach Eingießen in etwa 25 ccm Wasser wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol oder wäßrigem Pyridin umkrystallisiert. Ausb. 40,8 mg *Oestriolmethyläther*, Schmp. 167—169°.

$[\alpha]_D$ in Eisessig: +64,5° (6,2 mg, $\alpha = 0{,}40°$)
+61° (12,8 mg, $\alpha = 0{,}78°$)
$C_{19}H_{26}O_3 + {}^1/_2\,H_2O$. Ber. C 73,28, H 8,42.
Gef. C 72,96, H 8,84.

Ätherspaltung zum freien Oestriol. 100 mg *Oestriolmethyläther* wurden in 4 ccm *Eisessig* heiß gelöst und mit 2 ccm *Bromwasserstoffsäure* (d = 1.48) versetzt. Nach 1-stdg. Kochen am Steigrohr wurde in wenig Wasser gegossen, ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und mit 1-*n*. Natronlauge mehrfach ausgezogen. Beim Ansäuern der vereinigten alkalischen Extrakte mit konz. Salzsäure fiel das *Oestriol* in feinen Flocken aus. Umkrystallisieren aus Alkohol und Methanol führte zu weißen Blättchen vom Schmp. 271—274°. Ausb. 55%.

$C_{18}H_{24}O_3$. Ber. C 74,97, H 8,39.
Gef. C 75,15, 74,97; H 8,56, 8,58.

Triacetat: 70 mg *Oestriol* wurden mit 2—3 ccm *Essigsäureanhydrid* ${}^1/_2$ Stde. am Steigrohr gekocht. Nach Eingießen in Wasser wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Natriumbicarbonat und Wasser gewaschen und nach Abdestillieren des Äthers aus Alkohol—Wasser und Methanol—Wasser umkrystallisiert. Nach 7-maligem Umkrystallisieren stieg der Schmp. nicht über 121—124°, zeigte aber mit natürlichem *Oestriol-triacetat* (Schmp. 127,5°) keine Depression. Nach vorsichtiger Sublimation im Hochvakuum wurde auch für das synthetische Produkt ein Schmp. 127,5° gefunden. Die optischen Drehungen in Pyridin und Chloroform zeigten in Übereinstimmung mit den Literaturangaben[18] folgende Werte:

$[\alpha]_D$ in Pyridin: 0° (7,8 mg, $\alpha = 0°$).
$[\alpha]_D$ in Chloroform: −17,4° (7,5 mg, $\alpha = 0{,}13°$).
$C_{24}H_{30}O_6$. Ber. C 69,59, H 7,30. Gef. C 69,18, H 7,44.

Verseifung: 60,6 mg *Triacetat* (Schmp. 119—121°) wurden ${}^1/_2$ Stde. mit 2-proz. alkoholischer *Kalilauge* gekocht, in Wasser gegossen, ausgeäthert und gewaschen. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Methanol—Wasser wurden 33,5 mg *Oestriol*

[18] A. Butenandt u. J. S. L. Browne, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **216**, 49 [1933].

vom Schmp. 277—278° erhalten, der nach vorsichtiger Sublimation des Krystallisats im Hochvakuum auf 279° anstieg. Der Mischschmelzpunkt mit natürlichem Oestriol (Schmp. 280°) ergab keine Depression. Die optischen Drehungen betrugen für das synthetische Produkt:

$[\alpha]_D$ in Alkohol: +66,7° (7,8 mg, $\alpha = 0{,}26°$).
$[\alpha]_D$ in Pyridin: +34,6° (8,4 mg, $\alpha = 0{,}364°$).

Darstellung von natürlichem Oestriolmethyläther[19]. 100 mg aus Schwangerenharn gewonnenes *Oestriol* wurden in der beim Oestronmethyläther angegebenen Weise mit *Dimethylsulfat* umgesetzt. Es wurden 56 mg *Oestriolmethyläther* isoliert, die nach Umkrystallisieren aus wäßrigem Pyridin einen Schmp. von 168° zeigten. Mischschmelzpunkt mit synthet. Oestriolmethyläther ergab keine Depression.

$[\alpha]_D$ in Pyridin: 32,6° (8 mg, $\alpha = 0{,}32°$).
$[\alpha]_D$ in Eisessig: 65° (8 mg, $\alpha = 0{,}65°$).

Diacetat: 50 mg natürlicher *Oestriolmethyläther* wurden zu 53,9 mg *Diacetat* umgesetzt. Schmp. 141,5°. Mischschmelzpunkt des natürlichen mit dem synthet. Präparat zeigte keine Depression.

$[\alpha]_D$ in Alkohol: +13,5° (5,9 mg, $\alpha = 0{,}398°$).
$[\alpha]_D$ in Pyridin: — 1,5° (8,2 mg, $\alpha = -0{,}015°$).

Der Schering-A.G., Berlin, danken wir für die Unterstützung der Untersuchung und die Bereitstellung von krystallisiertem Oestron.

[19] Vergl. A. Butenandt u. F. Hildebrandt, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **199**, 263 [1931].

Tyraminderivate als Pigmentvorstufen
Ein Beitrag zur biologischen Adrenalinsynthese

Von Rolf Danneel

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biologie, Gastabteilung Göttingen

(Z. Naturforschg. **1**, 87—92 [1946]; eingegangen am 27. September 1945)

I. Fragestellung

Die zuerst von Th. Addison im Jahre 1855 beschriebene und nach ihm benannte *Nebennierenerkrankung* äußert sich u. a. in einer ***braunen Verfärbung der Haut***, die auf einer *Störung der biologischen Adrenalinsynthese* beruht. Offenbar entsteht bei Addison-Kranken an Stelle des Adrenalins ein Chromogen, das in der Haut abgelagert und dort in Pigment umgewandelt wird.

Da es bisher noch nie gelungen ist, ein Aufbauprodukt des Adrenalins aus der Nebenniere zu isolieren, können wir auch über die Vorstufe des Addison-Pigmentes nur Vermutungen hegen. Gewöhnlich wird in diesem Zusammenhange das *Dioxyphenylalanin* („Dopa") genannt, eine Verbindung, die in der Natur vorkommt und im Experiment durch Hautfermente in Melanin verwandelt wird[1]. Auch aus Insektenlymphe und aus pflanzlichem Material gewonnene Oxydasen führen Dopa in Pigment über. Dabei treten verschiedene Zwischenprodukte auf, von denen H. St. Raper[2] mehrere abfangen und identifizieren konnte*.

Unterbricht man die Oxydation beim Erscheinen des roten Chinons, so lassen sich in der Lösung Spuren einer blutdruckerhöhenden Substanz nachweisen, deren Wirkung durch katalytische Reduktion noch gesteigert werden kann[3]. Etwas besser wird die Ausbeute an vasopressorischen Stoffen, wenn man nicht vom Dopa, sondern vom *N-Methyldopa* ausgeht. Zur Deutung dieses Befundes entwickelten R. D. H. Heard und H. St. Raper[4] das umseitige** Reaktionsschema, wonach u. U. bei der Tyrosinase-Tyrosin-Reaktion Adrenalin und Adrenalon entstehen könnten.

Die Anwendung dieser Überlegung auf die normale und pathologische Adrenalinbildung im Organismus stößt jedoch insofern auf Schwierigkeiten, als weder Dopa noch Methyldopa bei der Behandlung mit Nebennierenextrakten in vitro blutdrucksteigernde Stoffe liefern. Wohl aber entstehen solche „adrenalinähnlichen" Substanzen, wie W. Schuler und A. Wie-

[1] G. Bloch, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem **98**, 226, [1917].

[2] Biochemical J. **21**, 89 [1927].

* Siehe hierzu den oberen Teil der umseitigen Formelbilder.

[3] W. L. Dulière u. H. St. Raper, Biochemical J. **24**, 239 [1930].

[4] Biochemical J. **27**, 36 [1933].

** Unterer Teil der Formeln.

vom Schmp. 277—278° erhalten, der nach vorsichtiger Sublimation des Krystallisats im Hochvakuum auf 279° anstieg. Der Mischschmelzpunkt mit natürlichem Oestriol (Schmp. 280°) ergab keine Depression. Die optischen Drehungen betrugen für das synthetische Produkt:

$[\alpha]_D$ in Alkohol: +66,7° (7,8 mg, $\alpha = 0{,}26°$).
$[\alpha]_D$ in Pyridin: +34,6° (8,4 mg, $\alpha = 0{,}364°$).

Darstellung von natürlichem Oestriolmethyläther[19]. 100 mg aus Schwangerenharn gewonnenes *Oestriol* wurden in der beim Oestronmethyläther angegebenen Weise mit *Dimethylsulfat* umgesetzt. Es wurden 56 mg *Oestriolmethyläther* isoliert, die nach Umkrystallisieren aus wäßrigem Pyridin einen Schmp. von 168° zeigten. Mischschmelzpunkt mit synthet. Oestriolmethyläther ergab keine Depression.

$[\alpha]_D$ in Pyridin: 32,6° (8 mg, $\alpha = 0{,}32°$).
$[\alpha]_D$ in Eisessig: 65° (8 mg, $\alpha = 0{,}65°$).

Diacetat: 50 mg natürlicher *Oestriolmethyläther* wurden zu 53,9 mg *Diacetat* umgesetzt. Schmp. 141,5°. Mischschmelzpunkt des natürlichen mit dem synthet. Präparat zeigte keine Depression.

$[\alpha]_D$ in Alkohol: +13,5° (5,9 mg, $\alpha = 0{,}398°$).
$[\alpha]_D$ in Pyridin: — 1,5° (8,2 mg, $\alpha = -0{,}015°$).

Der Schering-A.G., Berlin, danken wir für die Unterstützung der Untersuchung und die Bereitstellung von krystallisiertem Oestron.

[19] Vergl. A. Butenandt u. F. Hildebrandt, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **199**, 263 [1931].

Tyraminderivate als Pigmentvorstufen
Ein Beitrag zur biologischen Adrenalinsynthese

Von Rolf Danneel

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biologie, Gastabteilung Göttingen

(Z. Naturforschg. **1**, 87—92 [1946]; eingegangen am 27. September 1945)

I. Fragestellung

Die zuerst von Th. Addison im Jahre 1855 beschriebene und nach ihm benannte *Nebennierenerkrankung* äußert sich u. a. in einer ***braunen Verfärbung der Haut***, die auf einer *Störung der biologischen Adrenalinsynthese* beruht. Offenbar entsteht bei Addison-Kranken an Stelle des Adrenalins ein Chromogen, das in der Haut abgelagert und dort in Pigment umgewandelt wird.

Da es bisher noch nie gelungen ist, ein Aufbauprodukt des Adrenalins aus der Nebenniere zu isolieren, können wir auch über die Vorstufe des Addison-Pigmentes nur Vermutungen hegen. Gewöhnlich wird in diesem Zusammenhange das *Dioxyphenylalanin* („Dopa") genannt, eine Verbindung, die in der Natur vorkommt und im Experiment durch Hautfermente in Melanin verwandelt wird[1]. Auch aus Insektenlymphe und aus pflanzlichem Material gewonnene Oxydasen führen Dopa in Pigment über. Dabei treten verschiedene Zwischenprodukte auf, von denen H. St. Raper[2] mehrere abfangen und identifizieren konnte*.

Unterbricht man die Oxydation beim Erscheinen des roten Chinons, so lassen sich in der Lösung Spuren einer blutdruckerhöhenden Substanz nachweisen, deren Wirkung durch katalytische Reduktion noch gesteigert werden kann[3]. Etwas besser wird die Ausbeute an vasopressorischen Stoffen, wenn man nicht vom Dopa, sondern vom *N-Methyldopa* ausgeht. Zur Deutung dieses Befundes entwickelten R. D. H. Heard und H. St. Raper[4] das umseitige** Reaktionsschema, wonach u. U. bei der Tyrosinase-Tyrosin-Reaktion Adrenalin und Adrenalon entstehen könnten.

Die Anwendung dieser Überlegung auf die normale und pathologische Adrenalinbildung im Organismus stößt jedoch insofern auf Schwierigkeiten, als weder Dopa noch Methyldopa bei der Behandlung mit Nebennierenextrakten in vitro blutdrucksteigernde Stoffe liefern. Wohl aber entstehen solche „adrenalinähnlichen" Substanzen, wie W. Schuler und A. Wie-

[1] G. Bloch, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem **98**, 226, [1917].
[2] Biochemical J. **21**, 89 [1927].
* Siehe hierzu den oberen Teil der umseitigen Formelbilder.

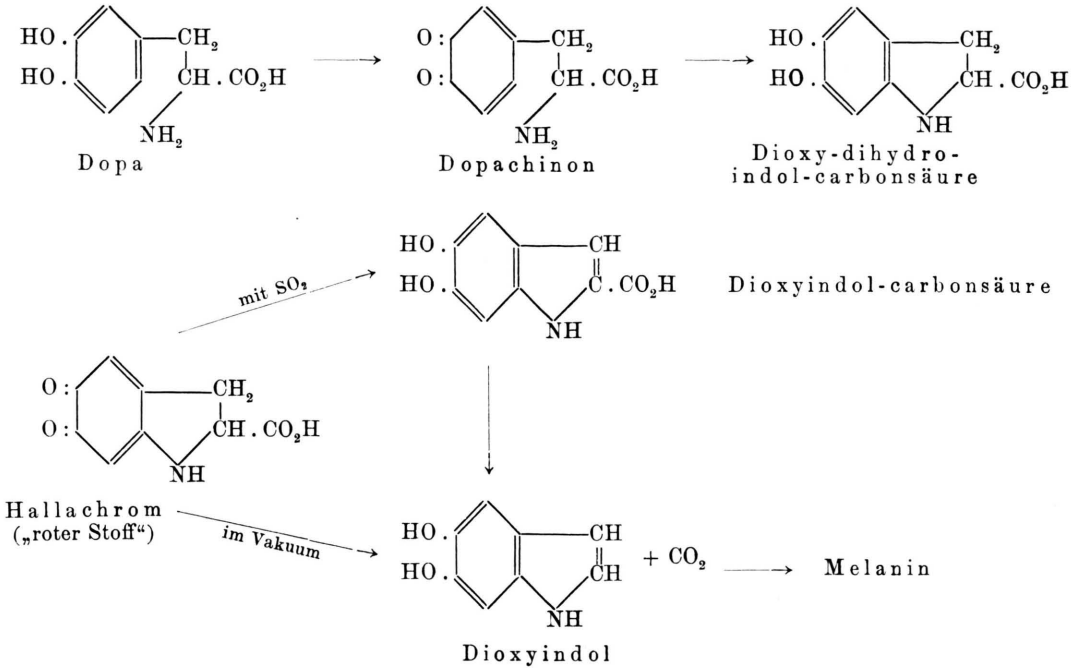
[3] W. L. Dulière u. H. St. Raper, Biochemical J. **24**, 239 [1930].
[4] Biochemical J. **27**, 36 [1933].
** Unterer Teil der Formeln.

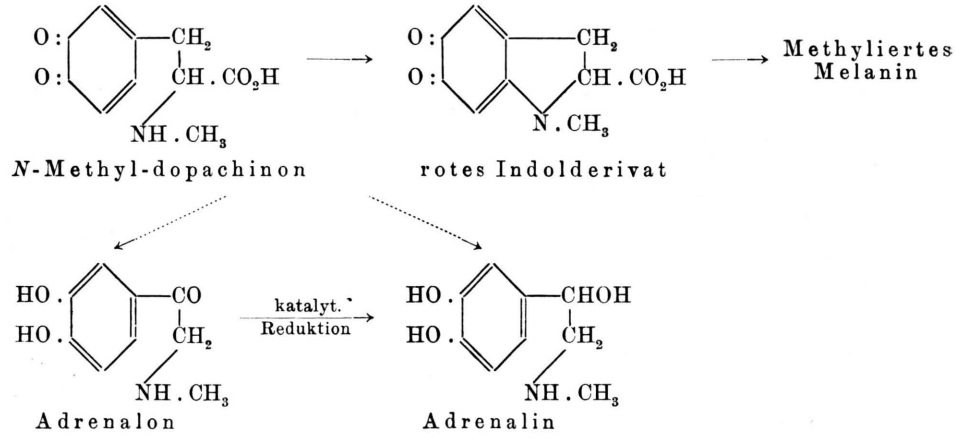
Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

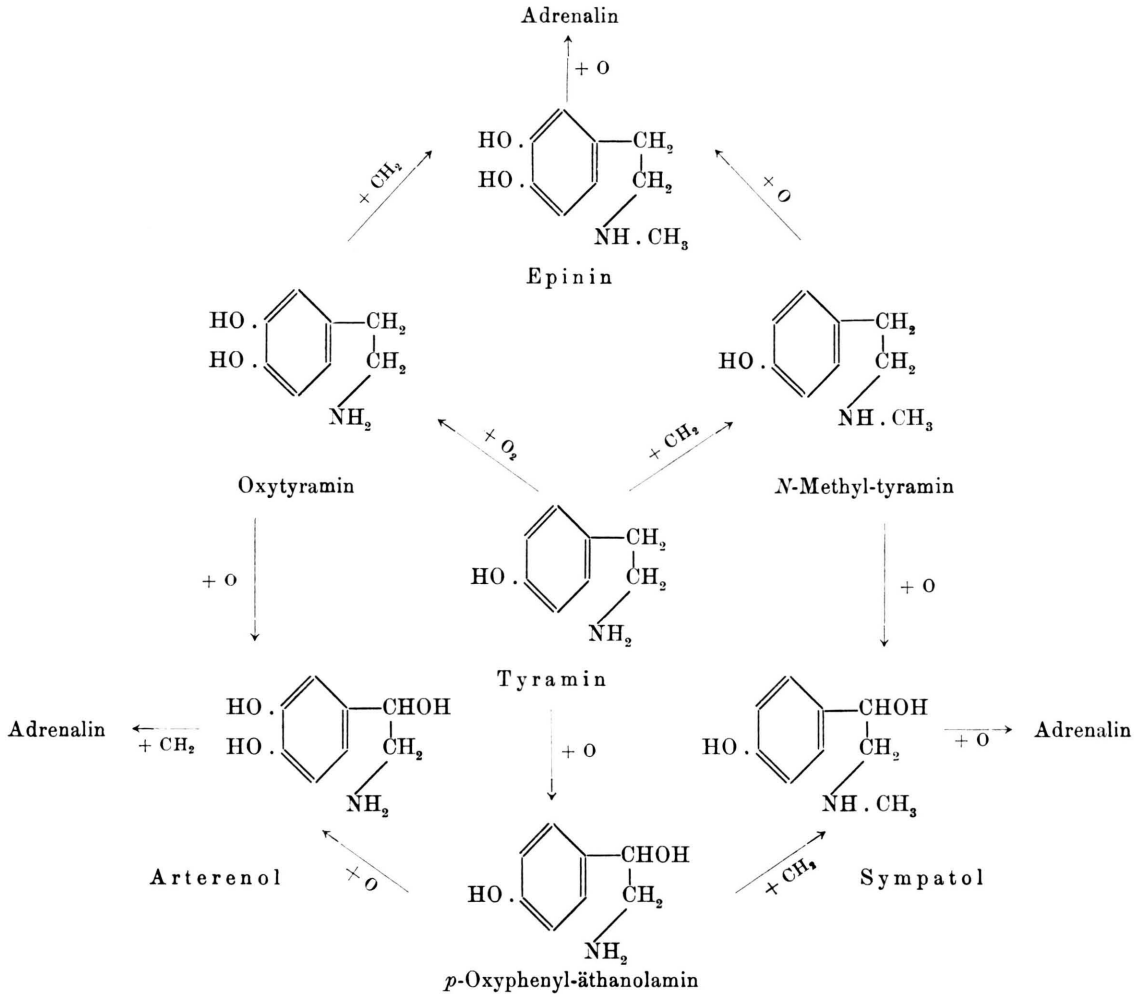




demann[5] zeigen konnten, wenn man *Tyramin* mit zerschnittenem Nebennierenmark bei Zimmertemperatur schüttelt. Die enteiweißte Lösung gab nach dieser Behandlung die Farbreaktion nach Folin und erwies sich im Blutdruckversuch an der Katze als wirksam. Phenylalanin, Tyrosin, Dopa, Hordenin und Phenyloxyäthylamin blieben unter denselben Bedingungen unverändert, während Phenyläthylamin eine schwach positive Reaktion lieferte[6]. Als Ausgangspunkt für die Synthese des Adrenalins in der Nebenniere käme danach von den genannten Stoffen nur Tyramin in Frage, das,

[5] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **233**, 235 [1935].

[6] Diese letztere Angabe Schulers ist später von J. Devine, Biochemical J. **34**, Nr. 1 [1940], bestritten worden, der nach demselben Verfahren aus Phenyläthylamin mehr „adrenalinähnliche" Substanz erhalten haben will als aus Tyramin. Dieser Befund widerspricht aber der Erwartung, da Tyramin dem Adrenalin chemisch näher steht als Phenyläthylamin. Auch nahm Devine keine Blutdruckmessungen vor, sondern verwandte als Test lediglich die ziemlich unspezifische Vulpiansche Farbreaktion.



wie wir wissen, in der Niere aus Tyrosin entsteht[7,8].

Tyramin selbst kommt nun allerdings als unmittelbare Vorstufe des Addison-Pigmentes nicht in Betracht, weil es durch Hautextrakte nachgewiesenermaßen nicht in Melanin übergeführt wird. Wenn die Schulerschen Vorstellungen zutreffen, müssen wir also die in Frage stehenden Chromogene unter den *Derivaten des Tyramins* suchen.

Theoretisch kann man auf mehreren Wegen von Tyramin zum Adrenalin gelangen (s. obenstehende Zusammenstellung).

Von den Zwischenprodukten, die hierbei auftreten können, ist das *Oxytyramin* in anderem Zusammenhange bereits früher auf seine Chromogennatur hin untersucht worden[9]. Es geht in der Haut leicht in Pigment über, könnte also die Vorstufe des Addison-Pigmentes sein. *Adrenalin* dagegen liefert bei der Behandlung mit Hautextrakten rotes *Adrenochrom*[10], das strukturell angeblich dem Hallachrom entspricht, im weiteren Verlauf der Oxydation aber nicht in Melanin, sondern in einen nicht näher bekannten gelben Farbstoff übergeht (s. S. 90, oben).

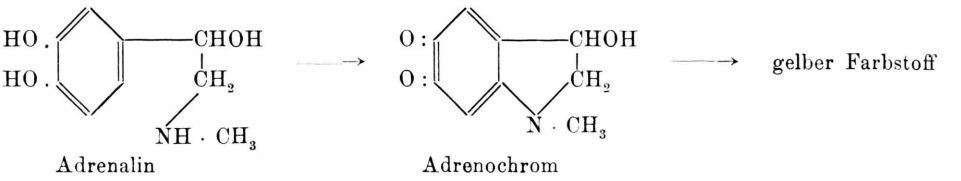
Von den vielen Fragen, die sich aus allen

[7] W. Schuler, H. Bernhardt u. W. Reindel, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem **243**, 90 [1936].

[8] P. Holtz, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **251**, 226 [1938].

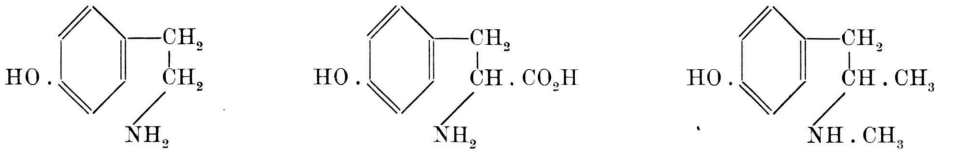
[9] P. Mulzer u. H. Schmalfuß, Med. Klinik **1931**, Nr. 30, 1.

[10] D. E. Green u. D. Richter, Biochemical J. **31**, 596 [1937].



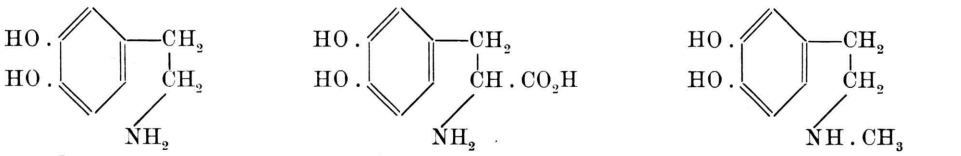
Adrenalin — Adrenochrom

A.



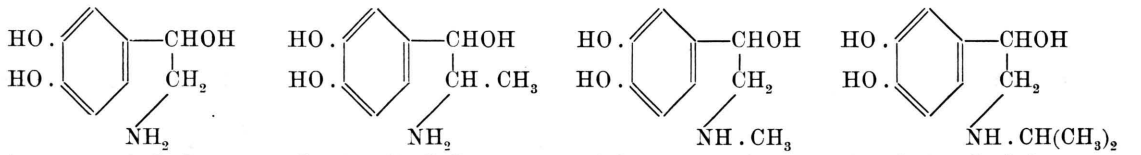
Tyramin (Heyl) — Tyrosin (Schering) — Veritol (Knoll)

B.



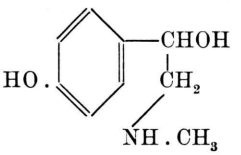
(Oxytyramin) — Dopa (Merck) — Epinin (Heyl)

C.



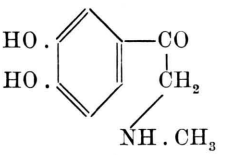
Arterenol (I.-G.) — Corbasil (I.-G.) — Adrenalin (Ciba) — Aludrin (Boehringer)

D.



Sympatol (Boehringer) — Suprifen (I. G.)

E.



Stryphnon (Chemosan, Adrenalon)

diesen Beobachtungen ergeben, wollen wir hier nur zwei herausgreifen:

1. Welche Derivate des Tyramins werden durch Hautfermente in Melanin verwandelt?

2. Welche Atomgruppierung verhindert die entsprechende Reaktion beim Adrenalin?

II. Versuchsergebnisse

Dank dem Entgegenkommen der Herstellerfirmen standen uns fast alle für unsere Untersuchungen erforderlichen Verbindungen und darüber hinaus noch weitere ähnlich gebaute Stoffe in reiner, krystallisierter Form zur Verfügung. Ich habe sie in obenstehender Übersicht gleich so geordnet, wie sie nach unseren Befunden zusammengehören. Oxytyramin fehlt in dieser Sammlung, doch ist sein Verhalten ja bekannt (s. o.), läßt sich auch aus dem der übrigen Stoffe mit Sicherheit erschließen. Epinin gewannen wir als krystallisiertes Hydrochlorid aus einer im Handel befindlichen Lösung seines schwefligsauren Salzes.

Von diesen Verbindungen färben sich in Lösung bei p_H 6,5 sämtliche Brenzcatechinderivate schon an der Luft durch *Autoxydation* mehr oder weniger schnell an, und zwar Adrenalin, Aludrin, Corbasil und Arterenol orange bis rot (Gruppe C), Epinin und Dopa schwarz (Gruppe B), Adrenalon gelb. Die einwertigen Phenole sind wesentlich stabiler; ihre Lösungen bleiben auch bei langer Versuchsdauer unverändert.

Von den erstgenannten vier Stoffen werden die *N*-methylierten Diphenole Adrenalin und Aludrin bedeutend schneller oxydiert als das am α-C-Atom substituierte Corbasil, und dieses wieder schneller als das Arterenol, das überhaupt keine zusätzliche CH_3-Gruppe enthält. Entsprechendes gilt für die Gruppe B; hier ist Epinin leichter oxydabel als Dopa.

Zum Nachweis der *fermentativen Oxydation* eines Chromogens werden in der Dermatologie verschiedene Verfahren verwendet. Am besten eignet sich die von Bloch[1] ausgearbeitete Gefrierschnittmethode, bei der die Reaktion zwischen der Pigmentvorstufe und dem Hautferment auf den Ort der natürlichen Pigmentbildung beschränkt bleibt. Bringt man nämlich Gefrierschnitte durch frische (oder mit Formol fixierte) Haut von ganz jungen gefärbten Tieren in eine Chromogenlösung, z. B. in 1-proz. Dioxyphenylalanin, so läßt sich nach einigen Stunden in den Haarwurzeln mikroskopisch eine deutliche Vermehrung des dort vorhandenen Pigmentes nachweisen. Besonders exakt und eindrucksvoll wird die Reaktion, wenn man hierzu *Russenkaninchen* verwendet[11], weil diese Tiere weiß zur Welt kommen, obwohl sie die Fähigkeit zur Pigmentbildung besitzen[12]. Ihre Haarwurzeln färben sich in geeigneten Chromogenlösungen tief schwarz, während Kontrollschnitte in physiologischer Kochsalzlösung völlig pigmentfrei bleiben.

Da die Haut der Säugetiere im Gegensatz zur Hämolymphe der Insekten keine Monophenolase enthält, schieden die Monophenole (Gruppe A und D) für diese Versuche als Chromogene von vorneherein aus. *Von den Diphenolen lieferte Epinin eine sehr intensive (Abb. 1), Dopa eine etwas schwächere positive Reaktion. Die mit Adrenalin, Aludrin, Corbasil, Arterenol und Adrenalon behandelten Schnitte blieben dagegen vollkommen farblos.*

Entsprechende Ergebnisse bekommt man, wenn man die Amine mit *Extrakten aus der Haut junger, gefärbter Tiere* (z. B. Mäuse) versetzt. Bei solchen Versuchen färben sich nur die Lösungen von Epinin und Dopa schwarz; alle übrigen werden bloß bis zur Rotstufe oxydiert, und zwar in derselben Reihenfolge wie bei der Autoxydation, aber im ganzen natürlich schneller[13].

Wie man sieht, unterscheiden sich die Stoffe der Gruppe B, zu denen auch das von Mulzer und Schmalfuß[9] als Chromogen gekennzeichnete Oxytyramin gehört, von denjenigen der Gruppe C im Prinzip nur durch das Fehlen der *OH-Gruppe am β-C-Atom. Diese Atomgruppierung muß also für das Ausbleiben der Pigmentbildung verantwortlich gemacht werden.* Die partielle Methylierung des N-Atoms im Adrenalinmolekül behindert dagegen, wie das Beispiel des Epinins zeigt, die Melaninbildung

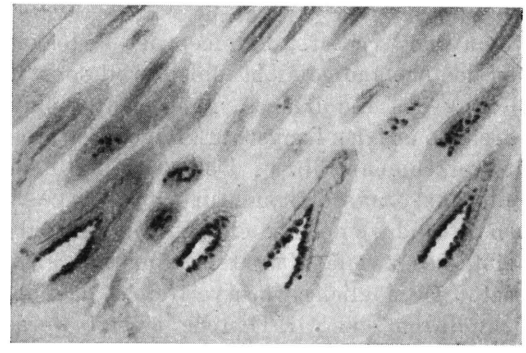


Abb. 1. Gefrierschnitt durch die Rückenhaut eines neugeborenen Russenkaninchens nach mehrstündiger Einwirkung einer 0,1-proz. Epininlösung (Vergr. 70-fach). Die Haarwurzeln unbehandelter Kontrollschnitte bleiben unter sonst gleichen Bedingungen völlig pigmentfrei.

in keiner Weise. Die Verknüpfung der nach Raper[2] als Zwischenprodukte der Tyrosinase-Tyrosin-Reaktion entstehenden Dioxyindolmoleküle zu dem viel höhermolekularen Melanin erfolgt also nicht am Indolstickstoff.

Dieselben Regeln wie für die Diphenole gelten mutatis mutandis auch für die Monophenole. Mit Extrakten aus Fliegenpuppen lassen sich im Reagensglas zwar *Tyramin, Tyrosin* und *Veritol* (Gruppe A) in Pigment überführen, nicht dagegen die Alkohole Sympatol und Suprifen (Gruppe D), deren Lösungen unter gleichen Versuchsbedingungen farblos bleiben.

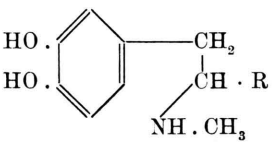
Damit dürften die beiden eingangs aufgeworfenen Fragen beantwortet sein: *Von allen Zwi-*

[11] R. Danneel u. H. Paul, Biol. Zbl. **60**, 79 [1940].

[12] Die Ursachen dieses merkwürdigen Verhaltens sind an anderer Stelle ausführlich besprochen worden (Danneel, Ergebn. Biol. **18**, 55 [1941]).

[13] Da die roten Reaktionsprodukte im Gegensatz zum Melanin wasserlöslich sind, lassen sie sich nach der Gefrierschnittmethode nicht nachweisen.

schenprodukten, deren Auftreten bei der Umwandlung von Tyramin in Adrenalin erwartet werden kann, gehen in der Haut der Säugetiere nur die o-Diphenole Oxytyramin und Epinin in Pigment über, nicht aber die Monophenole und auch nicht diejenigen Diphenole, die am β-C-Atom eine Hydroxylgruppe oder eine Ketogruppe tragen. Als Chromogene kommen danach bei Warmblütern überhaupt nur Verbindungen des folgenden Typus in Frage:



Von den Wasserstoffatomen der Seitenkette darf das *N*-ständige nicht fehlen, weil sonst die Bildung des Indolringes nicht mehr möglich wäre. Die auf den Ringschluß folgende Wasserstoffverschiebung bzw. Dehydrierung[14] setzt weiterhin voraus, daß auch an den beiden C-Atomen (α und β) noch je ein H-Atom verfügbar bleibt. Das zweite Wasserstoffatom am β-Kohlenstoff ist möglicherweise vertretbar, darf aber nicht durch eine OH-Gruppe ersetzt werden (Adrenalin).

Wie unsere Versuche erneut zeigen, gibt es außer dem Dioxyphenylalanin eine ganze Reihe von Stoffen, aus denen Hautpigment entstehen kann. Das an dieser Reaktion beteiligte Ferment darf also nicht, wie Bloch[1] vorgeschlagen hat, als „Dopaoxydase" bezeichnet werden; es handelt sich vielmehr um eine Diphenolase, die einen viel weiteren Wirkungsbereich besitzt und wahrscheinlich zu den von Kubowitz[15] beschriebenen Kupferproteiden gehört[16].

[14] Welche von diesen beiden Reaktionen in Wirklichkeit stattfindet, wissen wir noch nicht. Raper (2) selbst hat sich im Gegensatz zu uns für die Wasserstoffverschiebung entschieden (Danneel, Melaninbildende Fermente bei *Drosophila melanogaster II.* Neuformulierung der Tyrosinase-Tyrosin-Reaktion. Biol. Zbl. (i. Druck) [1945]).

[15] F. Kubowitz, Biochem. Z. **292**, 221 [1937]; **296**, 443 [1938].

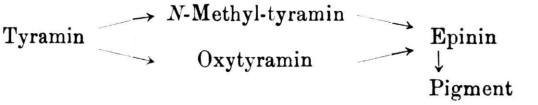
[16] R. Danneel, Biol. Zbl. **63**, 377 [1943].

III. Zusammenfassung und Besprechung der Ergebnisse

Ausgehend von den Befunden Schulers und seiner Mitarbeiter[7], wonach das Adrenalin der Nebenniere aus Tyramin entsteht, haben wir zunächst überlegt, welche Reaktionswege hierfür in Frage kommen, haben dann die dabei zu erwartenden Zwischenprodukte auf ihre Chromogennatur hin untersucht und gefunden, daß nur *Oxytyramin und Epinin durch Hautfermente in Melanin verwandelt werden.*

Diese Überlegungen und Beobachtungen erweitern unsere Kenntnis der biologischen Adrenalinsynthese zunächst insofern, als sie uns vom Dioxyphenylalanin unabhängig machen, das bisher als bestbekanntes Chromogen der Säugetiere immer wieder dazu verführt hat, das Addison-Pigment und damit auch das Adrenalin vom Tyrosin herzuleiten, obwohl hierfür sonst keine Anhaltspunkte vorlagen. Demgegenüber stellen wir fest, daß sich unter den Derivaten des Tyramins ebenfalls zwei Pigmentvorstufen befinden, die dem Adrenalin sogar näher stehen als das Dioxyphenylalanin. Schulers Theorie wird also auch in dieser Hinsicht durch die experimentellen Befunde durchaus gedeckt.

Wenn aber das Adrenalin der Nebennieren tatsächlich aus Tyramin entsteht, dann kommen als Vorstufen für das Addison-Pigment nur die beiden genannten Chromogene in Betracht, für deren Bildung folgende Wege zur Verfügung stehen (s. o.):



Ob diese Formulierung, die nach unserer Meinung den bisher vorliegenden experimentellen Ergebnissen in der einfachsten Form Rechnung trägt, die wahren, vielleicht viel komplizierteren Vorgänge richtig wiedergibt, ob und inwieweit sie insbesondere Rückschlüsse auf die Adrenalinbildung im gesunden Organismus zuläßt, bleibt indessen abzuwarten.

Physiologische Untersuchungen an thermophilen Blaualgen

Von Erwin Bünning und Hedwig Herdtle

Aus den Botanischen Instituten der Universitäten Straßburg und Köln

(Z. Naturforschg. **1**, 93—99 [1946]; eingegangen am 5. November 1945)

An mehreren thermophilen Blaualgen wurden im Freiland und im Laboratorium Beobachtungen vorgenommen. Genauer untersucht wurde *Oscillatoria geminata*.

Die Assimilation erreicht ihren Höchstwert bei etwa 40°, d. i. wenige Grad unterhalb der erträglichen Höchsttemperatur.

Die intensivste Atmung wird ebenfalls bei 40° erreicht. Die Atmung steigt mit zunehmender Temperatur auffällig wenig. Im ganzen besteht eine für andere Pflanzen nicht bekannte Ähnlichkeit in der Temperaturabhängigkeit der Assimilation und Atmung. Hierdurch wird gewährleistet, daß auch bei hohen Temperaturen noch ein Assimilationsüberschuß erreicht werden kann.

Die Geschwindigkeit des Längenwachstums läßt das gleiche Temperaturoptimum von 40° erkennen.

Die Temperaturkoeffizienten des Absterbeprozesses bei Temperaturen zwischen 50 und 70° lassen keine erhebliche Abweichung von den für andere Pflanzen bekannten Werten erkennen.

Aus den Beobachtungen wird gefolgert, daß sich die thermophilen Blaualgen durch einen Plasmazustand auszeichnen, der etwa mit dem anderer Pflanzen in Phasen der Resistenzerhöhung vergleichbar ist. Dieser Zustand, vielleicht bedingt durch einen verminderten Gehalt an freiem Wasser, wirkt hemmend auf die Atmungsintensität, indem er die Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen, etwa durch Diffusionshemmung, beeinträchtigt. Dieser Plasmazustand verursacht gleichzeitig eine erhöhte Stabilität. Die Stabilitätserhöhung, die auch die Möglichkeit einer Assimilation bei hoher Temperatur bedingt, ist auf Kosten einer Verminderung der Lebensintensität erreicht, so daß die thermophilen Blaualgen nur unter den für andere Arten ungünstigen extremen Bedingungen (hohe Temperatur, giftige Lösungen) überlegen sind, während ihr Wachstum sonst für die Konkurrenz zu schwach ist.

Obwohl zahlreiche Forscher das Vorkommen von Blaualgen in heißen Quellen noch bei Temperaturen von 60—70° beobachtet haben (vergl. etwa Molisch[1], der auch zahlreiche eigene Beobachtungen zusammengestellt hat), sind über die physiologischen Grundlagen der Anpassung an diese hohen Temperaturen bisher nur Vermutungen geäußert worden. So meint beispielsweise Molisch, in den Organismen der heißen Quellen seien Eiweißarten, die erst bei besonders hoher Temperatur koagulieren. Molisch und andere Autoren denken dabei auch an einen Koagulationsschutz durch Stoffe, die dem Plasma beigemischt sind.

Durch Freilandbeobachtungen, die der eine von uns (B.) an Blaualgen in heißen Quellen Sumatras und Javas vornahm, wurde die vorliegende Untersuchung angeregt. Die Durchführung der experimentellen Arbeit lag zum größten Teil in den Händen von H. Herdtle.

1. Beobachtungen im Freiland

An etwa 15 verschiedenen Stellen wurden auf Sumatra und Java Erfahrungen über das Vorkommen von thermophilen Blaualgen gesammelt. Die höchste Wassertemperatur, bei der Blaualgen sich noch zu entwickeln vermochten, betrug 70° C. Temperaturen von 70—75° wurden von mehreren Arten ertragen, wenn sie nur wenige Stunden einwirkten. Die Artenzahl war bei Temperaturen bis etwa 50° groß. Bei noch höheren Temperaturen wurden namentlich gefunden: *Phormidium laminosum*, *Mastigocladus laminosus*, einige *Oscillatoria*-, *Lyngbya*- und *Anabaena*-Arten.

Die für die Blaualgen erträgliche Höchsttemperatur war an den einzelnen Standorten ganz verschieden. In einigen Quellen wurden Cyanophyceen noch bei 70° gefunden, in anderen fehlten sie schon bei 50°, obwohl das Wasser, sobald es sich auf Temperaturen zwischen 45—50° abgekühlt hatte, eine üppige Blaualgenvegetation ermöglichte. Zur Erklärung dieser Verschiedenheiten könnte man vermuten, daß die noch bei besonders hohen Temperaturen lebensfähigen Arten nicht weit verbreitet sind. Jedoch konnten jene Verschiedenheiten auch in einem und demselben Quellgebiet beobachtet werden. Mehrere weitere Beobachtungen führten zur Annahme, daß Unterschieden in den

[1] H. Molisch, Pflanzenbiologie in Japan. Jena 1926.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Assimilationsbedingungen eine entscheidende Rolle zufällt. Wo Blaualgen noch bei Temperaturen zwischen 65 und 70° wuchsen, betrug die CO_2-Konzentration der Luft unmittelbar über dem Wasser zwischen 2 und 5%. Das Wasser dürfte sehr reich an Kohlensäure gewesen sein. Außerdem waren solche Standorte durch sehr hohe Lichtintensität ausgezeichnet. An schattigen Stellen, zu denen nur $^1/_{15}$ oder weniger des vollen Sonnenlichtes gelangte, gediehen Blaualgen trotz hoher CO_2-Konzentration nicht bei Temperaturen über 50—55°. Ebenso fehlten die Blaualgen an den sehr hellen Punkten, wenn die CO_2-Konzentration nur gering war. Offenbar sind also nach diesen Freilandbeobachtungen für das Blaualgenwachstum bei extrem hohen Temperaturen günstigste Assimilationsbedingungen notwendig.

Noch eine andere Beobachtung ist erwähnenswert: In Schwefelquellen, und zwar an Standorten, wo die Luft so reich an Schwefeldioxyd war, daß jegliche andere Vegetation verhindert wurde, wuchsen immer noch reichlich Blaualgen, dabei traten aber an den kühleren Stellen (bei Temperaturen zwischen 20 und 35°) fast nur die gleichen Arten auf, die auch für die heißen Quellen charakteristisch sind. Eine Bestimmung war in den meisten Fällen nicht möglich, jedoch konnte jene Übereinstimmung der Arten einwandfrei festgestellt werden. Zu diesen sowohl gegen hohe Temperatur als auch gegen starke Schwefeldämpfe resistenten Arten gehörten z. B. *Oscillatoria formosa*, *O. animalis*, *O. terebriformis*. Diese Arten waren nicht etwa auf die Gegenwart von Schwefeldioxyd oder Schwefelwasserstoff angewiesen, in gewöhnlicher Nährlösung ließen sie sich (bei 28°) leicht kultivieren. Trotzdem konnten sie in der freien Natur fast nur in den Schwefelquellen oder bei extrem hoher Temperatur gefunden werden; in anderem Wasser wurden sie, wenn dort überhaupt Blaualgen vorherrschten, fast völlig von anderen Arten verdrängt. Gegen hohe Temperatur resistente Arten scheinen sich also oft auch durch eine hohe Giftresistenz auszuzeichnen.

2. Kultur im Laboratorium

Nach thermophilen Blaualgen für die physiologische Analyse wurde in den Gewächshäusern der Botanischen Gärten Straßburg/E. und Würzburg sowie in Erde, Baumrinde usw. von Straßburg und Boxberg/Baden gesucht. Proben dieser Herkünfte wurden in Erlenmeyerkolben mit Nährlösung gebracht. Die Nährlösung wurde durch 10-faches Verdünnen folgender Stammlösung gewonnen:

1000 g aqua dest., 0,5 g $Ca(NO_3)_2$, 0,1 g $MgSO_4$, 0,2 g K_2HPO_4, ein Tropfen einer 1-proz. $FeCl_3$-Lösung.

Bei den Versuchen mit *Oscillatoria geminata*, über die ausführlicher zu berichten sein wird, wurden je Liter der fertigen Nährlösung 3 ccm einer Erdabkochung hinzugefügt.

Soweit es sich nur darum handelte, thermophile Blaualgen aufzusuchen, diese also noch nicht unmittelbar für Stoffwechselversuche usw. benutzt wurden, kamen auch Abweichungen von der oben genannten Nährlösung zur Anwendung.

Die Kolben mit dem in die Nährlösungen übertragenen Material wurden in Brutschränke gestellt. Die Metalltür der Schränke blieb offen, so daß diese nur durch eine doppelwandige Glastür verschlossen waren und eine Beleuchtung der Kulturen möglich wurde. Die Kulturen erhielten in Straßburg künstliches Licht (300 Watt-Neolux-Lampe in 30 cm Abstand von der Glastür), späterhin natürliches Licht in unmittelbarer Fensternähe. Die Temperatur wurde durch mehrere Thermometer innerhalb der Brutschränke kontrolliert; auch in einige der Kolben selber wurden Thermometer direkt in die Nährlösung eingeführt. Bei den Kulturen in Straßburg *(Oscillatoria geminata)* wurde die Temperatur nur während der Lichtperiode (8 bis 20 Uhr) hoch gehalten, in der Dunkelperiode jedoch die Heizung des Thermostaten ausgeschaltet, um eine bessere Entwicklung durch Verhinderung zu hoher Atmungsverluste zu erreichen. Bei den späteren Versuchen mit anderen Arten zeigte sich jedoch, daß die thermophilen Algen ebenso gut wachsen, wenn die Temperatur in der Dunkelperiode ebenso hoch ist wie in der Lichtperiode.

Aus dem Material von den Straßburger Gewächshäusern wurde eine *Oscillatoria geminata* isoliert, die sich bei den eingehender zu beschreibenden Assimilations- und Atmungsversuchen gut bewährte. Diese Art ertrug Temperaturen bis etwa 45°, war also nicht extrem thermophil. Aus den Würzburger Gewächshäusern konnte noch eine größere Zahl von Arten gewonnen werden, von denen mehrere auch bei noch höherer Temperatur gediehen:

Fischerella spec. Nach Geitler (Cyanophyceen, in Paschers Süßwasserflora) nicht bestimmbar. Bis etwa 55° gut wachsend.

Mastigocladus laminosus, bis etwa 55° gut wachsend.
Nostoc muscorum, ebenfalls bis 55° wachsend.
Oscillatoria anguina, acuminata, formosa und *Boryana* bis etwa 50° wachsend.
Phormidium luridum bis etwa 45°, *Phormidium ambiguum* bis etwa 48° wachsend.

3. Methodik der Assimilations- und Atmungsversuche

Für die Stoffwechselversuche wurde nur *Oscillatoria geminata* benutzt. Diese Art wächst in kleinen, zunächst lockeren blaugrünen Flöckchen, die frei in der Nährlösung schwimmen und sich bei starker Assimilation durch den entstehenden Sauerstoff an der Oberfläche ansammeln. Die Fäden sind nur von einer ganz schwachen Gallerthülle umgeben. Die Wachstumsweise dieser Art und die Beschaffenheit der Kolonien ermöglichte eine gute Verwendung für Stoffwechseluntersuchungen mit der Warburg-Apparatur.

Kulturen, die kein normales und frisches Aussehen boten, z. B. solche, in denen die Zellen eine Vakuolisation zeigten, wurden für die Versuche nicht benutzt.

Die rechteckigen Assimilationskammern der Warburg-Apparatur wurden durch eine seitliche Öffnung mit der Algenflüssigkeit beschickt und die für die Assimilation benötigte Kohlensäure in einem Kaliumcarbonat-bicarbonat-Gemisch hinzugegeben. Ein Liter dieses Gemisches enthielt 8,52 g $KHCO_3$ und 2,072 g K_2CO_3 in 1000 ccm aqua dest. Auf 7 ccm Algenflüssigkeit kamen 2 ccm des Carbonatgemisches in je ein Assimilationsgefäß. Zur CO_2-Absorption dienten 0,3 ccm konz. Kalilauge, die in den seitlichen Ansatz des Gefäßes gebracht wurden.

Bei den Assimilationsversuchen diente als Lichtquelle eine 75-Watt-Soffittenlampe, die sich im Thermostaten der Apparatur etwa 2 cm unter den Assimilationsgefäßen befand.

4. Abhängigkeit der CO_2-Assimilation von der CO_2-Konzentration und von der Lichtintensität

Auf eine Bestimmung der absoluten Assimilationsleistung einer bestimmten Menge des Algenmaterials mußte verzichtet werden, da Gewichtsbestimmungen der benutzten geringen Materialmengen nicht möglich waren. Die Assimilation unter den jeweils zu untersuchenden Bedingungen wurde daher (ebenso wie später die Atmung) immer mit der unter anderen, vorher gebotenen Bedingungen gefundenen verglichen. Für die Anwendung dieses Verfahrens mußte zunächst geprüft werden, ob die Assimilation der in die Apparatur übertragenen Proben über längere Zeit hinweg ausreichend konstant bleibt.

Versuche, in denen die Assimilation unter konstanten Bedingungen mehrere Stunden hindurch fortlaufend bestimmt wurde, zeigten, daß die Stoffwechselintensität während der für die Auswertung der späteren Versuche zu fordernden Zeiten ausreichend konstant bleibt. Nur in der Nähe der höchsterträglichen Temperaturen (43—45°) macht

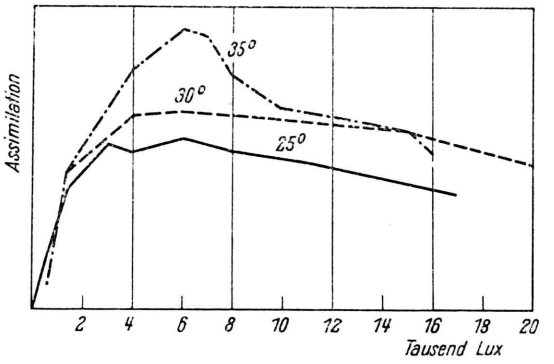


Abb. 1. Assimilation von *Oscillatoria geminata* bei verschiedenen Lichtintensitäten. Die drei Versuche wurden nicht mit gleichen Algenmengen durchgeführt, so daß die Kurven keinen Anhaltspunkt für die relative Assimilationsintensität bei verschiedenen Temperaturen geben; sie sollen nur zeigen, daß unabhängig von der Temperatur bei etwa 6000 Lux ein Assimilationsoptimum erreicht wird.

sich nach längerer Zeit im Abfall der Assimilationsintensität eine Schädigung bemerkbar.

Für die Hauptversuche mußte noch die optimale Lichtintensität und die optimale Kohlensäurekonzentration bestimmt werden. Der bei den eben genannten Versuchen erkennbare geringe Abfall der Assimilation nach längerer Zeit könnte auf einen Carbonatmangel hinweisen, jedoch zeigte sich, daß bei Zugabe von 3 anstelle von 2 ccm Carbonatgemisch die Assimilation noch rascher absinkt.

Die für die Ermittlung der optimalen Lichtintensität dienenden Versuche wurden bei verschiedenen Temperaturen (25, 30 und 35°) ausgeführt (Abb. 1). Als optimale Lichtintensität erwiesen sich überraschenderweise in allen drei Versuchsreihen schon 6000 Lux. Eine Temperaturabhängigkeit der Lage dieses Optimums, wie sie von anderen Autoren für andere Pflanzen beschrieben worden ist,

wurde nicht gefunden. Man muß *O. geminata* demgemäß als eine typische, an schwaches Licht angepaßte Schattenpflanze bezeichnen. Das ist um so auffälliger, als sonst Schattenpflanzen mehr an niedrige Temperaturen angepaßt zu sein pflegen, und nach den einleitend genannten Freilandbeobachtungen auch bei den an extrem hohe Temperaturen angepaßten Blaualgen hohe Lichtintensitäten für die Lebensmöglichkeit bei diesen Temperaturen wichtig sind.

5. Die Temperaturabhängigkeit der Assimilation

Es wurde jeweils zunächst die wahre Assimilation bei 20° bestimmt. Hierzu wurden erst bei Dunkelheit 3—4 Atmungsmessungen, sodann 3—4 Assimilationsmessungen und anschließend nochmals 3—4 Atmungsmessungen vorgenommen. Jede Einzelbestimmung dauerte 10 Min. Das Mittel aus allen Atmungsmessungen vor und nach den Assimilationsbestimmungen wurde zum Mittelwert der Assimilation gezählt und so die „wahre Assimilation" bei 20° errechnet. Für die Assimilationsmessung diente hier wie bei allen weiteren Versuchen die oben genannte optimale Intensität von 6000 Lux. Sodann wurde der Thermostat der Warburg-Apparatur auf die gewünschte höhere Temperatur gebracht und in derselben Weise wiederum die wahre Assimilation ermittelt, die dann in Prozent der bei 20° gefundenen ausgedrückt wurde.

Zur Kontrolle wurde schließlich noch einmal die wahre Assimilation bei 20° ermittelt, um, besonders bei sehr hohen Temperaturen, eine etwaige Schädigung festzustellen. Die durchschnittliche Dauer eines solchen vollständigen Versuchs betrug etwa 8 Stunden.

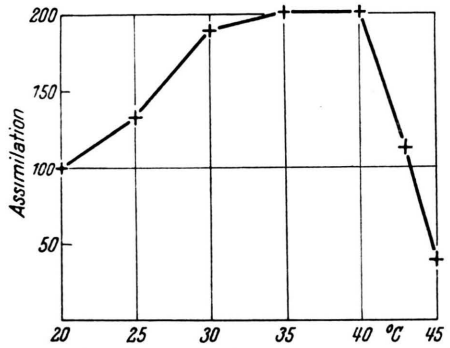


Abb. 2. Relative Assimilationsintensität von *Oscillatoria geminata* bei verschiedenen Temperaturen.

Die Ergebnisse sind in Abb. 2 dargestellt. Die Assimilationsintensität steigt von 20—30° rasch an, bleibt von 30—40° in der gleichen Höhe und fällt zwischen 40 und 45° rasch ab. Das Optimum ist also sehr breit und wenn man überhaupt einen höchsten Punkt annehmen will, so ist dieser bei etwa 40° zu suchen.

Es sei daran erinnert, daß dieses Optimum bei den an gewöhnliche Temperaturen angepaßten Pflanzen nach den Untersuchungen mehrerer Autoren bei Temperaturen zwischen 20 und 30° erreicht wird. Vergleichbar ist das Verhalten unserer *Oscillatoria* in dieser Hinsicht mit demjenigen einiger höherer Pflanzen und Flechten aus tropischen Gebieten, die Stocker[2] untersucht hat.

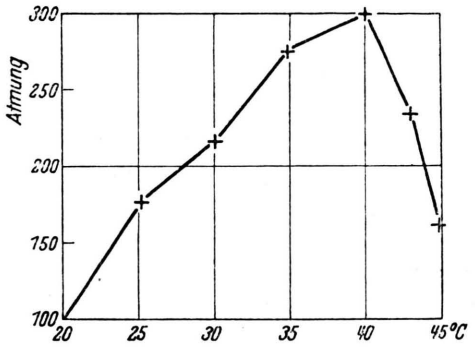


Abb. 3. Relative Atmungsintensität von *Oscillatoria geminata* bei verschiedenen Temperaturen.

6. Die Temperaturabhängigkeit der Atmung

Die Werte für die Atmung bei verschiedenen Temperaturen wurden den oben besprochenen Assimilationsversuchen entnommen und in Abb. 3 zusammengestellt. Ebenso wie bei der Darstellung der Beziehung der Assimilation zur Temperatur in Abb. 2 ist auch hier wieder jeder Kurvenpunkt ein Mittelwert aus mehreren Versuchen, von denen jeder einzelne seinerseits 6 Einzelbestimmungen (nämlich 3 vor und 3 nach der Beleuchtung) zusammenfaßt.

Das Maximum der Atmung wird also ebenso wie das der Assimilation bei etwa 40° erreicht, überhaupt zeigt die Temperaturabhängigkeit der Atmung eine auffällige Ähnlichkeit mit der der Assimilation. Am deutlichsten wird diese von den an gewöhnliche Temperaturen angepaßten Pflanzen

[2] O. Stocker, Assimilation und Atmung westjavanischer Tropenbäume. Planta **24**, 402 [1935].

nicht bekannte Ähnlichkeit, wenn wir die Temperaturkoeffizienten (Q_5-Werte) zusammenstellen:

Temperaturbereich	Q_5 der Assimilation	Q_5 der Atmung
20—25°	1,35	1,77
25—30°	1,41	1,22
30—35°	1,06	1,29
35—40°	1,00	1,09
40—45°	0,03	0,54

Daß unsere Alge noch bei relativ hoher Temperatur einen Assimilationsüberschuß erzielen kann, liegt also sowohl im fortgesetzten Assimilationsanstieg bis in den Bereich hoher Temperatur hinein als auch in der relativ geringen Steigerung der Atmung mit zunehmender Temperatur begründet.

7. Assimilation und Atmung bei niedriger Temperatur kultivierter Algen

Oscillatoria geminata konnte auch bei niedriger Temperatur, nämlich an einem Gewächshaus-Standort mit Extremtemperaturen von +15 und +27° kultiviert werden. Auch mit solchen Kulturen wurden Assimilations- und Atmungsmessungen vorgenommen. Auf die Ergebnisse braucht hier nicht im einzelnen eingegangen zu werden, da die Abweichungen gegenüber den vorher beschriebenen Versuchen nicht groß sind. Wiederum wurden Optima der Assimilation und der Atmung bei 40° gefunden. Bemerkenswert ist jedoch, daß die Assimilation bei niedriger Temperatur (20—30°) relativ stärker ist als bei den in hoher Temperatur aufgezogenen Algen. Das gilt, jedoch in geringerem Maße, auch für die Atmung. Im ganzen sind also die Stoffwechselleistungen der bei niedriger Temperatur kultivierten Algen im Bereich dieser niedrigen Temperaturen etwas stärker als die Leistungen der bei hoher Temperatur kultivierten Algen im gleichen Bereich niedriger Temperatur, jedoch ist von dieser Förderung die Assimilation mehr betroffen als die Atmung, so daß die bei niedriger Temperatur kultivierten Algen im Bereich dieser niedrigen Temperaturen einen größeren Stoffgewinn erreichen als die anderen.

8. Die Temperaturabhängigkeit des Längenwachstums

Kleine Klümpchen der *O. geminata* wurden in einem Tropfen Wasser zwischen zwei Objektträgern zerrieben. Der erhaltene mit einzelnen Fadenstücken angefüllte Wassertropfen wurde in einer Petrischale auf Kieselgallerteboden möglichst gleichmäßig verteilt. So konnten einzelne Fäden im Mikroskop beobachtet und mit dem Zeichenapparat gezeichnet werden. Die Fäden waren an ihrer Form und ihrer Lage zueinander immer wieder leicht erkennbar, weil Kriechbewegungen nicht erfolgten.

Während der Versuche befanden sich die Petrischalen in einem Brutschrank, der um 90° umgelegt worden war, damit eine Beleuchtung (mit 3000 Lux) von oben möglich wurde. Die Schalen wurden jeweils abends beimpft, am nächsten Morgen begannen dann die Messungen, zu denen bei der jeweils

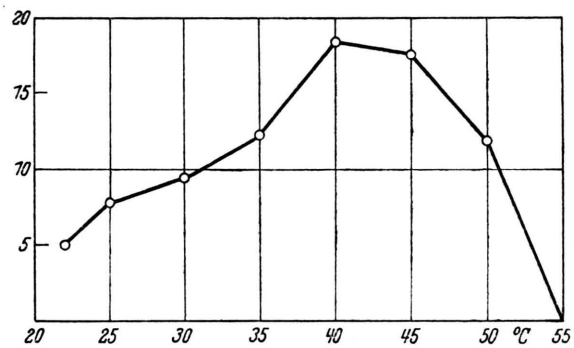


Abb. 4. Längenwachstum (Ordinate, in Prozent je Stunde) von *Oscillatoria geminata* bei verschiedenen Temperaturen.

zu prüfenden Temperatur der Zuwachs von je 10 bis 15 Algenfäden aus einer Schale in Abständen von einer Stunde durch Ausmessen der mit einem Zeichenapparat festgehaltenen Länge bestimmt wurde. Die Messungen wurden an jedem Faden durch mehrere Stunden hindurch fortgesetzt. Es ergaben sich ziemlich starke Schwankungen, so daß für jeden Endwert etwa 50 Messungen vorgenommen werden mußten.

Die Ergebnisse sind in Abb. 5 dargestellt. Die Beziehung zur Temperatur ist etwa so, wie man es nach dem Verlauf der Assimilationskurve erwarten konnte. Auffällig ist nur, daß das Maximum erst zwischen 50 und 55° erreicht wird, jedoch ist dabei zu berücksichtigen, daß die Temperaturmessungen hier nicht so zuverlässig sind, wie bei den Stoffwechseluntersuchungen, bei denen durch die Schüttelvorrichtung für einen völligen Temperaturausgleich gesorgt werden konnte.

In den Dunkelperioden zeigten die Fäden nur eine ganz unbedeutende Längenzunahme.

9. Die Temperaturabhängigkeit des Hitzetodes

Die Temperaturkoeffizienten des Hitzetodes sind bekanntlich sehr hoch und etwa mit den Temperaturkoeffizienten der Hitzekoagulation von Eiweißkörpern vergleichbar. Die in der Einleitung zitierte Vermutung, daß sich thermophile Blaualgen durch ein Eiweiß auszeichnen, das bei hoher Temperatur nicht so leicht koaguliert, ließ Versuche wünschenswert erscheinen, bei denen die Absterbegeschwindigkeit der *Oscillatoria geminata* in Wasser von verschiedener Temperatur ermittelt wurde.

Zu diesen Versuchen wurden kleine Algenklümpchen verschieden lange Zeit in Nährlösungen übertragen, deren Temperatur vorher auf die jeweils zu prüfende Höhe gebracht worden war. Die Algen wurden nach Beendigung dieser Behandlung auf Kieselgallerte übertragen, um so, ähnlich wie bei den vorher beschriebenen Wachstumsversuchen, feststellen zu können, ob die Fäden wachstumsfähig, d. h. lebend geblieben waren. Konnte auch nach 8 Tagen noch kein Wachstum festgestellt werden, so wurde die Probe als tot bezeichnet.

Folgende Mittelwerte für die Absterbegeschwindigkeit wurden gefunden:

Temperatur °C	Zeit bis zum Eintritt des Hitzetodes
50	65 Stdn.
52	750 Sek.
55	114 „
60	22 „
65	4,6 „
70	2,0 „

Danach errechnen sich beispielsweise folgende Q_{10}-Werte: Für den Bereich 55—65° 25 und für den Bereich 60—70° 11.

Diese Werte liegen etwa in der gleichen Höhe wie die von anderen Forschern bei mehreren an gewöhnliche Temperaturen angepaßten Pflanzen gefundenen (vergl. etwa die Zusammenstellung bei Bělehrádek[3].

Entsprechende Versuche wurden auch noch mit dem etwas höhere Temperaturen ertragenden *Mastigocladus laminosus* ausgeführt. Für den Bereich 68 bis 75° ergaben sich Q_{10}-Werte für die Geschwindigkeit des Absterbeprozesses zwischen etwa 15 und 30, also wiederum keinerlei Besonderheit im Vergleich mit anderen Pflanzen.

Einige nur orientierende Versuche wurden auch mit Blaualgen aus den heißen Quellen Javas und Sumatras vorgenommen. Es handelte sich um eine nicht bestimmte *Oscillatoria*-Art, die bei 64° in einer heißen Quelle wuchs. Bei 68° waren zum Abtöten 5—10 Min. bei 75° 10—20 Sek. erforderlich.

Sowohl die Temperaturabhängigkeit der Absterbeprozesse bei hoher Temperatur als auch die absolute Höhe der Absterbegeschwindigkeit im Temperaturbereich von 50—75° zeigen keinerlei Besonderheit gegenüber den bei anderen Pflanzen gefundenen Werten. Wenn wir beispielsweise fragen, wie hoch die Temperatur sein muß, um ein Absterben in 10—20 Sek. zu bedingen, so finden wir für die thermophilen Blaualgen zumeist Werte von 60—75°, gelegentlich vielleicht bis 80° (so ungefähr nach Beobachtungen auf Java und Sumatra bei den Formen, die noch bei 68—70° entwicklungsfähig sind). Bei den an gewöhnliche Temperaturen angepaßten Pflanzen können wir die gleichen Temperaturen für eine Abtötung in jener Zeit finden (wobei natürlich auch Arten vorkommen, die erheblich hitzeempfindlicher sind).

Unsere Beobachtungen bieten also keinerlei Anhaltspunkt für die Annahme, daß sich das Plasma der thermophilen Blaualgen durch eine besondere Temperaturabhängigkeit der Koagulation seiner Bestandteile auszeichnet.

10. Die Ursachen für die Besonderheiten in der Temperaturabhängigkeit des Stoffwechsels

Die Stoffwechselversuche haben folgende Besonderheiten ergeben: Die Atmung steigt schon bei mittleren Temperaturen mit zunehmender Temperatur relativ wenig, die Atmungsintensität nimmt mit steigender Temperatur nicht so ungehemmt zu wie bei anderen, an gewöhnliche Temperaturen angepaßten Pflanzen, vielmehr läßt sich, schon bei niedrigen Temperaturen beginnend, ein fortgesetztes Absinken der Temperaturkoeffizienten feststellen. Andere Pflanzen zeigen dieses Absinken in einem solchen Ausmaß erst bei schädigenden Temperaturen, und zwar dann, wenn diese schädigenden Temperaturen längere Zeit einwirken. Die Assimilationsintensität steigt im Gegensatz zu dem von anderen Pflanzen bekannten Verhalten bis zur Nähe der erträglichen Höchsttemperatur. Im Gan-

[3] J. Bělehrádek, Temperature and living matter. Berlin 1935.

zen zeigt sich bei der untersuchten thermophilen Blaualge eine auffällige Ähnlichkeit in der Beziehung von Atmung und Assimilation zur Temperatur.

Wie lassen sich diese Besonderheiten erklären? Es ist wohl von vornherein nicht sehr wahrscheinlich, daß das Plasma der thermophilen Blaualgen chemisch eine wesentlich andere Konstitution besitzt als das anderer Blaualgen. Wie in anderen Fällen der Anpassung von Pflanzen an besondere Standortbedingungen dürfte es sich auch hier mehr um eine Frage des Plasmazustandes handeln, und dafür sprechen auch die Beobachtungen selber. Wenn die Atmung bei anderen Pflanzen immer mehr bis zur Erreichung der höchsterträglichen Temperatur ansteigt, so ist das ein Ausdruck des ungehemmten, durch eine Schädigung bedingten Freilaufs der Enzyme (der auch sehr bald zum raschen Absinken des Stoffwechsels führt). Bei den thermophilen Blaualgen fehlt dieser Enzymfreilauf; die niedrigen Temperaturkoeffizienten legen die Schlußfolgerung nahe, daß zum mindesten bei den höheren Temperaturen nicht mehr die chemischen Prozesse selber, sondern die für sie notwendigen Stoffdiffusionen auf die Reaktionsgeschwindigkeit begrenzend wirken. Anscheinend ist also die Plasmastruktur derart, daß die Diffusion der reagierenden Stoffe oder der Reaktionsprodukte gehemmt wird. Wenn wir die neueren Untersuchungen über die Ursachen herabgesetzter Intensität der Lebensprozesse in Pflanzenzellen berücksichtigen, so ist als weitere Ursache jener Besonderheit vor allem an den Wassergehalt zu denken. Eine Verminderung der Menge freien Wassers bedingt sowohl eine Herabsetzung der Geschwindigkeit biochemischer Reaktionen als auch zugleich eine Erhöhung der Resistenz, beispielsweise eine Erhöhung der Resistenz gegen hohe Temperaturen. Die Plasmakolloide werden in einem solchen Zustand der Verminderung der Menge freien Wassers zugunsten des durch elektrische Kräfte fest an die Kolloide gebundenen stabiler gegen alle sonst schädigenden Einflüsse wie Gifte, Hitze usw. In diesem Zusammenhang sei an die schon vorher erwähnte Beobachtung erinnert, daß sich viele thermophile Blaualgen auch durch eine hohe Giftresistenz auszeichnen.

Die höhere Stabilität der Plasmakolloide kann auch den Assimilations- und Wachstumsverlauf erklären. Je stabiler die Kolloide sind, um so höher liegt die Temperatur, bei der sich die Schädigung der für die Syntheseleistungen erforderlichen Plasmastruktur bemerkbar machen kann.

Nun ist aber zu berücksichtigen, daß eine durch Verminderung des Gehalts an freiem Wasser bedingte Stabilitätserhöhung der Kolloide, die wir aus dem Stoffwechselverhalten erschließen, nicht nur mit einer erhöhten Resistenz, sondern auch mit einer verminderten Intensität der Lebensleistungen verknüpft sein muß. D. h. wenn sich die Anpassung der thermophilen Blaualgen an ihre Lebensbedingungen durch Besonderheiten des Plasmazustandes erklärt, die auch bei anderen Pflanzen im Zusammenhang mit Resistenzerhöhungen vorkommen, so muß, ebenso wie bei diesen im Stadium der Resistenzerhöhung, eine allgemeine Verminderung der Aktivität gegeben sein.

Die geringere Lebensintensität der thermophilen Blaualgen kann tatsächlich, vor allem in der Wachstumsintensität, beobachtet werden. Wurden die Algen mit anderen, nur bei gewöhnlicher Temperatur wachsenden, gemeinsam in Kolben geimpft und bei Temperaturen von 30—35° in den Brutschrank gestellt, so entwickelten sich die nichtthermophilen stets schneller als die thermophilen, die oft sogar ganz unterdrückt wurden, obwohl jene Temperatur mehr dem Optimum der thermophilen als dem der nichtthermophilen genähert war. Besonders auffällig langsam war das Wachstum der noch über 45° entwicklungsfähigen Arten, wie z. B. *Mastigocladus*. Es dauerte 4—6 Wochen, bis sich von dieser Art nach der Impfung makroskopisch leicht sichtbare Kulturen entwickelt hatten, und zwar auch dann, wenn die Kultur nicht bei der höchsterträglichen Temperatur, sondern bei 30—45° erfolgte.

Die Arten, die auf Java und Sumatra in heißen Quellen und in Schwefelquellen niedriger Temperatur vorherrschen, werden wenige Meter weiter entfernt in weniger giftigem und weniger heißem Wasser von anderen Arten verdrängt, obwohl die gift- und hitzeresistenten Formen im Laboratorium in gewöhnlicher Nährlösung bei mäßiger Temperatur (28°) ebenso gut oder besser gedeihen als in Schweflige Säure und Schwefelwasserstoff enthaltenden Lösungen.

Endlich sei noch erwähnt, daß nach Freilandbeobachtungen auf Java und Sumatra die Neubesiedlung an Steinen usw., die in heiße Quellen gelegt wurden, auch an den Stellen auffällig langsam erfolgte, wo die Temperatur nur 50—55° betrug, obwohl reichlich *Oscillatoria* vorhanden war, die bis zu 68° ertrug.

Diffusions- und Sedimentationsmessungen zur Bestimmung des Molekulargewichtes von Proteinen und hochpolymeren Kunststoffen

Von GERNOT BERGOLD

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie, Abteilung Virusforschung, Tübingen

(Z. Naturforschg. **1**, 100—108 [1946]; eingegangen am 10. Januar 1946)

Es wird über Diffusions- und Sedimentationsmessungen mit einer abgeänderten Diffusionsapparatur und einer umgebauten Phywe-Ultrazentrifuge berichtet. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den Tabellen 1—5 zusammengestellt.

1. Die Diffusionsapparatur

Der Konstruktion der Diffusionsapparatur liegt im wesentlichen die Schieberzelle von O. Lamm[1] zugrunde, nur habe ich die eigentliche Diffusionszelle wesentlich verkleinert und zur einfacheren Handhabung auf einen Reiter für eine optische Bank gebaut (s. Abb. 1—4).

Die Diffusionskammer (Höhe 14 mm, Breite 4 mm, Tiefe 12 mm) ist vor Diffusionsbeginn durch einen 1 mm dicken Schieber in zwei gleiche Hälften geteilt. Sie besteht ebenso wie der Schieber nicht aus Metall, sondern aus dem säure- und alkalifesten, nicht quellenden Kunststoff Polyvinylchlorid, der sich auch den empfindlichsten Proteinen gegenüber völlig neutral verhält und sich außerdem sehr gut dichten läßt. Die Diffusionskammer ist von einem Wasserbad umgeben, das ständig von einem Höppler-Ultrathermostaten durchspült wird und so auf $20{,}00 \pm 0{,}01°$ gehalten werden kann. Zur Ausschaltung der von der Pumpe herrührenden Vibrationen wird in die Zu- und Ableitung zum Wasserbad je ein Stoßdämpfer, federnd auf horizontalen Polyamidfäden hängend, eingeschaltet. Als Stoßdämpfer hat sich sehr gut ein dicht verschlossener Erlenmeyerkolben (etwa 1 *l*) bewährt, in welchen 2 Glasrohre als Zu- und Ableitung bis fast auf den Boden hineinragen. Der Kolben füllt sich nur etwa 5 cm hoch und das darüber befindliche große Luftvolumen fängt alle Druckstöße der Pumpe ab, sodaß zusammen mit den sehr weichen Gummischläuchen alle Vibrationen beseitigt werden. Der Heizkörper des Höppler-Thermostaten von 1200 W muß durch einen von nur 500 W ersetzt werden. Als Skalen wurden Spektralskalen (transparente Striche auf dunklem Grund) von Möller (Wedel i. Holstein) mit $^1/_5$ mm Strichabstand und 20 µ Strichdicke verwendet. Als Abbildungsoptik hat sich ein zweilinsiges, achromatisches Fernrohrobjektiv von Spindler und Hoyer, Göttingen, mit einer Brennweite von $F = 80$ cm und einer Apertur von 1 : 23 sehr gut bewährt. Die Skala ist auf einem Reiter montiert und auf der optischen Bank (mit Zentimetermaßstab in der Rille) verschiebbar angeordnet. Sie wird, 1 : 2 vergrößert, durch die Diffusionszelle hindurch mit der etwa 2,5 m langen Kamera aufgenommen. Auf der optischen Bank der Kamera wurde in der Rille ein Zentimetermaßstab derart angebracht, daß die Kante des einen Kamerarohrreiters jeweils die Scharfeinstellung (auf die Skala bei gefüllter Zelle) des betreffenden Skalenabstandes anzeigt, sodaß während des Versuches verschiedene Skalenabstände sehr gut reproduzierbar und rasch eingestellt werden können. Als Lichtquelle hat sich die Osram-Hg-Höchstdrucklampe HBO 200 (10 000 lm, 25 000 stilb, 200 W) in Verbindung mit einem Kondensor außerordentlich bewährt. Wegen der günstigen Lichtverhältnisse betragen die Belichtungszeiten bei den verwendeten Aperturen von 1 : 100 bis 1 : 60 unter Verwendung eines Blaufilters (Bg 12 + GG 15) zur Verminderung der Beugungsverbreiterung der Skalenstriche nur $^1/_{25}$—$^1/_{100}$ sec, trotz der wenig empfindlichen, aber daher sehr feinkörnigen „Agfa"-Platten „Spektral Blau Extra Hart" oder „Phototechnische Platte A".

[1] „Ultrazentrifugierung und Diffusion als Methoden zur Untersuchung des Molekularzustandes in Lösung" in „Methoden der Fermentforschung" von Bamann-Myrbäck, Bd. 1, 659—699 [1941]. Thieme-Verlag. Leipzig.

2. Die umgebaute Ultrazentrifuge

Die von der „Phywe" in Göttingen nach G. Schramm[2] hergestellte, luftgetriebene Ultrazentrifuge ist für die Schlierenmethode eingerichtet. Da diese Methode gewisse Nachteile hat, habe ich die Zentrifuge für die Lammsche „Skalenmethode" umgebaut. Die Apparaturen sind so durchkonstruiert, daß die Sedimentations- und Diffusionsmessung alternierend mit der gleichen Aufnahmeoptik ohne gegenseitige Störung durchgeführt werden kann, wobei die Gesamtbedienung der Anlage bequem durch eine Assistentin erfolgt. Die gleichzeitige Messung der Sedimentation und der Diffusion ist bei sehr empfindlichen Proteinen von großem Vorteil.

[2] Kolloid. Z. **97**, 106—115 [1941].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Der Skalenträger wurde direkt unterhalb des Rotors verschiebbar angebracht, sodaß während des Versuches Skalenabstände von 4—20 cm gewählt werden können. Dabei wird, ohne jedes Projektionssystem, immer direkt auf die Skala eingestellt. Die näheren Einzelheiten des Skalenträgers ergeben sich aus der Abb. 5. Durch geeignete Aufstellung der Ultrazentrifuge zwischen der Diffusionsapparatur und der Kamera kann durch zeitweise Zwischenschaltung eines Spiegelprismas die gleiche Kamera für die Diffusions- und Sedimentationsaufnahmen verwendet werden (Abb. 4). Dabei ist wieder ein Zentimetermaßstab in der Rille der optischen Bank derart angebracht, daß die Kante des zweiten Kamerarohrreiters die Scharfeinstellung (auf die Skala bei gefüllter Zelle) des betreffenden Skalenabstandes (Vergrößerung der Skala 1 : 2) anzeigt. Es wurde die gleiche Skala wie für die Diffusionsmessung verwendet, desgleichen als Lichtquelle die HBO 200, wodurch in Verbindung mit zwei Kondensorlinsen bei den verwendeten Aperturen von 1 : 100 bis 1 : 60 Belichtungszeiten von etwa 5—1 sec möglich sind. Bei Verwendung der nur blau-empfindlichen Platten „Agfa Spektral Blau Hart" oder „Phototechnische Platte B" ist die Zwischenschaltung eines Blaufilters nicht unbedingt nötig.

Zu Beginn der Versuche stellte sich heraus, daß der analytische Rotor XX bei 40000 U/M manchmal während des Versuches mit dem Schlepplager wanderte oder vibrierte. Ich habe daher nach sehr sorgfältiger Feststellung der tatsächlichen Lage des Drehzentrums das Schlepplager und damit den Rotor durch Einzwängen eines Pertinaxringes zwischen Schlepplager und Auflageplatte unverrückbar festgelegt. Seither läuft der Rotor XX wie auch der neue Rotor XXI völlig vibrationsfrei. Aus Sicherheitsgründen sollte der Rotor XX mit höchstens 40000 U/M betrieben werden. Damit wird ein mittleres Schwerefeld von etwa 115000 g erzielt, was aber zur Sedimentierung und Trennung niedermolekularer Proteine (unter etwa 30000) nicht ausreicht. Es wurde daher eine Rotor-Neukonstruktion vorgeschlagen und von der Phywe ausgeführt (s. Abb. 6). Diesen Rotor XXI (Gewicht 2665 g) habe ich in über 100 meist 3—4stdg. Versuchen bei 50000 U/M mit bestem Erfolg erprobt. Bei 6,5 cm Radius bis zur Zellmitte erreicht man ein Schwerefeld von 180000 g. Die schon früher beschriebenen Zellen[3] aus Superpolyamid (Schichtdicke 12 mm) haben sich inzwischen sehr bewährt. Die Hauptzelle ist so leicht zu dichten, daß sie vor jedem Versuch auseinander genommen und gründlich gereinigt werden kann. Bisher ist auch keine einzige Quarzscheibe zerbrochen.

Die 6 Röhrchen des präparativen Rotors XI (Leergewicht 2660 g) haben ein Fassungsvermögen von $6 \times 7{,}5 = 45$ ccm. Er lief bei etwa 100 eigenen Versuchen, meistens jeweils 2—5 Stdn. bei 45—50000 U/M (115—118000 g) ohne Störungen. Als Röhrchen haben sich die schon früher[3] beschriebenen aus Superpoly-

[3] G. Bergold, Kolloid. Z. **102**, 292 [1943].

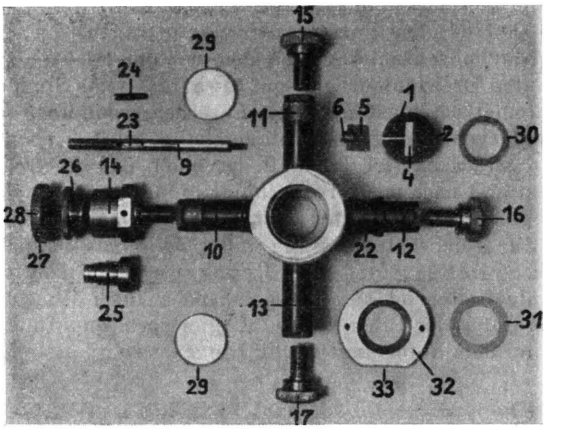


Abb. 1.

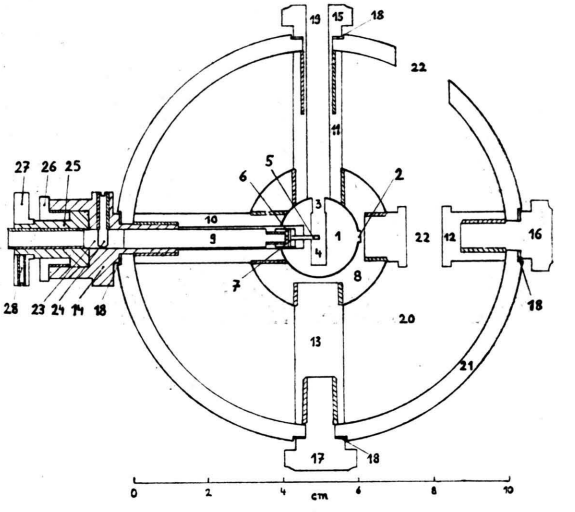


Abb. 2.

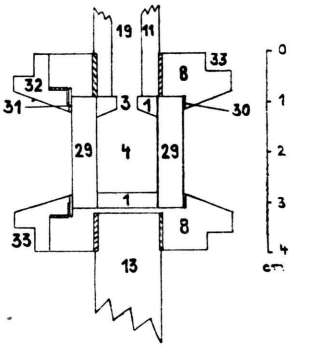


Abb. 3.

Abb. 1—3. Die Teile des Mikrodiffusionsapparates: 1 Zellenmittelstück, 2 Paßleiste, 3 Einfüllöffnung, 4 Diffusionskammer, 5 Schieber, 6 Schieberkopf, 7 Befestigungsstift, 8 Zellenkörper, 9 Schieberstange, 10—13 Tragarme, 14—17 Befestigungsschrauben, 18 Dichtungsringe, 19 Einfüllöffnung, 20 Wasserbad, 21 Wasserbadwand, 22 Bohrung für Thermometer, 23 Langloch in der Schieberstange, 24 Stift, 25 Transportmutter, 26 Schlußschraube, 27 Rändelmutter, 28 Stellschraube, 29 Glasplatten, 30—31 Dichtungsringe, 32 Deckelschraube für 8, 33 Aussparung für den Schraubenschlüssel.

amid, besonders die Type A ausgezeichnet bewährt, die 50000 U/M ohne Formveränderung ertragen.

Die Tourenzahl kann mit dem von der Phywe gebauten Drehzahlenregler auf etwa 0,2% viele Stunden automatisch konstant gehalten werden, wenn über das Reglerventil ein Umweg eingeschaltet wird, der ständig gerade so viel Treibluft durchläßt, daß die Drehzahl erst nach mehreren Minuten abfällt, wodurch das Reglerventil nur selten Luft zuschalten muß.

Zur Temperaturmessung in der Zelle habe ich nach Th. Svedberg und K. O. Petersen[4] eine Thermosäule bestehend aus 5 freistehenden Eisen-Konstantan-Lötstellen über einem Kupferblech unmittelbar unter dem Rotor angebracht. Die anderen 5 Lötstellen

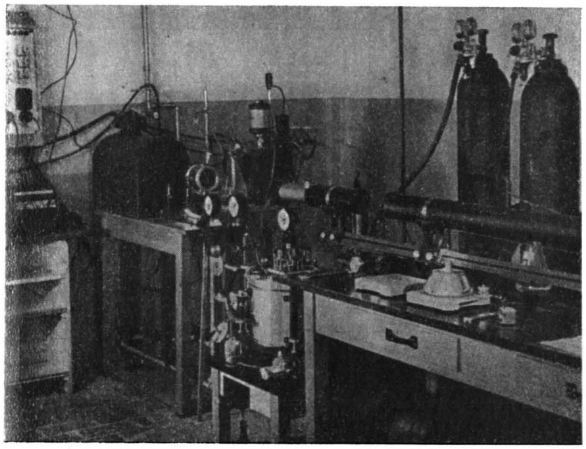


Abb. 4. Gesamtaufnahme der Ultrazentrifugen- und Diffusionsapparatur.

liegen wärmeträg isoliert in einem Höppler-Ultrathermostaten, der auf 20,00° eingestellt ist. Die Messung erfolgt mit einem Multiflex-Galvanometer MG1 (B. Lange) auf etwa 0,05° genau. Gute Übereinstimmung der Temperatur der rotornahen Zone mit der Zellentemperatur im Rotor wurde durch Beobachtung des Schmelzens von Diphenylmethan festgestellt. In Anlehnung an die Arbeitsweise von Svedberg und Pedersen[5] lasse ich den Rotor nicht im Hochvakuum laufen, sondern pumpe während des ganzen Versuches ständig reinen Wasserstoff mit einem Druck von etwa 3—5 mm Hg durch die Zentrifuge, wodurch die entstehende Wärme sofort abgeführt wird. Die Verwendung von Wasserstoff ist wegen der geringen Reibung und der guten Wärmeleitung des Wasserstoffs notwendig, um Konvektionsströme in der Zelle, die die Messung der Sedimentationskonstanten unmöglich machen, zu vermeiden. Diese treten leicht auf, wenn die Rotortemperatur innerhalb einer Stunde um mehr als 1° ansteigt. Bei der hier beschriebenen Ultrazentrifuge erwärmte sich bei einer Raumtemperatur von etwa 20° der Rotor XXI innerhalb von 3—5 Stdn. bei 50000 U/M höchstens auf etwa 22—24°.

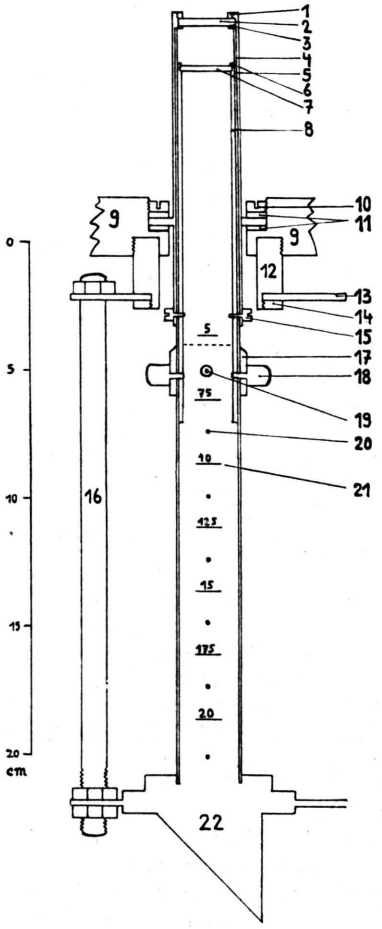


Abb. 5. Skalenträger für die Ultrazentrifuge, Schnittzeichnung: 1 Schraubenring zum Festhalten der Glasplatte, 2 planparallele Glasplatte, 3 Dichtungsring, 4 Vakuumstutzen reicht bis knapp unter den Rotor, 5 Schlitzrohr mit 2 mm Vertikalschlitz im unteren Teil, 6 Schraubenring zum Festhalten der Skala, 7 Skala mit Aussparungen zum Luftdruckausgleich; bei entsprechender Stellung von 17 genau 5 cm von der Mitte der Zelle im Rotor entfernt, 8 Skalenrohr, 9 Zentrifugenboden, 10 Schraubenring, 11 Dichtungsringe, 12 Befestigungsstutzen, 13 Trägerplatte, 14 Schraubenring, 15 vier Schrauben zum Verstellen des Schlitzrohres und damit des Skalenrohres gehen durch einen Horizontalschlitz im Vakuumstutzen und halten mit Gewinde das Schlitzrohr in der gewünschten Stellung fest, 16 Verstrebungen, 17 Halter zum Verschieben der Skala, 18 Rändelschrauben gehen durch den Vertikalschlitz des Schlitzrohres und sitzen mit Gewinde im Skalenrohr, 19 Stift mit Feder zum Einrasten, 20 Versenkungen für 19, 21 genaue Einteilung, 22 Trägerplatte mit Prisma.

[4] Die Ultrazentrifuge. Hdbch. d. Koll. Wiss. Bd. VII. Verlag Steinkopff, Dresden und Leipzig [1940].

[5] K. O. Pedersen, „Kinetik disperser Systeme" und „Ultrazentrifugierung" in Kolloidchemisches Taschenbuch von A. Kuhn, Leipzig, Akad. Verlagsges. 1944.

3. Die Auswertung der Skalenaufnahmen

Der Konzentrationsgradient beim Diffusions- oder Sedimentationsversuch wird am besten nach der sehr genauen Skalenmethode von O. Lamm[1,6] gemessen. Hierbei wird während des Versuches eine Skala mit äquidistanten Teilstrichen durch den zwischen Skala und Objektiv befindlichen Gradienten hindurch projiziert. Im Bild erscheinen dann die Striche verschoben infolge der dem Konzentrationsgradienten proportionalen Ablenkung des Lichts.

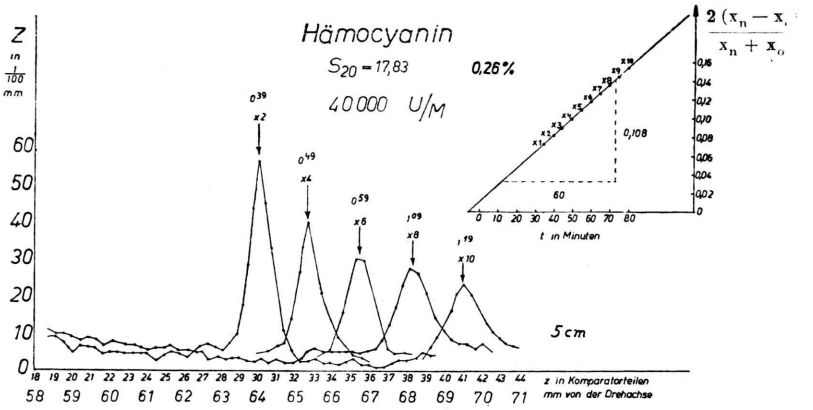


Abb. 7. Sedimentationsdiagramm und graphische Ermittlung von s_{20}.

Die Lageverschiebungen (Z) werden nun gegen den Diffusionsweg (z) (Abb. 8) bzw. den Sedimentationsweg (z) (Abb. 7) aufgetragen und man erhält so die Diffusions- bzw. die Sedimentationsgradientenkurve.

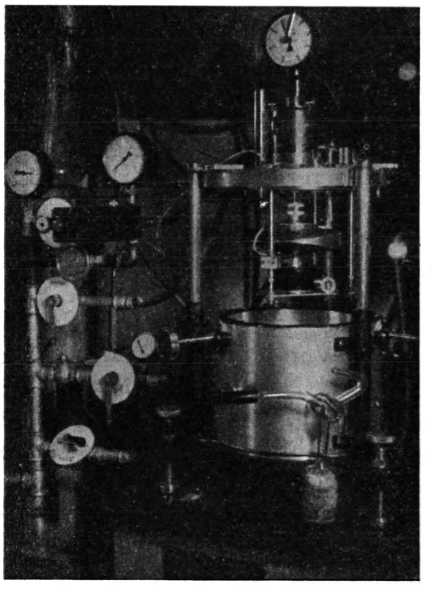


Abb. 6. Ultrazentrifugenapparatur mit RotorXXI.

Die Skalenaufnahmen wurden genau nach der von O. Lamm[6] angegebenen Weise mit einem Zeiß-Meßmikroskop (CG Meßgenauigkeit etwa 0,01 mm) ausgemessen und ausgewertet. Hierbei habe ich jedoch bei Sedimentationsversuchen auf eine Markierung des Radius durch ein kleines Loch in der Blindzelle verzichtet. Bei der völlig mit der zu untersuchenden Substanz gefüllten Zelle (ohne Paraffinölschicht) ist der Beginn der Zelle durch den ersten sichtbaren Skalenstrich markiert, wobei der dadurch mögliche Fehler der Abstandsbestimmung durch den Skalenstrichabstand (0,2 mm) bedingt ist und unter 0,3% bleibt. Die Diffusionskonstante wurde fast immer nach der einfachen, bekannten Gleichung

$$D = \frac{x^2_{wp}}{2\,t}$$

bestimmt, wobei x_{wp} der Abstand des Wendepunktes der Gradientenkurve (in Abb. 8 durch kurze waagrechte Striche gekennzeichnet) von der ursprünglichen Lage der Schichtgrenze ist. Die Ordinate des Wendepunktes ist bei Annahme einer Gaußschen Glockenkurve definiert durch

$$\frac{H_{max}}{\sqrt{e}}$$

wobei H_{max} die maximale Ordinatenhöhe der Gradientenkurve ist. Die auf diese Weise ermittelten Dif-

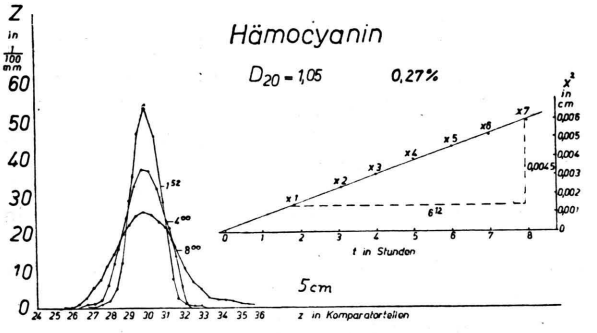


Abb. 8. Diffusionsdiagramm und graphische Ermittlung von D_{20}.

[6] „Refraktionsmethoden" in „Die Ultrazentrifuge", siehe [4].

fusionskonstanten der zeitlich verschiedenen Aufnahmen eines Versuches streuen sehr wenig, was auch von früheren Untersuchern hervorgehoben wird[1, 7, 8]. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich, daß man bei der relativ hohen Lage des Wendepunktes einer Diffusionskurve immer zugunsten des meistens gesuchten hochmolekularen Stoffes mißt und an dieser Stelle die Diffusionskurve nicht mehr von den sehr oft vorhandenen, schneller diffundierenden kleineren Anteilen überlagert wird.

Zur Bestimmung von s_{20} wird am besten das Wandern des 50%-Punktes der Sedimentationsgradientenkurve verfolgt, wobei die Lage des 50%-Punktes durch den Gipfelpunkt der Gradienten-

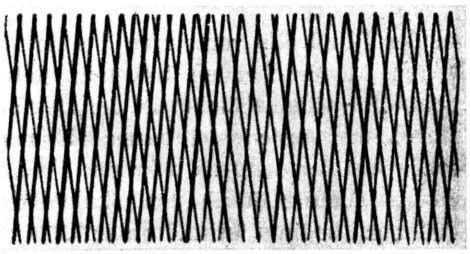


Abb. 9. Die Sichtbarmachung einer Sedimentations-Konzentrationsgradientenkurve nach dem Moiré-Prinzip. Man erkennt deutlich an den Kreuzungspunkten der Linien von Referenz- und Versuchsskala den Verlauf der Kurve.

kurve definiert ist (in Abb. 7 durch senkrechte Pfeile gekennzeichnet).

Die Mittelwerte von $d\ln x/dt$ bzw. x^2/t bei den etwa 8—10 Sedimentations- bzw. Diffusionsaufnahmen haben wir immer graphisch ermittelt. Hierzu werden bei der Sedimentation die aus den für die Temperatur korrigierten Sedimentationswegen x_2 gebildeten Ausdrücke $\left(\frac{2(x_n - x_o)}{x_n + x_o}\right)$ gegen die Zeit (t) aufgetragen (Abb. 7; x_n Abstand des n-ten Gipfelpunktes von der Drehachse, x_o Abstand von der Drehachse zum Meniskus bzw. Beginn der Zelle). Bei der Diffusion werden die Quadrate der Diffusionswege (x^2) gegen die Zeit (Abb. 8) aufgetragen und nun die best angepaßte Gerade durch die Punkte gezogen. Auf diese Weise wird man unabhängig vom tatsächlichen Diffusionsbeginn, der bei kleinen Störungen manchmal nicht mit dem theoretischen Diffusionsbeginn (Schieberöffnung) übereinstimmt. Ferner erkennt man bei dieser graphischen Mitteilung sehr leicht Störungen des Versuchsverlaufs durch Konvektionsströmungen oder Veränderung der Diffusionskonstanten in Abhängigkeit von der Zeit. Über weitere Vorteile, z. B. beim Vergleich der Sedimentationskurve mit der theoretischen Diffusionskurve zur Prüfung der Einheitlichkeit einer Substanz, soll an andrer Stelle ausführlich berichtet werden.

Die Berechnung des Molekulargewichtes erfolgte nach der von Svedberg[4] angegebenen Fundamentalgleichung

$$M = \frac{R\,T\,s_{20}}{D_{20}\,(1 - V_0\,\varrho)}\,,$$

M Molekulargewicht, R Gaskonstante, T abs. Temperatur, s_{20} Sedimentationskonstante bei 20°, 1 Svedberg = 10^{-13} cm sec^{-1} dyn^{-1}, D_{20} Diffusionskonstante bei 20° cm^2 sec^{-1}, V_0 [cm^3 g^{-1}] partielles spezif. Volumen der nicht solvatisierten Substanz, ϱ [cm^{-3} g] Dichte der Lösung.

Es ist

$$s_{20} = \frac{1}{x\,\omega^2}\,\frac{dx}{dt}\,.$$

x Abstand der Substanzgrenze vom Drehzentrum, t Zeit, ω Winkelgeschwindigkeit.

Bezüglich weiterer Berechnungsmöglichkeiten sei auf die sehr übersichtliche Zusammenstellung von R. Markham, K. M. Smith und D. Lea[9] verwiesen.

4. Die Moiré-Methode

Den vielen Vorteilen der Skalenmethode von Lamm stehen als Nachteile die nicht sehr anschauliche Beobachtungsmöglichkeit während des Versuches und das sehr langwierige Auswertungsverfahren gegenüber. Es haben daher viele Untersucher Verfahren ausgearbeitet, die die direkte Beobachtung der Konzentrationsgradientenkurve gestatten. Leider sind diese Methoden kompliziert und nicht sehr genau[5]. In Zusammenarbeit mit Hrn. Dr. W. Zimmermann vom Ammoniaklabor der I.G. Farbenindustrie A.G. Ludwigshafen habe ich jedoch eine Methode ausgearbeitet, die auf sehr einfache Weise die Gradientenkurve sichtbar macht. Hierzu wird lediglich eine schwache Zylinderlinse auf das Kameraobjektiv aufgesetzt, wodurch die Skalenlinien in der Mattscheibenebene auf etwa 3 cm verlängert werden. Nun wird einmalig mit der Zylinderlinse eine Art Referenzskala des gradientenlosen Lösungsmittels (meist Wasser) aufgenommen. Bei dem Hauptversuch kreuzt

[7] A. Polson, Kolloid. Z. **87**, 149—181 [1939].
[8] S. Brohult, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis IV, Vol. **12**, No. 4, 1—69 [1940].
[9] Parasitology **34**, 315—352 [1942].

Hämocyanin von *Helix pomatia*				Hämocyanin Spaltkomponente ($^1/_8$)			
0,26% in 0,085-*m*. Na-Acetat, 0,015-*m*. CH_3COOH		0,27% in 0,2-*m*. NaCl, 0,068-*m*. Na-Acetat, 0,012-*m*. CH_3COOH		0,55% in 0,2-*m*. NaCl, 0,017-*m*. KH_2PO_4, 0,013-*m*. $Na_2B_4O_7$		0,26% in 0,2-*m*. NaCl, 0,017-*m*. KH_2PO_4, 0,013-*m*. $Na_2B_4O_7$	
p_H 5,48		p_H 5,36		p_H 8,28		p_H 8,28	
Werte von Brohult[8]		Eigene Werte		Werte von Brohult[8]		Eigene Werte	
Versuchszeit in Stdn.	$D_{20} \cdot 10^7$*	Versuchszeit in Stdn.	$D_{20} \cdot 10^7$*	Versuchszeit in Stdn.	$D_{20} \cdot 10^7$*	Versuchszeit in Stdn.	$D_{20} \cdot 10^7$*
45 9	1,12	2,01	1,071	48,8	1,73	1,00	1,815
57,8	1,00	3,14	1.076	66,8	1,73	2,15	1,895
81,9	1,01	4,09	1,105	73,8	1,58	3,00	1,846
93,7	1,09	5,09	1,091	137,9	1,68	4,00	1,831
	1,06	6,09	1,060		1,68	5,00	1,710
	Mittelwert	7,09	1,045		Mittelwert	5,30	1,820
		8,09	1,046			6,00	1,901
			1,056			6,30	1,774
			Mittelwert			7,00	1,746
						7,30	1,815
							1,815
							Mittelwert

* Korr. für 20° und Wasserviscosität.

Tab. 1

Myosin S aus Kaninchen-Muskulatur**		Pferdeserumalbumin kryst.***		Rohrzucker		NaCl	
0,29% in 0,567-*m*. KCl, 0,034-*m*. KH_2PO_4, 0,128-*m*. K_2HPO_4		0,43% in 0,2-*m*. NaCl		1% in aqua bidest.		1% in aqua bidest.	
p_H 6,98		p_H 5,5					
Versuchszeit in Stdn.	$D_{20} \cdot 10^7$*	Versuchszeit in Stdn.	$D_{20} \cdot 10^7$*	Versuchszeit in Stdn.	$D_{20} \cdot 10^7$*	Versuchszeit in Stdn.	$D_{20} \cdot 10^7$*
2,39	0,3858	0,30	6,68	0,07	47,4	0,06	126,0
3,09	0,3750	0,40	6,69	0,12	43,2	0,09	123,9
3,54	0,3240	1,00	6,53	0,18	40,7	0,14	126,0
4,39	0,3090	1,15	6,37	0,22	54,3	0,19	122,0
5,39	0,3308	1,30	6,58	0.27	45,5	0,24	136,8
6,39	0,3295	2,00	6,81	0,32	47,8	0,29	137,3
7,39	0,3380	2,30	6,33	0,37	49,2	0,34	134.3
8,39	0,3489	3,00	6,67	0,42	50,4	0,39	128,7
10,09	0,3318	3,32	6,49	0,52	45,8	0,44	127,2
11,39	0,3002	4,30	6,43	1,02	46,8	0,49	127,8
	0,3373		6,55		47,1		129,0
	Mittelwert		Mittelwert (6,1)[4]		Mittelwert (45,6)[7]		Mittelwert

* Korr. für 20° und Wasserviscosität, rechnerisch ermittelt.

** Das Myosin S haben wir für Hrn. Prof. H. H. Weber aus Königsberg untersucht.

*** Das Pferdeserum-Albumin wurde uns freundlicherweise von Hrn. Dr. Schultze von den Behring-Werken, Marburg, überlassen.

Tab. 2

man nun in der Mattscheibenebene durch Drehen der Platte die durch die aufgesteckte Zylinderlinse verbreiterte Gradientenskala mit der gradientenlosen und man sieht als Moiré-Figur die durch die Kreuzungspunkte markierte Konzentrationsgradientenkurve (s. Abb. 9). Ich benutze diese Moiré-Methode seit 1942 zur Beobachtung sowohl der Sedimentation wie der Diffusion; natur-

Substanz *	Gelöst und dialysiert gegen	pH	c%	Spezif. Volumen V_0	s_{20} in Svedberg	$D_{20} \cdot 10^7$	f/f_0*	Molekulargewicht aus s_{20} u. D_{20} M_s
Hämocyanin von *Helix pomatia*	0.2-*m*. NaCl 0.068-*m*. Na-Acetat 0.012-*m*. CH_3COOH	5.36 (5.48)	0.27 (0.26 D) (0.25 s) (0.0) **	0.738	98.00 (100.30) [8] (103.00) [8]	1.051 (1.060) [8] (1.070) [8]	1.48 (1.45) [8] (1.45) [8]	8.670.000 (9 338.000) [8] (8.910.000) [8]
Hämocyanin Spaltkomponente	0.2-*m*. NaCl 0.017-*m*. KH_2PO_4 0.013-*m*. $Na_2B_4O_7$	8.28	0.26 (0.55 D) (0.24 s) (0.0) **	0.738	17.83 (17.3) [8] (19.7) [8]	1.81 (1.77) [8] (1.77) [8]	1.86 (1.79) [8] (1.79) [8]	916.000 (909.000) [8] (1.030.000) [8]
Edestin kryst.	1.0-*m*. NaCl 0.005-*m*. HCl 0.01-*m*. $Na_4P_2O_7$	7.8	0.25	0.744	13.10 (12.80) [4]	4.14 (3.93) [4]	1.15 (1.21) [4]	300.000 (310.000) [4]
Pferdeserumalbumin 8mal umkryst.	0.2-*m*. NaCl	5.5	0.43	0.748	4.58 (4.46) [4]	6.42 (6.1) [4]	1.21 (1.27) [4]	68.900 (70.000) [4]
Enolase kryst.	0.112-*m*. NH_4OH 0.1-*m*. CH_3COOH	8.1	0.45	0.735	5.59	8.08	1.01	63 700 (64.000) [11]
Insulin kryst.	0.04-*m*. Na_2HPO_4 0.04-*m*. KH_2PO_4 0.2-*m*. NaCl	6.6	0.36 0.36 (1.0 s) (0.5—1.0 D)	0.749	3.68 3.67 (3.55) [9a]	7.41 7.48 (7.53) [9a]	1.18 (1.13) [9a]	47.800 (46.000) [9a]
Humanserum Albuminkomponente	verdünnt 1 + 7 mit 1% NaCl	s_{20}	(4.44) [4]; 4.36; 4.31; 4.35; 4.25; 4.42; 4.51; 4.50; 4.50; 4.45.					

* Für die Überlassung der Substanzen sage ich besten Dank Hrn. Dr. Th. Bücher vom Kaiser-Wilhelm-Institut für Zellphysiologie, Berlin-Dahlem, für das Edestin und die Enolase; Hrn. Dr. Schultze von den Behring-Werken, Marburg, für das Pferdeserumalbumin, und Hrn. Dr. Lindner von der I.G. Farbenindustrie A.G. Höchst für das Insulin. Das Hämocyanin wurde durch Herzpunktion gewonnen und gegen die betreffenden Puffer dialysiert; das Humanserum wurde nach Absitzen des Blutkuchens durch Zentrifugieren auf einer gewöhnlichen Laborzentrifuge gewonnen.

* f/f_0 = mol. Reibungswiderstand dividiert durch mol. Reibungswiderstand kugelförmiger Moleküle gleichen Volumens.

** Für unendliche Verdünnung extrapoliert.

Tab. 3

gemäß läßt sie sich auch bei anderen Apparaturen, die mit der Skalenmethode arbeiten, anwenden. Es wird z. Zt. geprüft, ob sich die Moiré-Methode auch für eine quantitative Auswertung eignet, dadurch, daß man die verbreiterten, gekreuzten Skalen mit Hilfe eines Projektionsapparates vergrößern und an den Kreuzungsstellen der Linien den Kurvenverlauf direkt auf Millimeterpapier markieren kann, wodurch das ganze mühevolle Ausmessen der Skalen wegfällt.

5. Ergebnisse

Aus den Tabellen 1—3 ersieht man, daß die eigenen Werte der Diffusionskonstanten (D_{20}) von einer Reihe Eichsubstanzen sehr gut mit den Werten anderer Untersucher (in Klammern) übereinstimmen. Ferner ist aus Tab. 1 und 2 zu erkennen, daß bei exakter Arbeitsweise mit der beschriebenen Mikro-Diffusionsapparatur Versuchszeiten von 3 bis 12 Stdn. genügen und die langen Versuchszeiten von 12 Stdn. bis 1 Woche, die O. Lamm [1, 6], O. Lamm u. A. Polson [10], A. Polson [7] und S. Brohult [8] angeben, nicht notwendig sind. Der Meßbereich der eigenen Diffusionsapparatur ist sehr groß, da Diffusionskonstanten von etwa 0,3 — etwa $130 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec bestimmt werden konnten, wie aus den Tab. 1—4 zu ersehen ist[10a]. Dies entspricht einem Partikel- bzw. Molekulargewicht von etwa 10^7—10^2. Die Genauigkeit einer einzelnen D_{20}-Messung beträgt etwa ± 3—5%. Innerhalb dieser Fehlergrenze sind wiederholte Messungen mit derselben Substanz reproduzierbar. Für eine einzelne Messung mit der abgeänderten Mikro-

[9a] G. L. Miller u. K. J. I. Andersson, J. Biol. Chem. **144**, 459—464 [1942].

[10] Biochemical J. **30**, 528—541 [1936].

[10a] Inzwischen konnte die Diffusionskonstante des Polyeder-Virus (Molekulargewicht $8 \cdot 10^8$—10^9) mit etwa $0{,}17 \cdot 10^{-7}$ cm² sec⁻¹ bestimmt werden.

Substanz*	Gelöst in	pH	c%	Spezif. Volumen V_0	s_{20} in Svedberg	$D_{20} \cdot 10^7$	f/f_0	Molekulargewicht aus s_{20} u. D_{20} M_s
Myosin-S	0.567-*m.* KCl 0.0346-*m.* KH_2PO_4 0.128-*m.* K_2HPO_4	6.98	0	(0.749)	93.0	0.52	2.3	17.240.000
Myosin-L	0.55-*m.* KCl 0.03-*m.* Na_2HPO_4 0.03-*m.* KH_2PO_4	6.50	0	(0.749)	6.67	0.45	6.3	1.446.000
γ-Globulin	0.9% NaCl	~7.0	0.4	(0.745)	7.0	3.01	1.6	222.000
Phosphatase (Prostata)	0.0096-*m.* HCl 0.014-*m.* s.k. Natriumcitrat	~4.2	0.1—0.4	(0.749)	4.01**	1.83**	2.9**	212.500**
Oxydierendes Ferment, kryst.	0.035-*m.* $Na_4P_2O_7$ 0.01-*m.* H_2SO_4	7.8	0.66	(0.745)	6.96	4.18	1.3	159.000
Hochgereinigt. Serumalbumin (Rind)	0.03-*m.* Na_2HPO_4 0.03-*m.* KH_2PO_4	6.8	0.8	(0.749)	4.72	5.50	1.3	83.000
A-Substanz	0.2-*m.* NaCl	~7.0	0.5	0.695	3.58	3.93	2.0	73.000
Prolactin	NaOH + HCl	6.5	1.0	(0.749)	3.05	—	—	—
Chymotrypsin kryst.	*n*/10-CH_3COONa *n*/10-CH_3COOH	5.0	0.68	(0.751)	2.74	4.14	1.9	64.500
Polyeder-Spaltprodukt	*n*/2-NaOH	~13	0.51	(0.749)	1.19	7.49	1.7	15.400
Trypsin kryst.	*n*/10-CH_3COOH *n*/10-CH_3COONa	5.0	0.29	(0.751)	1.69	10.95	1.2	15.100
Nucleinsäure Handelsware III	0.1-*m.* $NaHCO_3$	~8.2	0.8	0.594	2.28	11.58	1.3	11.790
Cobratoxin gereinigt	H_2O	—	0.8	(0.749)	—	23.86	—	2.430***
Adenylsäure kryst.	0.1-*m.* $NaHCO_3$	~8.2	0.8	(0.750)	—	39.1	—	550*** (347) a
Rohrzucker	H_2O	—	1.0	(0.630)	—	47.8	—	358*** (342) b
NaCl	H_2O	—	1.0	—	—	129.6	—	—

* Die angeführten Substanzen wurden in Zusammenarbeit mit folgenden Laboratorien untersucht: Die Myosine aus Kaninchenmuskel und das Serum-Albumin (Rind) für Hrn. Prof. Dr. H. H. Weber, Universität Königsberg; das γ-Globulin für Hrn. Dr. H. Hellmann, K.W.I. für Biochemie, Berlin-Dahlem; die Prostata-Phosphatase für Hrn. Doz. Dr. Ohlmeyer, Universität Tübingen; das oxydierende Ferment für Hrn. Dr. Th. Bücher, K.W.I. für Zellphysiologie, Berlin-Dahlem; die A-Substanz aus Ejakulat für Hrn. Prof. Freudenberg, Universität Heidelberg; das Prolactin und die Nucleinsäure für Boehringer & Söhne, Mannheim; das Chymotrypsin und Trypsin wurde uns freundlicherweise von Hrn. Dr. Schramm von unserer chemischen Abteilung überlassen, das Polyeder-Spaltprodukt stammt aus unserer Abteilung für Virusforschung des K.W.I. für Biochemie, Tübingen; das Cobratoxin für Hrn. Doz. Dr. Th. Wieland, K.W.I. für Medizin. Forschung, Heidelberg.

** Mittelwerte von drei verschiedenen Konzentrationen.

*** Nur aus D_{20} berechnet: a) aus der Konstitutionsformel berechnet, b) mit anderen Methoden ermittelt.

Tab. 4

diffusionsapparatur sind je nach Konzentration nur einige mg Substanz bzw. etwa 0,6 ccm notwendig. Bei Skalenabständen von 5—20 cm können Konzentrationen von mehreren Prozent bis etwa 0,03% gemessen werden.

Die Sedimentationskonstanten (s_{20} in Svedberg) mehrerer Eichsubstanzen sind in Tab. 3 zusammengestellt. Die eigenen Werte stimmen sehr gut mit den Werten anderer Untersucher (in Klammern) überein.

Besonders hervorzuheben ist die Messung der Sedimentations- und Diffusionskonstanten der Enolase, da die Berechnung des Molekulargewichtes aus diesen beiden Konstanten den Wert von

63,700 ergab und sich *später*[11] herausstellte, daß bei der Enolase gerade 1 Mol Hg auf 64000 g Protein kommen. Es ist dies meines Wissens der einzige Fall eines zwingenden Beweises der Richtigkeit der von Svedberg[4] angegebenen Fundamentalformel zur Berechnung des Molekulargewichtes aus den Absolutwerten von s_{20} und D_{20}.

Substanz*	Gelöst in	c %	s in Svedberg unkorrigiert
Polystyrol II 80	Methyliso-propylketon	1,0	9,36 5,83
Periston KW 75	Wasser	0,25	3,17
Buna S 2	Toluol	1,0	0,6

* Die angeführten Substanzen haben wir für Hrn. Dr. J. Hengstenberg von der I.G. Farbenindustrie A.G. Ludwigshafen/Rh. untersucht.

Tab. 5

In Tab. 4 sind die Molekularkonstanten mehrerer Substanzen zusammengestellt, die aus etwa 400 Sedimentations- und 150 Diffusionsversuchen der 3½-jährigen Arbeit von Ende 1942 bis Anfang 1945 ausgewählt wurden. Die Sedimentationskonstanten einiger Kunststoffe sind aus Tab. 5 zu ersehen. Es ergibt sich daher, daß mit der umgebauten Ultrazentrifuge bei 50000 U/M Sedimentationskonstanten bis herab zu etwa 0,6 Svedberg meßbar sind, wenn die Diffusionskonstante klein ist. Bei rascher diffundierenden Substanzen, wie z. B. Hefenucleinsäure oder niedermolekularen Proteinen liegt die Grenze bei etwa 1,0 Svedberg, was einem Molekulargewicht von etwa 10000 bis 20000 entspricht. Die Fehlergrenze einer einzelnen s_{20}-Bestimmung beträgt etwa ± 2—3%. Innerhalb dieses Bereiches sind wiederholte Messungen mit der gleichen Substanz reproduzierbar. Bei Skalenabständen von 5—17,5 cm können Konzentrationen von einigen Prozent bis etwa 0,05% gemessen werden. Für eine einzelne Messung sind je nach Konzentration nur wenige mg Substanz bzw. etwa 0,8 ccm nötig, die aber fast zur Gänze wiedergewonnen werden können.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung der I.G. Farbenindustrie A.G., Ludwigshafen a. Rh., durchgeführt, wofür an dieser Stelle gedankt sei. Inbesondere danke ich Hrn. Dr. J. Hengstenberg für seine große Hilfe bei der Einarbeitung in dieses Arbeitsgebiet. Frl. M. Vialon bin ich für ihre Hilfe bei den Ultrazentrifugen- und Diffusionsversuchen und Fr. U. John für die Auswertung der Skalenaufnahmen zu großem Dank verpflichtet. Hrn. Meister Betzler und Hrn. Fouquet von der feinmechanischen Werkstätte des Ammoniaklabors der I.G. Farbenindustrie A.G. Ludwigshafen danke ich bestens für ihre Hilfe beim Bau der Diffusionsapparatur und Umbau der Ultrazentrifuge, Hrn. Meister Bornemann von der Fa. Phywe, Göttingen, für seine Bemühungen um die Ultrazentrifuge im allgemeinen und für die Herstellung des Rotors XXI im besondern.

[11] Th. Bücher, Angew. Chem. **56**, 328 [1943].

Chromosomenuntersuchungen an Insekten

Von Erich Wolf

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biologie, Abt. H. Bauer, Hechingen

(Z. Naturforschg. **1**, 108—109 [1946]; eingegangen am 1. September 1945)

Bei der Bearbeitung der Spermatogenese einiger cytologisch noch unbekannter Arten wurden die folgenden Befunde gemacht, deren ausführliche Darstellung einer späteren Mitteilung vorbehalten bleiben muß.

Zur Frage der Verbreitung der typischen und der atypischen (chiasmafreien) Meiose bei Nematoceren[1] konnten Vertreter zweier weiterer, noch nicht bearbeiteter Familien untersucht werden:

1. *Liriope (Ptychoptera)* spec. (Fam. *Liriopeidae*). Sie hat im ♂ (Spermatogonien) $2n = 10$ (8 + XY) Chromosomen. Die Autosomen sind als 4 Paare V-förmiger, etwas größenverschiedener Chromosomen vorhanden, X als kleines V, Y als kurzes Stäbchen. Die ♂-Meiose folgt dem Normaltypus; es werden je Autosomenbivalent 1—2 Chiasmen gebildet. Auch die Geschlechtschromosomen sind zu einem Bivalent vereinigt, doch ließ sich nicht entscheiden, ob die Bindung durch Chiasmen erfolgt.

[1] E. Wolf, Chromosoma **2**, 192 [1941].

63,700 ergab und sich *später*[11] herausstellte, daß bei der Enolase gerade 1 Mol Hg auf 64000 g Protein kommen. Es ist dies meines Wissens der einzige Fall eines zwingenden Beweises der Richtigkeit der von Svedberg[4] angegebenen Fundamentalformel zur Berechnung des Molekulargewichtes aus den Absolutwerten von s_{20} und D_{20}.

Substanz*	Gelöst in	c %	s in Svedberg unkorrigiert
Polystyrol II 80	Methyliso-propylketon	1,0	9,36 5,83
Periston KW 75	Wasser	0,25	3,17
Buna S 2	Toluol	1,0	0,6

* Die angeführten Substanzen haben wir für Hrn. Dr. J. Hengstenberg von der I.G. Farbenindustrie A.G. Ludwigshafen/Rh. untersucht.

Tab. 5

In Tab. 4 sind die Molekularkonstanten mehrerer Substanzen zusammengestellt, die aus etwa 400 Sedimentations- und 150 Diffusionsversuchen der 3½-jährigen Arbeit von Ende 1942 bis Anfang 1945 ausgewählt wurden. Die Sedimentationskonstanten einiger Kunststoffe sind aus Tab. 5 zu ersehen. Es ergibt sich daher, daß mit der umgebauten Ultrazentrifuge bei 50000 U/M Sedimentationskonstanten bis herab zu etwa 0,6 Svedberg meßbar sind, wenn die Diffusionskonstante klein ist. Bei rascher diffundierenden Substanzen, wie z. B. Hefenucleinsäure oder niedermolekularen Proteinen liegt die Grenze bei etwa 1,0 Svedberg, was einem Molekulargewicht von etwa 10000 bis 20000 entspricht. Die Fehlergrenze einer einzelnen s_{20}-Bestimmung beträgt etwa ± 2—3%. Innerhalb dieses Bereiches sind wiederholte Messungen mit der gleichen Substanz reproduzierbar. Bei Skalenabständen von 5—17,5 cm können Konzentrationen von einigen Prozent bis etwa 0,05% gemessen werden. Für eine einzelne Messung sind je nach Konzentration nur wenige mg Substanz bzw. etwa 0,8 ccm nötig, die aber fast zur Gänze wiedergewonnen werden können.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung der I.G. Farbenindustrie A.G., Ludwigshafen a. Rh., durchgeführt, wofür an dieser Stelle gedankt sei. Inbesondere danke ich Hrn. Dr. J. Hengstenberg für seine große Hilfe bei der Einarbeitung in dieses Arbeitsgebiet. Frl. M. Vialon bin ich für ihre Hilfe bei den Ultrazentrifugen- und Diffusionsversuchen und Fr. U. John für die Auswertung der Skalenaufnahmen zu großem Dank verpflichtet. Hrn. Meister Betzler und Hrn. Fouquet von der feinmechanischen Werkstätte des Ammoniaklabors der I.G. Farbenindustrie A.G. Ludwigshafen danke ich bestens für ihre Hilfe beim Bau der Diffusionsapparatur und Umbau der Ultrazentrifuge, Hrn. Meister Bornemann von der Fa. Phywe, Göttingen, für seine Bemühungen um die Ultrazentrifuge im allgemeinen und für die Herstellung des Rotors XXI im besondern.

[11] Th. Bücher, Angew. Chem. **56**, 328 [1943].

Chromosomenuntersuchungen an Insekten

Von Erich Wolf

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biologie, Abt. H. Bauer, Hechingen

(Z. Naturforschg. **1**, 108—109 [1946]; eingegangen am 1. September 1945)

Bei der Bearbeitung der Spermatogenese einiger cytologisch noch unbekannter Arten wurden die folgenden Befunde gemacht, deren ausführliche Darstellung einer späteren Mitteilung vorbehalten bleiben muß.

Zur Frage der Verbreitung der typischen und der atypischen (chiasmafreien) Meiose bei Nematoceren[1] konnten Vertreter zweier weiterer, noch nicht bearbeiteter Familien untersucht werden:

1. *Liriope (Ptychoptera)* spec. (Fam. *Liriopeidae*). Sie hat im ♂ (Spermatogonien) $2n = 10$ (8 + XY) Chromosomen. Die Autosomen sind als 4 Paare V-förmiger, etwas größenverschiedener Chromosomen vorhanden, X als kleines V, Y als kurzes Stäbchen. Die ♂-Meiose folgt dem Normaltypus; es werden je Autosomenbivalent 1—2 Chiasmen gebildet. Auch die Geschlechtschromosomen sind zu einem Bivalent vereinigt, doch ließ sich nicht entscheiden, ob die Bindung durch Chiasmen erfolgt.

[1] E. Wolf, Chromosoma **2**, 192 [1941].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Die Reduktion der Geschlechtschromosomen erfolgt stets in der 1. Reifeteilung.

2. *Liponeura cinerascens* Lw. (Fam. *Blepharoceridae*). Die Chromosomenzahl im ♂ (Spermatogonien) ist ebenfalls 2n = 10 (8 + XY). Die Autosomen sind als 1 Paar großer, 1 Paar etwas kleinerer V-, 1 Paar Stäbchen- (halbe Länge des großen V)- und 1 Paar etwas kürzerer Stäbchenchromosomen vorhanden; das X ist ein kurzes Stäbchen, Y punktförmig. In der ♂-Meiose fehlen Chiasmen. Die Paarung von X und Y unterbleibt, doch sind sie oft in der Spindellängsrichtung übereinander orientiert; sie werden präreduziert.

Das Vorkommen von Chiasmen bei *Liriope* entspricht den stammesgeschichtlichen Beziehungen dieser Familie zu den *Tipuloidea*. Die systematische Stellung der Blepharoceriden innerhalb der Nematoceren ist unklar, so daß Schlüsse auf die phyletische Entstehung der chiasmenlosen Meiose sich aus den Befunden an *Liponeura* nicht ziehen lassen.

Neben diesen Dipteren wurde zur Erweiterung unserer cytologischen Kenntnisse der *Ephemerida*, von deren mehr als 500 Arten bisher nur eine bearbeitet ist (Katayama[2]),

3. *Ephemera danica* Müll. untersucht. Das ♂ (Spermatogonien) weist 2n = 11 (10+X) Chromosomen auf; im ♀ (Follikelzellen) sind 2n = 12 (10+2X) vorhanden. Es liegt also der XO-Typus vor. Von Autosomen sind die folgenden Formen vorhanden: 2 Paare großer, geringfügig ungleichschenkliger V von etwas verschiedener Länge und 3 Paare sehr kleiner V; das X ist ein kleines J-förmiges Chromosom. Die kleinen Autosomenbivalente bilden in der ♂-Meiose meist 1, die großen meist 2 Chiasmen (Ringtetraden). Das unpaare X liegt in der Metaphase I außerhalb der Äquatorialplatte und wird präreduziert.

Ein Vergleich dieser mit der von Katayama untersuchten Art, *Ameletus costalis*, die 2n = 18 bei XY-Typus aufweist, zeigt die große Verschiedenheit innerhalb der Familie an, so daß die cytologischen Beziehungen der Ephemeriden zu anderen Insektenordnungen, die Katayama diskutiert, noch ganz ungestützt erscheinen.

[2] H. Katayama, The sex chromosomes of a mayfly, *Ameletus costalis* Mats. Jap. J. Genet. **15**, 139 [1939].

Über eine Mutation mit wechselnder und zeitlich begrenzter Wirkung bei Ptychopoda seriata

Von Alfred Kühn

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biologie, Hechingen

(Z. Naturforschg. **1**, 109—112 [1946]; eingegangen am 7. Januar 1946)

Die Mutation *Va* bedingt mit geringer Penetranz eine Störung der Entwicklung der Flügeladern. Die *Va*-Wirkung tritt etwa in der Hälfte der Fälle, in denen sich *Va* ausprägt, erst in späten Entwicklungsstadien auf; wenn sie schon frühe Stadien trifft, verläuft die spätere Entwicklung wieder normal.

Für die Aufklärung der Wirkungsweise von Genen ist es wesentlich, den Zeitpunkt zu kennen, in dem sie in das Entwicklungsgeschehen eingreifen. In den meisten Fällen können wir nur die Veränderung feststellen, die durch ein mutiertes Allel schließlich im Phänotypus erzielt wird. Auch dann, wenn wir die phänokritische Phase ermitteln können, in welcher die Ausbildung eines Merkmals von dem normalen Entwicklungsgang abweicht, läßt sich meist nicht sagen, wann die Veränderung in dem Gefüge der Zellen eingetreten ist, welche den Enderfolg bedingt. Das veranschaulichen besonders die Fälle, in denen eine Mutation prädeterminierend wirkt. Mit den Allelen *Syb* und *syb* wechselt die Ausdehnung des Symmetriefeldes im Flügelmuster von *Ephestia;* es wird als der Vorgang der Ausbreitung der Symmetriefeld-Determination beeinflußt, welcher sich in der jungen

Die Reduktion der Geschlechtschromosomen erfolgt stets in der 1. Reifeteilung.

2. *Liponeura cinerascens* Lw. (Fam. *Blepharoceridae*). Die Chromosomenzahl im ♂ (Spermatogonien) ist ebenfalls $2n = 10$ (8 + XY). Die Autosomen sind als 1 Paar großer, 1 Paar etwas kleinerer V-, 1 Paar Stäbchen- (halbe Länge des großen V)- und 1 Paar etwas kürzerer Stäbchenchromosomen vorhanden; das X ist ein kurzes Stäbchen, Y punktförmig. In der ♂-Meiose fehlen Chiasmen. Die Paarung von X und Y unterbleibt, doch sind sie oft in der Spindellängsrichtung übereinander orientiert; sie werden präreduziert.

Das Vorkommen von Chiasmen bei *Liriope* entspricht den stammesgeschichtlichen Beziehungen dieser Familie zu den *Tipuloidea*. Die systematische Stellung der Blepharoceriden innerhalb der Nematoceren ist unklar, so daß Schlüsse auf die phyletische Entstehung der chiasmenlosen Meiose sich aus den Befunden an *Liponeura* nicht ziehen lassen.

Neben diesen Dipteren wurde zur Erweiterung unserer cytologischen Kenntnisse der *Ephemerida*, von deren mehr als 500 Arten bisher nur eine bearbeitet ist (Katayama[2]),

3. *Ephemera danica* Müll. untersucht. Das ♂ (Spermatogonien) weist $2n = 11$ (10+X) Chromosomen auf; im ♀ (Follikelzellen) sind $2n = 12$ (10+2X) vorhanden. Es liegt also der XO-Typus vor. Von Autosomen sind die folgenden Formen vorhanden: 2 Paare großer, geringfügig ungleichschenkliger V von etwas verschiedener Länge und 3 Paare sehr kleiner V; das X ist ein kleines J-förmiges Chromosom. Die kleinen Autosomenbivalente bilden in der ♂-Meiose meist 1, die großen meist 2 Chiasmen (Ringtetraden). Das unpaare X liegt in der Metaphase I außerhalb der Äquatorialplatte und wird präreduziert.

Ein Vergleich dieser mit der von Katayama untersuchten Art, *Ameletus costalis*, die $2n = 18$ bei XY-Typus aufweist, zeigt die große Verschiedenheit innerhalb der Familie an, so daß die cytologischen Beziehungen der Ephemeriden zu anderen Insektenordnungen, die Katayama diskutiert, noch ganz ungestützt erscheinen.

[2] H. Katayama, The sex chromosomes of a mayfly, *Ameletus costalis* Mats. Jap. J. Genet. **15**, 139 [1939].

Über eine Mutation mit wechselnder und zeitlich begrenzter Wirkung bei Ptychopoda seriata

Von Alfred Kühn

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biologie, Hechingen

(Z. Naturforschg. **1**, 109—112 [1946]; eingegangen am 7. Januar 1946)

Die Mutation *Va* bedingt mit geringer Penetranz eine Störung der Entwicklung der Flügeladern. Die *Va*-Wirkung tritt etwa in der Hälfte der Fälle, in denen sich *Va* ausprägt, erst in späten Entwicklungsstadien auf; wenn sie schon frühe Stadien trifft, verläuft die spätere Entwicklung wieder normal.

Für die Aufklärung der Wirkungsweise von Genen ist es wesentlich, den Zeitpunkt zu kennen, in dem sie in das Entwicklungsgeschehen eingreifen. In den meisten Fällen können wir nur die Veränderung feststellen, die durch ein mutiertes Allel schließlich im Phänotypus erzielt wird. Auch dann, wenn wir die phänokritische Phase ermitteln können, in welcher die Ausbildung eines Merkmals von dem normalen Entwicklungsgang abweicht, läßt sich meist nicht sagen, wann die Veränderung in dem Gefüge der Zellen eingetreten ist, welche den Enderfolg bedingt. Das veranschaulichen besonders die Fälle, in denen eine Mutation prädeterminierend wirkt. Mit den Allelen *Syb* und *syb* wechselt die Ausdehnung des Symmetriefeldes im Flügelmuster von *Ephestia;* es wird als der Vorgang der Ausbreitung der Symmetriefeld-Determination beeinflußt, welcher sich in der jungen

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Puppe vollzieht[1, 2]. Bei den reziproken F_1-Bastarden ist die Symmetriefeldbreite jeweils im mütterlichen Sinne verschoben. Es läßt sich also die Nachwirkung eines Gens erkennen, das in der Zygote nicht mehr vorhanden ist. Bei bestimmten von Außenbedingungen abhängigen Mutationsmerkmalen kann die Auslösung lange vor der Ausbildung des Merkmals erfolgen. So erscheint die von der Zuchttemperatur abhängige Hemmung der norsivität auch bei gleichen Außenbedingungen der Zeitpunkt, in dem die Wirkung des mutierten Allels in die Entwicklung eingreift. Die verschiedenen Grade der stufenweise umschlagenden Wirkung von *vd* bei *Ephestia* lassen sich durch Hitzereizung phänokopieren; und man erhält Abänderungen der Schuppenausbildung, die um so stärkeren *vd*-Auswirkungen entsprechen, in je früheren Stadien der Hitzereiz gesetzt wird, je frühere Determinations-

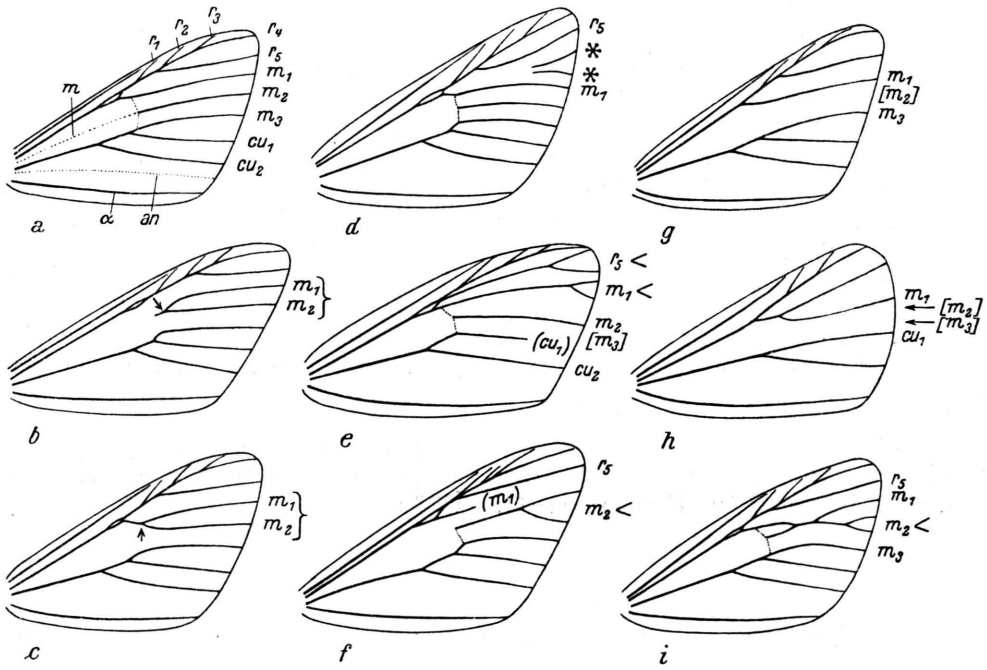


Abb. 1. Aderung des normalen rechten Vorderflügels von *Ptychopoda seriata* Schrk.; punktiert die Discoidalquerader und die während der Puppenentwicklung zurückgebildeten Lakunen m und an; b, c Verlagerungen der Abzweigungsorte von m_1 und m_2; d—h starke Abänderungen des Adersystems; d überzählige Äste (*) ohne Anschluß an einen normalen Aderstamm; e, f, i überzählige Verzweigung eines Aderastes (<); e, f unvollständige Ader jeweils in ( ); e, g—h vollständiger Ausfall eines Aderastes, jeweils in [ ]; i Aderverbiegung und stellenweise Verschmelzung. Vergr. 4,5/1.

malen Ausbildung des Schuppenapparates in der Puppe bei der „Glasflügeligkeit" von *Ephestia* auch dann, wenn die Raupen schon am Anfang der Entwicklung eine bestimmte Zeit lang bei 25° gehalten werden[3]. Es tritt also eine dauernde Zustandsänderung ein, welche sich später in der Periode der Schuppenbildung auswirkt. In bestimmten Fällen schwankt bei Mutationen mit wechselnder Expres-

stadien also getroffen werden[4]. Hieraus läßt sich schließen, daß auch die *vd*-Wirkung in einem bestimmten Zeitpunkt einsetzt, und daß das Auftreten dieser Wirkung zeitlich wechselt. Die Ablenkung der Schuppenentwicklung aus der normalen Bahn durch *vd* oder den Hitzereiz ist eine endgültige; es läßt sich nicht sagen, ob die *vd*-Wirkung mit ihrem Eintritt eine bleibende Zustandsänderung schafft oder einen vorübergehenden Vorgang bedingt, der einen gerade ablaufenden, über die weitere Entwicklung entscheidenden Determinationsschritt stört. Bei einer neuen Mutation von *Ptychopoda*

[1] A. Kühn u. M. v. Engelhardt, Roux' Arch. **130**, 660 [1933].

[2] A. Kühn u. K. Henke, Abh. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. **15**, 225 [1936].

[3] A. Kühn u. K. Henke, Abh. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. **15**, 82 [1929].

[4] A. Kühn, Biol. Zbl. **64**, 81 [1944].

seriata ist jedoch eine Entscheidung hierüber möglich.

In einem Inzuchtstamm erschienen von einer bestimmten Generation an regelmäßig Anomalien der Flügeladern in einem niederen Prozentsatz, der vom Geschlecht abhängig ist (bei ♀♀ 2,82 ± 0,66, bei ♂♂ 6,28 ± 1,04%). Bei der Kreuzung mit Stämmen mit normaler Flügeladerung erschienen die Anomalien wieder in F_1 (bei ♀♀ 0,82 ± 0,38, bei ♂♂ 2,44 ± 1,21%) und in F_2 in Häufigkeiten, die der Erwartung bei einpaarigem Erbgang gut entsprechen (bei ♀♀ 1,63 ± 0,57, bei ♂♂ 3,62 ± 0,92%). Und aus F_2 wurden Linien mit dem Mutationsmerkmal weitergezüchtet.

Die Abänderungen der Aderung, die durch diese *unvollständig dominante Mutation Va (Venis abnormibus)* hervorgerufen werden, sind sehr vielgestaltig. Weitaus am häufigsten sind unter den 148 untersuchten Flügeln, an denen sich *Va* ausprägte, bestimmte *Abänderungen der Abzweigungsweise* der in normaler Anzahl vorhandenen Adern. Abb. 1a zeigt die normale Aderung des *Ptychopoda*-Vorderflügels (Aderbezeichnung nach Spuler, Comstock u. Needham, Enderlein). Die Ader m_1 zweigt von r ab; m_2 ist die gerade Fortsetzung des in der Puppe zurückgebildeten Stammes m; m_3 geht von cu_1 ab. Die zwischen m_1 und m_3 verlaufende Discoidalquerader ist im Imaginalflügel oft stark zurückgebildet. Bei mehr als der Hälfte aller abnormen Flügel ist die Aderverzweigung in der Flügelmitte, in dem Bereich der Discoidalquerader, betroffen. Entweder ist m_1 von r getrennt und mit m_2 verbunden (Abb.1b; 44,6%), oder m_2 zweigt von m_1 ab (Abb.1c; 8,8%). Diese Abweichungen von der Norm ergeben ein zwar andersartiges, aber durchaus geordnetes Adermuster, dessen Unterschied von der Norm nur bei genauem Zusehen bemerkt wird. Viel stärker wird das Aderbild betroffen durch *überzählige Aderäste* (Abb. 1d, e, f, i), das *Fehlen ganzer Adern* (Abb. 1e, g, h) *oder von Aderstücken* (Abb. 1e, f), *Verbiegungen oder stellenweise Verschmelzungen von Adern* (Abb. 1h). Sehr häufig kommen mehrere dieser starken Abänderungen nebeneinander vor (Abb. 1e, f, i), so daß das Adermuster sehr unregelmäßig wird.

Die Adern sind verdickte Chitinleisten, die auf der Unterseite, in geringem Maß auch auf der Oberseite der Flügel von dem die Blutlakunen begrenzenden Epithel ausgeschieden werden. Das Lakunensystem bildet sich nicht als ein von der Flügelbasis nach dem Außenrand vorwachsendes Verzweigungssystem, sondern in der Flügelanlage der Raupe werden zuerst die Endverzweigungen der Adern voneinander abgegrenzt als Hohlräume, zwischen denen die Epithelien der Oberseite und der Unterseite des Flügelsäckchens sich aneinanderlegen und verlöten[5, 6, 7]. Dann schreitet die Ausbildung der Lakunen nach der Flügelbasis hin fort; dabei stellt ihr Zusammenfließen basalwärts noch nicht die endgültige Form der Aderverbindung her (Abb. 2a). Erst in der Vorpuppe und in der jungen Puppe werden die endgültigen Querverbindungen zwischen den längs verlaufenden Lakunen in der Flügelmitte und damit die Abzweigungsstellen des Adersystems fertiggestellt (Abb. 2b, vergl. 1a), und der Stamm m, in den ursprünglich die Äste m_1, m_2 und m_3 zusammenlaufen, wird zurückgebildet. Die starken Abänderungen des Adersystems, welche die Anzahl der Äste betreffen (Abb. 1d—h), müssen sich schon früh in der Imaginalscheibe der Raupe vollziehen. Wenn Adern ausfallen, bleibt an ihrer Stelle nicht eine Lücke im Adersystem, wie dies bei einer späteren Rückbildung einer Lakune sein müßte, sondern die übrigen Adern sind weiter auseinandergerückt (Abb. 1g, h); bisweilen wird

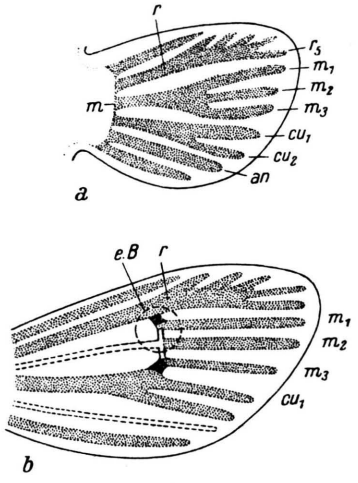


Abb. 2. Schema der Entwicklung des Lakunensystems. Aderbezeichnungen wie in Abb. 1. a Anlage in der Imaginalscheibe der Raupe; b Umbildungen in der Vorpuppe: an und m werden reduziert, die Vergabelungsstelle zu m_1, m_2, m_3 wird zur Discoidalquerader, Querverschmelzungen (schwarz gezeichnet) verbinden m_1 mit r, m_3 mit cu; e.B empfindlicher Bereich, in dem sich die späte Auswirkung von *Va* manifestiert.

[5] W. Köhler, Z. Morph. Ökol. **24**, 582 [1932].
[6] I. Behrends, Z. Morph. Ökol. **30**, 573 [1935].
[7] H. Kuntze, Z. Morph. Ökol. **30**, 544 [1935].

der Ausfall einer Ader durch eine überzählige Verzweigung einer anderen Ader ausgeglichen (Abb. 1f). Die ganze ursprüngliche Aufteilung des Flügelhohlraumes bei der Anlegung der Endzweige des Adersystems ist also in diesen Fällen durch *Va* abgeändert. Wenn lediglich abweichende Aderverbindungen in dem mittleren Flügelgebiet (Abb. 2b, e.B) hergestellt wurden (Abb. 1b, c), sind erst die später ablaufenden Vorgänge von der Wirkung des mutierten Allels betroffen.

Bei dieser Mutation kann es sich nicht um eine Zustandsänderung handeln, die bei starker Auswirkung von *Va* früh, bei schwacher Auswirkung später einsetzt und dann bestehen bleibt; denn dann müßte man erwarten, daß mit den starken Abänderungen in der Peripherie des Adersystems auch häufig Abzweigungsänderungen im mittleren Flügelbereich verbunden sind. Das ist aber nicht der Fall. In Flügeln mit vermehrten oder ganz oder teilweise fehlenden Aderästen ist die Abzweigungsweise der vorhandenen Adern in der Flügelmitte fast immer normal (Abb. 1d—f, i). Die weitaus häufigste Abzweigungsänderung, die Verlagerung von m_1 an m_2 (Abb. 1b), die nahezu bei der Hälfte der abgeänderten Flügel auftritt, wurde nie, die Verlagerung von m_2 an m_1 nur einmal mit einer der starken Abänderungen verknüpft gefunden.

Es bleibt also nur der Schluß: *Va löst einen Vorgang aus, der nur eine bestimmte Zeit lang wirkt.* Er trifft in etwa der Hälfte der Fälle, in denen er sich manifestiert, erst die späten Entwicklungsstadien der Flügelentwicklung; wenn er schon frühe Stadien erreicht, biegt die Entwicklung nach seinem Ablauf wieder in die normale Bahn ein. Nur in sehr seltenen Fällen greift die Störung von der frühen in die späte Entwicklungsperiode über.

NACHRICHTEN

Von K. Lorenz, den wir im vorigen Heft als vermißt meldeten, liegt jetzt Nachricht aus russischer Gefangenschaft vor. Wir verdanken diese Mitteilung Hrn. Grzimek, Frankfurt/M.

MITTEILUNG DER REDAKTION

Mehrfach geäußerten Wünschen entsprechend, ist die Redaktion bereit, Manuskripte von Arbeiten, die vorläufig noch nicht veröffentlicht werden sollen, bis zum Abruf durch die Verfasser in Verwahrung zu nehmen. Die Manuskripte werden bei der Redaktion unter Festlegung des Eingangsdatums registriert.

Verantwortlich für den Inhalt: H. Friedrich-Freksa und A. Klemm
Druck der Hoffmannschen Buchdruckerei Felix Krais Stuttgart

Zur Bose-Statistik[1]

Von GERHARD SCHUBERT

Aus dem Laboratorium für Technische Physik der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. **1**, 113—120 [1946]; eingegangen am 2. November 1945)

Es wird zunächst gezeigt, daß es für die Bose-Statistik gleichgültig ist, ob man als maximale Besetzungszahl der einzelnen Energieniveaus die Teilchenzahl N des ganzen Systems, wie kürzlich Giovanni Gentile jr. vorgeschlagen hat, oder unendlich, wie man es bisher getan hat, annimmt. Es folgt dies nicht nur aus der Wellenmechanik, sondern auch aus der mit Hilfe der Darwin-Fowlerschen Anwendung der Sattelpunktsmethode gewonnenen Bose-Verteilungsfunktion, die auf Glieder der Ordnung 1/N und kleiner erweitert wird. Aus der Abschätzung der Erweiterungsglieder schließen wir, daß bei tiefsten Temperaturen sämtliche Zusatzglieder berücksichtigt werden müßten, daß deshalb dort auch die erweiterte Bose-Formel ihre Brauchbarkeit verliert. Mittlere Besetzungszahlen und mittlere Energie des Bose-Gases am absoluten Nullpunkt werden ohne die Fowlersche Methode hergeleitet.

Wir betrachten ein allgemeines mechanisches System von N Teilchen, das die Voraussetzungen der statistischen Mechanik erfüllen soll, z. B. N Gasatome, die in ein Gefäß vom Volumen V eingeschlossen sind. Bei der Fermi- und der Bose-Statistik werden im Gegensatz zur klassischen Boltzmann-Statistik die Teilchen als ununterscheidbar angesehen. Während sich aber bei der Fermi-Statistik höchstens *ein* Teilchen in einer Zelle des Phasenraumes befinden darf, ist diese Zahl bei der Bose-Statistik *unbeschränkt*.

Nun hat Giovanni Gentile jun.[2] vorgeschlagen, eine beliebige feste Zahl M von Partikeln höchstens je Zelle zuzulassen. Die Fermi-Statistik erscheint dann als Sonderfall $M = 1$. Für die Bose-Statistik nimmt Gentile ausdrücklich $M = N$ und nicht $M = \infty$ an, wie es bisher immer geschah, weil nicht mehr als N Teilchen vorhanden sind, die in einer Zelle untergebracht werden können. Er glaubt mit $M = N$ eine wesentliche Verbesserung der Bose-Statistik erreicht zu haben. Sonstige M führen zu einer von ihm „intermediär" genannten Statistik.

Wir wollen zum Vergleich die sich ergebenden Verteilungsfunktionen anschreiben. Es seien $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \ldots$ die möglichen Energiewerte eines Teilchens und $\bar{n}_j$ die mittlere Anzahl von Teilchen, welche die Energie ε_j besitzen. Dann gilt[3]:

a) für allgemeines M (Gentile)

$$\bar{n}_j = \frac{1}{\frac{1}{r}\exp\left(\frac{\varepsilon_j}{kT}\right) - 1} - \frac{(M+1)}{\frac{1}{r^{M+1}}\exp\left(\frac{(M+1)\,\varepsilon_j}{kT}\right) - 1} \tag{1}$$

b) für $M = \infty$ (Bose)

$$\bar{n}_j = \frac{1}{\frac{1}{r}\exp\left(\frac{\varepsilon_j}{kT}\right) - 1}. \tag{2}$$

Dabei ist r ein Parameter, der aus der Bedingung

$$\sum_{j=1}^{\infty} \bar{n}_j = N$$

zu bestimmen ist.

Der Vorschlag Gentiles, im Falle der Bose-Statistik in seiner Formel (1) $M = N$ zu setzen, weil tatsächlich bei gegebener Teilchenzahl N höchstens N Partikel in einer Zelle sein können, scheint zunächst bestechend. Es ist daher wünschenswert zu untersuchen, ob dadurch tatsächlich

[1] Die Arbeit wurde 1944 verfaßt, der Z. Physik eingesandt, ist dort aber nicht mehr erschienen.

[2] Osservazioni sopra le statistiche intermedie. Nuovo Cimento Ann. XVII, N. 10 [1940].

[3] Wir schreiben im allgemeinen exp (z) statt e^z.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

eine Abänderung der Bose-Verteilung bewirkt wird und wenn, wie diese dann aussieht.

Hingegen ist der Fall der intermediären Statistik von Gentile uninteressant, weil aus wellenmechanischen Betrachtungen folgt, daß diese intermediäre Statistik nicht realisiert werden kann, wie A. Sommerfeld[4] sofort bemerkt hat. Die Wellenfunktion eines Systems von N gleichartigen ununterscheidbaren Teilchen darf *nur* symmetrischen oder antisymmetrischen Charakter besitzen. Dies schließt man aus der algebraischen Theorie der Permutationsgruppe (vergl. etwa [5]). Die antisymmetrische Wellenfunktion läßt sich in der Form der bekannten Slaterschen Determinante schreiben, aus der ersichtlich ist, daß sich gemäß dem Pauli-Prinzip nur null oder ein Teilchen in einer Zelle des Phasenraumes aufhalten dürfen. Dem entspricht die Fermi-Dirac-Statistik, die uns hier nicht weiter beschäftigt. Bei der symmetrischen Wellenfunktion ist die Zahl der Partikel je Zelle unbeschränkt. Hieraus entspringt die Bose-Einstein-Statistik. Die systematische Entwicklung der statistischen Mechanik aus der Quantenmechanik heraus läßt eben erkennen, daß primär nicht die maximale Besetzungszahl der Zellen, sondern der Charakter der Permutationsgruppe über das statistische Verhalten der Teilchen entscheidet.

Was nun die Bose-Statistik betrifft, so werden wir mit Hilfe der Darwin-Fowlerschen Sattelpunktmethode feststellen, daß der Vorschlag, die Bose-Formel (2) um das Gentilesche Glied zu erweitern, inkonsequent ist. Man läßt nämlich bei der gewöhnlichen Bose-Formel Glieder von der Größenordnung 1/N weg, während das Gentilesche Glied von der Größenordnung e^{-N} ist. Es läßt sich streng zeigen, daß $M = N$ und $M = \infty$ exakt auf dieselbe Verteilung führen. Ferner geben wir das Glied der Größenordnung 1/N an, um das man die nicht ganz strenge Bose-Formel (2) erweitern muß, damit sie bis auf Glieder der Ordnung $N^{-3/2}$ richtig ist. Von Wichtigkeit ist die Tatsache, daß für $T \to 0$ alle weggelassenen Glieder berücksichtigt werden müßten, weil sie für $T \to 0$ nicht mehr von der Größenordnung 1/N und kleiner sind, sondern mit dem Boseschen Glied vergleichbar werden. Am absoluten Nullpunkt selbst befinden sich alle N Teilchen auf dem tiefsten Energieniveau.

[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1988 [1942].

[5] E. Fues, Einführung in die Quantenmechanik. Leipzig 1935.

I. Ableitung der Verteilungsfunktion

Unsere Voraussetzungen sind die in der statistischen Mechanik üblichen (vergl. etwa [6]). Die aus der Schrödinger-Gleichung folgenden Energie-Eigenwerte $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \ldots$ *eines Teilchens* können ohne wesentliche Beschränkung der Allgemeinheit als nicht-entartet angenommen werden, so daß

$$\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3 \ldots$$

gilt. Eine Entartung könnten wir jederzeit berücksichtigen, indem wir gewisse ε_j einander gleich setzen.

Zur Herleitung der Verteilungsfunktion dient uns, weil mathematisch am strengsten durchführbar, die Darwin-Fowlersche Methode in der von E. Schrödinger[7] vorgezeichneten Form[8]. Die Ableitung aller interessierenden Mittelwerte erfolgt dabei aus der Planckschen Zustandssumme. Diese wird folgendermaßen definiert (vergl. Schrödinger):

Ein möglicher Zustand unseres Systems wird durch Zahlen n_j gekennzeichnet, welche angeben, wieviele Teilchen die Energie ε_j besitzen. Die *Energie des Systems ist in diesem Zustand*

$$\sum_j n_j \varepsilon_j .$$

Die Zustandssumme des Systems von N Teilchen ist dann:

$$Z_N = \sum_{(\sum n_j = N} \exp\left(-\frac{1}{kT} \sum_j n_j \varepsilon_j\right) . \qquad (3)$$

Die Summe geht also über alle Besetzungen, die bei gegebener Teilchenzahl N möglich sind. Statt Gl. (3) können wir auch schreiben:

$$Z_N = \sum_{(\sum n_j = N)} \Pi_j \exp\left(-\frac{n_j \varepsilon_j}{kT}\right) . \qquad (3a)$$

Wir vermögen uns von der Nebenbedingung $\sum n_j = N$ auf folgende Weise freizumachen: Wir multiplizieren (3a) mit w^N, wobei w eine komplexe Veränderliche bedeutet. Dann ist:

$$\sum_N Z_N w^N = \sum_{n_j = 0}^{M} \Pi_j w^{n_j} \exp\left(-\frac{n_j \varepsilon_j}{kT}\right) . \qquad (4)$$

[6] P. Jordan, Statistische Mechanik auf quantentheoretischer Grundlage. Braunschweig 1933.

[7] Physik. Z. **27**, 95 [1926].

[8] Gentile bedient sich, wie meist üblich, der Stirlingschen Formel in der Gestalt $\log N! = N \log N - N$. Dies ist inkonsequent, da hier bereits Glieder der Größenordnung 1/N weggelassen sind.

Hier können wir nun die Summation über die n_j (geometrische Reihen) ohne die Beschränkung $\Sigma n_j = N$ ausführen und erhalten:

$$\left.\begin{aligned} \sum_N Z_N w^N &= \prod_j \frac{1-(w x_j)^{M+1}}{1-w x_j}, \\ x_j &= \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{kT}\right) < 1. \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

Die Zustandssumme für eine bestimmte Teilchenzahl N ergibt sich also als Koeffizient von w^N in der Entwicklung des Produktes über j in (5) nach Potenzen von w. Der Residuensatz der Funktionentheorie liefert hierfür:

$$Z_N = \frac{1}{2\pi i} \int_0 w^{-N-1} \prod_j \frac{1-(w x_j)^{M+1}}{1-w x_j} \, dw. \quad (6)$$

Der Integrationsweg umläuft dabei den Punkt $w = 0$ im positiven Sinne.

Wir schließen aus (6) – einer Bemerkung von J. Meixner folgend — unmittelbar, daß die Fälle $M = N$ und $M = \infty$ auf dieselbe Zustandssumme führen. Es ist nämlich:

$$\frac{1}{2\pi i} \int_0 \frac{\prod_j [1-(w x_j)^{M+1}]}{w^{N+1} \prod_j (1-w x_j)} \, dw =$$

$$= \frac{1}{2\pi i} \int_0 \frac{1 - w^{N+1} \sum_j x_j^{N+1} + w^{2N+2} \sum_{j,k} (x\ x_k)^{N+1}}{w^{N+1} \prod_j (1-w x_j)} \, dw$$

$$= \frac{1}{2\pi i} \int_0 \frac{1}{w^{N+1} \prod_j (1-w x_j)} \, dw.$$

Dabei muß der Integrationsweg den Punkt $w = 0$ im positiven Sinn umlaufen, darf aber keinen der Punkte $w = 1/x_j$ einschließen.

Das letzte Integral mit derselben Vorschrift für den Integrationsweg hätten wir erhalten, wenn wir bei der Summation der geometrischen Reihen in (4) gleich bis $M = \infty$ aufsummiert hätten.

Das Gentilesche Glied in (1) stellt nun keineswegs das Korrektionsglied 1. Näherung einer verbesserten Bose-Formel dar, sondern ein Glied einer sehr viel höheren Näherung. Deshalb ist es wichtig, die Korrektionsglieder der Bose-Formel (2) in aller Konsequenz zu entwickeln. Dazu dient uns das Integral (6). Der Integrand ist eine meromorphe Funktion mit einem Pol $(N+1)$ter Ordnung bei $w = 0$ und einer wesentlich singulären Stelle im Unendlichen. Längs der positiv reellen Halbachse sind die Funktionswerte reell und besitzen ein Minimum an einer bestimmten Stelle, die wir r nennen wollen. Dieses Minimum stellt seinerseits auf dem Kreise um $w = 0$ mit Radius r ein Maximum dar, weil der zweite Differentialquotient des Integranden nach w auf der betrachteten Halbachse positiv, senkrecht dazu aber negativ bei gleichem Betrag ausfällt. Der Punkt $w = r$ ist also ein Sattelpunkt. Da man es praktisch immer mit sehr großen Werten für N zu tun hat, so sind Minimum und Maximum sehr scharf ausgeprägt und legen deshalb die Anwendung der Sattelpunktsmethode zur Auswertung des Integrals nahe:

Nullsetzen des ersten Differentialquotienten des Integranden liefert für den Sattelpunkt $w = r$ eine Bestimmungsgleichung. Man erhält diese am bequemsten, indem man die logarithmische Ableitung des Integranden gleich Null setzt:

$$N + 1 = \sum_j \left\{ \frac{r x_j}{1 - r x_j} - \frac{(M+1)(r x_j)^{M+1}}{1-(r x_j)^{M+1}} \right\}. \quad (7)$$

Wir legen durch den Sattelpunkt den Integrationsweg, indem wir im Integral (6)

$$w = r e^{i\varphi} \quad (8)$$

substituieren. Nun entwickelt man den Integranden in der Umgebung der Stelle $w = r$ folgendermaßen:

$$(r e^{i\varphi})^{-N-1} \prod_j \frac{1-(r e^{i\varphi} x_j)^{M+1}}{1 - r e^{i\varphi} x_j} = \exp\left(\sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{\varphi^\nu}{\nu!} f_\nu(r, x_j) \right). \quad (9)$$

Dabei ist:

$$f_0 = -(N+1) \log r + \sum_j \left\{ \log\left(1-(r x_j)^{M+1}\right) - \log(1 - r x_j) \right\}, \quad (10)$$

$$f_1 = -i(N+1) + i \sum_j \left\{ \frac{r x_j}{1 - r x_j} - \frac{(M+1)(r x_j)^{M+1}}{1-(r x_j)^{M+1}} \right\}, \quad (10a)$$

$$f_2 = -\sum_j \left\{ \frac{r x_j}{(1 - r x_j)^2} - \frac{(M+1)^2 (r x_j)^{M+1}}{\left(1-(r x_j)^{M+1}\right)^2} \right\}, \quad (10b)$$

$$f_3 = -i \sum_j \left\{ \frac{r x_j + (r x_j)^2}{(1 - r x_j)^3} - \frac{(M+1)^3 \left((r x_j)^{M+1} + (r x_j)^{2M+2}\right)}{\left(1 - (r x_j)^{M+1}\right)^3} \right\} \quad \text{usw.} \tag{10c}$$

Wegen Gl. (7) ist $$f_1 = 0 . \tag{11a}$$

Ferner schreiben wir:

$$f_2 = -F_2 , \qquad f_{3+2\nu} = i F_{3+2\nu} , \qquad f_{4+2\nu} = F_{4+2\nu} \qquad (\nu = 0, 1, 2) . \tag{11b, c, d}$$

Damit wird aus unserem Integral (6):

$$Z_N = \frac{1}{2\pi} r^{-N} \prod_j \frac{1 - (r x_j)^{M+1}}{1 - r x_j} \cdot \int_{-\pi}^{\pi} \exp\left(i\varphi - \varphi^2 \frac{F_2}{2} + i\varphi^3 \frac{F_3}{6} \cdots \right) d\varphi . \tag{12}$$

Die Sattelpunktsmethode ist jedoch nur dann zweckmäßig, wenn $$F_2 \gg 1 \tag{13}$$

ist. Damit der Integrationsweg nur einen Paß überschreitet, der wesentlich zum Integral beiträgt, während der Integrand längs des übrigen Weges nahezu Null ist, muß *mindestens* gelten:

$$O\left(\frac{F_\mu}{\sqrt{2^\mu}\, \Gamma\left(\frac{\mu}{2} + 1\right) \sqrt{F_2{}^\mu}} \right) = O\left(\frac{1}{\sqrt{F_2}} \right) \quad (\mu = 3, 4, \ldots) . \tag{14}$$

Dabei ist O das Landausche Größenordnungssymbol. Zunächst nehmen wir die Größenordnungsbeziehungen (13) und (14) als erfüllt an und gehen auf die physikalische Bedeutung später ein.

Mit der Substitution $\varphi = \sqrt{\frac{2}{F_2}}\, \chi$ wird aus Gl. (12):

$$Z_N = \frac{1}{\sqrt{2}\, \pi r^N \sqrt{F_2}} \prod_j \frac{1 - (r x_j)^{M+1}}{1 - r x_j} \cdot + \pi \sqrt{\frac{F_2}{2}} \cdot$$

$$\int \exp\left[i\chi \sqrt{\frac{2}{F_2}} - \chi^2 + i\chi^3 \sqrt{\frac{2}{F_2}}^3 \frac{F_3}{6} - \pi \sqrt{\frac{F_2}{2}} + \chi^4 \left(\frac{2}{F_2}\right)^2 \frac{F_4}{24} + \ldots . \right] d\chi . \tag{15}$$

Wenn wir von $-\infty$ bis $+\infty$ integrieren, so ist der Fehler gegenüber dem Integral (15) nur von der Größenordnung e^{-F_2}. Man spaltet nun den Faktor $e^{-\chi^2}$ ab und entwickelt in eine Potenzreihe von χ [9], wobei man die ungeraden Potenzen weglassen darf, da sie zum Integral nichts beitragen:

$$+ \pi \sqrt{\frac{F_2}{2}} \cdot \int \exp(\ldots)\, d\chi = 2\left[1 + O\, e^{-F_2}\right] \cdot - \pi \sqrt{\frac{F_2}{2}} \cdot$$

$$\int_0^\infty e^{-\chi^2} \left[1 - \chi^2 \frac{1}{F_2} + \chi^4 \frac{12 - 2F_3}{3 F_2^2} + \sum_{\nu=2}^{\infty} \chi^{2\nu} \frac{2^\nu F_{2\nu}}{(2\nu)!\, F_2^\nu} + \chi^6\, O\left(\frac{1}{F_2}\right) + \ldots \right] d\chi . \tag{16}$$

Mit $\chi^2 = \xi$ erhalten wir:

$$+ \pi \sqrt{\frac{F_2}{2}} \cdot \int \exp(\ldots)\, d\chi = \left[1 + O\left(e^{-F_2}\right)\right] \left[\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) - \pi \sqrt{\frac{F_2}{2}} - \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \frac{1}{F_2} + \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \frac{12 - 2F_3}{3 F_2^2} + \right.$$

$$\left. + \sum_{\nu=2}^{\infty} \Gamma\left(\frac{2\nu+1}{2}\right) \frac{2^\nu F_{2\nu}}{(2\nu)!\, F_2^\nu} + \Gamma\left(\frac{7}{2}\right) O\left(\frac{1}{F_2}\right) + \ldots \right]$$

$$= \sqrt{\pi} \left[1 - \frac{1}{2F_2} + \frac{6 - F_3}{2 F_2^2} + \sum_{\nu=2}^{\infty} \frac{F_{2\nu}}{2^\nu \nu!\, F_2^\nu} + \frac{15}{8} O\left(\frac{1}{F_2}\right) + \ldots \right] . \tag{17}$$

[9] Da die Integrationsgrenzen eigentlich $\pm \pi \sqrt{\frac{F_2}{2}}$ sind, ist dies Vorgehen jedenfalls zulässig.

Dabei wird $O(e^{-F_2})$ gegen $O\left(\frac{1}{F_2}\right)$ vernachlässigt. Wir tragen Gl. (17) in Gl. (15) unter Berücksichtigung der Beziehung (14) ein, deren Berechtigung wir an dieser Stelle erkennen:

$$Z_N = \frac{1}{\sqrt{\pi}\, r^N \sqrt{F_2(r, x_j)}} \left(\prod_j \frac{1-(r x_j)^{M+1}}{1 - r x_j} \right) \cdot \left[1 + \sum_{\nu=2}^{\infty} \frac{F_{2\nu}(r, x_j)}{2^\nu \nu ! \, F_2(r, x_j)^\nu} + O\left(\frac{1}{F_2}\right) \right]. \tag{18}$$

Aus der Zustandssumme sollen nun die *mittleren Besetzungszahlen* berechnet werden. Die statistische Mittelbildung auf Gl. (2) angewandt liefert:

$$\bar{n}_\lambda = \frac{\sum_{(\sum n = N)} n_\lambda \exp\left(-\frac{1}{kT}\sum_j n_j \varepsilon_j\right)}{\sum_{(\sum n_j = N)} \exp\left(-\frac{1}{kT}\sum_j n_j \varepsilon_j\right)} \equiv \frac{\partial \log Z_N}{\partial\left(-\frac{\varepsilon_\lambda}{kT}\right)} \equiv \frac{\partial \log Z_N}{\partial \log x_\lambda}. \tag{19}$$

Mit unserer Zustandssumme (18) ergibt sich:

$$\bar{n}_\lambda = \frac{r x_\lambda}{1 - r x_\lambda} - \frac{(M+1)(r x_\lambda)^{M+1}}{1-(r x_\lambda)^{M+1}} - \frac{x_\lambda}{2 F_2}\frac{\partial F_2}{\partial x_\lambda} + \frac{-x_\lambda \sum_{\nu=2}^{\infty} \frac{F_{2\nu}}{2^\nu (\nu-1)!\, F_2^{\nu+1}} \frac{\partial F_2}{\partial x_\lambda} + O\left(\frac{1}{F_2^2}\right)}{1 + \sum_{\nu=2}^{\infty} \frac{F_{2\nu}}{2^\nu \nu ! \, F_2^\nu} + O\left(\frac{1}{F_2}\right)} \tag{20}$$

oder mit Benutzung der Gl. (10b) und (11b):

$$\bar{n}_\lambda = \frac{r x_\lambda}{1 - r x_\lambda} - \frac{(M+1)(r x_\lambda)^{M+1}}{1-(r x_\lambda)^{M+1}} - \frac{\frac{r x_j + (r x_j)^2}{[1 - r x_\lambda]^3} - (M+1)^3 \frac{(r x^3_\lambda)^{M+1} + (r x_\lambda)^{2M+2}}{[1-(r x_\lambda)^{M+1}]^3}}{2 \cdot \sum_j \left\{ \frac{r x_j}{[1 - r x_j]^2} - \frac{(M+1)^2 (r x_j)^{M+1}}{[1-(r x_j)^{M+1}]^2} \right\}} + O\left(F_2^{-3/2}\right). \tag{21}$$

Der Index λ bezeichnet denjenigen Energie-Eigenwert, dessen mittlere Besetzung bestimmt werden soll, während über den Index j summiert wird. Wir erinnern nochmals an die Bedeutung von

$$x_\lambda = \exp\left(-\frac{\varepsilon_\lambda}{kT}\right).$$

Das 1. Glied der Formel (21) ist gleich dem in der Bose-Statistik üblichen. Es entspricht also der Bose-Verteilungsfunktion. Das 2. Glied ist dasjenige, um das Gentile die Bose-Formel *erweitert* hat. Wie wir später zeigen wollen, ist es gegenüber dem Boseschen Glied für $r < 1$ von der Größenordnung e^{-N}. Das 3. Glied ist von der Ordnung 1/N. Man wird also konsequenterweise zunächst einmal nur die Glieder der Größenordnung 1/N beibehalten:

$$\bar{n}_\lambda = \underbrace{\frac{r x_\lambda}{1 - r x_\lambda}}_{\text{(Bose)}} - \frac{1}{2} \cdot \underbrace{\frac{r x_\lambda + (r x_\lambda)^2}{(1 - r x_\lambda)^3 \cdot \sum \frac{r x_j}{(1 - r x_j)^2}}}_{\text{(1. Korrektionsglied)}}. \tag{21}^+$$

Man könnte aber von vorneherein im ursprünglichen Boseschen Sinn mit unendlicher Besetzungszahl $M = \infty$ rechnen. Wiederholt man die Rechnungen, die zur Formel (21) geführt haben, Schritt für Schritt mit $M = \infty$, so erhält man die Formel $(21)^+$. Wir bemerken, daß das Korrektionsglied in $(21)^+$ den Pol des Bose-Gliedes bei $r x_\lambda = 1$ gerade aufhebt.

Nun müssen wir die beiden Ergebnisse (21) und $(21)^+$ miteinander vergleichen:

Es scheinen für $M = N$ und für $M = \infty$ verschiedene Verteilungsfunktionen herauszukommen, obwohl nach der Gruppentheorie kein Unterschied zu erwarten gewesen wäre. Daß letzteres in der Tat auch aus den Gl. (21) und $(21)^+$ abzulesen ist, folgt aus der Abschätzung derjenigen Glieder, um die (21) gegen $(21)^+$ vermehrt erscheint. Wie wir unten zeigen werden, ist nämlich $r < 1$, solange die vorausgesetzten Größenordnungsbeziehungen (13) und (14) erfüllt sind. Für r-Werte, die nicht zu wenig kleiner als 1 sind, sind die (21) und $(21)^+$ unterscheidenden Terme von der Größenordnung r^N, also exponentiell klein. Wir werden ferner beweisen, daß $F_2 = 0(N)$, so daß für $r < 1$ die störenden Terme den mit $0(F_2^{-3/2})$ bezeichneten Gliedern zuzuordnen sind. Als *verschärfte Bose-Formel*, die noch Glieder der Ordnung 1/N, kleinere

dagegen nicht mehr, enthält, haben wir sowohl im Falle $M = N$ als auch im Falle $M = \infty$ die beiden ersten Terme der Verteilungsfunktion $(21)^+$ anzusprechen.

II. Gültigkeitsgrenzen für die abgeleitete Verteilungsfunktion

Um die physikalischen Bedingungen anzugeben, für welche die oben angegebene Verteilungsfunktion $(21)^+$ brauchbar ist, d. h. also für welche die Voraussetzungen (13) und (14) zutreffen, schreiben wir die Gl. (7) für den Sattelpunkt in der Gestalt:

$$N + 1 = \sum_j \varphi_j , \tag{22a}$$

$$\varphi_j = \frac{r x_j}{1 - r x_j} - (N+1) \frac{(r x_j)^{N+1}}{1 - (r x_j)^{N+1}} \tag{22b}$$

(wir setzen $M = N$, da andere M nicht interessieren).

Man kann nun eine Temperatur so angeben, daß

$$r < \alpha < 1$$

sein muß, damit die Gl. (22) erfüllt sind. So ist etwa für

$$kT > \varepsilon_{2N}$$

$$1 > x_1 > x_2 \ldots x_{2N} > \frac{1}{e} ,$$

woraus wir auf

$$r < \alpha = \frac{e}{3}$$

schließen. Wenn wir dagegen gemäß dem Londonschen Vorgehen (vergl. etwa [10]) die Summe (22a) durch das erste Glied und ein Integral ersetzen, so finden wir, daß α bei der kritischen Temperatur der Einstein-Kondensation nur um eine Größe von noch niedrigerer Ordnung als 1/N kleiner ist als 1.

Es folgen nun einige Abschätzungen.

Aus Gl. (7) schließt man:

$$(N+1) = \sum_j \left\{ \frac{r x_j}{1 - r x_j} - \frac{(N+1)(r x_j)^{N+1}}{1 - (r x_j)^{N+1}} \right\} > \sum_j \left\{ \frac{r x_j}{1 - r x_j} - (N+1) r^N \frac{r x_j}{1 - r x_j} \right\} >$$

$$> \left[1 - (N+1) \alpha^N \right] \sum_j \frac{r x_j}{1 - r x_j} . \tag{24}$$

Da andererseits für $r < \alpha < 1$ die Glieder $\frac{(N+1)(r x_j)^{N+1}}{1 - (r x_j)^{N+1}} > 0$ sind, fließt aus den Gln. (22a) und (22b):

$$\sum_j \frac{r x_j}{1 - r x_j} > N + 1 . \tag{25}$$

Die Unglgn. (24) und (25) ergeben zusammen

$$(N+1) < \sum_j \frac{r x_j}{1 - r x_j} < \frac{N+1}{1 - (N+1)\alpha^N} . \tag{26}$$

Aus den Gl. (10b) und (11b) schließen wir:

$$\sum_j \frac{r x_j}{(1 - r x_j)^2} > F_2 = \sum_j \left\{ \frac{r x_j}{[1 - r x_j]^2} - \frac{(N+1)^2 (r x_j)^{N+1}}{[1 - (r x_j)^{N+1}]^2} \right\} >$$

$$> \sum_j \left\{ \frac{r x_j}{1 - r x_j} - \frac{r^N (N+1)^2}{1 - r^N} \frac{r x_j}{1 - r x_j} \right\} > \left[1 - \frac{\alpha^N (N+1)^2}{1 - \alpha^N} \right] \sum_j \frac{r x_j}{1 - r x_j} , \tag{27}$$

$$\frac{1}{1 - \alpha} \sum \frac{r x_j}{1 - r x_j} > F_2 . \tag{28}$$

Aus den Unglgn. (26), (27) und (28) folgt:

$$\frac{N+1}{(1-\alpha)\left[1 - \alpha^N (N+1)\right]} > F_2 > \left[1 - \frac{(N+1)^2 \alpha^N}{1 - \alpha^N} \right] (N+1) . \tag{29}$$

Wenn man T so wählt, daß sich α von 1 nicht zu wenig unterscheidet, dann ist F_2 von der Größenordnung N. Falls wir die oben erwähnte Londonsche Methode anwenden, finden wir z. B. für $T = 1{,}4\, T_{krit}$ die Schranke $\alpha \approx 0{,}9$, also F_2 tatsächlich von der Ordnung N. Weiter ist für $r < \alpha < 1$:

[10] W. H. Keesom, Helium (Amsterdam 1942).

$$|F_3| = \sum_j \left(\frac{r x_j + (r x_j)^2}{[1 - r x_j]^3} - (N+1)^3 \frac{(r x_j)^{N+1} + (r x_j)^{2N+2}}{[1 - (r x_j)^{N+1}]^3} \right) < \frac{2}{(1-r)^2} \sum_j \frac{r x_j}{1 - r x_j} < \frac{2(N+1)}{(1-\alpha)^2 [1 - (N+1)\alpha^N]} . \quad (30)$$

Die Unglgn. (29) und (30) ergeben:

$$\frac{F_3}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)\left(\sqrt{2 F_2}\right)^3} < \frac{4}{3\sqrt{2\pi}\,(1-\alpha)^2 [1 - (N+1)\alpha^N]} \cdot \frac{1}{\sqrt{N+1}} = O\left(\frac{1}{\sqrt{F_2}}\right) . \quad (31)$$

Entsprechend zeigt man, daß

$$|F_{4+\nu}| = O(N) \quad (\nu = 0, 1, 2) . \quad (32)$$

Damit ist die Größenordnungsbeziehung

$$O\left(\frac{|F_{4+\nu}|}{2^{\frac{4+\nu}{2}} \Gamma\left(\frac{6+\nu}{2}\right) F_2^{\frac{4+\nu}{2}}} \right) \leq O\left(\frac{1}{F_2}\right) \quad (\nu = 0, 1, 2) \quad (33)$$

bewiesen.

Läßt man nun T immer kleiner werden, so wird schließlich $r \geq 1$ und alle die Beziehungen (13) und (14) benützenden Schlüsse sind falsch. Im Grenzfall

$$T \to 0$$

bei $\varepsilon_1 > 0$ — eine aus wellenmechanischen Gründen bei festen Volumen V erfüllte Bedingung (siehe Schrödinger[6]) — geht

$$x_j \to 0 \quad , \quad r \to \infty .$$

Der Sattelpunkt wandert gegen die wesentlich singuläre Stelle unseres Integranden (6). Es dürfen jetzt in der Verteilungsfunktion keine Glieder einschließlich des Gentileschen mehr weggelassen werden. Außerdem wäre die Frage, ob man über φ von $-\infty$ bis $+\infty$ statt von $-\pi$ bis $+\pi$ integrieren darf, nochmals zu prüfen[11].

III. Verhalten des Bose-Gases am absoluten Nullpunkt

Da für $T \to 0$ die Sattelpunktsmethode versagt, verwenden wir die Zustandssumme in ihrer ursprünglichen Reihenfolge (3) und finden nach Gl. (17) durch logarithmische Differentiation die mittleren Besetzungszahlen:

$$\bar{n}_\lambda = \frac{\sum_{(\sum n_j = N)} n_\lambda \prod_j x_j^{n_j}}{\sum_{(\sum n_j = N)} \prod_j x_j^{n_j}} . \quad (34)$$

Wir erhalten für das tiefste Energieniveau:

$$\bar{n}_1 = \frac{N x_1^N + (N-1) x_1^{N-1}(x_2 + x_3 + \ldots) + (N-2) x_1^{N-2}(x_2^2 + x_2 x_3 + x_2 x_4 + \ldots + x_3^2 + x_3 x_4 + \ldots) + \ldots}{x_1^N + x_1^{N-1}(x_2 + x_3 + \ldots) + x_1^{N-2}(x_2^2 + x_2 x_3 + x_2 x_4 + \ldots + x_3^2 + x_3 x_4 + \ldots) + \ldots}$$

$$= \frac{N + (N-1)\left[\exp\left(-\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{kT}\right) + \ldots\right] + (N-2)\left[\exp\left(-\frac{2\varepsilon_2 - 2\varepsilon_1}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_3 - 2\varepsilon_1}{kT}\right) + \ldots\right] + \ldots}{1 + \left[\exp\left(-\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{kT}\right) + \ldots\right] + \left[\exp\left(-\frac{2\varepsilon_2 - 2\varepsilon_1}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_3 - 2\varepsilon_1}{kT}\right) + \ldots\right]} . \quad (35)$$

Wegen $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3$ geht

$$\bar{n}_1 \to N \quad (\text{für } T \to 0) . \quad (36)$$

Ganz entsprechend folgt für $T \to 0$

$$\bar{n}_{2+\nu} \to 0 \quad (\nu = 0, 1, 2 \ldots) . \quad (37)$$

Dieses Ergebnis hätte man auch ohne Rechnung anschreiben können. Wir beschränken uns deshalb darauf, ohne den trivialen Beweis für die mittlere Energie anzugeben:

$$\bar{U} \to N \varepsilon_1 \quad (\text{für } T \to 0) . \quad (38)$$

Dabei ist ε_1 der tiefste Eigenwert der Schrödinger-Gleichung für *eine* Partikel im Volumen V. Dieser Eigenwert hängt von der Gestalt des Gefäßes ab, in dem sich unser betrachtetes System befindet. Für einen Würfel der Kantenlänge l findet man

$$\varepsilon_1 = \frac{3}{8} \frac{h^2}{l^2 m} = \frac{3}{8} \frac{h^2}{m} V^{-2/3} . \quad (39)$$

[11] Hr. Geheimrat Sommerfeld zeigte mir liebenswürdigerweise kürzlich Sonderdrucke zweier unlängst erschienener Arbeiten von Wergeland (Verh. kgl. Norw. Wiss. Ges. **XVII**, Nr. 13 u. 115), aus denen hervorgeht, daß man mit Hilfe der Gentileschen Formel eine Zustandssumme ableiten kann, wenn man eine der Gl. (22a) entsprechende Summe durch ein Integral ersetzt *ohne* das London sche erste Glied. Die Zustandssumme gilt auch unterhalb der kritischen Temperatur der Einstein-Kondensation.

Allgemein schreiben wir die *Nullpunktsenergie* in der Form:

$$U_0 = \gamma N \frac{h^2}{m} V^{-2/3}. \tag{40}$$

Dabei tritt ein Zahlenfaktor γ auf, der von der Gestalt des Gefäßes abhängt. Unter allen Hohlkörpern gegebenen Inhalts V besitzt die Kugel den tiefsten Eigenwert. Dieser läßt sich unschwer berechnen. Es gilt also stets

$$\gamma \geq \frac{1}{8}\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{2/3}. \tag{41}$$

Die Nullpunktsenergie des Fermi-Gases ist zum Vergleich

$$U_{0\,\text{Fermi}} = \frac{3}{40} N^{5/3} \left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2}{m} V^{-2/3}. \tag{42}$$

Sie unterscheidet sich also von derjenigen des Bose-Gases um einen Faktor der Größenordnung $N^{2/3}$ und ist von der Gestalt des Gefäßes praktisch unabhängig.

Die vorliegende Arbeit stellt die Erweiterung eines Vortrages im Seminar für theoretische Physik der Technischen Hochschule München dar. Den Leitern des Seminars, Hrn. Prof. Sauter und Hrn. Prof. Meixner, möchte der Verf. für fördernde Diskussionen danken. Sein besonderer Dank gilt Hrn. Geheimrat Sommerfeld für wertvolle Anregungen.

Die Quantenstatistik und das Problem des He II[1]

Von A. Sommerfeld

(Z. Naturforschg. **1**, 120 [1946]; eingegangen am 1. Februar 1946)

Zu diesem Problem sind inzwischen wertvolle Beiträge geliefert worden, auf die ich hier in aller Kürze hinweisen möchte, von G. Schubert[2] einerseits und H. Wergeland[3] andererseits.

Während die von mir übernommene Methode von Giovanni Gentile jr. die Stirlingsche Grenzformel verwendete, die nur bis auf höhere Glieder in 1/N (N = Teilchenzahl) korrekt ist, hat Hr. Schubert die strenge Methode der Zustandssumme und ihrer Berechnung auf dem Darwin-Fowlerschen Wege durchgeführt. Er gelangt dabei zu einem Korrektionsgliede, welches von der Ordnung 1/N, also von einer viel höheren Größenordnung ist, als das von Gentile der Boseschen Verteilungsfunktion hinzugefügte exponentielle Korrektionsglied. Wenn man also die u. a. von Gentile ausgesprochene, von mir geteilte Ansicht begründen will, daß die paradoxen Eigenschaften des He II auf der (scheinbaren) Singularität der Boseschen Verteilungsfunktion im Einsteinschen Kondensationspunkte beruhen, so hätte man die *van der Waalsschen Kräfte*, wie das S. 1994 meiner Note gefordert wurde, nicht in die Gentilesche, sondern in die exaktere Schubertsche Formulierung der Bose-Verteilung einzuführen. Es ist zu erwarten, daß auf diesem Wege die S. 1991 meiner Note besprochenen Resultate von F. London teils bestätigt, teils weitergeführt und vereinfacht werden können.

Hr. Wergeland andererseits geht von der allgemeinen Gibbsschen Statistik aus und gelangt, indem er in dieser die endliche Anzahl N der Teilchen berücksichtigt, zu einer der Gentileschen analogen Formulierung; von der Stirlingschen Grenzformel wird auch hier kein Gebrauch gemacht. Was sich dabei für das Problem des He II ergibt, könnte wieder erst nach Einführung von van der Waalsschen Kräften entschieden werden. Sein Urteil über den Nutzen der Gentileschen Statistik faßt Hr. Wergeland in einem Privatbriefe an mich dahin zusammen, „daß sie zwar wie die üblichen Verteilungsformeln auch nur eine *Näherung*, aber in wichtigen Fällen eine *bessere* Näherung sei als diese, da sie z. B. die Nullpunkts-Schwankungen größenordnungsmäßig richtig liefert".

[1] Nachtrag zur gleichnamigen Note in d. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **75**, S. 1988, Jubiläumsband 1942.

[2] Vergl. die vorangehende Arbeit; sie wurde mir vom Verf. freundlichst vor ihrem Erscheinen vorgelegt.

[3] Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl. **XVII**, Nr. 13 u. 15, S. 51 u. 63.

Allgemein schreiben wir die *Nullpunktsenergie* in der Form:

$$U_0 = \gamma N \frac{h^2}{m} V^{-2/3}. \quad (40)$$

Dabei tritt ein Zahlenfaktor γ auf, der von der Gestalt des Gefäßes abhängt. Unter allen Hohlkörpern gegebenen Inhalts V besitzt die Kugel den tiefsten Eigenwert. Dieser läßt sich unschwer berechnen. Es gilt also stets

$$\gamma \geq \frac{1}{8}\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{2/3}. \quad (41)$$

Die Nullpunktsenergie des Fermi-Gases ist zum Vergleich

$$U_{0\,\text{Fermi}} = \frac{3}{40} N^{5/3} \left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2}{m} V^{-2/3}. \quad (42)$$

Sie unterscheidet sich also von derjenigen des Bose-Gases um einen Faktor der Größenordnung $N^{2/3}$ und ist von der Gestalt des Gefäßes praktisch unabhängig.

Die vorliegende Arbeit stellt die Erweiterung eines Vortrages im Seminar für theoretische Physik der Technischen Hochschule München dar. Den Leitern des Seminars, Hrn. Prof. Sauter und Hrn. Prof. Meixner, möchte der Verf. für fördernde Diskussionen danken. Sein besonderer Dank gilt Hrn. Geheimrat Sommerfeld für wertvolle Anregungen.

Die Quantenstatistik und das Problem des He II[1]

Von A. Sommerfeld

(Z. Naturforschg. **1**, 120 [1946]; eingegangen am 1. Februar 1946)

Zu diesem Problem sind inzwischen wertvolle Beiträge geliefert worden, auf die ich hier in aller Kürze hinweisen möchte, von G. Schubert[2] einerseits und H. Wergeland[3] andererseits.

Während die von mir übernommene Methode von Giovanni Gentile jr. die Stirlingsche Grenzformel verwendete, die nur bis auf höhere Glieder in 1/N (N = Teilchenzahl) korrekt ist, hat Hr. Schubert die strenge Methode der Zustandssumme und ihrer Berechnung auf dem Darwin-Fowlerschen Wege durchgeführt. Er gelangt dabei zu einem Korrektionsgliede, welches von der Ordnung 1/N, also von einer viel höheren Größenordnung ist, als das von Gentile der Boseschen Verteilungsfunktion hinzugefügte exponentielle Korrektionsglied. Wenn man also die u. a. von Gentile ausgesprochene, von mir geteilte Ansicht begründen will, daß die paradoxen Eigenschaften des He II auf der (scheinbaren) Singularität der Boseschen Verteilungsfunktion im Einsteinschen Kondensationspunkte beruhen, so hätte man die *van der Waalsschen Kräfte*, wie das S. 1994 meiner Note gefordert wurde, nicht in die Gentilesche, sondern in die exaktere Schubertsche Formulierung der Bose-Verteilung einzuführen. Es ist zu erwarten, daß auf diesem Wege die S. 1991 meiner Note besprochenen Resultate von F. London teils bestätigt, teils weitergeführt und vereinfacht werden können.

Hr. Wergeland andererseits geht von der allgemeinen Gibbsschen Statistik aus und gelangt, indem er in dieser die endliche Anzahl N der Teilchen berücksichtigt, zu einer der Gentileschen analogen Formulierung; von der Stirlingschen Grenzformel wird auch hier kein Gebrauch gemacht. Was sich dabei für das Problem des He II ergibt, könnte wieder erst nach Einführung von van der Waalsschen Kräften entschieden werden. Sein Urteil über den Nutzen der Gentileschen Statistik faßt Hr. Wergeland in einem Privatbriefe an mich dahin zusammen, „daß sie zwar wie die üblichen Verteilungsformeln auch nur eine *Näherung*, aber in wichtigen Fällen eine *bessere* Näherung sei als diese, da sie z. B. die Nullpunkts-Schwankungen größenordnungsmäßig richtig liefert".

[1] Nachtrag zur gleichnamigen Note in d. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **75**, S. 1988, Jubiläumsband 1942.

[2] Vergl. die vorangehende Arbeit; sie wurde mir vom Verf. freundlichst vor ihrem Erscheinen vorgelegt.

[3] Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl. **XVII**, Nr. 13 u. 15, S. 51 u. 63.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Zur Herleitung der Breit-Wigner-Formel[1]

Von S. Flügge

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Königsberg

(Z. Naturforschg. **1**, 121—124 [1946]; aus Göttingen eingegangen am 31. Oktober 1945)

Bekanntlich wird der Einfangquerschnitt eines Atomkerns für langsame Neutronen durch die von Breit und Wigner zuerst abgeleitete Formel beschrieben:

$$\sigma = \frac{\lambda^2}{\pi} \cdot \frac{\Gamma_s \Gamma}{(E - E_r)^2 + \Gamma^2},$$

worin E und λ Energie und Wellenlänge der einfallenden Neutronen, die anderen Größen charakteristische Konstanten des Atomkerns bedeuten, nämlich E_r die Resonanzenergie, Γ die Breite des Resonanzniveaus („Strahlungsbreite") und Γ_s die sog. „Streubreite" der Niveaus. Letztere ist proportional zur Neutronengeschwindigkeit v, während $\Gamma_s \ll \Gamma$ und E_r unabhängig davon sind. Man kann daher auch in einer von den Experimentalphysikern meist vorgezogenen Weise schreiben

$$\sigma = \sqrt{\frac{E_r}{E}} \cdot \frac{\sigma_r \Gamma^2}{(E - E_r)^2 + \Gamma^2};$$

dabei ist also dann der „Resonanzquerschnitt"

$$\sigma_r = \frac{\lambda_r^2}{\pi} \frac{\Gamma_s(E_r)}{\Gamma}.$$

Diese sog. Breit-Wigner-Formel bildet die Grundlage einer großen Zahl theoretischer und experimenteller Untersuchungen der Kernphysik. Analogiebetrachtungen zur Dispersionstheorie des Lichtes machen zum mindesten die Form des Resonanznenners sehr anschaulich, so daß das Bedürfnis, die Herleitung zu kennen, sehr gering ist, weil jeder sie im Grunde für evident hält. Man kann sie daher als Musterbeispiel einer Formel der theoretischen Physik ansprechen, die gern geglaubt, aber selten verstanden wird.

In der Literatur existieren zwei Herleitungen der Formel, nämlich die ursprünglich von Breit und Wigner[2] auf Grund der Diracschen Methode der zeitabhängigen Wahrscheinlichkeitsamplituden, und eine später von Bethe[3] mit stationären Eigenfunktionen durchgeführte. Die Bethesche Herleitung bezweckt die Angabe eines möglichst allgemeinen Ausdrucks, der für alle Wirkungsquerschnittprobleme der Kernphysik anwendbar ist. Sie ist dadurch sehr stark mit Ballast beladen, der zum grundsätzlichen Verständnis des Problems nicht erforderlich ist. Auch scheint dem Verf. die stationäre Methode unanschaulicher als die Dirac-Methode, obwohl die Meinungen hierüber — wie Diskussionen gezeigt haben — auseinandergehen. Was nun die Dirac-Methode betrifft, so ist in der Arbeit von Breit und Wigner ein ursprünglich von Wigner und Weißkopf[4] in der Strahlungstheorie benutztes Näherungsverfahren zugrundegelegt; darüber hinaus ist aber noch eine Erweiterung eingetreten, die zwar richtig ist, aber bei der doch so schwer zu sehen ist, wie man eigentlich dazu kommt und in welchem Umfang sie eine Näherung darstellt, daß dieser Weg nicht nur vom Verf. als unbefriedigend empfunden wurde, so bewundernswert es ohne Zweifel ist, daß die Autoren ihn gefunden haben und auf ihm zum Ziel gelangt sind.

Der Verf. hat nun im Anschluß an längere Diskussionen mit den Herren R. Becker in Göttingen und H. Jensen in Hannover versucht, ebenfalls nach der Dirac-Methode eine Ableitung der Breit-Wigner-Formel durchzuführen, die man als systematischen Weg betrachten kann. Er hofft dadurch nicht nur das Verständnis dieser Formel einem größeren Kreise näher zu bringen, sondern darüber hinaus auch die Behandlung ähnlicher Probleme zu erleichtern.

Es sei H der Hamilton-Operator des Gesamtsystems und u_0, u_1, u_2 usw. Eigenfunktionen dieses Operators zu den Eigenwerten E_0, E_1, E_2 usw., so daß also die Gleichungen gelten

$$H u_0 = E_0 \cdot u_0;\ H u_1 = E_1 \cdot u_1;\ \ldots\ldots H u_n = E_n \cdot u_n. \quad (1)$$

[1] Eingereicht bei den Annalen der Physik im Juni 1944.

[2] Physic. Rev. **49**, 519 [1936].

[3] Rev. Mod. Physics **9**, 69, insbesondere § 55, S. 101 ff. [1937].

[4] Z. Physik **63**, 54 [1930].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Unter diesen Eigenlösungen befindet sich *eine*, welche den Anfangszustand des Systems beschreibt, bei der sich also ein Teilchen außerhalb des Kerns aufhält. Dies sei die Funktion u_0; die Energie möge so normiert sein, daß E_0 die kinetische Energie des hervorgehobenen Teilchens ist und der Energieinhalt des Kerns im Grundzustand $= 0$ ist. Ferner sei u_1, E_1 eine Lösung, die einem hochangeregten Zustand des Systems entspricht. Wir bezeichnen sie im folgenden als den Zwischenzustand (Bohrs „compound nucleus"). Alle übrigen Zustände u_n des Systems seien durch den Laufindex n oder m numeriert (n, m $= 2, 3, 4 \ldots$).

Ein beliebiger nicht stationärer Zustand des Systems läßt sich aus den stationären Lösungen aufbauen:

$$\psi = a_0 u_0 + a_1 u_1 + \sum_{n=2}^{\infty} a_n u_n \tag{2}$$

mit zeitabhängigen Koeffizienten a_k ($k = 0, 1, 2 \ldots$). Die Funktion ψ muß der Schrödinger-Gleichung genügen

$$H\psi = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \psi}{\partial t}. \tag{3}$$

Setzen wir noch — lediglich aus Zweckmäßigkeitsgründen — formal

$$a_k(t) = \alpha_k(t) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_k t\right) \quad (k = 0, 1, 2, 3 \ldots) \tag{4}$$

und gehen mit dem Ansatz (2) in die Schrödinger-Gleichung (3) ein, so erhalten wir

$$\sum_k \alpha_k \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_k t\right) H u_k = \sum_k \left(-\frac{\hbar}{i}\dot{\alpha}_k + E_k \alpha_k\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_k t\right) u_k .$$

Durch Multiplikation mit einem u_l^* und Integration über die Ortskoordinaten sämtlicher Teilchen entstehen auf der linken Seite die Matrixelemente der Energiematrix

$$H_{kl} = \int d\tau\, u^*_l H u_k \tag{5}$$

mit den Diagonalgliedern

$$H_{ll} = E_l . \tag{6}$$

Auf der rechten Seite verschwinden wegen der Orthogonalitäts- und Normierungsrelationen

$$\int d\tau\; u^*_l u_k = \delta_{kl} \tag{7}$$

alle Glieder bis auf eines. Infolgedessen entstehen die Gleichungen

$$\sum \alpha_k \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_k t\right) H = \left(-\frac{\hbar}{i}\dot{\alpha}_l + E_l \alpha_l\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_l t\right)$$

oder

$$\dot{\alpha}_l = -\frac{i}{\hbar} \sum_k{}' H_{kl} \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_k - E_l)\, t\right] \alpha_k . \tag{8}$$
$$(l = 0, 1, 2, 3 \ldots)$$

Der Strich am Summenzeichen bedeutet hierbei, daß der Term $k = l$ auszulassen ist.

Wir wollen nun über die Energiematrix folgende spezielle Voraussetzungen einführen, die dem physikalischen Problem angepaßt sind: Vom Anfangszustand u_0 soll nur zum Zwischenzustand u_1 ein Übergang möglich sein, aber nicht zu den übrigen Zuständen des Systems:

$$H_{01} \neq 0; \quad H_{0n} = 0 \quad (n = 2, 3, 4 \ldots). \tag{9a}$$

Ferner existieren Übergangsmöglichkeiten vom Zwischenzustand u_1 zu allen u_n, die somit sämtlich mögliche Endzustände sind:

$$H_{1n} \neq 0 . \tag{9b}$$

Dagegen wollen wir der Einfachheit halber annehmen, daß die u_n nicht untereinander kombinieren können

$$H_{nm} = 0 \quad (n \neq m = 2, 3, 4 \ldots). \tag{9c}$$

Die Gleichungen (8) nehmen dann mit $l = 0$, $l = 1$, $l = n$ der Reihe nach die Form an

$$\dot{\alpha}_0 = -\frac{i}{\hbar} H_{10} \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_1 - E_0)\, t\right] \alpha_1 \tag{10}$$

$$\dot{\alpha}_1 = -\frac{i}{\hbar}\left\{H_{01} \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_0 - E_1)\, t\right] \alpha_0 + \sum_n H_{n1} \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_1)\, t\right] \alpha_n\right\} \tag{11}$$

$$\dot{\alpha}_n = -\frac{i}{\hbar} H_{1n} \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_1 - E_n)\, t\right] \alpha_1 . \tag{12}$$

Dies Gleichungssystem haben wir zu lösen für die Anfangsbedingungen $|\alpha_0| = 1$, $\alpha_1 = 0$, $\alpha_n = 0$ zur Zeit $t = 0$.

Wir verfahren nun folgendermaßen. Aus Gl. (10) entnehmen wir

$$\alpha_1 = -\frac{\hbar}{i} \cdot \frac{1}{H_{10}} \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_0 - E_1)\, t\right] \dot{\alpha}_0 , \tag{13}$$

woraus durch Differenzieren folgt

$$\dot{\alpha}_1 = -\frac{\hbar}{i}\frac{1}{H_{10}}\left[\ddot{\alpha}_0 - \frac{i}{\hbar}(E_0 - E_1)\, \dot{\alpha}_0\right] \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_0 - E_1)\, t\right] . \tag{14}$$

Mit dem Ausdruck für α_1 gehen wir in (12) ein. Gl. (12) ergibt dann durch formale Integration nach der Zeit

$$\alpha_n = \frac{H_{1n}}{H_{10}} \int_0^t d t\, \dot{\alpha}_0(t) \exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_0 - E_n)\, t\right] . \tag{15}$$

Setzen wir ferner $\dot{a}_1$ nach (14) und das eben gewonnene a_n nach (15) in Gl. (11) ein, so geht diese in eine Gleichung für a_0 allein über, nämlich

$$\ddot{a}_0 - \frac{i}{\hbar}(E_0 - E_1)\,\dot{a}_0 + \frac{1}{\hbar^2}|H_{01}|^2 a_0 = $$
$$= -\frac{1}{\hbar^2}\sum_n |H_{1n}|^2 \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_0)\,t\right]$$
$$\int_0^t dt\,\dot{a}_0 \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_0 - E_n)\,t\right]. \qquad (16)$$

Hierbei ist noch davon Gebrauch gemacht, daß $H_{n1} = H_{1n}^*$, $H_{10} = H_{01}^*$ ist.

Gl. (16) lösen wir durch den Ansatz

$$a_0(t) = \exp(-\gamma t), \qquad (17)$$

der die Anfangsbedingung $|a_0(t)| = 1$ befriedigt und physikalisch vernünftig ist, sofern sich beim Einsetzen in (16) ein positiver Realteil von γ ergibt. Die Differentiationen und Integrationen in Gl. (16) lassen sich dann ausführen, und es entsteht

$$\gamma^2 + \frac{i}{\hbar}(E_0 - E_1)\,\gamma + \frac{1}{\hbar^2}|H_{01}|^2 =$$
$$= -\frac{i\gamma}{\hbar}\sum|H_{1n}|^2 \frac{1 - \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_0 + i\hbar\gamma)\,t\right]}{E_n - E_0 + i\hbar\gamma}. \qquad (18)$$

Da auf der rechten Seite t noch vorkommt, hat es zunächst den Anschein, als ob der Ansatz (17) die Gl. (16) nicht befriedigt. Nun kann man aber im Anschluß an Dirac oder an Wigner und Weißkopf die Summe in (18) durch ein Integral ersetzen:

$$\sum_n |H_{1n}|^2 \cdot \frac{1 - \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_0 + i\hbar\gamma)\,t\right]}{E_n - E_0 + i\hbar\gamma} =$$
$$= \int \frac{dE_n}{\Delta E_n}\left|H_{1n}\right|^2 \frac{1 - \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_0 + i\hbar\gamma)\,t\right]}{E_n - E_0 + i\hbar\gamma}.$$

Hierbei bedeutet ΔE_n den Abstand zweier benachbarter Energieniveaus E_n. Die Integration führt auf

$$\frac{|H_{1n}|^2}{\Delta E_n}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{dx}{x + 1\,\alpha}\left\{1 - \exp\left[-(x + i\alpha)\right]\right\} = \frac{|H_{1n}|^2}{\Delta E_n} i\pi.$$

Allerdings ist bei dieser Substitution einige Vorsicht am Platze. Als Endzustände u_n treten nämlich sowohl solche auf, bei denen ein Teilchen wieder frei ist, als auch solche, bei denen alle Teilchen gebunden bleiben. Im ersten Falle sprechen wir von Streuung, im zweiten von Einfang. Für jede der beiden Gruppen von Endzuständen läßt sich die Zusammenfassung der zugehörigen Summenglieder in ein Integral durchführen; es erscheint also auf der rechten Seite von Gl. (18) sowohl die Größe

$$\left(\frac{\pi|H_{1n}|^2}{\hbar\,\Delta E_n}\right)_s = 2p_s, \qquad (19a)$$

bei der die u_n im Sinne der Streuung gemeint sind, als auch

$$\left(\frac{\pi|H_{1n}|^2}{\hbar\,\Delta E_n}\right)_e = 2p_e, \qquad (19b)$$

wo die u_n einem Einfang entsprechen. Sie bedeuten dann im Sinne der Strahlungstheorie Lösungen, die im allgemeinen nur *einem* Zustand der materiellen Teilchen (z. B. Grundzustand des Kerns), aber verschiedenen Besetzungszahlen des Feldes mit Lichtquanten entsprechen. Im Falle der Streuung liegen also die Teilchenniveaus, im Falle des Einfangs die Lichtquantenniveaus dicht, so daß die Ersetzung der Summe durch Integrale erlaubt ist.

Daher geht Gl. (18) über in

$$\gamma^2 + \frac{i}{\hbar}\left(E_0 - E_1\right)\gamma + \frac{1}{\hbar^2}|H_{01}|^2 = 2(p_s + p_e)\,\gamma.$$

Aus dieser quadratischen Gleichung haben wir γ zu entnehmen.

Zur Abkürzung wollen wir noch setzen

$$\frac{E_0 - E_1}{\hbar} = 2\omega;\quad p = p_s + p_e;\quad \frac{1}{\hbar^2}|H_{01}|^2 = q^2. \qquad (20)$$

Dann hat die quadratische Gleichung

$$\gamma^2 + 2i\omega\gamma + q^2 = 2p\gamma$$

die Lösung

$$\gamma = p - i\omega \pm \sqrt{(p - i\omega)^2 - q^2}. \qquad (21)$$

Hinsichtlich des Vorzeichens der Wurzel sieht man sofort, daß nur das Minuszeichen physikalisch sinnvoll ist. Wäre nämlich $H_{01} = 0$, also $q = 0$, so könnte ja der Anfangszustand u_0 auf keine Weise verschwinden, und es müßte $\mathrm{Re}\,\gamma = 0$ werden. Dies ist aber nur für das Minuszeichen erfüllt, während das Pluszeichen auf $\mathrm{Re}\,\gamma = 2p$ führt. Wir werden ferner weiter unten sehen, daß immer $q \ll p$ ist. Wir können daher die Wurzel entwickeln:

$$\gamma = (p - i\omega)\left\{1 - \sqrt{1 - \left(\frac{q}{p - i\omega}\right)^2}\right\} =$$
$$= \frac{q^2}{2(p - i\omega)} = \frac{q^2(p + i\omega)}{2(p^2 + \omega^2)}.$$

Die für die Dämpfung des Anfangszustandes maßgebende Größe

$$z = 2\,\mathrm{Re}\,\gamma,$$

bei deren Einführung $|a|^2 = e^{-\varkappa t}$ wird, ergibt sich also zu

$$\varkappa = \frac{q^2 p}{p^2 + \omega^2}, \tag{22}$$

oder unter Einführung von

$$\left.\begin{aligned} \Gamma_s &= 2\hbar p_s = \left(\frac{\pi \overline{|H_{1n}|^2}}{\Delta E_n}\right)_s; \\ \Gamma_e &= 2\hbar p_e = \left(\frac{\pi \cdot \overline{|H_{1n}|^2}}{\Delta E_n}\right)_e; \quad \Gamma = \Gamma_e + \Gamma_s \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

und Ersetzung von ω nach (20):

$$\varkappa = \frac{2(\hbar q^2)\Gamma}{(E_0 - E_1)^2 + \Gamma^2}. \tag{24}$$

Es sei nun der Anfangszustand dadurch beschrieben, daß das hervorgehobene Teilchen in ein gegen die Kernabmessungen sehr großes Normierungsvolumen V eingeschlossen ist und in großer Entfernung vom Kern die Geschwindigkeit v_0 besitzt. Dann hängt der Wirkungsquerschnitt des Kerns für das freie Teilchen mit der Dämpfungskonstanten $\varkappa$ des Anfangszustandes zusammen nach der Formel

$$\sigma = \frac{V}{v_0}\varkappa,$$

so daß wir zu folgender Schlußformel kommen

$$\sigma = \frac{2|H_{01}|^2 V}{\hbar v_0} \cdot \frac{\Gamma}{(E_0 - E_1)^2 + \Gamma^2}. \tag{25}$$

Sie zeigt den typischen Resonanznenner der Formel von Breit und Wigner mit der durch Gl. (23) definierten Dämpfungskonstante Γ.

Wir wollen den ersten Faktor in (25) noch etwas umformen. Aus Gl. (23) entnehmen wir

$$\Gamma_s = \frac{\pi |H_{10}|^2}{\Delta E_0}; \tag{26}$$

denn im Falle der Streuung sind die Funktionen u_n ja vom gleichen Typ wie u_0. Da dann

$$\Delta E_0 = \frac{h^3 dE}{4\pi p^2 dp V \cdot g} = \frac{2\pi^2}{g} \frac{\hbar^3}{V m^2 v_0} \tag{27}$$

wird ($g = 2$ für Elementarteilchen ist das statistische Gewicht), ergibt sich statt (25):

$$\sigma = \frac{4\pi}{g}\left(\frac{\hbar}{m v_0}\right)^2 \cdot \frac{\Gamma_s \Gamma}{(E_0 - E_1)^2 + \Gamma^2}.$$

Hierin kann man noch die de-Broglie-Wellenlänge

$$\lambda_0 = \frac{2\pi\hbar}{m v_0}$$

einführen und den Gesamtquerschnitt σ in Streuquerschnitt σ_s und Einfangquerschnitt σ_e aufspalten; dann erhält man die Formeln von Breit und Wigner:

$$\left.\begin{aligned} \sigma_s &= \frac{\lambda_0^2}{\pi g} \frac{\Gamma_s \Gamma_s}{(E_0 - E_1)^2 + (\Gamma_s + \Gamma_e)^2} \\ \sigma_e &= \frac{\lambda_0^2}{\pi g} \frac{\Gamma_s \Gamma_e}{(E_0 - E_1)^2 + (\Gamma_s + \Gamma_e)^2} \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

Darin bedeutet nach (26) und (27)

$$\Gamma_s = g \frac{m}{\hbar^2} \frac{1}{\lambda_0} V \overline{|H_{10}|^2}. \tag{29}$$

Da infolge der Normierungsbedingung (7) die Eigenfunktion u_0 zu $1/\sqrt{V}$ proportional ist, wird dieser Ausdruck unabhängig vom Normierungsvolumen. Er ist ferner umgekehrt proportional zur Wellenlänge λ_0 oder direkt proportional zur Geschwindigkeit v_0 des ankommenden Teilchens. Demgegenüber ist

$$\Gamma_e = \frac{\pi \overline{|H_{1n}|^2}}{\Delta E_n}, \tag{30}$$

wobei sich der Index n auf solche Zustände des Systems bezieht, in welchen alle Teilchen gebunden sind. Er hängt daher praktisch nicht von der Energie ab.

Endlich können wir jetzt noch die Voraussetzung $q \ll p$ prüfen, die wir bei der Entwicklung der Wurzel (21) gemacht haben. Nach Gl. (20) wird $q^2 \sim 1/V$, während beide p's ebenso wie die Γ's von V unabhängig sind. Mit wachsendem Normierungsvolumen V wird daher q beliebig klein, so daß die Entwicklung streng gilt. Nach Gl. (22) oder (24) wird dann natürlich auch die Dämpfungskonstante $\varkappa = 0$; und in der Tat ist es ja beliebig unwahrscheinlich, daß ein Teilchen den Kern trifft, wenn ihm ein unendlich großes Volumen zur Verfügung steht. Eine Größe, die unabhängig vom Normierungsvolumen ist, ist eben nicht $\varkappa$, sondern der Wirkungsquerschnitt $\sigma = \frac{V}{v_0}\varkappa$. Er wird also proportional zu $q^2 V$, und diese Größe bleibt endlich.

Über die Annahme der zeitlichen Veränderlichkeit des β-Zerfalls und die Möglichkeiten ihrer experimentellen Prüfung[1]

Von F. G. Houtermans und P. Jordan

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Göttingen

(Z. Naturforschg. **1**, 125—130 [1946]; eingegangen am 31. Oktober 1945)

Im ersten Abschnitt wird das auf Grund der Dirac-Jordan schen kosmologischen Annahme zu erwartende Zerfallsgesetz für β-Zerfall und K-Einfang abgeleitet, unter Korrektur eines l. c.[2] unterlaufenen Vorzeichenfehlers. Es werden sodann Möglichkeiten der experimentellen Prüfung der Annahme einer zeitlichen Änderung des β-Zerfalls diskutiert. Im zweiten Abschnitt wird die v. Weizsäcker sche Annahme, daß das auf der Erde vorhandene Argonisotop 40 durch K-Einfang von K^{40} entstanden ist, diskutiert, und die Halbwertszeit dieses Prozesses abgeschätzt unter der Annahme, daß für den Vorrat von A^{40} in der Atmosphäre die Kaliummenge in demjenigen Teil der Erdrinde verantwortlich ist, der im Laufe der Erdgeschichte den Vorgängen der Verwitterung und Sedimentbildung unterworfen war. Als Ergebnis wird unter Annahme der Halbwertszeit des K^{40} für β-Zerfall von $T = 1{,}42 \cdot 10^9$ a das Verhältnis k von K-Einfang zum Gesamtzerfall des K^{40} als Funktion des Alters der Atmosphäre gegeben. Für ein Alter der Atmosphäre von $3{,}5 \cdot 10^9$ a ergibt sich $k = 0{,}56$ nach dem klassischen Zerfallsgesetz, nach (2), wenn das Weltalter als praktisch ebenso groß angesehen wird, $k = 0{,}26$. Ferner wird festgestellt, daß unter der erwähnten geologischen Annahme der von Thompson und Rowlands gegebene experimentelle Wert von $k = 0{,}78$ zu einem sicher zu kleinen Maximalwert des Alters der Atmosphäre von $1{,}6 \cdot 10^9$ a schon nach dem klassischen Zerfallsgesetz führt.

Im dritten Abschnitt wurden Konsequenzen des Zerfallsgesetzes (2) für Altersbestimmungen nach der Rubidium-Strontium-Methode diskutiert. Hierbei wird festgestellt, daß dieses Zerfallsgesetz experimentell mit den chemischen Befunden von Hahn und Mitarbeitern an einigen Mineralien verträglich ist, wenn eine durch Messungen von Mühlhoff und dem einen von uns bestätigte Halbwertszeit von Rb^{87} von $T = 0{,}9 \cdot 10^{11}$ a und das Weltalter im Einklang mit dem Befund aus dem Hubble-Effekt zu $t = 2{,}4 \cdot 10^9$ a angenommen wird. Das Alter des von Hahn und Mitarbeitern untersuchten Polluzits von Varuträsk ergibt sich dann höher, nämlich zu 680 statt 530 Millionen Jahren.

Im letzten Abschnitt wird auf die prinzipielle Möglichkeit hingewiesen, aus den Intensitätsverhältnissen sehr alter pleochroitischer und Verfärbungshöfe von Körpern der Thoriumreihe Schlüsse über die Konstanz des β-Zerfalls zu ziehen.

1. Das Zerfallsgesetz für β-Strahlung und K-Einfang

In Zusammenhang mit den kürzlich angestellten Überlegungen[2] über die Entstehung des Kosmos und die Zeitabhängigkeit gewisser Naturkonstanten wurde im Anschluß an Blackett[3] auch eine zeitliche Abnahme der Zerfallskonstanten des Mesons, der positiven und negativen β-Strahler und des K-Einfangs — nicht aber der α-Strahler —, proportional der reziproken Wurzel aus der vom Zeitpunkt der Weltentstehung gerechneten Zeit $t^{-1/2}$ angenommen. Durch ein Versehen ist in der erwähnten Arbeit[2] aber die Betrachtung für einen Gang von λ proportional $t^{+1/2}$ gegeben, die dort zu einem nicht mit den beabsichtigten Annahmen verträglichen Abklingungsgesetz der β-Strahler führt. Nimmt man entsprechend der ursprünglichen Annahme an, daß

$$\frac{dN}{dt} = -C \cdot t^{-1/2} \cdot N \qquad (1)$$

ist, so folgt daraus, wenn im Moment der Weltentstehung eine Anzahl N_0 von Atomen eines β-Strahlers vorhanden waren oder vorhanden gewesen wären, daß die zur Zeit t noch davon vorhandene Anzahl gegeben ist durch das Zerfallsgesetz

$$N(t) = N_0 \cdot \exp(-2C \cdot t^{1/2}), \qquad (2)$$

[1] Eine kurze Mitteilung über den Inhalt vorliegender Arbeit erscheint in den Göttinger Nachrichten.

[2] P. Jordan, Physik. Z. **45**, 183 [1944].

[3] P. M. S. Blackett, Nature [London] **144**, 30 [1939].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

wobei die heute gemessene Zerfallskonstante λ_1 sich zu

$$\lambda_1 = C \cdot t^{-1/} \tag{3}$$

ergibt, und t_1 das heutige Alter der Welt ist.

Das mit der jetzt gemessenen Zerfallskonstante unter der Voraussetzung von deren Konstanz ermittelte „klassische" Alter a* eines Minerals ist, wenn N die jetzt vorhandene Atomzahl des β- (bzw. K-) aktiven Elements, M die des stabilen Folgeprodukts ist, gegeben durch

$$a^* = C^{-1}\, t_1^{1/2} \ln (1 + M/N)\,. \tag{4}$$

Unter Verwendung des Zerfallsgesetzes (2) berechnet sich, wenn t_0 die vom Beginn der Welt bis zur Bildung des Minerals verflossene Zeit, also $(t - t_0) = a$ das *wahre* Alter des Minerals ist, aus

$$N(t_1) + M(t_1) = N(t_0) = N_0 \cdot \exp(-2\,C \cdot t_0^{1/2})$$
$$N(t_1) = N_0 \cdot \exp(-2\,C \cdot t_1^{1/2})$$

die Beziehung

$$\ln (1 + M/N) = 2\,C \cdot (t_1^{1/2} - t_0^{1/2});$$

und damit ergibt sich für das klassische Alter a*:

$$a^* = 2\,(t_1 - \sqrt{t_0\, t_1}) = 2\left[t_1 - \sqrt{t_1\,(t_1 - a)}\right]. \tag{5}$$

Bezeichnen wir das Verhältnis des wahren bzw. des „klassischen" Alters des Minerals zum heutigen Weltalter mit α bzw. β:

$$\alpha = a/t_1\,; \qquad \beta = a^*/t_1\,, \tag{6}$$

so wird das aus dem β-Zerfall ermittelte scheinbare relative Alter des Minerals β unter Annahme des Zerfallsgesetzes (2) als Funktion des wahren, aus dem α-Zerfall ermittelten relativen Alters des gleichen Minerals

$$\beta = 2\,(1 - \sqrt{1 - \alpha}), \tag{7}$$

und für Mineralien, deren wahres Alter klein gegen das Weltalter ist, wird

$$\frac{\beta}{\alpha} = 1 + \frac{1}{4}\alpha + \frac{1 \cdot 3}{4 \cdot 6}\alpha^2 + \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{4 \cdot 6 \cdot 8}\alpha^3 + \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7}{4 \cdot 6 \cdot 8 \cdot 10}\alpha^4 + \ldots \tag{8}$$

Der Verlauf von β gegen α gemäß (7) ist in Abb. 1 wiedergegeben, ebenso der Verlauf von β/α gegen α; das scheinbare β-Alter β muß dann im Grenzfall eines Minerals, das so alt ist, wie die Welt selbst, gerade doppelt so groß scheinen, wie das wahre α-Alter; für relativ junge Mineralien wird aber die Entscheidung noch außerhalb der gegenwärtigen Genauigkeitsgrenzen liegen.

Wir wollen im folgenden einige Möglichkeiten der experimentellen Prüfung des Zerfallsgesetzes (2) diskutieren, um die Richtung anzugeben, in der die Annahme der zeitlichen Inkonstanz des β-Zerfalls

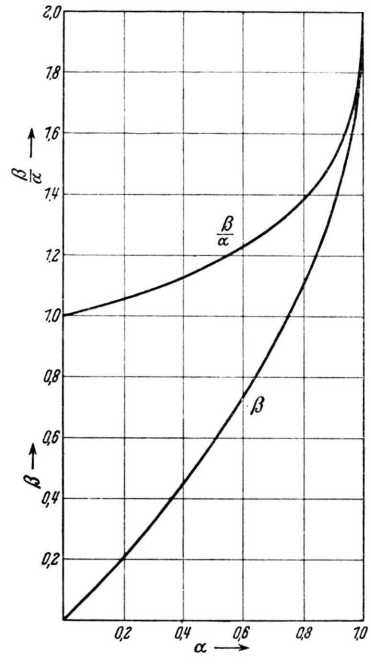


Abb. 1. Diskrepanz zwischen scheinbarem und wahrem Alter eines Minerals, nach Zerfallsgesetz (2) in Abhängigkeit vom relativen wahren Alter des Minerals α.

$$\alpha = \frac{\text{wahres Alter}}{\text{Weltalter}}$$
$$\beta = \frac{\text{scheinbares } \beta\text{-Strahlalter}}{\text{Weltalter}}$$

Mineralien, deren Alter gerade gleich dem Weltalter ist, scheinen auf Grund des β-Zerfalls gerade doppelt so alt, wie sie wirklich sind.

und des K-Einfangs Diskrepanzen mit der bisherigen Auffassung erwarten läßt. Wir denken hierbei im wesentlichen an 3 Punkte.

1. Diskrepanz zwischen experimenteller Zerfallskonstante des K-Einfangs des Kaliumisotops K^{40} und der vorhandenen Menge des Argonisotops gleicher Masse;

2. Altersbestimmungen nach der Strontiummethode;

3. Änderung des Abzweigungsverhältnisses an den C-Produkten der radioaktiven Zerfallsreihen

und des entsprechenden Intensitätsverhältnisses an pleochroitischen Höfen der Thoriumreihe.

2. Die K-Einfangung von K^{40}

Die große Häufigkeit des Argonisotops A^{40} kann nach v. Weizsäcker[4] durch K-Einfangung des Isotops K^{40} erklärt werden. v. Weizsäcker versucht das — übrigens auch nach (2) naturgemäß konstante — Abzweigungsverhältnis zwischen β-Zerfall und K-Einfang abzuschätzen, indem er die Menge des in der Atmosphäre vorhandenen Argonisotops A^{40} in Beziehung zu der noch in einer Schicht der Dicke d vorhandenen Menge an K^{40} setzt. Ist die heute gemessene resultierende Zerfallskonstante des K^{40}

$$\lambda = \lambda_K + \lambda_- , \tag{9}$$

und das Verhältnis der auf dem Wege des K-Einfangs pro Zeiteinheit zerfallenden Atome zu den insgesamt zerfallenden Atomen

$$k = \lambda_K/\lambda , \tag{10}$$

so findet v. Weizsäcker unter der freilich recht willkürlichen Annahme, daß d = 16 km, und die Hälfte des zu Beginn der Erdgeschichte vorhandenen K^{40} heute noch vorhanden sei, die Abschätzung k = 1/3. Für den Wert von λ nimmt er dabei $3{,}46 \cdot 10^{-10}\ a^{-1}$ an. Um den Zusammenhang zwischen k, λ, dem „Alter der Atmosphäre" $(t - t_0)$ und dem Weltalter t anzugeben, wenden wir die Formeln des dualen Zerfalls an und finden zur Zeit t für das Verhältnis x von A^{40} zum noch vorhandenen K^{40} in Atomzahlen nach der klassischen Zerfallstheorie

$$x = k\left[e^{\lambda (t - t_0)} - 1\right], \tag{11}$$

und entsprechend nach dem Zerfallsgesetz (2)

$$x = k\left[e^{2\,\lambda (t - \sqrt{t\,t_0})} - 1\right]. \tag{12}$$

Wir wollen nun versuchen, die mit zum Teil bewußt willkürlichen Annahmen durchgeführte Abschätzung v. Weizsäckers auf Grund neuerer Daten zu verbessern, und machen zu diesem Zweck folgende Annahmen:

1. Praktisch die gesamte in der Atmosphäre vorhandene Menge an A^{40} ist durch K-Einfang aus K^{40} entstanden.

2. Wir machen die Annahme, das A^{40} der Atmosphäre entstamme im wesentlichen demjenigen Teil der Erdrinde, der wenigstens einmal den Verwitterungsvorgang (Primärgestein, Weltmeer, Sedimentgestein) durchgemacht hat. Wir setzen also die Menge A^{40} mit derjenigen Menge K^{40} in Beziehung, die noch im Weltmeer und in den Sedimentgesteinen vorhanden ist. Unsere Annahme bedeutet, daß wir die von den primären Eruptivgesteinen abgegebene und in den Sedimentgesteinen (etwa in fein zermahlenem Glimmer und Feldspat) zurückgehaltenen Mengen an A^{40} gegenüber dem Gehalt der Atmosphäre vernachlässigen wollen. Die Menge an primären Eruptivgesteinen, die das Ausgangsmaterial für die im Ozean gelöste oder auf den Sedimentgesteinen niedergeschlagene Gesteinsmenge ist, läßt sich in einfacher Weise nach Correns[5] aus dem Gehalt an Kalium und Natrium in den Eruptivgesteinen, dem Ozean und den Sedimentgesteinen berechnen. Die so erhaltene Menge ist 156 kg/cm² Eruptivgestein als Ausgangsmaterial für den Gehalt an A^{40} in der Atmosphäre. Nimmt man mit Clarke und Washington[6] als mittleren Gehalt an Kalium in den primären Eruptivgesteinen 2,6 Gew.% an, so ergibt sich für Ozean und Sedimentgesteine zusammen ein Gehalt von 4,06 kg/cm² an Kalium und 0,49 g/cm² an K^{40}. Dem stehen in der Atmosphäre 12,9 g/cm² an A^{40} gegenüber. Unter den genannten Annahmen wird also

$$x = 26{,}5 , \tag{13}$$

d. h. die ursprünglich vorhandene Menge an K^{40} ist also schon zum größten Teil abgeklungen. Da nach (9) und (10) sich

$$(1 - k)\,\lambda = \lambda_- \tag{14}$$

ergibt, so läßt sich, wenn wir den Wert von Bramley und Brewer[7] $T = 14{,}2 \cdot 10^8$ a als richtig ansehen, sowohl nach (11) wie nach (12) der Wert von k berechnen, wenn man für das Alter der Erde $(t - t_0)$ einen Wert innerhalb der heute als richtig anzusehenden Grenze

$$2 \cdot 10^9\ a < t - t_0 < 6 \cdot 10^9\ a$$

[4] v. Weizsäcker, Physik. Z. **38**, 623 [1937].

[5] C. W. Correns, private Mitteilung. Praktisch zur gleichen Zahl kommt auf Grund etwas anderer Überlegungen V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsges. IX, S. 11. Für zahlreiche anregende Diskussionen und Ratschläge über diesen Gegenstand möchten wir Hrn. C. W. Correns unseren besten Dank aussprechen.

[6] Clarke, Data on Geochemistry 1925.

[7] Bramley u. Brewer, Physic. Rev. **53**, 502 [1938].

annimmt. Während im Fall des klassischen Zerfallsgesetzes das Alter der Welt bei Entstehung der Erde (oder richtiger bei der Absonderung der Atmosphäre) nicht in die Rechnung eingeht, setzt die Berechnung nach dem Zerfallsgesetz (2) eine Annahme über t_0 selbst voraus. Wir wollen nun hier den Zusammenhang zwischen k und dem Alter der Atmosphäre für den Extremfall berechnen, daß wir das Alter der Erde dem der Welt ungefähr gleichsetzen können, also $t_0 = 0$ annehmen. Die Voraussage nach (2) macht dann gegenüber der klassischen, aus dem β-Zerfall berechneten gerade einen

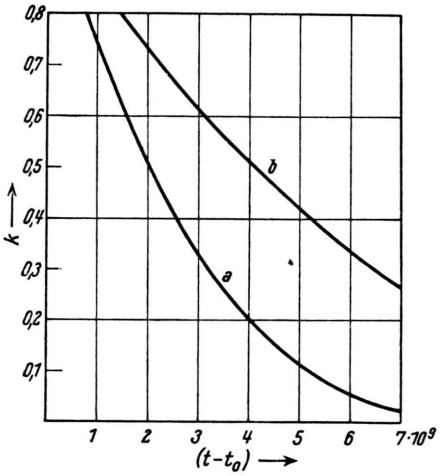


Abb. 2. Abzweigungsverhältnis k von K-Einfang zu Gesamtzerfall des K^{40}, berechnet unter der Voraussetzung, das A^{40} der Atmosphäre entstamme dem verwitterten Teil der Eruptivgesteine ($A^{40}/K^{40} = 26{,}5$) in Abhängigkeit vom angenommenen Alter der Atmosphäre, berechnet a) nach Formel (2), wenn $t_0 = 0$ angenommen wird, b) für konstanten Zerfall.

Faktor $^1/_2$ im Alter aus. Abb. 2 gibt k in Abhängigkeit vom angenommenen Alter der Atmosphäre $(t - t_0)$ auf Grund der beiden Zerfallsgesetze an. Für einen plausiblen Mittelwert, etwa $(t - t_0) = 3{,}5 \cdot 10^9$ a, folgt also klassisch $k = 0{,}56$ und für $t_0 = 0$ nach (2) $k = 0{,}26$, während für jeden höheren Wert von t_0 die Aussagen nach (2) sich den klassischen nähern müssen. In der Tat geht ja die Kurve für k in Abhängigkeit von $(t - t_0)$ aus der klassischen durch eine Maßstabsverzerrung um den Faktor β/α hervor, der durch Abb. 1 gegeben ist. Schließlich wurde kürzlich von Thompson und Rowlands[8] eine freilich recht ungenaue experimentelle Abschätzung von k durch eine tatsächliche Beobachtung der mit der K-Einfangung von K^{40} verbundenen K-Strahlung mitgeteilt. Diese Verfasser finden das Verhältnis der Häufigkeit von K-Einfangung zu β-Emission etwa gleich 3,5 : 1, also $k = 0{,}78$. Setzt man diesen Wert in die beiden Gleichungen (11) und (12) ein, und nimmt wieder $x = 26{,}5$ und $T = 1{,}42 \cdot 10^9$ a an, so erhält man einen offensichtlich zu kleinen Wert für das Alter der Atmosphäre, nämlich bei Konstanz des β-Zerfalls $(t - t_0) = 1{,}6 \cdot 10^9$ a und bei abnehmendem β-Zerfall für $t_0 = 0$ die Hälfte, also $0{,}8 \cdot 10^9$ a.

Man wird hieraus schließen müssen, daß entweder der experimentelle Wert von k nach Thompson und Rowlands oder x zu hoch ist, oder die oben gemachte Voraussetzung, das A^{40} der Atmosphäre entstamme im wesentlichen dem K^{40} aus den in Ozean und den Sedimentgesteinen verarbeiteten Teilen der Erdrinde, unrichtig ist. Es soll ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß eine so hohe Wahrscheinlichkeit der K-Einfangung, wie die genannten Autoren angeben, durchaus nachweisbar sein müßte. Ein etwa dem Kambrium entstammender Feldspat von 14 Gew.% Kaliumgehalt müßte bei einem Alter von 500 Millionen Jahren, wenn er nicht sein Argon verloren hat, schon nach der klassischen Zerfallstheorie $1{,}51 \cdot 10^{-2}$ cm³ A^{40}/g, nach (2) um 15—70% mehr enthalten, je nachdem, wie man das Alter der Welt zwischen $6 \cdot 10^9$ und $2 \cdot 10^9$ Jahren ansetzt.

3. Die Rubidiummethode

Wesentlich günstiger liegen die Aussichten für eine Prüfung der Konstanz des β-Zerfalls bei Anwendung der Rubidiummethode von Hahn, Straßmann, Mattauch und Ewald[9]. Die Ursache hierfür liegt darin, daß als Zerfallsprodukt des Rubidiumzerfalls ein im gewöhnlichen Strontium seltenes Strontiumisotop entsteht, so daß eine massenspektroskopische Analyse auch bei Anwesenheit von geringen Beimengungen von accidentellem Strontium ohne Schwierigkeiten die Messung des Verhältnisses Sr^{87}/Rb^{87} gestattet, während im analogen Fall des K^{40}/Ca^{40} die Verhältnisse viel ungünstiger liegen. Im Falle des von Hahn und Straßmann untersuchten Lepidoliths vom Großen Bärensee, dessen geologisches Alter aus α-Zerfallsdaten der gleichen Schicht von Lane zu $1{,}975 \cdot 10^9$ Jahren geschätzt wurde, hat Mat-

[8] F. C. Thompson u. S. Rowlands, Nature [London] **152**, 103 [1943].

[9] O. Hahn, F. Straßmann, J. Mattauch, H. Ewald, Forsch. u. Fortschr. **18**, Nr. 35/36, S. 1 [1942].

tauch sogar zeigen können, daß das darin vorhandene Strontium aus reinem Sr^{87} besteht, also keine nachweisbare Beimengung von accidentellem Strontium vorliegt. Die genannten Verfasser haben nun die Halbwertszeit von Rb^{87} umgekehrt aus dem hier gefundenen Verhältnis Rb^{87}/Sr^{87} und dem als bekannt vorausgesetzten Alter unter Annahme der Konstanz des β-Zerfalls berechnet und für das Rb^{87} den Wert $T = 6{,}3 \cdot 10^{10}$ a gefunden. Dieser Wert stimmt gut mit einer Messung von Hahn und Rothenbach[10] überein, die nach Umrechnung auf Rb^{87} $T = 5{,}2 \cdot 10^{10}$ a ergeben hatte. Aus diesem Befund wird man zunächst schließen müssen, daß, wenn man die Fehlergrenzen der angeführten Messungen in Betracht zieht, entweder der β-Zerfall überhaupt konstant ist, oder, wenn man das Zerfallsgesetz (2) als richtig ansieht, das Weltalter groß gegen das Alter des Minerals, also $t \geqslant 6 \cdot 10^{10}$ a angenommen werden muß, sicher also größer als der maximale Wert von $t = 2 \cdot 10^9$ bis $3 \cdot 10^9$ a, den die Astrophysiker auf Grund des Hubble-Effekts zulassen.

Doch lassen die experimentellen Daten von Hahn und Straßmann ebensogut noch eine andere Deutung zu, wenn man sie mit einer mit dem Zählrohr von W. Mühlhoff[11] durchgeführten Messung der Halbwertszeit des Rubidiums vergleicht. Dieser fand — umgerechnet auf Rb^{87} — den Wert $T = 1{,}2 \cdot 10^{11}$ a, also ungefähr den doppelten Wert. Hahn und Straßmann lehnen diesen Wert ab, weil er — unter der Voraussetzung des konstanten β-Zerfalls — zu dem sicher zu hohen Alter von etwa $4 \cdot 10^9$ Jahren für den gemessenen Lepidolith führen würde. Vom Standpunkt der durch (2) gekennzeichneten Inkonstanz des β-Zerfalls ist das aber gerade die Richtung, in der eine Abweichung zu erwarten wäre.

Wenn experimentelle Einwände gegen die Mühlhoffsche Messung vorliegen, so wären diese zweifellos darin zu suchen, daß dieser sich auf Uran als Vergleichssubstanz bezieht, und man nicht ganz sicher sein kann, ob, wenigstens für Teilchen, die unter sehr schrägem Winkel emittiert werden, die von ihm angewandte Schichtdicke der Uranpräparate von einigen Zehntel mg/cm² als hinreichend dünn auch für α-Strahlen betrachtet werden kann, während er ohne Bedenken die Hälfte der von ihm gemessenen Impulszahlen als durch α-Strahlen verursacht deutet und die übrigen unter Voraussetzung gleichen Zählrohrnutzeffekts für die β-Strahlen des UX_1 und UX_2 zu je 50% einem dieser beiden β-Strahler zuordnet.

Eigene, von einem von uns unternommene Versuche, die infolge der Zeitereignisse leider nicht abgeschlossen werden konnten, ließen für das Verhältnis der pro sec und g emittierten Zahl der β-Teilchen in unendlich dünner Schicht etwa den Wert $Rb : K = 18 \pm 2$ vermuten, während Mühlhoff hierfür $350/23 = 15{,}2$ findet. Benützt man diesen letzten Mühlhoffschen Wert und bezieht seine Messung nicht auf Uran, sondern auf *Kalium*, so erhält man als Halbwertszeit des Rb^{87} nach *unseren* Messungen $8{,}0 \pm 0{,}5 \cdot 10^{10}$ a, nach Mühlhoff selbst $9{,}2 \cdot 10^{10}$ a, wenn man zur Eichung die modernste vorliegende Messung der Halbwertszeit von Kalium, die von Bramley und Brewer[7] mit $1{,}42 \cdot 10^9$ a für K^{40}, benutzt. Beide Werte liegen zwischen dem von Mühlhoff und den von Hahn und Rothenbach gemessenen Werten, und wir wollen hier mit einem Mittelwert von $T = 9 \cdot 10^{10}$ a für Rb^{87} rechnen. Damit erhalten wir aber für das scheinbare Alter des von Hahn und Mitarbeitern gemessenen Lepidoliths den Wert $a = 2{,}86 \cdot 10^9$ Jahren. Entschließt man sich, diesen Unterschied als reell anzusehen, so erhalten wir vom Standpunkt des in (2) formulierten Zerfallsgesetzes die in (6) definierte Größe $\beta/\alpha = 1{,}43$ und können versuchsweise hieraus auf Grund von (7) an der in Abb. 1 gegebenen Kurve $\alpha = 0{,}84$ und damit das heutige Alter der Welt zu $t = 2{,}4 \cdot 10^9$ a abschätzen. Dieser Wert liegt zwar etwas niedriger als die heute meist angenommenen Werte, wäre aber doch gerade noch eben mit den aus dem Hubble-Effekt gewonnenen Daten vereinbar. Freilich steht unsere Abschätzung, wie ja auch alle aus dem Hubble-Effekt gewonnenen Werte, mit dem von Paneth und Mitarbeitern[12] gefundenen Alter eines Meteoriten von $t = 7{,}2 \cdot 10^9$ a in Widerspruch.

Nimmt man, wie wir es getan haben, $T = 9{,}0 \cdot 10^{10}$ a als Halbwertszeit für Rb^{87} an, so ändern sich freilich auch alle andern nach der Rb-Methode gewonnenen Altersbestimmungen, und diese Diskrepanzen werden um so stärker, um je jüngere Mineralien es sich handelt, weil bei diesen die Diskrepanz zwischen α und β geringer wird. Für den bekannten schwedischen Polluzit von Varuträsk, für den

[10] O. Hahn u. Rothenbach, Physik. Z. **20**, 194 [1919].

[11] W. Mühlhoff, Ann. Physik (5) **7**, 205 [1930].

[12] W. J. Arrol, R. B. Jacobi u. F. A. Paneth, Nature [London] **149**, 235 [1930].

Hahn und Straßmann ein Alter von $5{,}30 \cdot 10^8$ a angeben, erhalten wir auf Grund der hier gemachten Voraussetzungen ein scheinbares Alter von $7{,}58 \cdot 10^8$ a, woraus mit dem angenommenen Wert des Weltalters $t = 2{,}4 \cdot 10^9$ a für den Polluzit ein wahres Alter von 680 Millionen Jahren folgt, was mit seiner geologischen Herkunft noch verträglich sein dürfte.

4. Dualer Zerfall und Verfärbungshöfe

Zuletzt möge noch auf eine weitere prinzipielle Möglichkeit hingewiesen werden, die Konstanz des β-Zerfalls zu prüfen, bei der es sich um einen Vergleich von Wirkungen von α-Strahlen handelt. Bekanntlich treten ja in den natürlichen radioaktiven Reihen, und zwar beim Ac und bei den C-Produkten der drei Reihen, Fälle von dualem, von gleichzeitigem α- und β-Zerfall auf. Gilt nun das Zerfallsgesetz (2), so ist das Verzweigungsverhältnis ebenfalls als zeitabhängig zu betrachten, wobei die Zerfallskonstante des α-Zerfalls als konstant anzusehen ist. Das Abzweigungsverhältnis

$$x = \frac{\lambda_\beta}{\lambda_\alpha + \lambda_\beta} \tag{15}$$

einer dual zerfallenden Substanz zur Zeit t nach Weltbeginn ist daher, wenn x_1 sein heutiger Wert ist, gegeben durch

$$x(t) = \frac{x_1}{x_1 + (1 - x_1)\sqrt{t/t_1}} \,. \tag{16}$$

Danach müßten z. B. von den Elementen Ac, Ac C, Ra C und Th C, die heute zu 99 bzw. 0,32, 99,96 und 65% auf dem β-Wege zerfallen, die entsprechenden Werte für x, wenn wir wieder $t_1 = 2{,}4 \cdot 10^9$ a annehmen, vor 10^9 Jahren 99,3 bzw. 0,42, 99,97 und 71% betragen haben, und entsprechend muß auch die Zahl der im radioaktiven Gleichgewicht von den Produkten des dualen β-Zerfalls, dem Ac K bzw. den C′-Körpern pro sec emittierten α-Teilchen herabgesetzt gewesen sein. Glücklicherweise sind nun die Reichweiten der von den C′-Körpern emittierten α-Strahlen größer als die aller anderen α-Strahlen der entsprechenden Reihen. Wir besitzen nun in den bekannten radioaktiven pleochroitischen und Verfärbungshöfen einiger Mineralien tatsächlich eine Art „photographischer" Aufnahmen des α-Zerfalls über geologische Zeiträume hinweg. Wir müssen daher erwarten, daß das Schwärzungsverhältnis der, den verschiedenen α-Strahlern einer Reihe entsprechenden Ringe dem Intensitätsverhältnis der betreffenden α-Strahler entspricht, wie sie im radioaktiven Gleichgewicht vorhanden sind. Dabei geht für das Intensitätsverhältnis der C′-Körper zu den andern, z. B. den A-Körpern, der unter Berücksichtigung des zeitlichen Schwärzungsgesetzes gebildete zeitliche Mittelwert über x während des gesamten Alters des Minerals ein, nicht der heutige x-Wert, so daß wir einen Unterschied im Schwärzungsverhältnis der äußersten Ringe zu den übrigen Ringen erwarten müssen, je nachdem es sich um ein sehr altes oder ein sehr junges Mineral handelt. Insbesondere muß sich auch das dem heutigen x-Wert entsprechende Schwärzungsverhältnis der Ringe durch künstliche Impfung des Minerals mit einem entsprechend starken radioaktiven Kern herstellen lassen, wir dies von Rutherford und Joly[13] zum Zweck der Zeiteichung von Verfärbungshöfen durchgeführt worden ist. Praktisch kämen hierbei freilich nur solche Höfe in Frage, die von radioaktiven Höfen der Thoriumreihe herrühren, denn nur in diesem Falle ist das Abzweigungsverhältnis x nach (16) hinreichend empfindlich gegen die zeitliche Änderung des β-Zerfalls und gleichzeitig groß genug, um einer Messung zugänglich zu sein. Während also bei einem heute hergestellten Hofsystem der Thoriumreihe das Schwärzungsverhältnis 65% beträgt, wird es im gleichen Mineral unter Annahme eines Schwarzschild-Exponenten $\gamma = 1$ bei einem Alter von 1000 bzw. 500 Millionen Jahren 67,9% bzw. 66,3% betragen, wenn wir wieder wie oben das Alter der Welt zu $2{,}4 \cdot 10^9$ Jahren annehmen.

[13] J. Joly u. E. Rutherford, Philos. Mag. J. Sci. **25**, 644 [1913].

Eine Neukonstruktion des Mattauch-Herzog'schen doppelfokussierenden Massenspektrographen

Die Massen von ^{13}C und ^{15}N

Von Heinz Ewald

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforschg. **1**, 131—136 [1946]; eingegangen am 8. Februar 1946)

Es wurde eine Neukonstruktion des doppelfokussierenden Mattauch-Herzogschen Massenspektrographen für Präzisions-Massenbestimmungen ausgeführt und erprobt. Angestrebt wurden hierbei besonders eine stabile und exakte mechanische Ausführung, vollkommene Justiereinrichtungen und eine gute Vakuumsicherheit. Die Einzelheiten der Konstruktion werden beschrieben. Mit dieser Apparatur wurden die Massendifferenzen $^{12}CH-^{13}C$ und $^{12}CH_3-^{15}N$ zu $(44{,}10 \pm 0{,}08) \cdot 10^{-4}$ bzw. $(233{,}17 \pm 0{,}15) \cdot 10^{-4}$ ME bestimmt. Daraus ergeben sich die Massen $^{13}C = 13{,}007581 \pm 0{,}000025$ ME und $^{15}N = 15{,}004934 \pm 0{,}000030$ ME.

In den letzten Jahren wurde in Dahlem eine Neukonstruktion des doppelfokussierenden Mattauch-Herzogschen Massenspektrographen[1] für Präzisions-Massenbestimmungen ausgeführt. Die mit der ersten Anlage gesammelten Erfahrungen wurden hierbei weitgehend verwertet und ergaben wesentliche Richtlinien für diesen Neubau. Da sich das Prinzip der ersten Apparatur gut bewährt hatte, wurde am Strahlengang und seiner Dimensionierung nichts geändert. Dabei befindet sich der Spektrographenspalt im Brennpunkt eines elektrischen Zylinderfeldes von 31,8° Öffnungswinkel, so daß Strahlenbündel, die vom Spalt mit einer Richtungsdivergenz von etwa 1—2° ausgehen, das Feld als Parallelbündel verlassen, soweit man nur Strahlen einheitlicher Energie betrachtet. Strahlen verschiedener Energie und verschiedener Geschwindigkeiten — dies in bezug auf eine bestimmte Masse — werden dagegen zu einem Fächer auseinander gezogen. Eine Blende von 0,1—1 mm Weite (Magnetfeldblende) sondert hieraus Strahlen eines gewissen kleinen Energiebereiches aus, die dann in das Magnetfeld eintreten. In diesem treffen sie nach einer Ablenkung von 90° auf eine Photoplatte auf, und zwar die verschiedenen Massen an verschiedenen Stellen der Platte, da der Krümmungsradius für Teilchen einheitlicher Energie im Magnetfeld proportional $\sqrt{M}$ ist. Hierbei wird Doppelfokussierung — Richtungs- und Energiefokussierung — längs der ganzen Platte, d. h. gleichzeitig für einen großen Bereich der Massenskala erreicht.

[1] J. Mattauch u. R. Herzog, Z. Physik **89**, 786 [1934]; J. Mattauch, S.-B. Akad. Wiss. Wien **145**, 461 [1936]; bezüglich der Theorie siehe: R. Herzog, Z. Physik **89**, 447 [1934]; **97**, 596 [1935].

I. Mechanischer Aufbau

Bei der Neukonstruktion wurde große Mühe darauf verwandt, eine hinreichende Stabilität des Strahlenganges und eine exakte mechanische Ausführung zu gewährleisten, möglichst vollkommene Justiereinrichtungen zu schaffen, wie auch ein dauerhaft gutes Vakuum zu erzielen. Weiterhin sollten alle empfindlichen und wesentlichen Teile der Apparatur einer Reinigung leicht zugänglich sein und einzeln aus- und eingebaut werden können, ohne den Strahlengang dejustieren zu müssen. Isolierende oder auch nur fettige oder ölige Oberflächen durften zur Vermeidung von elektrischen Störfeldern in der Nähe des Strahlenganges nicht vorhanden sein. Darüber hinaus sollten auch saubere Metallflächen möglichst großen Abstand vom Strahl haben oder zumindest leicht zu reinigen sein.

Alle diese Forderungen erschienen am ehesten dadurch erfüllbar, daß alle Hauptteile der Apparatur aus massiven Stücken von geschmiedetem Messing oder Eisen herausgearbeitet wurden. Diese Teile sind unter Verwendung von gegossenen

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Rundgummi-Ringdichtungen starr miteinander verschraubt. Drei bewegliche Verbindungen haben Metallfederungskörper zur Vakuumführung und zwei von ihnen sehr kräftige und sauber gearbeitete Schwalbenschwanzschlitten zur mechanischen Führung. Die Federungskörper sind in kurze Endflansche eingelötet, die wiederum mit Gummidichtungen gegen die benachbarten Apparaturteile

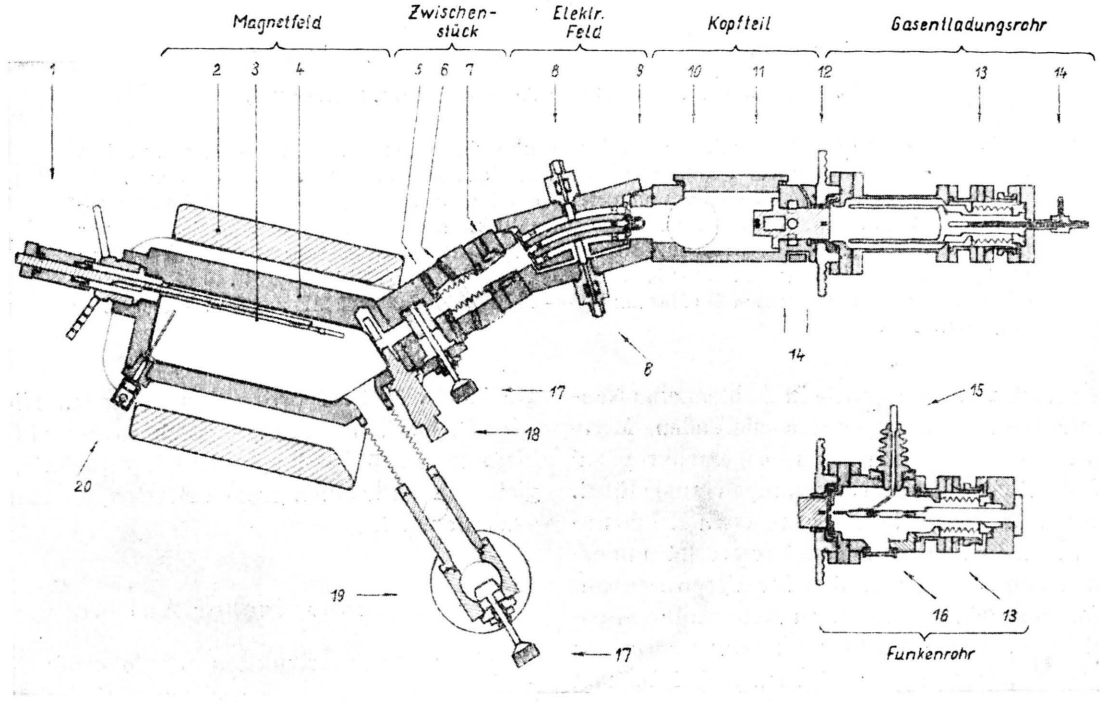


Abb. 1. Horizontalschnitt durch die Gesamtapparatur (teilweise schematisiert).

(1) Vorrichtung zur Einführung und Halterung der Platten, (2) äußerer Eisenschluß des Magneten, (3) Photoplatte, (4) Messingrahmen der Magnetfeldkassette, (5) ebene Schlittenführung, (6) runde Schlittenführung, (7) Drehteil, (8) isolierte Spannungseinführungen zu den Absenkplatten, (9) Kontrollauffänger für den Ionenstrom, (10) Öldiffusionspumpe Q, (11) Präzisionsspalt, (12) Flachring-Hochspannungsisolator, Strömungskanal der Gasentladung, (13) Kreuzschlitten, (14) Wasserkühlung, (15) eine der beiden Hochfrequenz durchführungen, (16) Fenster zur Beobachtung des Funkens, (17) Vakuumventile, (18) Magnetfeldblende, (19) Öldiffusionspumpen P und Q, (20) Projektionslämpchen zur Herstellung eines Bezugspunktes für Zwecke der Auswertung der Platten.

Paßbohrung des betreffenden Apparateteiles zur Sicherheit zwei Simmer-Ringe (Type BA mit Blechversteifung) im geeigneten Sinne voreinander gesetzt und nach Durchführung der beweglichen Achse der Zwischenraum mit einer geeigneten Mischung von Vakuumöl und Vakuumfett gefüllt. Derartige Ölkammern, wie sie z. B. in [4 (5)], [6 (1, 2)], [7 (1)][3] erkennbar sind, erdichten. Im übrigen enthält die ganze Apparatur keine weiteren Lötstellen, da diese hauptsächlich wegen zu geringer mechanischer Festigkeit keine genügende Vakuumsicherheit ergeben. Bei allen Bewegungsdurchführungen von außen ins Vakuum — es sind deren 18 — sind zur Abdichtung die für die Vakuumtechnik ungemein brauchbaren Simmer-Ringe verwendet[2]. Dabei werden in eine lauben eine vakuumsichere Durchführung aller notwendigen Dreh- und Stoßbewegungen. Bewegungseinführungen ins Vakuum mittels konischer gefetteter Schliffe wurden wegen geringerer Zuverlässigkeit vermieden.

Die massiven Hauptteile sind bei aller notwendigen mechanischen Genauigkeit so einfach und unkompliziert wie möglich gehalten, so daß an ihnen kaum Defekte auftreten können. Sie geben das stabile und vakuumsichere Gerüst, in das die

[2] Erstmalige Verwendung der ähnlichen Hutmanschetten des Simmer-Werkes (Weinheim a. d. B.) für Hochvakuumarbeiten bei J. Beck, Physik. Z. **40**, 474 [1939]; s. a. H. Geißmann, Physik. Z. **44**, 268 [1943].

[3] Abbildungsbezeichnungen: [4] bedeutet Abb. 4, [4 (5)] bedeutet Abb. 4, Detailbezeichnung 5.

empfindlichen Apparateteile mit wenigen Handgriffen durch seitliche Öffnungen eingeführt und exakt fixiert werden können. Diese Teile sind der Einfachheit halber nach Möglichkeit an den Verschlußflanschen der seitlichen Einführungsöffnungen angebracht, bei möglichst guter Passung dieser Verschlußflansche gegen die Hauptteile.

Die Ionenröhre: Zur Ionenerzeugung wird eine Gasentladungsröhre verwendet [1], die zur Untersuchung fester Substanzen leicht durch Austausch einiger Teile

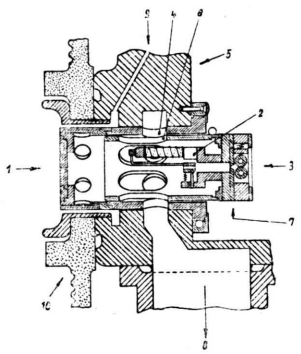


Abb. 2

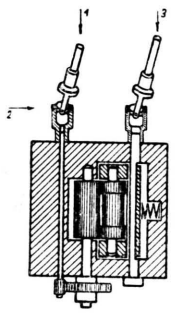


Abb. 3

Abb. 2. Einbau des Spaltsystemes (zu beachten: Horizontalschnitt) in das Gehäuse (Kopfteil, Vertikalschnitt).

(1) Strömungskanal auf der Seite der Ionenröhre, (2) magnetischer Verschluß, (3) Spalt, (4) äußeres, im Gehäuse drehbares Zylinderrohr, (5) Gehäuseteil, „Kopfteil", (6) inneres, achsial verschiebbares Zylinderrohr, (7) Schlittenführung zur horizontalen Querverschiebung des Spaltes, (8) Öldiffusionspumpe *P*, (9) Gaszuführung für die Gasentladung, (10) Flachring-Isolator.

Abb. 3. Der Walzenspalt.

(1) Antrieb für die Verdrehung der Walzen, (2) Kardangelenke, (3) Exzenter zur Erzeugung eines groben Spaltes für Justierzwecke.

in eine Dempstersche Hochfrequenzfunkenröhre [1] verwandelbar ist. In der Abbildung ist nur eine der übereinander liegenden Elektroden der Funkenröhre sichtbar, nebst einer der isolierten Hochfrequenzdurchführungen [1 (15)]. Der Elektrodenabstand ist von außen regulierbar, dabei kann der Funke durch ein Fenster [1 (16)] beobachtet werden. Funke bzw. Anodenzylinder der Gasentladungsröhre sind mittels eines Kreuzschlittens [1 (13)] im Betrieb zentrierbar, so daß der Ionenstrom durch den Spalt [1 (11)] mittels eines vor dem elektrischen Felde exakt einführbaren Kontrollauffängers [1 (9)] auf sein Maximum eingestellt werden kann. Zur Durchführung von Reihenuntersuchungen ist die untere, in der Zeichnung nicht sichtbare Elektrode der Funkenröhre durch eine rückwärtige Bohrung leicht auswechselbar. Um einen kurzen und damit stabilen Aufbau der Röhren zu erreichen, wurde ein eigens konstruierter Calit-Flachringisolator[4] verwendet [1 (12)].

Das Spaltsystem: Besondere Sorgfalt erforderte die Konstruktion des Spaltsystemes [2], bestehend aus dem Strömungskanal [2 (1)] der Gasentladung, einem im Zwischenvakuum eingebauten magnetischen Verschluß [2 (2)] und dem eigentlichen Spalt [2 (3)] von etwa 0,01 mm Weite. Da der Spalt zu Justierzwecken im Betrieb horizontal in Richtung und quer zur Apparaturachse verschoben und weiterhin um diese Achse gedreht werden soll, ist er mittels zweier konzentrischer Zylinderrohre gehaltert, von denen das äußere [2 (4)] drehbar in eine horizontale Paßbohrung des betreffenden Gehäuseteiles („Kopfteil") [2 (5)] eingeführt ist, während das innere [2 (6)] in dem äußeren exakt in Richtung

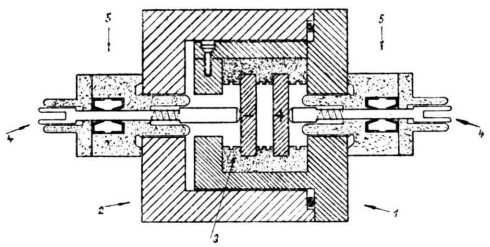


Abb. 4. Vertikalschnitt durch das elektrische Feld.

(1) Halter für die Ablenkplatten (+) und (—), (2) Gehäuseteil, (3) Trolitul-Isolatoren, (4) Spannungsdurchführungen, (5) Ölkammern in Hartgummiflanschen zur Abdichtung der Spannungsdurchführungen.

der Apparaturachse verschiebbar ist. Die Querverschiebung wird durch eine kleine Schwalbenschwanzführung [2 (7)] vermittelt. Die beiden Zylinderrohre weisen je einen Kranz von geeigneten Öffnungen auf, durch die der Zwischenvakuumraum mittels einer Öldiffusionspumpe Leybold *P* [2 (8)] evakuiert werden kann. Der Spalt selber besteht aus zwei drehbar gelagerten V_2A-Stahlwalzen [3], von denen die eine in ihrer Mitte um die gewünschte Spaltbreite dünner geschliffen ist als ihre Enden. Durch Federdruck auf ihren Achslagerbock wird sie mit diesen Enden fest gegen die andere Walze gedrückt, so daß in der Mitte der feine Spalt freibleibt. Wenn sich dieser hin und wieder durch Kohlenwasserstoffprodukte aus dem Ionenstrahl zusetzt — was man mit dem Kontrollauffänger überwachen kann —, werden die Walzen von außen um einen Winkel von 10—20° verdreht [3 (1)], bis wiederum saubere Teile der Walzenflächen zur Verwendung gelangen. Die Bewegungsübertragung auf die inneren Spaltverstellungen geschieht über fünf äußere Justierköpfe, Ölkammern, Achsen variabler Länge, kleine Kardangelenke [3 (2)] und Zahnrad triebe[5].

Das elektrische Feld: Sehr exakte mechanische Arbeit

[4] Den Hrn. der Hescho, Hermsdorf/Thür., habe ich für ihr Entgegenkommen bei Konstruktion und Herstellung zu danken.

[5] Der Bau des Spaltsystemes wurde von Hrn. Mechanikermeister Otto Lehmann, Berlin-Steglitz, übernommen. Ihm danke ich auch für Hilfe bei der Konstruktion.

verlangt auch die Halterung der Ablenkplatten des elektrischen Feldes [1] [4]. Der aus einem Stück gearbeitete Halter [4 (1)] kann von der Seite her in den zugehörigen sehr stabilen Gehäuseteil [4 (2)] eingeführt werden und dient zugleich als Verschlußflansch für die große Einführungsöffnung. Die Passung der Teile ist so gut, daß nach einer in kurzer Zeit durchführbaren Reinigung der Ablenkplatten [4 (+, —)] keine Nachjustierung notwendig wird. Die Platten selber sind mit Hilfe von Trolitul-Isolatoren [4 (3)] im Halter eingeklemmt. Die Zuführungen der Ablenkspannung werden federnd von kleinen Achsen [4 (4)] vermittelt, die isoliert durch kleine mit Ölkammern [4 (5)] versehene Hartgummiflansche [1 (8)] hindurchgehen.

Das Magnetfeld: Die Magnetfeldkassette besteht aus einem sehr starken, mit der übrigen Apparatur verschraubten Messingrahmen von 68 mm Höhe [1 (4)] [5 (1)], der die notwendigen seitlichen Öffnungen für

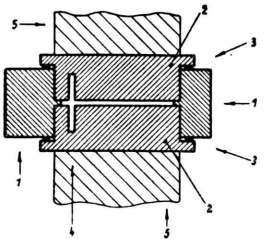


Abb. 5. Die Magnetfeldkassette (Vertikalschnitt). (1) Messingrahmen, (2) Polschuhe, (3) Rundgummidichtungen, (4) Plattenspalt, (5) Eisenkern des Magneten.

Strahleintritt, Platteneinführung, Pumpzwecke usw. aufweist. In diesen Rahmen sind die geeignet geformten Polschuhe des Magnetfeldes [5 (2)] von oben und unten unter Verwendung von Rundgummidichtungen [5 (3)] genau passend auf 5 mm Polschuhdistanz eingesenkt. Die beiden Polschuhe sind innen auf der einen Seite mit einem vertikalen Spalt [5 (4)] zur Aufnahme der 25 cm langen und 3 cm hohen Platte versehen [1 (3)]. Die Plattenhalteeinrichtung [1 (1)] gestattet über eine horizontale Schubstange und kleine unter 45° gegen die Vertikale geneigte Schlittenführungen eine senkrechte Verschiebung der Platte in diesem Plattenspalt während des Betriebes. So können kurz hintereinander und gegebenenfalls unter Verstellung einer der Justiereinrichtungen mehrere, gewöhnlich 7 Aufnahmen untereinander auf eine Platte aufgenommen werden. Aus diesen Serien von je 7 Aufnahmen können dann jeweils die besten Justierungen empirisch entnommen werden. Ebenfalls seitlich in den Kassettenrahmen eingeführt ist die zum Spalt parallele Magnetfeldblende [1 (18)] [6], die sich genau am Ort des Strahleneintritts ins Magnetfeld befinden soll. Zwei konzentrische, schieb- bzw. drehbare und durch Ölkammern [6 (1)] [6 (2)] abgedichtete Achsen [6 (3)] [6 (4)] gestatten meßbare horizontale Verschiebung der gesamten Blende und Veränderung der Öffnung [6 (5)].

Das Zwischenstück [1]: Zwischen beiden Feldern befindet sich ein der genauen Ausrichtung beider Felder zueinander dienender Justierteil. Dazu muß bemerkt werden, daß die Apparatur nur in der Magnetfeldkassette fest gelagert ist, daß der ganze übrige Teil — elektrisches Feld, Kopfteil (Spaltgehäuse und Träger der Pumpen) und Ionenröhre — mit Hilfe von Drahtseilen, Leitrollen und Gegengewichten an einem großen Holzgalgen beweglich und kräftefrei aufgehängt ist. Zwei sehr kräftige Schwalbenschwanzführungen — die eine eben [1 (5)], die andere rund [1 (6)] — ermöglichen nun eine horizontale Parallelverschiebung bzw. Schwenkung des ganzen beweglichen Apparaturarmes in bezug auf das Magnetfeld innerhalb gewisser enger Grenzen. Serienmäßige Justieraufnahmen bei systematischer Verstellung dieser Schlittenführungen lassen empirisch die besten Einstellungen ermitteln. Als besonders wichtig erwies sich als weitere Justiervorrichtung ein „Dreh-

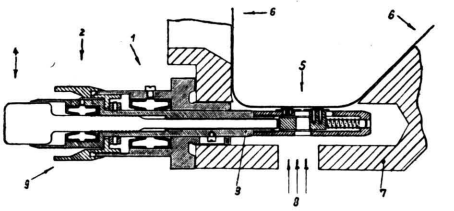


Abb. 6. Magnetfeldblende (Horizontalschnitt). (1) Ölkammer zur Abdichtung der äußeren hohlen Achse, (2) Ölkammer zur Abdichtung der inneren Achse, (3) äußere hohle Achse zur Gesamtverschiebung der Blende, (4) innere Achse für Blendenöffnung, (5) Blendenöffnung, (6) Magnetfeldbegrenzung, (7) Messingrahmen, (8) Ionenstrahlrichtung, (9) Vorschubschraube für Blendengesamtverschiebung.

teil" [1 (7)], der im Betrieb eine Verdrehung beider Felder gegeneinander um die Apparaturachse gestattet. Er besteht im wesentlichen aus einer großen, zur Apparaturachse konzentrischen Ölkammer mit Simmer-Ringen von 40 mm lichter Weite, durch die ein kurzer Hohlkolben drehbar hindurchgreift, so daß der Ionenstrahl mitten durch den Hohlkolben hindurchgeht. Entsprechende Justieraufnahmen ergaben größte Linienschärfe erstaunlicherweise nicht bei ganz genauer Senkrechtstellung der Felder, sondern bei einer um einige Grad schiefen Stellung. Die Ursache dieser Erscheinung ist nicht ganz geklärt, vermutlich bedeutet sie Kompensation geringer Unvollkommenheiten der Felder bezüglich Homogenität.

Öldiffusionspumpen und Vakuumventile: Das erforderliche hohe Vakuum wird durch zwei Sätze Leybold *P*- und *Q*-Pumpen erreicht. Die eine schon erwähnte *P*-Pumpe [2 (8)] steht mit dem Zwischenvakuum in Verbindung und ist zugleich Vorpumpe für die *Q*-Pumpe, die am Hauptvakuum des Kopfteiles [1 (10)] angebracht ist. Der andere Pumpensatz [1 (19)] wirkt über einen seitlichen Pumpansatz der Magnetfeldkassette. Diese ist von der übrigen Apparatur und von den Pumpen zwecks schneller Auswechselung der Platten durch zwei verschiedenartige Vakuumventile [1 (17)] abgeschlossen. Die eine Konstruktion, bei der die Pumpöffnung durch einen in einen großen Simmer-Ring hineingreifenden Kolben verschlossen wird, ist wegen mangelhafter Ölung der Dichtlippe des Ringes nicht für

jeden Fall vorteilhaft. Das andere Ventil, ein Geradeaus-Hahn, wird durch [7] veranschaulicht. Eine in einem Deckflansch [7 (1)] dreh- und schiebbare Achse ragt in ein Rechtkantloch hinein und trägt an ihrem inneren Ende einen Rechtkantblock mit zwei beweglichen, mit Gummiringen versehenen Verschlußplatten [7 (2)] zum Verschluß des Ionenstrahldurchganges. Diese Platten können bei Drehung der Achse über je ein Rechts- und Linksgewinde und kleine Scherengestänge gegen die inneren Vierkantwände gepreßt werden. Zur Öffnung des Strahlendurchganges [7 (3)] werden die Platten zurückgedreht und dann das ganze System gegen den Flansch gezogen.

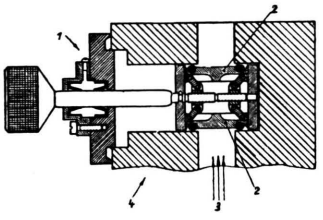


Abb. 7. Vakuumventil (Horizontalschnitt).
(1) Deckflansch mit Ölkammer, (2) Verschlußplatten der Ionenstrahl-Durchgangsöffnungen, (3) Ionenstrahl, (4) Gehäuseteil.

II. Messungen

Mit diesem Apparat wurden nunmehr nach einer gewissen Erprobungszeit die ersten Messungen ausgeführt. Schwierigkeiten vakuumtechnischer Art ergaben sich dabei fast keine mehr. Die Justierung erfordert bei der notwendigen Vielfalt der Verstellungen eine gewisse Übung in der Beurteilung der Schärfe der Linien, ihrer möglichen Fehler und deren Ursachen.

Die Masse von ^{13}C: Als erstes wurde das Dublett ^{12}CH-^{13}C gemessen. Die Gasentladungsröhre wurde bei etwa 25 kV und 10 mA mit einem Gemisch von Kohlensäure und etwas Leuchtgas betrieben, damit waren die beiden Dublettlinien unter Verwendung feinregulierender Nadelventile leicht intensitätsgleich zu erhalten. Die notwendigen Aufnahmen konnten ohne wesentliche Störungen hintereinander in gleichbleibender Güte erhalten werden. Es wurden 73 Aufnahmen auf 12 Platten mit einem Zeiß-Komparator ausgemessen. Die Auswertung geschah nach der folgenden Formel[6] für die Massendifferenz der Dublettlinien

$$\delta M = \frac{\delta y}{\Delta y}\, 2\,{}^1H \left[1 + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{8}\,\frac{1}{A_0^2}\left(1 + 2 f_H - 2\,\frac{12 f_C + f_H}{A_0}\right) + \frac{1}{4}\,\frac{\delta M^*}{A_0}\right].$$

[6] Entnommen einer demnächst erscheinenden Arbeit von J. Mattauch u. L. Waldmann.

Darin bedeuten

δy = Abstand der Dublettlinien auf der Photoplatte,
Δy = Abstand der beiden Dispersionslinien ^{12}C und $^{12}CH_2$.
$^1H = 1{,}008130$ Masse des Wasserstoffatoms,
$A_0 = 13$ Massenzahl des Dubletts,
$f_H = +\,81{,}30 \pm 0{,}033$ und $f_C = +\,3{,}218 \pm 0{,}020$ Packungsanteile von ^1H und ^1C,
$\delta M^* = \delta y/\Delta y \,.\, 2\,{}^1H$ Näherungswert für die gesuchte Massendifferenz δM.

Die Aufnahmen wurden bei sechs verschiedenen Magnetfeldstärken gemacht und das Dublett daher an verschiedenen Stellen der Platte erhalten, entsprechend einem verschiedenen Krümmungsradius ρ der Strahlen im Feld. Die folgende Tabelle

ρ cm (etwa)	n Zahl der Aufnahmen	$\delta M \cdot 10^4$ Masseneinheiten
9,5	14	44,11 ± 0,12
11,5	9	44,14 ± 0,08
14,5	14	44,02 ± 0,07
17,5	13	44,12 ± 0,08
19,5	13	44,14 ± 0,05
21,5	10	44,05 ± 0,07

Tab. 1.

zeigt die Ergebnisse zunächst getrennt für die verschiedenen Feldstärken bzw. Krümmungsradien ρ. Diese Ergebnisse zeigen, unabhängig von der Magnetfeldstärke, gute Übereinstimmung, womit sichergestellt ist, daß sie nicht etwa durch örtliche Inhomogenitäten des Magnetfeldes verfälscht werden. Als Gesamtmittel ergibt sich dann bei Anwendung eines Sicherheitsfaktors 2 auf den errechneten wahrscheinlichen Fehler für das Dublett ^{12}CH-^{13}C

$$\delta M = (44{,}10 \pm 0{,}08) \cdot 10^{-4}\ \text{ME}.$$

Frühere Messungen von Bainbridge-Jordan und Mattauch-Herzog hatten dafür 45 ± 1 bzw. $43{,}7 \pm 0{,}5$ ergeben[7].

Mittels der Massen der Substandards $^1H = 1{,}008130 \pm 0{,}0000033$ und $^{12}C = 12{,}003861 \pm 0{,}000024$[8] finden wir dann für die Masse von ^{13}C

$$^{13}C = 13{,}007581 \pm 0{,}000025\ \text{ME}.$$

Die Abb. [8] zeigt zwei Mikrophotographien des Dubletts, wie es für zwei verschiedene Magnetfeldstärken erhalten wurde, in 60-facher Vergrößerung. Man kann erkennen, daß die Linien in ihrer

[7] K. T. Bainbridge u. E. B. Jordan, Physic. Rev. **49**, 883 [1936]; J. Mattauch u. R. Herzog, Naturwiss. **25**, 747 [1934].
[8] J. Mattauch, Physic. Rev. **57**, 1155 [1940].

Schärfe an die Plattenkorngröße der feinkörnigen Platten herankommen. Die darunter wiedergegebene Mikrophotometerkurve des Dubletts läßt als obere Grenze für die Halbwertsbreiten der Linien etwa $5 \cdot 10^{-4}$ Masseneinheiten entnehmen, woraus sich ein Auflösungsvermögen M/dM von mindestens 26000 errechnet. Ein Auflösungsvermögen etwa dieser Größe ist bislang wohl nur von

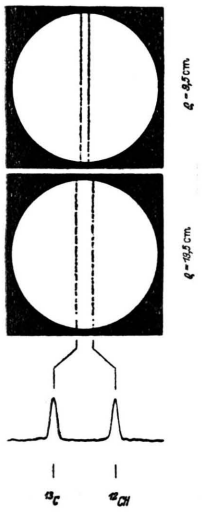


Abb. 8

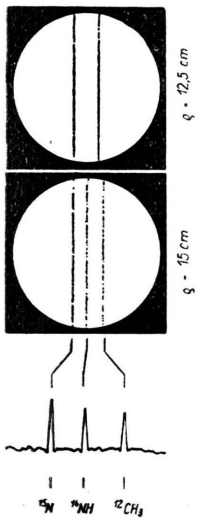


Abb. 9

Abb. 8. Mikrophotographien des Dubletts $^{12}CH - ^{13}C$, aufgenommen bei zwei verschiedenen Magnetfeldstärken (Krümmungsradien ρ) in 60-facher Vergrößerung. Darunter Mikrophotometerkurve des Dubletts.

Abb. 9. Triplett bei der Massenzahl 15. Das seltene Stickstoffisotop ^{15}N.

dem übergroßen Massenspektrographen von Jordan erreicht worden[9].

Die Masse von ^{15}N: Luft wurde durch Na-Hyrosulfit-Lösung von der Hauptmenge des Sauerstoffgehaltes befreit und mit etwas Leuchtgas gemischt in die Entladungsröhre eingeführt. Damit wurde das Dublett $^{12}CH_3$-^{15}N intensitätsgleich erhalten, auf einigen Platten erschien dazwischen auch noch die Linie ^{14}NH in etwa gleicher Intensität. Die Auswertung von 30 Aufnahmen, die wiederum bei verschiedenen Magnetfeldstärken gemacht wurden, ergab ein Gesamtmittel für die Massendifferenz der Dublettlinien $^{12}CH_3$-^{15}N

$$\delta M_1 = (233{,}26 \pm 0{,}20) \cdot 10^{-4}\,\text{ME}.$$

Die erste im Jahre 1936 von Mattauch ausgeführte Messung hatte $238{,}2 \cdot 10^{-4}$ *ME* ergeben[10].

Weiter wurde durch Auswertung von 17 Aufnahmen die Massendifferenz für das Dublett ^{14}NH-^{15}N bestimmt:

$$\delta M_2 = (107{,}76 \pm 0{,}20) \cdot 10^{-4}\,\text{ME}.$$

Eine Messung von Jordan-Bainbridge hatte $107{,}4 \pm 2$ ergeben[11].

Schließlich führte eine Neumessung des Dubletts $^{12}CH_2$-^{14}N (28 Aufnahmen) zu dem Wert

$$\delta M_3 = (125{,}28 \pm 0{,}12) \cdot 10^{-4}\,\text{ME}.$$

Jordan und Mattauch-Bönisch haben dafür $125{,}6 \pm 0{,}15$[12] bzw. $125{,}81 \pm 0{,}23$[8] erhalten.

Die Kombination von δM_2 und δM_3 gibt

$$\begin{aligned}\delta M_4 = \delta M_2 + \delta M_3 &= (^{14}\text{NH}-{}^{15}\text{N}) + (^{12}\text{CH}_2-{}^{14}\text{N}) \\ &= (\text{CH}_3 - {}^{15}\text{N}) \\ &= (233{,}04 \pm 0{,}24) \cdot 10^{-4}\,\text{ME}.\end{aligned}$$

Als gewichtetes Mittel aus δM_1 *und* δM_4 findet man dann als Endergebnis für die Massendifferenz des Dubletts $^{12}CH_3$-^{15}N

$$\delta M = (233{,}17 \pm 0{,}15) \cdot 10^{-4}\,\text{ME}.$$

Die Masse des seltenen Stickstoffisotopes erhält damit den Wert

$$^{15}\text{N} = 15{,}004934 \pm 0{,}000030\,\text{ME}$$

in guter Übereinstimmung mit den in den Isotopenberichten 1940 und 1941[13] errechneten Werten $15{,}004936 \pm 0{,}000075$ bzw. $15{,}004870 \pm 0{,}000072$. [9] gibt zwei Mikrophotographien des Dubletts bzw. Tripletts bei zwei Magnetfeldstärken nebst einer Photometerkurve.

Holloway und Moore[14] bestimmten 1940 die Energietönungen der Reaktionen ^{15}N (d, α) ^{13}C und ^{14}N (d, p) ^{15}N zu $7{,}54 \pm 0{,}07$ bzw. $8{,}51 \pm 0{,}1$ MEV. Mit den hier gefundenen neuen massenspektrographischen Werten von ^{13}C und ^{15}N errechnet sich dafür $7{,}65 \pm 0{,}05$ bzw. $8{,}56 \pm 0{,}04$ MEV als Bestätigung jener Messungen.

Hrn. Prof. Mattauch möchte ich für vielfache Ratschläge und Unterstützung während der mehrjährigen Arbeit sehr danken, desgleichen den HHrn. Mechanikern Willke, Siefert und Koch für die saubere Ausführung der umfangreichen mechanischen Arbeiten und Frl. W. Talkowsky für ihre Hilfe bei der Ausführung und Auswertung der Aufnahmen.

[9] E. B. Jordan, Physic. Rev. **60**, 710 [1941].
[10] J. Mattauch, S.-B. Akad. Wiss. Wien, a. a. O.; Physic. Rev. **50**, 617 [1936].
[11] E. B. Jordan u. K. T. Bainbridge, Physic. Rev. **50**, 98 [1936].
[12] E. B. Jordan, Physic. Rev. **58**, 1009 [1940].
[13] S. Flügge u. J. Mattauch, Physik. Z. **42**, 1 [1941] und **43**, 1 [1942].
[14] M. G. Holloway u. B. L. Moore, Physic. Rev. **58**, 860 [1940].

Zur Theorie der für alle Massen doppelfokussierenden Massenspektrographen

Von Alfred Klemm

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforschg. **1**, 137—141 [1946]; eingegangen am 1. März 1946)

Es wird die Theorie von Massenspektrographen, bei denen für alle Massen Doppelfokussierung herrscht, auf Grund von Arbeiten aus der Mattauchschen Schule neu dargestellt. Die ionenoptischen Eigenschaften des homogenen Magnetfeldes werden rein geometrisch abgeleitet. Die Geschwindigkeitsfokussierungsbedingung ergibt sich durch Gleichsetzung der Geschwindigkeitsdispersionen des elektrischen und magnetischen Feldes. Die Beziehungen $s'' = s\,a/a_e$ für die Bildbreite und $d = a_e/(2s)$ für das Auflösungsvermögen werden unmittelbar abgeleitet. Die graphische Darstellung der Ergebnisse vermittelt einen guten Überblick der möglichen Anordnungen. Durch ein Zahlenbeispiel wird auf einen speziellen Fall mit 180° magnetischer Ablenkung hingewiesen.

R. Herzog[1], J. Mattauch und R. Herzog[2] sowie R. Herzog und V. Hauk[3] haben eine allgemeine Theorie doppelfokussierender Massenspektrographen angegeben, die auch die Spezialfälle mit geradliniger Magnetfeldbegrenzung und Bildkurve umfaßt. Einer dieser Spezialfälle ist der bekannte Mattauch-Herzogscher Massenspektrograph, mit dem seit 1936 von Mattauch und Mitarbeitern zahlreiche Untersuchungen durchgeführt worden sind, und den neuerdings H. Ewald technisch vervollkommnet hat. Da die Fälle geradliniger Polschuhbegrenzung und Bildkurve konstruktive und meßtechnische Vorteile bieten, und deshalb den Experimentator besonders interessieren, soll ihre Theorie in der vorliegenden Arbeit noch einmal für sich behandelt werden.

Die Theorie

Die Theorie ist zweidimensionale Ionenoptik erster Näherung. Das Ionenbündel geht erst durch ein elektrisches und dann durch ein magnetisches Feld (Abb. 1). Denkt man sich den Objektspalt punktförmig und sieht man von den auszublendenden bzw. zu fokussierenden Nebenstrahlen ab, so laufen alle Ionen bis zum Eintritt ins Magnetfeld auf dem Mittelstrahl. Sie haben, wenn sie alle einwertig sind, die gleiche Energie, da sie im elektrischen Feld den gleichen Weg durchlaufen. Im Magnetfeld, das homogen angenommen wird, beschreiben sie Kreisbahnen, die der Gleichung

$$Ha = 144\sqrt{MV} \qquad (1)$$

genügen. Dabei ist H (*Gauss*) die Feldstärke, a (*cm*) der Krümmungsradius, M (*ME*) das Isotopengewicht und V (*Volt*) die Energie des Ions.

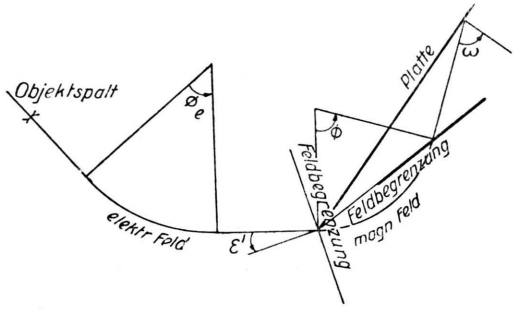


Abb. 1. Lage der Felder und Winkel.

Die hintere Magnetfeldbegrenzung und die photographische Platte liegen bei den betrachteten Anordnungen auf Geraden durch den Eintrittspunkt des Mittelstrahls in das Magnetfeld. Dann gilt für den Abstand ϱ eines Punktes auf der Platte vom Eintrittspunkt:

$$\varrho = (\varrho/a)\ (144\sqrt{VM}/H) \qquad (2)$$

Es sei g'' der auf einem Mittelstrahl gemessene Abstand des Brennpunktes des Magnetfeldes vom Austrittspunkt aus dem Magnetfeld. Wir werden zeigen [siehe Gl. (11)], daß g'' proportional zu a ist und von der durch ε' gegebenen Richtung der

[1] Z. Physik **89**, 447 [1934].
[2] Z. Physik **89**, 786 [1934].
[3] Ann. Physik **33**, 89 [1938].
[4] Z. Naturforschg. **1**, 131—136 [1946].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

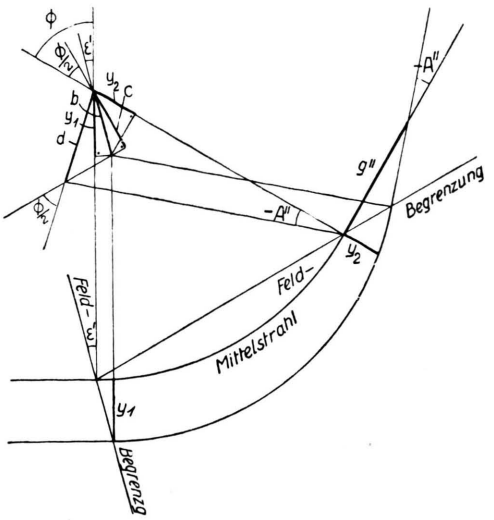


Abb. 2. Brennweite g'' des Magnetfeldes.

vorderen Magnetfeldbegrenzung abhängt. Die Brennlinie des Magnetfeldes ist also eine Gerade durch den Eintrittspunkt ins Magnetfeld, und es besteht die Möglichkeit, durch geeignete Wahl von ε' die Brennlinie des Magnetfeldes mit der photographischen Platte zur Deckung zu bringen. Bringt man nun den Objektspalt in den Brennpunkt des elektrischen Feldes, so entstehen auf der photographischen Platte Bilder des Objektspaltes, deren Lage von der Masse abhängt. Weiter werden wir zeigen, daß durch geeignete Wahl des noch frei verfügbaren elektrischen Ablenkwinkels Φ_e erreicht werden kann, daß auch Strahlen, die den Objektspalt mit vom Mittelstrahl abweichender Geschwindigkeit verlassen, in den Bildern des Objektspaltes auf der photographischen Platte fokussiert werden.

Wir wollen nun die Beziehungen ableiten, die man zum Verständnis der hier besprochenen Anordnungen benötigt. Bei der Herleitung werden Produkte kleiner Größen stets vernachlässigt. Kleine Größen sind solche dimensionslose Größen, die beim Übergang von einem Nebenstrahl zum Mittelstrahl verschwinden.

Als erstes bestimmen wir die *Lage des Brennpunktes eines homogenen Magnetfeldes* mit scharfen Begrenzungen, wobei die hintere Begrenzung auf einer Geraden durch den Eintrittspunkt liegt. Wir betrachten einen Mittelstrahl mit dem Radius a (Abb. 2) und fragen, wo ein Nebenstrahl mit gleichem Radius, der um y_1 gegen den Mittelstrahl parallel-verschoben ins Feld eintritt, den Mittelstrahl schneidet. Der Schnittpunkt ist der Brennpunkt. Wir bestimmen den Abstand g'' des Brennpunktes vom Austrittspunkt durch die Gleichung

$$g'' = -\,y_2/A''\,. \tag{3}$$

Dabei ist A'' der Winkel, um den man den austretenden Nebenstrahl gegen den Uhrzeigersinn drehen muß, um ihm die Richtung des austretenden Mittelstrahls zu geben. y_2 ist der Abstand des Nebenstrahls vom Mittelstrahl beim Austritt. (Die Indices 1 und 2 bezeichnen Eintritt und Austritt.) Aus Dreiecken der Abb. 2 folgt:

$$y_1 = b\cos\varepsilon', \tag{4}$$

$$y_2 = b\cos(\Phi - \varepsilon'), \tag{5}$$

$$c = b\cos[(\Phi/2) - \varepsilon'], \tag{6}$$

$$c = d\sin(\Phi/2), \tag{7}$$

$$d = -\,a\,A''. \tag{8}$$

Durch Elimination von b in (4) und (5) erhält man

$$y_2 = y_1\frac{\cos(\Phi - \varepsilon')}{\cos\varepsilon'}\,. \tag{9}$$

Weiter folgt aus (4), (6), (7) und (8) durch Elimination von b, c und d:

$$A'' = -\frac{y_1\cos[(\Phi/2) - \varepsilon']}{a\cos\varepsilon'\sin(\Phi/2)}\,. \tag{10}$$

Einsetzen von (9) und (10) in (3) ergibt

$$\frac{g''}{a} = \frac{\cos(\Phi - \varepsilon')\sin(\Phi/2)}{\cos[(\Phi/2) - \varepsilon']} = \\ = [ctg(\Phi/2) + tg(\Phi - \varepsilon')]^{-1}\,. \tag{11}$$

Als zweites berechnen wir die *Geschwindigkeitsdispersion des Magnetfeldes* und lassen zu diesem Zweck ein Ion auf dem Mittelstrahl vom Radius a ins Magnetfeld eintreten, geben ihm aber einen Ra-

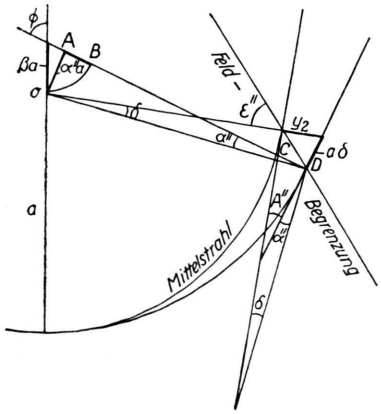


Abb. 3. Geschwindigkeitsdispersion des Magnetfeldes bei beliebiger hinterer Magnetfeldbegrenzung.

dius $a\ (1+\beta)$, wo β eine kleine Größe ist, und fragen nach dem Austrittswinkel A'' dieses Ions. Die Richtung der hinteren Magnetfeldbegrenzung wählen wir bei dieser Betrachtung beliebig. Aus Abb. 3 entnehmen wir für die Strecke AB:

$$AB = a\beta\,(1 - \cos\Phi)\,. \tag{12}$$

Aus $OC = AC = BD = a$ und $CD = y_2$ folgt $AB = y_2$, also mit (12)

$$y_2 = a\beta\,(1 - \cos\Phi)\,. \tag{13}$$

Ferner entnimmt man der Abb. 3 die Beziehungen

$$A'' = \delta + \alpha'' \tag{14}$$

$$a\,\delta = y_2\,tg\,\varepsilon'' \tag{15}$$

$$a\,\alpha'' = a\,\beta\,\sin\Phi \tag{16}$$

Einsetzen von (13), (15) und (16) in (14) ergibt

$$A'' = \beta\,[\sin\Phi + (1 - \cos\Phi)\,tg\,\varepsilon'']\,. \tag{17}$$

Wir gehen nun zum *elektrischen Feld* über. Das Feld ist in einem sektorförmigen Gebiet vom Scheitelwinkel Φ, in dem man die ebenen Polarkoordinaten r und φ benutzt. Die Feldstärke ist radial gerichtet und unabhängig von φ. Der Mittelstrahl tritt tangential ein und aus und beschreibt im Feld eine Kreisbahn vom Radius a. Man betrachtet dem Mittelstrahl benachbarte Bahnen, führt also ein

$$r = a\,(1 + z)\,, \tag{18}$$

wo z eine kleine Größe ist. Die Feldstärke ist

$$E = E_0\,a/r = E_0\,(1 - z) \tag{19}$$

und das Potential

$$V = -\,a\,E_0\,ln\,(r/a) = a\,E_0 z\,. \tag{20}$$

Für Ionen, die sich auf Kreisen bewegen, gilt

$$m\,v_0^2/r = -\,e\,E\,, \tag{21}$$

wo e, m und v_0 Ladung, Masse und Geschwindigkeit der Ionen sind.

Der *Brennpunkt des elektrischen Feldes* ist der Schnittpunkt eines um y_1 gegen den Mittelstrahl parallel-verschobenen eintretenden Nebenstrahles der Energie $m\,v_0^2/2$ mit dem Mittelstrahl. Beim Eintritt in das Feld gewinnt jener Strahl die potentielle Energie

$$e\,V_1 = -\,e\,a\,E_0 z_1 = m\,v_0^2 z_1\,, \tag{22}$$

wobei seine kinetische Energie um den gleichen Betrag kleiner wird:

$$m\,v_1^2/2 = (m\,v_0^2/2) - m\,v_0^2 z_1\,. \tag{23}$$

Seine Anfangsgeschwindigkeit im Feld ist also

$$v_1 = v_0\,(1 - z_1)\,. \tag{24}$$

Demnach lauten die Anfangsbedingungen für die Bahn im Feld:

$$z = z_1,\ \dot{z} = 0,\ \varphi = 0,\ \dot{\varphi} = v_1' r_1 = (v_0/a)\,(1 - 2z_1)\,. \tag{25}$$

Wegen der Konstanz des Drehimpulses bei Wirksamkeit einer Zentralkraft folgt aus dem Anfangsdrehimpuls

$$m\,r_1^2\,\dot{\varphi}_1 = m\,a\,v_0 \tag{26}$$

für die Winkelgeschwindigkeit

$$\dot{\varphi} = (v_0/a)\,(1 - 2z)\,. \tag{27}$$

Weiter liefert die Gleichgewichtsbedingung der Radialkräfte

$$m\,\ddot{r} = m\,\dot{r}\,\varphi^2 + e\,E\,, \tag{28}$$

wenn man r, $\dot{\varphi}$ und eE durch a, z, v_0 und m ausdrückt:

$$\ddot{z} = -\,2\,(v_0^2/a^2)\,z\,. \tag{29}$$

Mit Berücksichtigung der Anfangsbedingungen lautet die Lösung

$$z = z_1\,\cos\,[\sqrt{2}\,(v_0/a)\,t]\,. \tag{30}$$

Beim Austritt ist also der Abstand des Nebenstrahls vom Mittelstrahl

$$y_2 = y_1\,\cos\,(\sqrt{2}\,\Phi)\,, \tag{31}$$

und der Winkel zwischen Nebenstrahl und Mittelstrahl

$$A'' = \frac{1}{a}\,\frac{d\,y_2}{d\,\Phi} = -\,\frac{y_1}{a}\,\sqrt{2}\,\sin\,(\sqrt{2}\,\Phi)\,. \tag{32}$$

Aus $g'' = -\,(y_2/A'')$ folgt für den Abstand des Brennpunktes vom Austrittspunkt

$$g'' = (a/\sqrt{2})\,ctg\,(\sqrt{2}\,\Phi)\,. \tag{33}$$

Zur Berechnung der *Geschwindigkeitsdispersion des elektrischen Feldes* lassen wir ins elektrische Feld auf dem Mittelstrahl ein Ion eintreten, dessen Geschwindigkeit um $v_0\beta$ größer ist als die Geschwindigkeit von einem Ion gleicher Masse, das im Feld auf dem Mittelstrahl bleibt. Die Anfangsbedingungen für die Bahn im Feld sind dann:

$$z = 0,\ \dot{z} = 0,\ \varphi = 0,\ \dot{\varphi} = (v_0/a)\,(1 + \beta)\,. \tag{34}$$

Der Satz der Erhaltung des Drehimpulses liefert diesmal

$$\dot{\varphi} = (v_0/a)\ (1 + \beta - 2z)\,. \tag{35}$$

Das gibt, in die Gleichgewichtsbedingung der Radialkräfte eingesetzt:

$$\ddot{z} = 2\,(v_0^2/a^2)\ (\beta - z)\,. \tag{36}$$

Die Lösung lautet

$$z = \beta\,[1 - cos\,(\sqrt{2}\,\cdot\,\quad a)]\,. \tag{37}$$

Demnach ist

$$y_2 = a\beta\,[1 - cos\,(\sqrt{2}\,\Phi)] \tag{38}$$

und

$$A'' = \frac{1}{a}\frac{d\,y_2}{d\,\Phi} = \beta\sqrt{2}\,sin\,(\sqrt{2}\,\Phi)\,. \tag{39}$$

Man macht nun die Richtung A_e''[5], mit der ein auf dem Mittelstrahl ins elektrische Feld eintretendes Ion der Geschwindigkeit $v_0\,(1+\beta)$ und der Masse m (wobei $m\,v_0^2/a_e = -e\,E_0$) aus dem elektrischen Feld austritt, gleich der Richtung $-A'$, mit der ein Ion der Geschwindigkeit $v_0\,(1+\beta)$ und der Masse m ins Magnetfeld eintreten muß, um auf dem zu $m\,v_0$ gehörenden Mittelstrahl aus dem Magnetfeld auszutreten. Dadurch erhält man *Geschwindigkeitsfokussierung*, denn bei der vorliegenden Art der Optik sind Parallelverschiebungen von Strahlen zwischen dem elektrischen und dem magnetischen Feld ohne Einfluß auf den Fokussierungsort. Die Geschwindigkeitsfokussierungsbedingung lautet also mit (17) und (39):

$$\sqrt{2}\,sin\,(\sqrt{2}\,\Phi_e) = -\,[sin\,\Phi + (1 - cos\,\Phi)\,tg\,\varepsilon']\,. \tag{40}$$

Dabei wurde die Umkehrbarkeit des Strahlenganges im Magnetfeld benutzt. Nun ist nach (11)

$$g''/a = \left[ctg\,\frac{\Phi}{2} + \frac{tg\,\Phi - tg\,\varepsilon'}{1 + tg\,\Phi\,tg\,\varepsilon'}\right]^{-1}. \tag{41}$$

Eliminiert man hier $tg\,\varepsilon'$ mittels (40), so erhält man die Geschwindigkeitsfokussierungsbedingung in der Form

$$g''/a = sin\,\Phi + \frac{1 - cos\,\Phi}{\sqrt{2}\,sin\,(\sqrt{2}\,\Phi_e)}\,. \tag{42}$$

Um die *Breite des Spaltbildes* s'' zu berechnen, suchen wir den Bildpunkt eines Objektpunktes, der im Abstand s (wo s die Spaltbreite ist) vom Brennpunkt des elektrischen Feldes und vom Mittelstrahl liegt. Zur Bildkonstruktion wählen wir einen Strahl der Masse m, der den Objektpunkt parallel zum Mittelstrahl mit der Geschwindigkeit $v_0\,(1+\beta)$ verläßt, wo $\beta = s/a_e$ und $m\,v_0^2/a_e = -e\,E_0$ ist. Dieser Strahl behält in und nach dem elektrischen Feld seinen Abstand s vom Mittelstrahl bei, denn er tritt tangential ein und hat im Feld die Geschwindigkeit v_0. Zwischen dem elektrischen und dem magnetischen Feld gehen wir nun zu einem Ion gleicher Masse und Geschwindigkeit über, das dort auf dem Mittelstrahl läuft. Auch dieses Ion gelangt zum gesuchten Bildpunkt. Sein Impuls und damit Bahnradius ist prozentual um β größer als beim Mittelstrahl. Es tritt daher im Abstand s'' parallel zum Mittelstrahl aus dem Magnetfeld aus, wo

$$s'' = a\,\beta = s\,a/a_e\,. \tag{43}$$

Auf der Platte erscheint das Spaltbild um $1/\cos\omega$ breiter.

Zur Berechnung des *Auflösungsvermögens* d betrachten wir ein Ion der Masse $m\,(1+\gamma)$ und der Geschwindigkeit $v_0\,(1-\gamma/2)$, das bis zum Eintritt ins Magnetfeld auf dem Mittelstrahl läuft. Dieses Ion besitzt den Impuls $m\,v_0\,(1+\gamma/2)$, es tritt deshalb um

$$s'' = a\,\gamma/2 \tag{44}$$

parallelverschoben gegen den Mittelstrahl aus dem Magnetfeld aus. Wenn s die Objektspaltbreite ist und γ so groß gewählt wird, daß die Verschiebung $a\,\gamma/2$ gleich der Spaltbildbreite $s\,a/a_e$ ist, dann ist γ^{-1} das Auflösungsvermögen d. Es ist also

$$d = a_e/(2\,s)\,. \tag{45}$$

Der *Einfallswinkel* ω der Strahlen gegen die Normale der Bildgeraden ist gegeben durch

$$g''/a = [sin\,\omega - sin\,(\Phi + \omega)]/cos\,\omega\,. \tag{46}$$

Die möglichen Anordnungen

Die Lage des Brennpunktes auf einem Austrittsstrahl hängt von der Richtung ε' der vorderen Magnetfeldbegrenzung ab, und zwar nach der Beziehung

$$g''/a = [ctg\,(\Phi/2) + tg\,(\Phi - \varepsilon')]^{-1}\,. \tag{11}$$

Dabei ist ε' der Winkel, um den man den ins Magnetfeld eintretenden Mittelstrahl entgegen dem Uhrzeigersinn drehen muß, um ihn mit der Normalen der vorderen Magnetfeldbegrenzung zur Dekkung zu bringen ($-\pi/2 < \varepsilon' < \pi/2$). Die Bedeutung von (11) wird durch Abb. 4 veranschaulicht. Abb. 4 zeigt den Eintrittsstrahl, einen Kreis, sowie „Linien gleichen Eintrittswinkels". Dort, wo der Eintrittsstrahl den Kreis berührt, sei der Eintrittspunkt ins Magnetfeld, und ein anschließendes Kreisstück sei eine Bahn im Magnetfeld. Legt man eine Tangente an den Kreis, so sei damit ein Ablenkwinkel Φ und ein Austrittsstrahl festgelegt. Der Schnittpunkt eines solchen in die Abb. 4 eingezeichneten Austrittsstrahls mit einer „Linie gleichen Eintrittswinkels" ist Brennpunkt des Magnetfeldes, wenn der Eintrittswinkel den an die Linie geschrie-

[5] Größe des elektr. Feldes versehen wir von nun an mit dem Index e.

benen Wert hat. In Abb. 4 entsprechen dem jenseits der gekrümmten Linie $\varepsilon' = \mp 90^0$ gelegenen Gebiet Strahlengänge, bei denen schon innerhalb des Magnetfeldes ein erster Brennpunkt liegt, und zwar in Abb. 4 an der mit dem betreffenden ε' bezeichneten Stelle des Kreises.

Ist durch Wahl von ε' für Richtungsfokussierung gesorgt, so kann durch geeignete Wahl des elektrischen Ablenkwinkels Φ_e zusätzlich Geschwindigkeitsfokussierung erreicht werden. Φ_e hat den richtigen Wert, wenn es der Beziehung

$$g''/a = \sin \Phi + \frac{1 - \cos \Phi}{\sqrt{2}\, \sin(\sqrt{2}\, \Phi_e)} \qquad (42)$$

genügt. Negatives Φ_e bedeutet, daß die elektrische Ablenkung im Uhrzeigersinn erfolgt. Über die Größe von Φ_e auf Grund von (42) bei allen möglichen Lagen der Brennpunkte hinter dem Magnetfeld gibt Abb. 5 Auskunft. In Abb. 5, die ebenso wie Abb. 4 zu verstehen ist, sind der Eintrittsstrahl, eine Kreisbahn im Magnetfeld und „Linien gleichen elektrischen Ablenkwinkels" eingezeichnet. Der Schnittpunkt eines Austrittsstrahls mit einer „Linie gleichen elektrischen Ablenkwinkels" ist Geschwindigkeitsfokus, wenn Φ_e den zur Linie gehörigen Wert hat. Außer dem Winkel Φ_e gehört zu jeder Linie der Abb. 5 noch ein zweiter elektrischer Ablenkwinkel Φ_e', der in Abb. 5 nicht eingetragen ist. Φ_e' hat das umgekehrte Vorzeichen von Φ_e, und es ist $|\Phi_e'| = |\Phi_e| + \pi/2$. Zu Φ_e' gehören Strahlengänge, bei denen im elektrischen Feld ein Brennpunkt liegt. In dem Gebiet, das in Abb. 5 schraffiert ist, ist keine Doppelfokussierung möglich, weil es für die diesem Gebiet entsprechenden Wertepaare Φ und g''/a keine Φ_e gibt, die der Gl. (42) genügen.

Der Abstand g_e des Brennpunktes des elektrischen Feldes vom Eintrittspunkt in das elektrische Feld ist

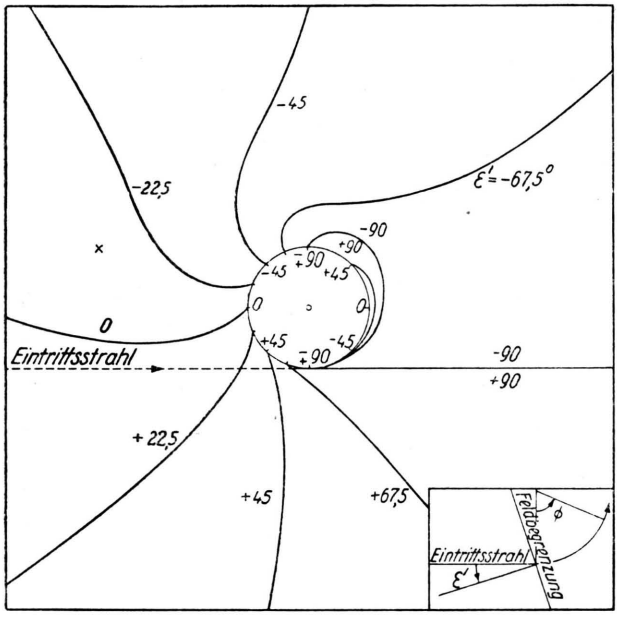


Abb. 4. Linien gleichen Eintrittswinkels ε'.

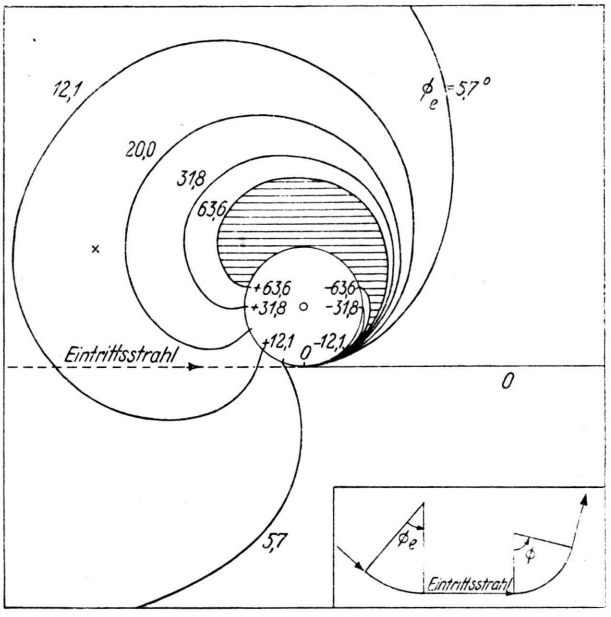


Abb. 5. Linien gleichen elektrischen Ablenkwinkels Φ_e

$$g_e = (\Phi_e/|\Phi_e|)\,(a_e/\sqrt{2}\;\; ctg\,(\sqrt{2}\,\Phi_e)\,, \qquad (33)$$

wobei Φ_e negativ sein kann. Ist g_e negativ, so gibt es keinen Brennpunkt.

Ein Zahlenbeispiel

Es sei $\Phi = 180^0$ und der Einfallswinkel der Strahlen auf die photographische Platte $\omega = 60^0$. Dann ist nach (46): $g''/a = 2\sqrt{3}$. Setzt man dies, sowie $\Phi = 180^0$ in (11) oder (41) ein, so erhält man $tg\ \varepsilon' = -(2\sqrt{3})^{-1} = -0{,}289$, also $\varepsilon' = -16^0\ 6'$. Weiter ergibt das Gleiche in (42) eingesetzt: $\sin(\sqrt{2}\,\Phi_e) = \sqrt{1/6}$, also $\Phi_e = 17^0$. In den Abb. 4 und 5 sind die diesem Falle entsprechenden Punkte durch Kreuze angedeutet. Mit $\sin(\sqrt{2}\,\Phi_e) = \sqrt{1/6}$ wird nach (33): $g_e/a_e = \sqrt{5}/2 = 1{,}58$.

Hrn. Prof. J. Mattauch danke ich für die Anregung dieser Arbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium.

Ergebnisse der Tieftemperaturforschung
II. Das Zustandsdiagramm HBr — DBr[1]

Von KLAUS CLUSIUS

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München

(Z. Naturforschg. **1**, 142—145 [1946]; eingegangen am 14. Januar 1946)

Während HBr im festen Zustand drei Umwandlungen besitzt, hat DBr deren nur zwei. Es liegt hier einer der wenigen bisher bekannten Fälle vor, in denen durch Isotopie ein makroskopisch beobachtbares, qualitativ neues Verhalten ausgelöst wird. Und zwar ist der obere, bei 120,26° abs gelegene Umwandlungspunkt des DBr in zwei bei 113,62° abs und 116,86° abs gelegene Umwandlungen beim HBr aufgespalten. Im Zustandsdiagramm schrumpft diese beim HBr „eingeschobene" E-Phase mit steigendem DBr-Gehalt immer weiter zusammen und findet bei 117,5° abs und 47% DBr in einem Tripelpunkt ihr Ende. Das Phänomen des Auftretens oder Verschwindens neuer Umwandlungen durch Isotopenersatz dürfte ein *typischer Quanteneffekt* sein, der auf manche *Wasserstoffverbindungen* beschränkt ist.

1. Vor einigen Jahren berichteten wir über die bemerkenswerte Tatsache, daß die Molwärmen der verschiedenen deuterierten Methane im festen Zustande große Unterschiede zeigen. Die ursprüngliche Fragestellung war bescheiden und unscheinbar genug. Sie sollte gewisse Folgerungen für die Lage der Umwandlungspunkte und Molwärmen deuterierter Verbindungen prüfen, die sich aus statistischen Entropiebetrachtungen ergeben hatten[2]. Dabei wurden wir durch einen neuen, merkwürdigen Effekt überrascht, den man nach allen damals bekannten Eigenschaften der Isotope nicht erwarten konnte. Gewöhnlich entsprechen sich Umwandlungen, Schmelzpunkte usw. bei H- und D-Verbindungen vollkommen. Die Temperaturen für die Phasengleichgewichte sind zwar etwas verändert und die Wärmetönungen zeigen gewisse, meist geringfügige Unterschiede, jedoch ist das gesamte thermische und calorische Verhalten einer Deuteriumverbindung stets ein so getreues Abbild der Verbindung mit leichtem Wasserstoff, daß diese Art Forschung keinerlei Reiz zu bieten scheint. Wir fanden aber, daß seltsamerweise CD_4, CH_3D und CH_2D_2 (vermutlich auch CHD_3) *zwei* Umwandlungspunkte besitzen, während bei CH_4 nur *einer* auftritt[3, 4, 6]. Dies war die erste, bald darauf von Eucken[5] bestätigte Beobachtung, daß durch Isotopenersatz ein makroskopisch feststellbares, *qualitativ neues* Phänomen bei einer Verbindung ausgelöst werden kann.

Wenig später beobachteten wir ein weiteres Beispiel[7], das dann Smits genauer untersucht hat[8]. Das Salz ND_4Br hat bei — 104° C einen Umwandlungspunkt, dessen Analogon beim NH_4Br trotz verschiedener Bemühungen nicht entdeckt werden konnte, sei es, daß er hier überhaupt fehlt, sei es, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit der leichten Verbindung auch nach dem Impfen zu klein ist, um bei der üblichen Art der Beobachtung noch bemerkt zu werden.

Gelegentlich hatten wir schon angedeutet, daß sicher noch ein dritter derartiger Fall vorkommt[6]. Wir fanden ihn bei einer systematischen Untersuchung der Molwärmen und Umwandlungen der Gase DCl, DBr und DJ. Während DCl und DJ dieselbe Zahl und Art von Umwandlungen wie HCl bzw. HJ aufweisen, steht es mit DBr anders. Dieses Gas besitzt im festen Zustand nur *zwei* Umwandlungen, HBr hat dagegen deren *drei*. Beim Bromwasserstoff wird also durch Übergang von der H- auf die D-Verbindung die Zahl der auftretenden Umwandlungen vermindert, im Gegensatz zum Methan und Ammoniumbromid, bei denen sie vermehrt wird.

[1] I. Die Molwärme desLithiumfluorids zwischen 18° und 273° abs. Diese Z. **1**, 79 [1946].
[2] K. Clusius, Z. Elektrochem. **44**, 29 [1938].
[3] A. Kruis, L. Popp u. K. Clusius, Z. Elektrochem. **43**, 664 [1937].
[4] K. Clusius, L. Popp u. A. Frank, Physica **4**, 1104 [1937].
[5] E. Bartholomé, G. Drikos u. A. Eucken, Z. physik. Chem. Abt. B, **39**, 371 [1938].
[6] K. Clusius u. L. Popp, Z. physik. Chem. Abt. B, **46**, 63 [1940].
[7] K. Clusius, A. Kruis u. W. Schanzer, Z. anorg. allg. Chem. **236**, 24 [1938].
[8] A. Smits, D. Tollenaar u. F. A. Kröger, Z. physik. Chem. Abt. B **41**, 215 [1939].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

2. Die Untersuchung erfolgte außer durch calorimetrische Messungen in einem Goldgefäß auch noch optisch in der früher beschriebenen Anordnung[9]. Einzelheiten sollen später mitgeteilt werden. Kühlt man flüssiges Deuteriumbromid ab, so erstarrt es bei $185{,}6_2^0$ abs unter Bildung der Phase I zu optisch isotropen Krystallen, die sich bei $120{,}2_6^0$ in die stark doppelbrechende Phase II umwandeln. Bis zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs bemerkt man optisch keine Veränderung mehr. Trotzdem existiert noch eine weitere Umwandlung, die man sehr gut calorimetrisch findet. Ihr Schwerpunkt liegt beim Erwärmen bei $93{,}5_0^0$ abs, so daß wir unterhalb dieser Temperatur noch eine Phase III vorliegen haben.

Beim HBr geschieht die Umwandlung der Phase III in Phase II bei $89{,}7_5^0$ abs[10]; sie ist optisch ebenfalls nicht bemerkbar[11]. Die Phase II wandelt sich aber nicht in einem Schritt in Phase I um, sondern es folgen sich zwei Umwandlungen bei $113{,}6_2^0$ und $116{,}8_6^0$ abs dicht hintereinander, die zuerst F. Giauque u. R. Wiebe beschrieben[12]. Phase I ist optisch wieder isotrop. Es ist bei der Schmalheit des Temperaturbereichs von nur $3{,}2_4^0$ noch nicht ganz sicher, ob die Anisotropie bereits bei $113{,}6_2^0$ oder erst bei $116{,}8_6^0$ verschwindet, Kruis und Kaischew nehmen das letztere an.

Um die einander entsprechenden Phasen von HBr und DBr sinngemäß mit gleichen Buchstaben zu bezeichnen, muß unser sonst streng durchgeführtes Prinzip, nach dem wir vom Schmelzpunkt abwärts die festen Phasen in der Reihenfolge ihres Auftretens mit I, II, III usw. beziffern, logischerweise durchbrochen werden. Wir haben daher die merkwürdige Phase des HBr einfach Phase E genannt, um wenigstens in der Bezeichnung anzudeuten, daß es sich um einen durch Isotopie hervorgerufenen Zustand handelt, der beim DBr fehlt und in dessen Gitterzustände „eingeschoben" ist.

Wir müssen uns zu dem möglichen Einwand äußern, daß beim DBr die fehlende Umwandlung infolge von Verzögerungserscheinungen unterbleibt. Zwar sind solche Fälle verhältnismäßig selten; immerhin ist jedoch beim festen PH_3 z. B. eine sehr langsame Abkühlung notwendig, wenn man alle Krystallphasen erfassen und kennen lernen will. Die Umwandlungen des Bromwasserstoffs zeigen nun zwar die Erscheinung der Hysterese, lassen aber niemals Verzögerungen in ihrem Auftreten erkennen[13]. Gegen diese Auffassung spricht ferner der Umstand, daß die Enthalpien und Entropien der beiden oberen HBr-Umwandlungen zusammengenommen bestens zu der oberen DBr-Umwandlung allein stimmen. Außerdem beweist die von der Abkühlungsgeschwindigkeit unabhängige Reproduzierbarkeit der Messungen nicht nur bei den reinen Gasen, sondern auch bei ihren Mischungen, daß diese Erklärung nicht das Richtige trifft.

3. Die Tatsache, daß die Umwandlungen der Bromwasserstoffe gut zu messen sind und sich rasch einstellen, ist wesentlich für die vollständige Untersuchung des Zustandsdiagramms HBr-DBr. Eine analoge Untersuchung ist in den beiden bisher bekannten Fällen der Methane CH_4-CD_4 und der Salze NH_4Br-ND_4Br nicht geglückt. Beim Methan wurde das Zustandsdiagramm CH_4-CD_4 von Eucken und Mitarb. näher studiert[5]. Sie fanden, daß mit steigendem CH_4-Gehalt der Mischung die Temperatur der *oberen* CD_4-Umwandlung kontinuierlich und linear in die des CH_4 übergeht. Die Temperatur der *unteren* CD_4-Umwandlung sinkt mit steigendem CH_4-Gehalt etwa parallel zu dieser Zustandslinie, fällt aber ab 50% CH_4 rascher und biegt nach der Molenbruchachse hin um, die sie bei Gehalten von 90% CH_4 schneiden sollte. Das wäre jedenfalls zu erwarten und stände in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die untere Umwandlung beim CH_4 fehlt. Doch entzieht sich die experimentelle Beantwortung der Frage der Kunst des Beobachters dadurch, daß bereits bei 12° abs und erst recht bei 10° abs die Umwandlung des Mischkrystalls so langsam verläuft, daß an ihre Verfolgung bei noch höheren CH_4-Gehalten, d. h. bei noch tieferen Temperaturen unter keinen Umständen zu denken ist. Etwas anders dürften die Verhältnisse bei der untersten ND_4Br-Umwandlung liegen, die überhaupt erst nach vorheriger starker Unterkühlung einsetzt. Nach einigen wenigen unveröffentlichten Versuchen von uns muß man annehmen, daß mit wachsendem H-Gehalt die Unterkühlbarkeit immer stärker wird, so daß die Umwandlung immer schwieriger erfolgt, bis sie schließlich ganz ausbleibt. Es ist dies eine Eigen-

[9] A. Kruis u. K. Clusius, Physik. Z. **38**, 510 [1937].
[10] A. Eucken u. E. Karwat, Z. physik. Chem. Abt. B, **112**, 467 [1924].
[11] A. Kruis u. R. Kaischew, Z. physik. Chem. Abt. B, **41**, 427 [1939].
[12] J. Amer. chem. Soc. **50**, 2193 [1928].
[13] Siehe z. B. A. Eucken u. W. Güttner, Abh. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl., Fachgr. II, **2**, 157 [1936]. A. Eucken u. E. Schröder, ebenda **3**, 65 [1938].

tümlichkeit des Krystalls, die sich durch Impfen u. dgl. nicht aufheben läßt.

Ähnliche Schwierigkeiten treten im System HBr-DBr nicht auf, das daher bequem vermessen werden kann. Um gleichmäßige Versuchsbedingungen zu haben und den Einfluß der Hysterese auszuschalten, wurden die reinen Gase und ihre Mischungen ebenso wie bei einer Messung der Molwärme elektrisch schrittweise aufgeheizt. Auf Gangbeobachtungen konnte verzichtet und die Lage der Umwandlungsmaxima dadurch genügend genau ermittelt werden, daß gegen die Temperaturachse als Abszisse der Quotient aus Heizzeit und beobachteter Temperaturzunahme auf der Ordinate aufgetragen wurde. Die dann scharf hervor tretenden Maxima wurden als die Umwandlungstemperaturen angesehen. Die Komponenten mischten wir im gewünschten Verhältnis stets gasförmig und ließen die Mischung so lange stehen, bis sie durch Diffusion sicher homogen war. Zwischen die einzelnen Messungen wurden gelegentlich Eichungen mit reinem HBr eingeschoben, um einen kleinen durch Alterung bedingten Gang des Bleithermometers zu korrigieren.

Mischung Mol % DBr	Schmelzpunkt I→flüssig	Umwandlungen E→I	II→E	II→I	III→II
0	$186 \cdot 2_8^0$	$116 \cdot 8_6^0$	$113 \cdot 6_2^0$		$89 \cdot 7_5^0$
4·0	$186 \cdot 2_5^0$	$117 \cdot 1_8^0$	$114 \cdot 7_0^0$		$90 \cdot 0_0^0$
16·0	$186 \cdot 2_0^0$	$117 \cdot 4_5^0$	$115 \cdot 8_0^0$		$90 \cdot 4_2^0$
24·0	—	$117 \cdot 3_9^0$	$116 \cdot 1_3^0$		—
29·4	—	$117 \cdot 4_5^0$	$116 \cdot 6_0^0$		—
38·8	$185 \cdot 8_8^0$	$117 \cdot 5_0^0$	$117 \cdot 0_5^0$		—
58·5	$185 \cdot 7_6^0$			$118 \cdot 1_5^0$	$91 \cdot 8_4^0$
66·5	$185 \cdot 7_5^0$			$118 \cdot 7_1^0$	$92 \cdot 1_6^0$
82·0	$185 \cdot 6_4^0$			$119 \cdot 5_9^0$	$92 \cdot 8_3^0$
94·3	$185 \cdot 5_8^0$			$119 \cdot 9_4^0$	$93 \cdot 1_4^0$
100·0	$185 \cdot 6_2^0$			$120 \cdot 2_6^0$	$93 \cdot 5_0^0$

Tab. 1. Zustandsdaten des festen Systems HBr—DBr.

4. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 und auf Abb. 1 verzeichnet. Die Umwandlung II ⇆ III und der Schmelzpunkt zeigen in ihrer Lage eine lineare Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischung. Die an sich zu erwartende Schmelzlinse ist sicher schmaler als 0,01°, so daß die Solidus- und Liquiduslinie nicht getrennt werden konnten; bei dem geringen Unterschied der Schmelzwärmen und Schmelztemperaturen ist dieser Befund thermodynamisch zu erwarten und zu rechtfertigen. Ähnliche Resultate hat Kruis bei H_2Se-HDSe-D_2Se-Mischungen erhalten[14].

Von besonderem Interesse ist jedoch das Verhalten der Phase E. Ihr Zustandsfeld wird mit steigendem DBr-Gehalt rasch eingeengt und erreicht bei etwa 47% DBr und 117,5° abs sein Ende. Es muß beachtet werden, daß die dazugehörigen beiden Umwandlungsmaxima im gesamten Bereich deutlich und gut getrennt festzustellen sind, auch bei 38,8% DBr, wo sie bis auf 0,45° zusammenrücken. Weiter fällt auf, daß die Umwandlungslinie I ⇆ E nahezu horizontal verläuft, daß also diese Umwandlung beim Ersatz des HBr durch DBr nur wenig beeinflußt wird. Dagegen verläuft die Umwandlung E ⇆ II fast mit derselben Neigung wie die von I ⇆ II.

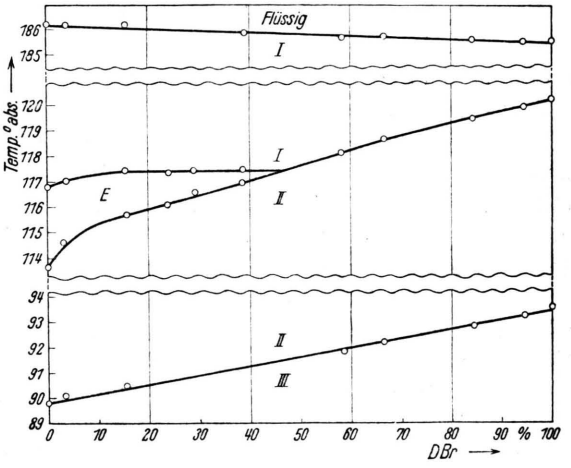


Abb. 1. Zustandsdiagramm HBr-DBr; der Ordinatenmaßstab ist stellenweise ausgelassen. Man beachte das Auftreten der Phase E auf der Seite der HBr-reichen Mischkrystalle.

5. Es ist gelegentlich behauptet worden, daß die Deuteriumverbindungen sich so verhalten wie die leichten Verbindungen unter Druck. Hinsichtlich mancher Eigenschaften ist das richtig; doch darf diese Aussage keineswegs verallgemeinert werden. Sie beschreibt letzten Endes nur die Tatsache, daß die D-Verbindungen wegen der kleineren Anharmonizität ihrer Nullpunktsschwingungen etwas dichter gepackt sind als die H-Verbindungen. Wäre die obige Behauptung uneingeschränkt gültig, so müßte der Schmelzpunkt der D-Verbindungen stets über dem der H-Verbindungen liegen; das Gegenteil ist jedoch fast immer der Fall. Weiter müßte wegen der Verbreiterung der Hysteresenschleife mit steigendem Druck die Hysterese bei

[14] A. Kruis, Z. physik. Chem. Abt. B, 48, 321 [1941].

den Umwandlungen der D-Verbindungen breiter als bei den H-Verbindungen ausfallen. Auch das ist zumindest bei der recht gut untersuchten Umwandlung II ≒ III der Schwefelwasserstoffe H_2S und D_2S unzutreffend[15]. Denn die Hysterese des H_2S beträgt 0,43° und nimmt mit steigendem Druck noch zu, die des D_2S dagegen nur 0,23°. Nach dieser Auffassung sollte die E-Phase des HBr durch Druck zum Verschwinden zu bringen sein. Das ist in der Tat eine interessante und ganz gut prüfbare Folgerung. Man sieht aber, daß sie nur eintreffen kann, wenn die Umwandlung E ≒ II durch Druck stärker verschoben wird als die Umwandlung I ≒ E. Dabei müssen wir noch die (vermutlich zutreffende) Annahme machen, daß das Molvolumen von I größer als von II ist. Andernfalls würde nämlich der Differentialquotient dT/dp negatives Vorzeichen haben und eine Angleichung der Eigenschaften des HBr durch Druck an die des DBr überhaupt nicht stattfinden.

Die Umwandlungen der Bromwasserstoffe gehören zur Klasse der kooperativen Desorientierungsumwandlungen[16]. Dies geht schon daraus hervor, daß bei den HBr-DBr-Mischungen nicht mehr die Umwandlungen der reinen Komponenten hervortreten, sondern das durchschnittliche Verhalten größerer Bereiche der Mischung zum Ausdruck kommt. In diesem Sinne müssen wir nun feststellen, daß die untere Umwandlung III ≒ II bei HBr und DBr sicher denselben Zustandsänderungen entspricht. Sie besteht vermutlich darin, daß die Molekeln aus ihren stabilen Lagen in neue umspringen, in denen sie dann wieder vorwiegend Torsionsschwingungen um die Ruhelage ausführen. Während aber beim DBr diese anisotrope Phase II bei der oberen Umwandlung auf einmal in den regulären Krystall übergeht, in dem die Molekeln gehemmt rotieren, muß beim HBr und den HBr-reichen Mischkrystallen noch ein Zwischenstadium durchlaufen werden, das wahrscheinlich ein Mittelding von teilweiser Desorientierung und gehemmter Rotation darstellt, zumindest aber einen höheren Desorientierungsgrad als der Zustand II besitzt. Dieses Phänomen bildet sozusagen das Gegenstück zu dem anderen, an HCl und DCl beobachteten Fall, bei dem nur ein einzelner Umwandlungspunkt existiert und die Desorientierung zusammen mit der Rotation schlagartig in einem Schritt verwirklicht wird.

Übrigens ist zu vermuten, daß die Zustände II und III nicht verschiedene Phasen im streng thermodynamischen Sinne darstellen, worauf schon ihre optische Ununterscheidbarkeit hindeutet. Die Situation liegt vielmehr ähnlich wie bei den Ferromagnetika am Curie-Punkt. Die Röntgen-Beobachtungen widersprechen jedoch untereinander und dem mit dem Polarisationsmikroskop erhaltenen Befund so sehr, daß eine Diskussion verfrüht ist und neue Versuche abgewartet werden müssen.

6. Es ist ungewiß, ob derartige Aufspaltungen von Umwandlungspunkten häufiger sind, als man bisher anzunehmen pflegte, oder ob uns nur ein glücklicher Griff einige der wenigen überhaupt existierenden Fälle in die Hände gespielt hat. Manche Gründe sprechen dafür, daß der Effekt auf die Isotopie der *Wasserstoffverbindungen* beschränkt ist, deren Umwandlungscharakter durch die zwischenmolekularen Kräfte und die Größe der Rotationsquanten bestimmt wird. Alle bisher untersuchten Wasserstoffverbindungen, die den Effekt zeigen, haben kleine Trägheitsmomente, d. h. die betreffenden Rotationsquanten sind besonders groß. Nun ist das Rotationsquant dieser D-Verbindungen bei derselben Laufzahl rund halb so groß wie das der entsprechenden H-Verbindungen. Es leuchtet ein, daß bei ihnen durch Isotopenersatz am ehesten neue Effekte gerade im Bereich der gehemmten Rotation auftreten können, solange man sich noch bei tiefen Temperaturen, also im Gebiet kleiner Quantenzahlen und verhältnismäßig großer Nullpunktsenergie befindet. Bei allen anderen Elementen werden durch Isotopenersatz die Trägheitsmomente stets nur um wenige Prozent, niemals aber wie bei H und D um etwa 100% geändert; bei ihnen sind solche Aufspaltungseffekte bislang nicht beobachtet und wohl auch nicht zu erwarten. So betrachtet stellt das von uns beschriebene Phänomen einen *typischen, wahrscheinlich relativ seltenen Quanteneffekt mancher Wasserstoffverbindungen* dar. Es ist geplant, diese Vermutung durch die Untersuchung geeigneter Gaspaare, wie SiH_4 — SiD_4, GeH_4 — GeD_4, PH_3 — PD_3, AsH_3 — AsD_3, H_2Te — D_2Te und ähnliche zu prüfen.

Bei der Aufstellung des Zustandsdiagramms halfen teils Hr. Dr. phil. Gerhard Wolf im Sommer 1939, teils Hr. Dipl.-Chem. Walter Morsch im Winter 1941/42, wofür auch hier gedankt sei.

[15] K. Clusius u. K. Weigand, Z. Elektrochem. **44**, 674 [1938].

[16] Näheres s. A. Eucken, Lehrbuch der Chemischen Physik II, 2. Teil, S. 691 ff., Akaverlag 1944.

Neuere Anschauungen über die Konstitution und Reaktionsweise der Borwasserstoffverbindungen

Von F. SEEL

Aus dem Anorgan.-chem. Institut der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. **1**, 146—150 [1946]; eingegangen am 20. November 1945)

Es wird das vielerörterte Valenzproblem der *Borwasserstoffverbindungen* erneut aufgegriffen und versucht, zu einer befriedigenden Lösung zu gelangen. Zunächst kann nachgewiesen werden, daß sich die meisten chemischen Reaktionen des *Diborans* B_2H_6 durch die Wirksamkeit der Komponente BH_3, *„Borin"* erklären lassen. Als Ursache der *Dimerisierung* des Borins wird die Wechselwirkung zweier BH-Bindungen erkannt. Schließlich wird die Zusammensetzung, Molekulargröße und Struktur der *höhermolekularen Borhydride* theoretisch einwandfrei abgeleitet und gezeigt, daß keine weitere flüchtige Verbindung zu erwarten ist. — Infolge der Begrenztheit des zur Verfügung stehenden Raumes wurde auf eine Diskussion der bestehenden älteren Theorien über die Konstitution der Borane verzichtet. Es sei an dieser Stelle nur bemerkt, daß die Annahme einer Analogie zwischen den Strukturen des *Diborans* B_2H_6 einerseits und *Äthans* C_2H_6 oder *Äthylens* C_2H_4 andererseits unbegründet ist und zu keiner richtigen Lösung des Problems führt.

Die nachfolgende Abhandlung stellt die stark gekürzte Wiedergabe einer ausführlichen Arbeit dar, welche bereits am 10. Oktober 1943 zur Veröffentlichung in der Zeitschrift für physikalische Chemie eingereicht wurde, aber infolge widriger Umstände vor Kriegsende nicht mehr erscheinen konnte.

Die Konstitutionsfrage der *Borwasserstoffverbindungen* ist eines der interessantesten Probleme der anorganischen Chemie. Den Grund hierfür erkennt man sofort bei der Betrachtung der Summenformeln der bis jetzt bekannten flüchtigen Hydride: B_2H_6, B_4H_{10}, B_5H_{11}, B_5H_9, B_6H_{12}, B_6H_{10}, $B_{10}H_{14}$. Deren Zusammensetzung erscheint ja recht eigenartig, besonders wenn man hiermit die leicht zu deutenden Formeln der *Kohlenwasserstoffe* vergleicht z. B. CH_4, C_2H_6, C_3H_8 usw., allgemein C_nH_{2n+2}. Schon das Anfangsglied in der Reihe der Borane entspricht nicht der Formel BH_3, welche man auf Grund der Existenz monomerer Halogenide und Alkyle BX_3 hierfür erwarten sollte. Es hat vielmehr die doppelte Molekulargröße $(BH_3)_2$ oder B_2H_6.

Das chemische Verhalten des *Diborans* B_2H_6 kann jedoch in seinen wesentlichsten Zügen bereits durch die einfache Formulierung BH_3 wiedergegeben werden, wodurch sich der einfachste Borwasserstoff *dennoch* stetig in die Reihe der übrigen Verbindungen des *dreiwertigen* Bors eingliedert. Es ist anzunehmen, daß die hier anzuführenden Reaktionen des Diborans auf eine *Dissoziation* folgen, welche erst *während* der Umsetzung stattzufinden braucht $(BH_3)_2 + A \rightarrow A \,.\, BH_3 + BH_3$. Die Frage nach der Ursache der Polymerisation der Komponente BH_3, *„Borin"*, ist hierbei *zunächst* natürlich gegenstandslos.

Die Überlegung, daß Methyldiboran $BH_3 \,.\, BH_2(CH_3)$ unter bestimmten Bedingungen so reagiert, als ob es in die Komponenten Borin und Methylborin zerfallen sei, ermöglichte die Darstellung des *symm.* Dimethyldiborans durch Abfangen des Borins mit Dimethyläther[1]:

$$BH_3 \,.\, BH_2(CH_3) \longrightarrow BH_3 + BH_2(CH_3)$$
$$BH_3 + O(CH_3)_2 \longrightarrow BH_3O(CH_3)_2$$
$$2\,BH_2(CH_3) \longrightarrow BH_2(CH_3) \,.\, BH_2(CH_3)$$

Bei vielen Reaktionen tritt das Diboran nur „monomer" in Wirkung, indem das Radikal Borin im Molekül des Endproduktes nur einfach auftritt. So vereinigt es sich mit Trimethylamin zu $BH_3N(CH_3)_3$ und mit Kohlenoxyd zu BH_3CO („Borincarbonyl"[2]). Auch die Alkalimetall-Addition[3], in welcher man eine Parallele zu dem Verhalten der ungesättigten Kohlenwasserstoffe gefunden zu haben

[1] H. I. Schlesinger, N. W. Flodin u. A. B. Burg, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1078 [1939].

[2] A. B. Burg u. H. I. Schlesinger, J. Amer. chem. Soc. **59**, 780 [1937].

[3] A. Stock, F. Kurzen u. H. Laudenklos, Z. anorg. allg. Chem. **225**, 225 [1935].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

glaubte, läßt sich durch die Wirksamkeit des koordinativ ungesättigten Borins erklären: Entsprechend der Bildung des Triphenylborkaliums[4] aus Bortriphenyl entsteht primär ein Salz mit einem Radikal als Anion, welches sofort dimerisiert[5].

$$B(C_6H_5)_3 + K \longrightarrow [.B(C_6H_5)_3]K$$
$$BH_3 + K \longrightarrow [.BH_3]K$$
$$2\,[.BH_3]K \longrightarrow [B_2H_6]K_2$$

Die zahlreichen, charakteristischen und bei den Kohlenwasserstoffen völlig fehlenden *anionischen* Substitutionsreaktionen des Diborans haben ihre Ursache darin, daß der Wasserstoff den elektro*negativen* Molekülbestandteil bildet. Wasserstoff steht nämlich in der Skala der *relativen Elektronenaffinitäten* (scale of electronegativity)[6] *zwischen* Bor und Kohlenstoff, wodurch die Ladungsinkremente der B-H-Bindung gerade in dem *entgegengesetzten* Sinne verteilt sind wie bei der C-H-Bindung:

$$\overset{\delta+}{B}-\overset{\delta-}{H} \qquad \overset{\delta-}{C}-\overset{\delta+}{H}.$$

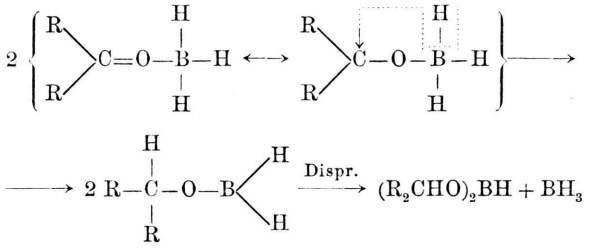
Deshalb führt ebenso wie die *Hydrolyse* der Borwasserstoffbindung

$$\overset{\delta+}{B}-\overset{\delta-}{H} + \overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{O}H \longrightarrow B-OH + H_2$$

auch die Einwirkung anderer *protonenaktiver* Stoffe, wie von Alkoholen und Halogenwasserstoffen, zu Wasserstoffentbindung, wobei dessen Stelle leicht durch *negative* Gruppen ersetzt wird und die Substitution auch auf verschiedenen Stufen stehen bleiben kann.

$$BH_3 + 2\,CH_3OH \longrightarrow BH(OCH_3)_2 + H_2\ ^{7}$$
$$(BH_3)_2 + HJ \longrightarrow BH_3BH_2J + H_2\ ^{8}$$

Die negative Natur des Borin-Wasserstoffes tritt fernerhin in der Bildung anionischer Wasserstoffkomplexe wie $[BH_4]Li$[9], $(BH_4)_2Be$[10] zutage, sowie in seiner Fähigkeit als *Anion* zu wandern (Anionotropie): Die Einwirkung von Carbonylverbindungen auf Diboran führt über die nach dem Verhalten des Borfluorides[11] zu erwartende Molekülverbindung $R_2CO \cdot BH_3$ hinausgehend zu Alkoxyboranen[12]:



Endlich läßt sich die *Hypoboratbildung* des Diborans, $(BH_3)_2 + 2\,KOH \rightarrow [BH_2OH \cdot BH_2OH]K_2 + H_2$ über ein primäres Hydroxoanion des Borins $\left[B\begin{smallmatrix}H_3\\OH\end{smallmatrix}\right]^-$ gehend formulieren, welches anschließend unter Wasserstoffabgabe dimerisiert:

$$BH_3 + OH^- \longrightarrow \left[B\begin{smallmatrix}H_3\\OH\end{smallmatrix}\right]^-$$
$$2\left[\begin{smallmatrix}H_2\\HO\end{smallmatrix}B-H\right]^- \longrightarrow \left[\begin{smallmatrix}H_2\\HO\end{smallmatrix}B-B\begin{smallmatrix}H_2\\OH\end{smallmatrix}\right]^- + H_2$$

Entsprechende Hydroxosalze sind vom Fluorid und von den Alkylen bekannt: $\left[B\begin{smallmatrix}F_3\\OH\end{smallmatrix}\right]K$[13], $\left[B\begin{smallmatrix}(CH_3)_3\\OH\end{smallmatrix}\right]K$[14]. Die dehydrierende Polymerisation, welche unter Zwischenbildung von Radikalen vor sich geht, findet sich auch bei den niederen Boranen. Sie ist ein Ausdruck für die sehr geringe Polarität der B-H-Bindung. (Die Borane sind ja auch keine salzartigen Hydride wie Lithium- oder Calciumhydrid.)

A. Stock und E. Wiberg[15] vertreten die Ansicht, daß dem Diboran der Charakter einer zweiwertigen *Säure* zukommt. Die angeführten experimentellen Belege sind aber nicht zwingend. Für die Einwirkung von Basen auf Di- und Tetraboran formuliert E. Wiberg[16] die folgenden Primärreaktionen:

$$[B_2H_4H_2 + 2\,KOH \longrightarrow [B_2H_4]K_2 + 2\,H_2O \quad (1)$$
$$[B_4H_6]H_4] + 2\,Ba(OH)_2 \longrightarrow [B_4H_6]Ba_2 + 4\,H_2O \quad (2).$$

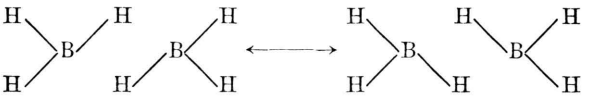
[4] E. Krause, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 216 [1924].
[5] Vergl. L. Klemm u. W. Klemm, Z. anorg. allg. Chem. **225**, 258 [1935].
[6] Vergl. L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3570 [1932]; R. S. Mulliken, J. chem. Physics **73**, 1 [1931].
[7] A. B. Burg u. H. I. Schlesinger, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4020 [1933].
[8] A. Stock u. E. Pohland, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2223 [1926].
[9] H. I. Schlesinger u. H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. **62**, 3429 [1940].
[10] A. B. Burg u. H. I. Schlesinger, J. Amer. chem. Soc. **62**, 3425 [1940].
[11] Vergl. z. B. S. Sudgen, J. chem. Soc. [London] **1932**, 1492.
[12] H. C. Brown, H. I. Schlesinger u. A. B. Burg, J. Amer. chem. Soc. **61**, 673 [1939].
[13] H. Meerwein u. W. Pannwitz, J. prakt. Chem. [2] **141**, 141 [1934].
[14] E. Krause u. A. v. Grosse, Die Chemie der metall-organischen Verbindungen, Berlin 1937, S. 199.
[15] A. Stock, E. Wiberg, H. Martini u. A. Nicklas, Z. physik. Chem., Bodenstein-Festband, **93** [1931].
[16] E. Wiberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2825 [1936].

Die Reaktion (1) ist praktisch überhaupt nicht realisierbar (infolge der Wasserempfindlichkeit des Diborans), auf (2) wird lediglich auf Grund des Basenverbrauchs geschlossen. Wenn bei der Einwirkung von Lauge auf Tetraboran anfänglich kaum oder nur wenig Wasserstoff entwickelt wird[17], so ist dies noch kein Beweis für das Vorliegen *aciden* Wasserstoffes, besonders deshalb nicht, weil beim Bor die Fähigkeit zur Bildung von *Hydroxosalzen* sehr ausgesprochen ist. (Die Formulierung der Basenreaktion des Tetraborans folgt später.) Verbindungen der Art $B_2H_4K_2$, $B_4H_6Ba_2$ ließen sich auch in keinem Falle isolieren. Ihre Darstellung hätte auf dem Wege der Einwirkung von Alkalimetall auf die — lediglich auf Grund ihrer Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak — als Diammoniumsalz $[B_2H_4](NH_4)_2$ formulierte Additionsverbindung von Ammoniak an Diboran gelingen müssen. Tatsächlich wird bei der Ausführung dieses Versuches (in fl. Ammoniak) nur $^1/_2$ Mol. H_2 auf 1 Mol. Diboran in Freiheit gesetzt und die Verbindung B_2NH_8Na gebildet[18]. A. B. Burg[18] schließt hieraus auf den Reaktionsverlauf

$$BH_3 + NH_3 \longrightarrow BH_3NH_3 \xrightarrow{NH_3} [BH_3NH_2]NH_4 \xrightarrow{BH_3} \longrightarrow [BH_3NH_2BH_3]NH_4 \xrightarrow[-H_2]{+Na} [BH_3NH_2BH_3]Na\,.$$

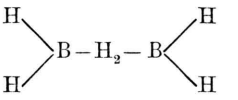
Das Diammoniakat des Diborans ist demnach das Monoammoniumsalz eines propanartigen Anions.

Obwohl sich also fast alle Reaktionen des einfachsten Borhydrides mit der Formel BH_3 wiedergeben lassen, ist die Frage nach der *Ursache* der *Dimerisierung des Borins* doch nicht zu übersehen; denn es steht die *Einheitlichkeit, Formel* und *Molekulargröße* des *Diborans* fest und es existieren als einheitliche Stoffe charakterisierte Derivate B_2H_5X[19]. Die Tatsache, daß sich nur vier Wasserstoffatome des Diborans ohne Sprengung des Komplexes alkyl-substituieren lassen — $[BH(CH_3)_2]_2$ —, leitet zu der Annahme, daß die Bindung der beiden Borinhälften durch zwei Wasserstoffatome, bzw. genauer gesagt durch deren Bindungselektronen = „Bindungen" bewerkstelligt wird. Da die B-H-Bindung nur ebenso schwach polar ist wie die C-H-Bindung, kommt die Wirkung von Polarisationskräften, wie sie zu den bekannten „Wasserstoffbrücken"-Mechanismen der OH- und NH-Bindung führen, kaum in Frage. Das Nächstliegende ist es deshalb, die Wirksamkeit quantenmechanischer „Austauschkräfte" zwischen zwei B-H-Bindungen der beiden Boringruppen anzunehmen, welche das Diboranmolekül aufbauen. Die beiden Boratome des Diborans würden dadurch — indirekt — durch zwei brückenartige Wasserstoffatome verbunden. Dieser Bindungszustand würde der Überlagerung der beiden „Valenzzustände" (bzw. der Spin-Invarianten des 4-Elektronensystems der beteiligten B-H-Bindungen)



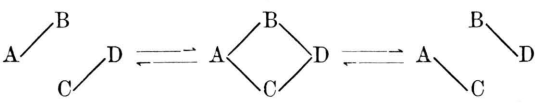
entsprechen.

Noch einfacher ließe sich die Diboranformel folgendermaßen wiedergeben



wodurch auch den sterischen Verhältnissen (Doppeltetraeder) dadurch Rechnung getragen ist, daß die beiden Brücken-Wasserstoffatome übereinanderliegend angenommen sind.

Die wellenmechanische Wechselwirkung zweier Bindungen, welche im Falle des Diborans zu einem äußerst *stabilen* Anlagerungskomplex führt — und das ist das Neuartige an diesem Hydrid — spielt im übrigen ganz allgemein bei der Bildung der — *instabilen* — *Aktivierungskonfigurationen* eine Rolle, bei welchen zwei Bindungen an einer Reaktion beteiligt sind:



Daß beim *dreibindigen Bor* die Bildung solcher Komplexe ganz allgemein äußerst leicht erfolgen muß, zeigt sich darin, daß seine Verbindungen mit großer Leichtigkeit Substituenten austauschen bzw. Disproportionierungen erleiden. U. a. beruht hierauf auch die Darstellung der Methylderivate des Diborans[20] mittels Bortrimethyls:

$$(BH_3)_2 + B(CH_3)_3 \longrightarrow \underbrace{BH_3 + BH_2CH_3 + BH(CH_3)_2}_{\text{kombinierte Assoziation}\ \downarrow} \quad B_2H_{6-n}(CH_3)_n\ (n = 0-4)$$

[17] A. Stock u. E. Kuß, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 810 [1914].

[18] H. I. Schlesinger u. A. B. Burg, J. Amer. chem. Soc. **60**, 290 [1938].

[19] A. Stock, Ber. dtsch. chem. Ges. **54** A, 156 [1921].

[20] H. I. Schlesinger u. A. O. Walker, J. Amer. chem. Soc. **57**, 621 [1935]; H. I. Schlesinger, L. Horvitz u. A. B. Burg, J. Amer. chem. Soc. **58**, 407 [1936].

Hierdurch ist eine Brücke zwischen dem reaktiven Verhalten der übrigen Verbindungen des Bors und dem Assoziierungsmechanismus des Borins geschlagen.

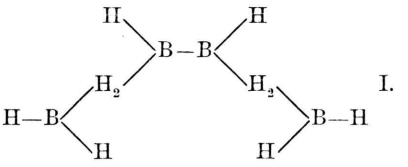
Im Rahmen einer vollständigen Diskussion der Konstitution des Diborans wären endlich auch die Ergebnisse physikalischer Untersuchungsmethoden heranzuziehen. Diese haben sich bis jetzt auf die Messung der Verbrennungs- und spezifischen Wärme, der Röntgen- und Elektronen-Interferenzen, die massenspektrometrische Analyse, das Utraviolett- und Ultrarotspektrum, den Raman-Effekt und die Bestimmung des elektrischen und magnetischen Moments erstreckt. Bei einer kritischen Beurteilung dieser Ergebnisse ergibt sich, daß sie in allen solchen Fällen, wo eine klare Entscheidung möglich ist, *für* das entwickelte Brückenmodell des Diborans sprechen[21].

Die vorgetragene Auffassung der Borinassoziation führt nun aber auch zu einer Erklärung der Bildungsursachen der *höheren Borwasserstoffverbindungen* oder *„Polyborane"*. Bei näherer Betrachtung findet man, daß jeder der bis jetzt isolierten flüchtigen Borwasserstoffe sich aufgebaut denken läßt aus einfacheren, der normalen Dreiwertigkeit (bzw. besser *Dreibindigkeit*) des Bors entsprechenden Hydriden B_nH_{n+2} (vergl. die Paraffine C_nH_{2n+2}):

$$\begin{aligned} B_4H_{10} &= B_2H_4 + 2\,BH_3 \\ B_5H_{11} &= B_3H_5 + 2\,BH_3 \quad (1) \\ B_6H_{12} &= B_4H_6 + 2\,BH_3 \end{aligned} \qquad \begin{aligned} B_5H_9 &= B_2H_4 + B_3H_5 \\ B_6H_{10} &= 2\,B_3H_5 \quad (2) \\ B_{10}H_{14} &= 2\,B_5H_7 \end{aligned}$$

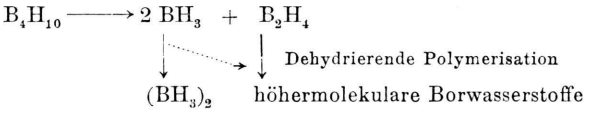
Die angeführten Komponenten B_nH_{n+2}, *„Polyborine"*, sind dabei — infolge ihres Assoziierungsbestrebens — für sich als ebenso *unbeständig* anzunehmen wie das Borin selbst. (Als Derivate des *Diborins* können B_2Cl_4[22], $B_2(OH)_4$ und $B_2(OR)_4$[23] betrachtet werden; die Hypoborate, zum Beispiel $[B_2H_4(OH)_2]K_2$, sind seine Hydroxosalze.)

Die *erste wasserstoffreichere Reihe* der Polyborane kann man aus je einem Di-, Tri-, Tetraborin-Molekül und zwei Boringruppen bilden, welche die assoziationsfähigen endständigen $—BH_2$-Gruppen des Polyborins mittels des Borinbindungssmechanismus absättigen. Es führt dies zu offenen Ketten (I, IV) mit der verdreifachten allgemeinen Polyborinformel B_xH_{x+6}:

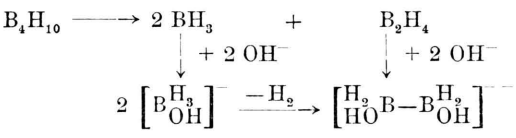


I.

Im Falle des Tetraborans konnte die Struktur (I) durch die Wurtzsche Synthese $2\,B_2H_5J + 2\,Na \rightarrow B_4H_{10} + 2\,NaJ$ experimentell bewiesen werden[24]. Der Selbstzerfall des Tetraborans[25] in Diboran und Borwasserstoffe höheren Molekulargewichts steht in ausgezeichnetem Einklang mit dieser Formulierung, da es hiernach zwei Borinradikale enthält:



Auch andere Umsetzungen des Tetraborans können als Reaktionen seiner Komponenten gedeutet werden, z. B. die Einwirkung von Laugen, welche zu *Hypoboraten* führt[26]:



Während aus der Komponente *Diborin unmittelbar* ihr Hydroxosalz (Hypoborat) gebildet wird, geht die Komponente *Borin* über deren Hydroxosalz (wie bereits beim Diboran ausgeführt wurde) erst durch Dehydrierung in Hypoborat über. Infolge der größeren Stabilität des Tetraborans gegenüber Wasser hebt sich hier auch der *erste* Schritt der Hypoboratbildung aus Borin deutlich ab: es ergab sich nämlich, daß bei der Einwirkung von Laugen auf Tetraboran zunächst *kein* Wasserstoff entbunden wird.

Die *zweite, wasserstoffärmere Reihe* von Polyboranen mit der verdoppelten Borinformel B_yH_{y+4} setzt sich nur aus Polyborinen zusammen. Da diese die Funktion der Assoziationsfähigkeit an mehreren Stellen im Molekül besitzen, kann die Anlagerung zu *Doppelketten* bzw. *cyclischen Konfigurationen* führen. Es ergeben sich damit für diese Reihe (das Diboran selbst kann an den Anfang gestellt werden) die Strukturbilder II, III, V.

[21] Im einzelnen muß auf die eingangs zitierte ausführliche Arbeit d. Verf. verwiesen werden.

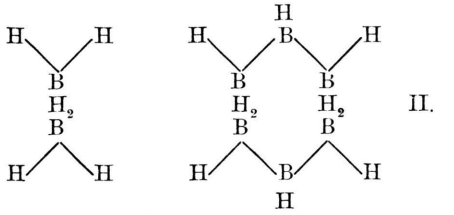
[22] A. Stock, A. Brandt u. H. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 643 [1925].

[23] E. Wiberg u. W. Ruschmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1393 [1937].

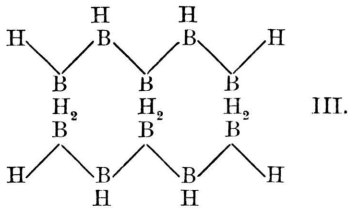
[24] A. Stock u. E. Pohland, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2223 [1926].

[25] A. Stock, K. Friedericiu. O. Priess, Ber. **46**, 1959, 3353 [1913].

[26] A. Stock u. E. Kuß, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 810, [1914].

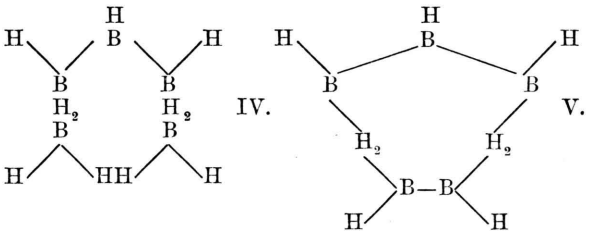


B_2H_6 B_6H_{10} II.

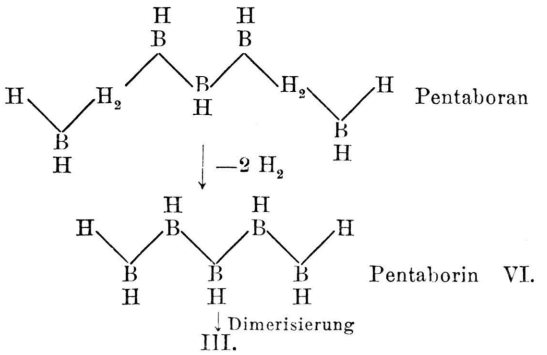


$B_{10}H_{14}$ III.

B_5H_{11} und B_5H_9 stehen zueinander im Verhältnis von *Pentan* und *Cyclopentan* (IV—V); daß B_5H_{11} mit Ammoniak unter Dehydrierung dasselbe Ammoniak $B_5H_9(NH_3)_4$ liefert wie B_5H_9, wird hierdurch verständlich[27]. Ebenso steht mit der dargelegten Formulierung in Einklang, daß $B_{10}H_{14}$ aus B_5H_{11} durch Abgabe von vier Molekülen Wasserstoff entsteht (IV—VI—III)[28].



IV. V.



Pentaboran

$-2\ H_2$

Pentaborin VI.

↓ Dimerisierung

III.

Die bereits aus den Formelbildern klar ersichtliche Differenzierung der beiden Gruppen von Hydriden tritt auch in ihren Eigenschaften deutlich zutage. Die erste Reihe schmilzt niedriger (B_4H_{10} —120°, B_5H_{11} —128°, B_6H_{12} —90°) als die zweite (B_5H_9 —47°, B_6H_{10} —65°, $B_{10}H_{14}$ +97°)[27]. Jene ist unbeständiger als diese — B_4H_{10}, B_5H_{11}, B_6H_{12} höchst zersetzlich, was offenbar in dem Gehalt an Borinradikalen begründet ist — B_5H_9 und B_6H_{12} verhältnismäßig beständig[27], $B_{10}H_{14}$ am beständigsten[29]. Wasser hydrolysiert die wasserstoffreicheren Hydride B_2H_6 augenblicklich, B_4H_{10} ziemlich rasch — B_5H_9, B_6H_{10} und B_6H_{14} dagegen nur langsam[29].

Da keine Borwasserstoffe mit freien —BH_2-Gruppen existieren können, müssen die sämtlichen realen Polyborane den beiden Formeln B_xH_{x+6} ($x \geq 4$) und B_yH_{y+4} ($y > 4$) genügen, wodurch die Nichtexistenz anderer Formeltypen erklärt wird. In der zweiten Reihe fallen die Glieder mit $y = 4$ und $y = 8$ wohl deshalb aus, weil auf diese Weise keine spannungsfreien Ringsysteme gebildet werden können.

Außer den bisher betrachteten, mehr oder minder flüchtigen Borwasserstoffen sind noch *nichtflüchtige Hochpolymere* bekannt[30]. Es wird diese Tatsache nicht überraschen, da die Polyborinassoziation nicht nur zu in sich geschlossenen Ringen zu führen braucht, sondern auch fortlaufende und verzweigte Ketten entstehen können, wie sie aus der Chemie der Hochpolymeren bekannt sind.

Die *merkwürdige Zusammensetzung* der *höheren Borwasserstoffverbindungen* ist also die einzigartige Folge der *Überschneidung zweier Bindungsmechanismen*, deren einer in der für die Borchemie charakteristischen *Kopplung von Wasserstoffbindungen* besteht, während der andere, die direkte *Bor-Bor-Atombindung*, bereits die verwandtschaftlichen Beziehungen zur Chemie der *Kohlenstoff-* und *Silicium*-Verbindungen erkennen läßt.

[27] A. Stock u. E. Pohland, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2210 [1926].

[28] A. Stock u. W. Siecke, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 565 [1924].

[29] A. Stock, Ber. dtsch. chem. Ges. **54** A, 155 [1921].

[30] Vergl. z. B. A. Stock, K. Friederici u. O. Priess, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 3361 [1913].

Methylhomologe des 1.2-Cyclopenteno-phenanthrens, II. Mitteilung:[1] Synthese des 3-Methyl-, 4-Methyl- und 3.4-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens

Von Adolf Butenandt, Heinz Dannenberg und Dorothee von Dresler

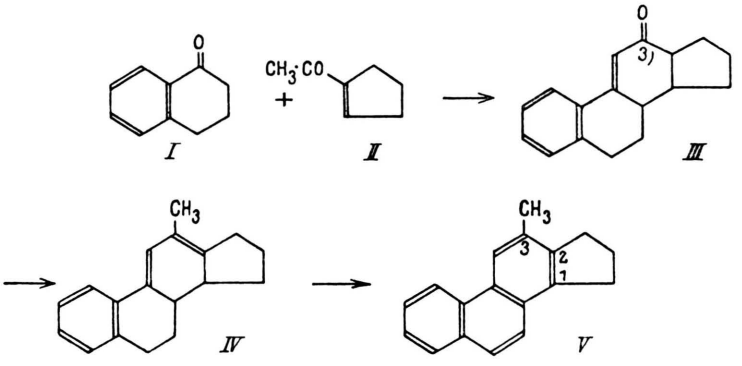
Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie, Tübingen

(Z. Naturforschg. **1**, 153—156 [1946]; eingegangen am 23. Februar 1946)

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die *Beziehungen zwischen cancerogenen Verbindungen und den Steroidhormonen*[2] haben wir unser Bemühen fortgesetzt, Methyl-Derivate des Cyclopenteno-phenanthrens darzustellen, um sie auf ihre physiologische Wirksamkeit prüfen zu können[3]. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die Synthese des 3- bzw. 4-Methyl- und des 3.4-Dimethyl-cyclopenteno-phenanthrens.

I. 3-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des 3-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens (V) verwendeten wir das von R. Robinson[4] und Mitarbeitern beschriebene Keton III, das bereits das Skelett des Cyclopenteno-phenanthrens enthält und in der 3-Stellung eine reaktionsfähige Carbonylgruppe trägt; es entsteht bei der Umsetzung von α-Tetralon (I) und Acetyl-cyclopenten (II) unter der Einwirkung von Natriumamid.



Setzt man das Keton III mit Methylmagnesiumjodid nach Grignard um, so entsteht — über ein nicht faßbares Carbinol als Zwischenprodukt — der Kohlenwassertoff $C_{18}H_{20}$ vom Schmp. 78—80°, dem wohl die Konstitution IV zuzuerteilen ist. Durch Dehydrierung mit Platin-Kohle bei 300° in Kohlendioxyd-Atmosphäre läßt er sich in das gewünschte *3-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren* (V) überführen, das auf diesem Wege in einer Ausbeute von 30—40% aus dem Keton III darstellbar ist, in Blättchen vom Schmp. 86—87° krystallisiert und ein *Trinitrobenzolat* vom Schmp. 172 bis 173° liefert. Der Konstitution V entsprechend zeigt der Kohlenwasserstoff das Ultraviolettspektrum des unsubstituierten 1.2-Cyclopenteno-phenanthrens[5]; seine Struktur wird außerdem durch eine weiter unten beschriebene Darstellung auf anderem Wege gesichert.

[1] 1. Mitteilg.. A. Butenandt u. L. A. Suranyi, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 597 [1942].

[2] A. Butenandt, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **190**, 74 [1938]; Angew. Chem. **53**, 345 [1940].

[3] Vergl. A. Butenandt, Chemie **56**, 221 [1943]; A. Butenandt u. L. A. Suranyi, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 597 [1942].

[4] W. S. Rapson u. R. Robinson, J. chem. Soc. [London] **1935**, 1287; J. R. Hawthorne u. R. Robinson, J. chem. Soc. [London] **1936**, 763.

[5] W. V. Mayneord u. E. M. F. Roe, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A, **152**, 317 [1935].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

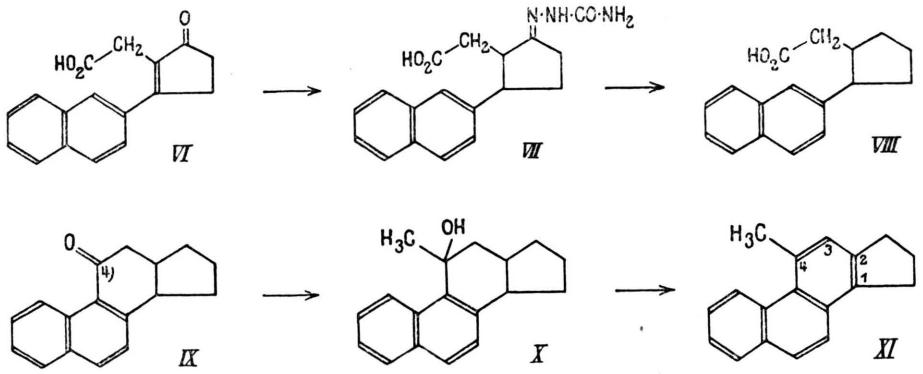
This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

II. 4-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren

R. Robinson[6] und Mitarbeiter haben, ausgehend von der β-Naphthyl-cyclopentenon-essigsäure (VI), durch partielle Hydrierung und Umsetzung mit Semicarbazid das Semicarbazon der β-Naphthyl-cyclopentanon-essigsäure (VII) dargestellt. Behandelt man dieses Semicarbazon mit Natriumäthylat bei 180°, so geht es in die bisher nicht krystallisiert erhaltene β-Naphthyl-cyclopentan-essigsäure (VIII) über, die über ihr Säurechlorid durch Behandlung mit Aluminiumchlorid oder vorteilhafter mit Zinntetrachlorid in Schwefelkohlenstoff bei 0° bzw. —10° in das *4-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-1.2-cyclopenteno-phenanthren* (IX) vom Schmp. 120° übergeführt werden kann. Die Ausbeute beträgt bis zu 50%, bezogen auf das Semicarbazon VII. Das Keton IX liefert unter den üblichen Bedingungen kein Semicarbazon, was im Hinblick auf die Reaktionsträgheit der entsprechenden 11-Oxo- bzw. Oxy-Verbindungen der Steroidreihe von Interesse ist.



Durch Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid auf die ätherische Lösung des Ketons IX und anschließende Dehydrierung des nicht isolierten Methyl-carbinols X mit Platin-Kohle bei 300—310° in Kohlendioxyd-Atmosphäre läßt sich das gesuchte *4-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren* (XI) in guter Ausbeute darstellen. Es krystallisiert in Würfeln vom Schmp. 80—81°, zeigt ein dem Grundkohlenwasserstoff entsprechendes Absorptionsspektrum[5] und liefert ein gut krystallisiertes *Trinitrobenzolat* vom Schmp. 162—163°. Bemerkenswert ist die blaue Fluorescenz des Kohlenwasserstoffes in Benzin- oder Benzollösung.

Es wurde zunächst versucht, die Synthese des 4-Methyl-cyclopenteno-phenanthrens in Analogie zur oben beschriebenen Darstellung des 3-Methyl-Derivates durch Kondensation von α-Tetralon mit *Propionyl-cyclopenten* unter Einwirkung von Natriumamid durchzuführen. Eine Darstellungsvorschrift für das bisher unbekannte, in α,β-Stellung zur Carbonylgruppe substituierte Propionyl-cyclopenten ist im Versuchsteil wiedergegeben. Versuche seiner Kondensation mit α-Tetralon verliefen nicht in der gewünschten Richtung und wurden daher nicht näher verfolgt.

III. 3.4-Dimethyl-cyclopenteno-phenanthren

Das vorstehend beschriebene Keton IX diente zugleich als Ausgangsmaterial für die Synthese des in 3- und 4-Stellung methylsubstituierten Cyclopenteno-phenanthrens.

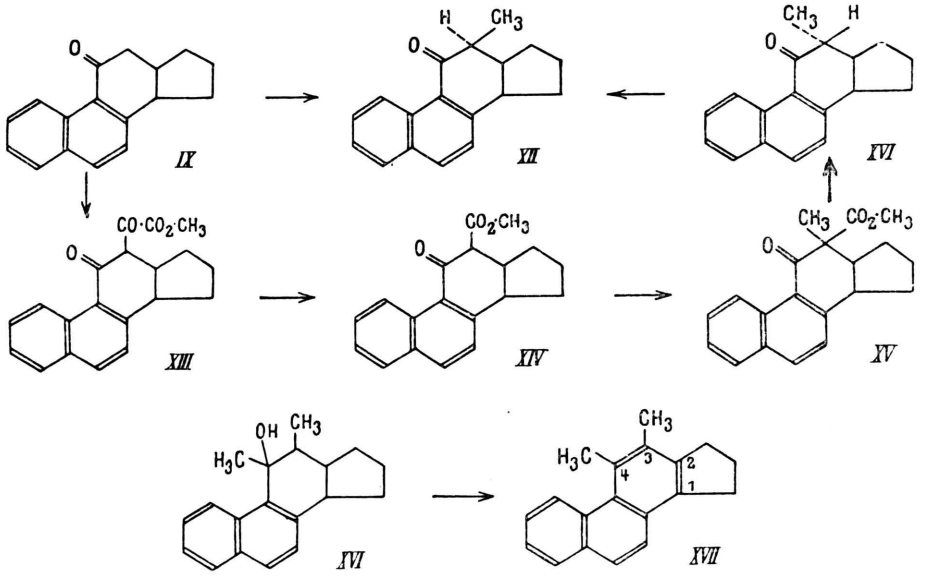
Es zeigte sich, daß man das Keton IX auf 2 verschiedenen Wegen in α-Stellung zur Carbonylgruppe methylieren kann. Eine direkte Einführung einer Methylgruppe gelingt unter Einwirkung von Methyljodid auf das Kaliumsalz des Ketons; nach vorsichtiger Fraktionierung des Reaktionsproduktes durch chromatographische Adsorption an Aluminiumoxyd erhält man auf diesem Wege in einer Ausbeute von 45—50% ein *4-Oxo-3-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-1.2-cyclopenteno-phenanthren* (XII) vom Schmp. 86°, das ebenso wie das Ausgangsketon unter den üblichen Bedingungen kein Semicarbazon liefert.

Ein zweiter Weg zur Einführung der α-ständigen Methylgruppe verwendet in Anlehnung an Angaben von W. E. Bachmann[7] und Mitarbeitern den Gly-

[6] R. Robinson, J. chem. Soc. [London] **1938**, 1390; A. Koebner u. R. Robinson, J. chem. Soc. [London] **1938**, 1994.

[7] W. E. Bachmann, W. Cole u. A. L. Hills, J. Amer. chem. Soc. **62**, 824, [1940].

oxylsäure-ester XIII vom Schmp. 158°, der durch Kondensation des Ketons IX mit Oxalsäure-dimethylester in Gegenwart von Natrium-methylat in einer Ausbeute von etwa 50% (neben unverändertem Ausgangsmaterial) entsteht. Erhitzt man ihn mit Glaspulver auf 180°, so erhält man unter Abspaltung von Kohlenoxyd den *4-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-1.2-cyclopenteno-phenanthren-carbonsäure-3-methylester* (XIV) vom Schmp. 150°. Die Umsetzung seiner Natriumverbindung mit Methyljodid liefert unter gleichzeitiger Verseifung und Decarboxylierung (über das nicht isolierbare Zwischenprodukt XV) in einer Ausbeute von 50% ein *Me-*



thylketon XVI, das sich als stereoisomer zum Keton XII erwies, in das es durch Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge (nicht aber unter Einwirkung von Säuren) übergeführt werden kann. Verseift man die öligen Mutterlaugen, die bei der Umsetzung des Esters XIV mit Methyljodid anfallen, mit methylalkoholischer Kalilauge, so werden weitere 33% an Methylketon XII erhalten.

Reduziert man das Methylketon XII mit amalgamiertem Zink und Salzsäure und dehydriert anschließend durch Erhitzen mit Platin-Kohle, so erhält man in einer Ausbeute von 40% das *3-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren* (V), das auf diese Weise unabhängig von dem oben beschriebenen Wege zugänglich geworden ist.

Setzt man das Methylketon XII mit Lithiummethyl um, so entsteht in glatter Reaktion zu 83% das *4-Oxy-3.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-1.2-cyclopenteno-phenanthren* (XVI) vom Schmp. 164°, das man nach Abspaltung von Wasser mit Phosphoroxychlorid in Pyridin und anschließende Dehydrierung mit Platin-Kohle bei 265° zu 30—40% in das *3.4-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren* (XVII) überführen kann. Der Kohlenwasserstoff zeigt das Spektrum des Cyclopenteno-phenanthrens[5], er schmilzt bei 106°, sein *Trinitrobenzolat* bei 148°.

IV. Physiologische Prüfung

Die vorstehend beschriebenen drei Methylhomologen des Cyclopenteno-phenanthrens befinden sich in physiologischer Prüfung auf cancerogene Wirkung[8]. Die Versuche sind *nicht abgeschlossen*, ihre Ergebnisse sollen später im Zusammenhang mit der Untersuchung weiterer Cyclopenteno-phenanthren-Derivate betrachtet werden. Nach den bisher vorliegenden Befunden kommt dem *4-Methyl-cyclopenteno-phenanthren* (XI) wahrscheinlich eine äußerst geringe, dem *3.4-Dimethyl-cyclopenteno-phenanthren* (XVII) eine mittlere cancerogene Wirksamkeit zu, was im Hinblick auf die in der Literatur[9] beschriebene Wirksamkeit des 1.2.3.4-Tetramethyl-phenanthrens von besonderem Interesse erscheint.

[8] Versuchstechnik: H. Friedrich-Freksa, Biol. Zbl. **60**, 498 [1940].

[9] G. M. Badger, J. W. Cook, C. L. Martin, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B, **131**, 170 [1942] (zitiert nach Chem. Zbl. **1943**, II, 31).

Beschreibung der Versuche

I. *3-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren* (V)

200 mg *Magnesium* wurden mit 0,2 ccm *Methyljodid* in 5 ccm absol. *Äther* angeätzt, abfiltriert, mit 5 ccm Äther und 0,3 ccm Methyljodid und nach dem Einsetzen der Reaktion im Laufe $^1/_2$Stde. mit 340 mg *3-Oxo-1.2.3.9.10.11-hexahydro-1.2-cyclopenteno-phenanthren*[3] (III) in 15 ccm absol. *Benzol* + 0,3 ccm Methyljodid versetzt. Die Mischung wurde 1 Stde. im Sieden gehalten, das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit Eis und verd. Salzsäure zersetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Rückstand der Chloroformlösung (349,1 mg) wurde in Benzin gelöst, über Aluminiumoxyd chromatographiert und mit Benzin, Benzol und Methanol eluiert. Die Benzin-Fraktion krystallisierte und lieferte nach Umlösen aus Äthanol ein Krystallisat vom Schmp. 78—80°. Der Analyse nach ist diese Verbindung nicht das erwartete Carbinol, sondern sein Wasserabspaltungsprodukt IV.

$C_{18}H_{20}$. Ber. C 91,47, H 8,53. Gef. C 91,77, H 8,34.

1,33 g Benzinfraktion (Rohprodukt) wurden mit 216 mg *Platin-Kohle*[10] bei 300° unter Kohlendioxyd 1 Stde. erhitzt. Nach Erkalten wurde in Benzin gelöst und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Die Benzinfraktion betrug 582,7 mg und krystallisierte. Durch Umlösen aus Äthanol wurden 244 mg *3-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren* (V) vom Schmp. 86—87° erhalten. U.-V.-Spektrum des 1.2-Cyclopenteno-phenanthrens.

$C_{18}H_{16}$. Ber. C 93,06, H 6,94. Gef. C 92,79, H 6,86.

Trinitrobenzolat: 9,4 mg Kohlenwasserstoff V wurden mit 12,7 mg *Trinitrobenzol* in wenig *Benzol* gelöst. Nach Versetzen mit Benzin krystallisierten 12,7 mg *Trinitrobenzolat* in dunkelgelben Nädelchen vom Schmp. 172 bis 173° aus.

$C_{13}H_{16}$, $C_6H_3O_6N_3$. Ber. C 64,71, H 4,30. Gef. C. 64,72, H 4,41.

II. *4-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren* (XI)

10 g β-*Naphthyl-cyclopentenon-essigsäure*[6] (VI) wurden mit 10 g *Palladium-Calciumcarbonat* in 250 ccm *Methanol* hydriert. Die Wasserstoff-Aufnahme betrug in 6 Stdn. 930 ccm = 1 Molekül. Es wurde vom Katalysator abfiltriert, auf etwa 50 ccm eingeengt und mit *Semicarbazidacetat* (10 g Semicarbazid-Hydrochlorid + 12 g Natriumacetat) in 100 ccm Äthanol versetzt. Beim Kochen auf dem Wasserbad schied sich das *Semicarbazon* VII der β-Naphthyl-cyclopentanon-essigsäure ab. Nach 2-stdg. Kochen wurde die Reaktionslösung 12 Stdn. zur völligen Abscheidung des Semicarbazons stehen gelassen: Schmp. 210—215° (Zers.). Ausb. 8,4 g.

8,7 g des Semicarbazons wurden in 80 ccm *Natriumäthylat* (hergestellt durch Lösen von 7 g Natrium in 100 ccm absol. Äthanol) und einer Spatelspitze *Hydrazinsulfat* im Bombenrohr 11 Stdn. auf 180° erhitzt. Danach wurde in Wasser gegossen, zur Entfernung von neutralen Anteilen 2-mal ausgeäthert, mit verd. Salzsäure angesäuert und erneut 3-mal ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Es wurden 6,51 g saure Anteile (VIII) = 95,5% d. Th. erhalten, die sich nicht zur Krystallisation bringen ließen und gleich weiter verarbeitet wurden:

1. 2,98 g *Säure* VIII wurden mit 15 ccm *Thionylchlorid* 1 Stde. zum Sieden erhitzt und im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde in 15 ccm *Schwefelkohlenstoff* gelöst, mit Eis gekühlt, langsam mit 3,5 g gepulvertem *Aluminiumchlorid* versetzt, 4 Stdn. bei 0° gehalten und mit Eis und verd. Salzsäure zersetzt und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit verd. Kalilauge und Wasser gewaschen.

Die krystallinen Neutralanteile (1,528) g) wurden in Benzol gelöst, durch eine Säule von Aluminiumoxyd (nach Brockmann) gegeben und mit Benzol eluiert: 1,25 g. Durch Umlösen aus Äthanol wurden erhalten: 690,4 mg reines *4-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-1.2-cyclopenteno-phenanthren* (IX) vom Schmp. 119—120°. Ausb. 23,1% d. Theorie.

$C_{17}H_{16}O$. Ber. C 86,22, H 6,83. Gef. C 85,93, H 6,89.

2. 3,0 g *Säure* VIII wurden in 10 ccm *Benzol* gelöst, mit 5 ccm *Thionylchlorid* und 2 Tropfen *Pyridin* versetzt. Nach 1-stdg. Stehenlassen wurde 10 Min. im Wasserbad auf 60—70° erwärmt und anschließend Lösungsmittel und überschüssiges Thionylchlorid im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde bei 2 mm getrocknet, in 15 ccm *Schwefelkohlenstoff* gelöst, in einer Eis-Kochsalz-Mischung auf —10° gekühlt und im Laufe von $^1/_2$ Stde. unter Rühren mit einer Lösung von 3 ccm *Zinntetrachlorid* und 10 ccm *Schwefelkohlenstoff* versetzt. Nach 2-stdg. Aufbewahren bei —10° wurde die Reaktionslösung 1 Stde. bei Zimmertemperatur belassen, in Eiswasser gegossen, mit verd. Salzsäure versetzt und 3-mal ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit verd. Kalilauge gewaschen, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Der Rückstand krystallisierte; er wurde zur weiteren Reinigung in einer Mischung von Benzin-Benzol 3 : 1 gelöst und über einer Säule von Aluminiumoxyd chromatographiert. Es wurde mit Benzin-Benzol eluiert. Der Rückstand des Filtrats ergab nach Umlösen aus Äthanol 1,45 g *4-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-1.2-cyclopenteno-phenanthren* vom Schmp. 119—120°. Ausb. 52% d. Theorie.

600 mg *Magnesium* wurden mit 0,2 ccm *Methyljodid* in 5 ccm absol. *Äther* angeätzt, filtriert, mit 5 ccm Äther übergossen und im Laufe von $^1/_2$ Stde. mit 1 ccm Methyljodid in 10 ccm Äther versetzt. Zur Reaktionslösung ließ man im Laufe einer weiteren Stunde 690 mg *Keton* IX und 1,0 ccm Methyljodid in 30 ccm Äther zutropfen; anschließend wurde 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand mit Eiswasser und verd. Salzsäure versetzt und 3-mal ausgeäthert, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der trockene Rückstand der ätherischen Lösung wurde mit 500 mg *Platin-Kohle*[10] unter Kohlendioxyd 30 Min. auf 310° erhitzt; das sich an den Gefäßwandungen befin-

[10] Darstellg.: K. Pakendorff u. L. Leder-Pakendorff, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1288 [1934].

dende Destillat wurde mit wenig Benzol heruntergewaschen, das Benzol abgedunstet und das Reaktionsgut nochmals 30 Min. auf 300° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit Benzin ausgezogen, über eine Säule von Aluminiumoxyd gegeben und mit Benzin eluiert: 244 mg Krystallisat (36,1% d. Th., bezogen auf Keton IX); nach Umlösen aus wenig Aceton oder Äthanol wurden 124, 5 mg reines *4-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren* in Würfeln vom Schmp. 80—81° erhalten. Ausb. 18,4% d. Th. Die Mutterlaugen lieferten nach Einengen weitere Anteile des Krystallisats.

$C_{18}H_{16}$. Ber. C 93,06, H 6,94. Gef. C 93,09, H 7,08.

Trinitrobenzolat: aus Benzol-Benzin; Schmp. 162 bis 163°.

$C_{18}H_{16}$, $C_6H_3O_6N_3$. Ber. C 64,71, H 4,30. Gef. C 64,86, H 4,53.

III. *3.4-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren* (XVII)

0,5 g *Kalium* in 10 ccm *tert. Butanol* gelöst, wurden mit 462,9 mg *Keton* IX versetzt und 1/4 Stde. zum Sieden erhitzt; nach dem Abkühlen wurden 2,5 ccm *Methyljodid* tropfenweise zugegeben. Es trat starke Reaktion und Bildung eines weißen Niederschlags ein; nach 2-stdg. Kochen unter Rückfluß wurde die Reaktionslösung in Wasser gegossen, angesäuert und ausgeäthert. Der Rückstand der ätherischen Lösung (504 mg Öl) wurde in Benzin gelöst und über eine Säule von Aluminiumoxyd (80 × 9 mm) chromatographiert. Es wurde mit je 10 ccm Benzin bzw. Benzin/Benzol-Gemisch eluiert:

1. Frakt., Benzin	5,5 mg Öl	
2.—3. Frakt., Benzin	212,3 mg Öl	
4.—6. Frakt., Benzin	91,3 mg	156,9 mg krystallisiert, Schmp. 70—80°
7.—10. Frakt., Benzin/Benzol 3 : 1	65,6 mg	
11. Frakt., Benzin/Benzol 3 : 1	9,4 mg Öl	
12.—13. Frakt., Benzin/Benzol 1 : 1	19,1 mg Öl	

Die Fraktionen 2 und 3 wurden nochmals chromatographisch unterteilt:

1.—11. Frakt., Benzin	118,7 mg Öl	
12. Frakt., Benzin/Benzol 3 : 1	30,8 mg Öl	
13.—15. Frakt., Benzin/Benzol 3 : 1	44,4 mg	66,0 mg krystallisiert, Schmp. 70—80°
16.—17. Frakt., Benzol	21,6 mg	

Die 222,9 mg (45,5% d. Th.) an Rohkrystallisat, die auf diesem Wege gewonnen wurden, ließen sich aus verd. Äthanol umlösen und lieferten das *4-Oxo-3-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-cyclopenteno-phenanthren* (XII) vom Schmp. 85—86°.

$C_{18}H_{18}O$. Ber. C 86,36, H 7,25. Gef. C 86,17, H 7,21.

293 mg *Natrium* wurden in 5 ccm absol. *Methanol* gelöst und 2-mal nach Zusatz von 5 bzw. 3 ccm absol. *Benzol* im Vakuum zur Trockne gebracht. Das Natriummethylat wurde mit 10 ccm absol. Benzol + 1,48 g *Oxalsäuredimethylester* versetzt und 10 Min. unter Stickstoff gekocht; nach dem Erkalten wurden 1,06 g *Keton* IX in 10 ccm Benzol zugegeben. Nach 4-stdg. Stehenlassen wurde 10 Min. gekocht, hydrolysiert, mit Äther versetzt und mit 1-*n*. Kalilauge ausgeschüttelt. Die Kalilauge wurde angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Es wurden isoliert: 463 mg Neutralanteile = 43,7% Ausgangsmaterial und 815,7 mg saure Anteile = 56,3% an *Glyoxylat*. Nach Umlösen aus Methanol wurden 523,8 mg *Glyoxylat* XIII = 36,3% d. Th. vom Schmp. 157—158° (Zers.) erhalten.

$C_{20}H_{18}O_4$. Ber. C 74,52, H 5,63. Gef. C 74,40, H 5,85.

523,8 mg *Glyoxylat* XIII wurden mit 291 mg *Glaspulver* bei 150° geschmolzen, dann 30 Min. auf 180—190° erhitzt bis zur Beendigung der Gas-Entwicklung. Das Reaktionsgut wurde mit Aceton ausgezogen, die Aceton-Lösung mit Tierkohle gekocht, filtriert und eingedampft. Der Rückstand wurde aus Methanol umgelöst: 435,9 mg *4-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-1.2-cyclopenteno-phenanthren-carbonsäure-(3)-methylester* (XIV), Schmp. 149—150°. Ausb. 91,5% d. Th.

$C_{19}H_{18}O_3$. Ber. C 77,53, H 6,17. Gef. C 77,12, H 6,24.

240 mg *Natrium* wurden in 3 ccm absol. *Methanol* gelöst, mit 5 ccm *Benzol* versetzt und im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mit 500 mg *Ester* XIV in 20 ccm *Benzol* versetzt und 3 Stdn. zur Bildung des Natriumsalzes unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurden 0,7 ccm, 3 Stdn. später weitere 0,7 ccm *Methyljodid* hinzugegeben und 30 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen, mit Eisessig angesäuert und ausgeäthert. Krystalliner Ätherrückstand: 517,4 mg. Nach dem Umlösen aus Methanol oder wenig Aceton wurden 218,5 mg *Methylketon* XVI in Nadeln vom Schmp. 117—118° erhalten. Ausb. 51% d. Th.

$C_{18}H_{18}O$. Ber. C 86,36, H 7,25. Gef. C 86,32, H 7,30.

223 mg ölige Mutterlaugen des Methylketons XVI wurden in 10 ccm *Methanol* und 3 ccm 50-proz. wäßriger *Kalilauge* 2 Stdn. zum Sieden erhitzt, in Wasser gegossen, angesäuert und ausgeäthert. Neutralanteile der ätherischen Lösung: 148,3 mg Krystalle; saure Anteile: 44,3 mg Öl.

Die Neutralanteile wurden in Benzin gelöst und durch eine Säule von Aluminiumoxyd gegeben, mit Benzin und Benzin/Benzol 3 : 1 eluiert und aus verd. Aceton und verd. Äthanol umgelöst: *Methylketon* XII vom Schmp. 82—83°.

$C_{18}H_{18}O$. Ber. C 86,36, H 7,25. Gef. C 86,24, H 7,47.

213,5 mg *Methylketon* XII vom Schmp. 85—88° (Rohkrystallisat) wurden in 10 ccm *Äther* gelöst, mit 0,5 ccm *Methyljodid* in 10 ccm Äther versetzt, die Luft durch Stickstoff verdrängt und 90 mg *Lithium* in kleinen Stückchen hinzugegeben. Im Laufe von 3 Sdn. war alles Metall in Lösung gegangen; die mit Wasser verdünnte Reaktionslösung wurde ausgeäthert. Der Rückstand der ätherischen Lösung (241,3 mg) wurde in Benzin gelöst und über eine Säule von Aluminiumoxyd chromatographiert. Es wurde mit je 10 ccm Lösungsmittel eluiert:

1.—3. Frakt, Benzin 32,8 mg Öl
4.—6. Frakt., Benzin/Benzol 1 : 1 116,0 mg
7.—8. Frakt., Benzol 35,2 mg
9. Frakt., Aceton/Benzol 1 : 3 33,5 mg
} 187,4 mg Krystalle (82,7% d. Th.), Schmp. 125—130°
10. Frakt., Aceton/Benzol 1 : 3 7,2 mg Öl
11.—12. Frakt., Aceton/Benzol 1 : 1 3,9 mg Öl

Das Krystallisat wurde aus wenig Methanol oder verd. Aceton umgelöst: *4-Oxy-3.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-1.2-cyclopenteno-phenanthren* (XVI), Schmp. 143—144°.

$C_{19}H_{22}O$. Ber. C 85,67, H 8,33. Gef. C 85,75, H 8,38.

232 mg des *Carbinols* XVI (Rohprodukt) wurden in 3 ccm *Pyridin* + 0,3 ccm *Phosphoroxychlorid* 30 Min. zum Sieden erhitzt, in Wasser gegossen, mit verd. Salzsäure angesäuert und ausgeäthert: Der Rückstand der ätherischen Lösung (212,1 mg Öl) wurde mit 39 mg *Platin/Kohle*[10] 30 Min. unter Kohlensäure auf 265° erhitzt und mit Benzol ausgezogen: Der Rückstand von 181,5 mg Öl wurde chromatographiert, Aluminiumoxyd-Säule 70 × 10 ccm, mit je 1,5 ccm Benzin eluiert:

1.—2. Frakt., Benzin 67,8 mg Öl
3.—9. Frakt., Benzin 91,2 mg (42,4%) Krystallisat vom Schmp. 90—98°

Nach Umlösen der krystallinen Fraktionen (91,2 mg) aus Äthanol wurden 72,4 mg *3.4-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren* (XVII) vom Schmp. 105—106° (33,7% d. Th.) erhalten.

$C_{19}H_{18}$. Ber. C 92,64, H 7,36. Gef. C 92,79, H 7,33.

Trinitrobenzolat: Dunkelgelbe Nädelchen vom Schmp. 147—148°.

$C_{19}H_{18}$, $C_6H_3O_6N_3$. Ber. C 65,35, H 4,61. Gef. C 65,07, H 4,66.

IV. *3-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren über das Methylketon* XII

121,4 mg *Methylketon* XII (Rohkrystallisat Schmp. 70 bis 80°) wurden in 3 ccm *Äthanol* und einer Mischung von 1,2 g *Zinkwolle* (amalgamiert mit 60 mg Quecksilberchlorid in 3 ccm Wasser), 3,5 ccm *Wasser*, 7,5 ccm konz. *Salzsäure* und 2 ccm *Äthanol* 3 Stdn., nach Zusatz von 4 ccm konz. Salzsäure weitere 6 Stdn. zum Sieden erhitzt und ausgeäthert. Die Äther-Lösung wurde gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (108 mg) wurde mit 87 mg *Platin/Kohle*[10] 1 Stde. auf 300° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Benzol ausgezogen, der Rückstand der Benzol-Lösung (66,0 mg) wurde in Benzin gelöst, über eine Säule von Aluminiumoxyd (3 × 0,6 cm) chromatographiert und mit je 2 ccm Benzin eluiert; dabei wurden 45 mg Krystallisat (40% d. Th., bezogen auf Methylketon XII) erhalten, die nach dem Umlösen aus Äthanol 10,2 mg *3-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren* (V) vom Schmp. 85—86° ergaben. Die Mutterlaugen wurden zur Trockne gebracht, mit Trinitrobenzol in wenig Benzol und mit Benzin versetzt: 20,9 mg *3-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren-trinitrobenzolat* in Nadeln vom Schmp. 172—173°.

Weder Kohlenwasserstoff noch Trinitrobenzolat gaben Schmelzpunktsdepression mit entsprechender 3-Methyl-Verbindung aus der oben angegebenen Darstellung.

V. *Darstellung von* Δ_1*-Propionyl-cyclopenten*

Eine Mischung von 83 g wasserfreiem *Stannichlorid* und 200 ccm *Schwefelkohlenstoff* wird auf —15° abgekühlt. Dann werden 22 g *Cyclopenten* und 27 g *Propionylchlorid* gemischt und tropfenweise unter Rühren eingetragen. Die Temperatur soll dabei möglichst wenig über —15° steigen. Nach Beendigung des Eintragens wird 1 Stde. weiter gerührt und 4 Stdn. auf 0° gehalten. Die Reaktionslösung wird danach auf Eis gegeben und bis zur vollkommenen Zersetzung gerührt und filtriert. Die Schwefelkohlenstoffschicht wird abgetrennt, gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird mit 40 g *Dimethylanilin* gemischt und mindestens 3 Stdn. auf 180° unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird Äther zugefügt, das Dimethylanilin durch Ausschütteln mit verd. Salzsäure gebunden, die Äther-Lösung mit wenig verd. Alkali und anschließend mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Aus dem dunklen Rückstand erhält man zwischen 76 und 78°/14 mm eine Fraktion, die noch einmal destilliert wird. Ausb. 9,5 g *Propionyl-cyclopenten* vom $Sdp._{14}$ 76°.

$C_8H_{12}O$. Ber. C 77,43, H 9,75. Gef. 77,75, H 9,39.

Über die Siedlungsfähigkeit von Polyploiden

Von GEORG TISCHLER

Aus dem Botanischen Institut der Universität Kiel

(Z. Naturforschg. **1**, 157—159 [1946]; eingegangen am 30. Januar 1946)

Die Zahl der polyploiden Angiospermen nimmt in Europa von Süd nach Nord stark zu. Während auf den Kykladen nur gegen 34% gezählt werden, sind es in Schleswig-Holstein schon gegen 50%, in Island gegen 65% und in Spitzbergen gegen 77%. Ein Naturexperiment im großen zeigt die Besiedlung der 1854 aus der Nordsee aufgestiegenen Insel Trischen. Hier hat sich auf den Dünen und den öfters von Salzwasser überfluteten Marschwiesen eine hauptsächlich polyploide Flora eingebürgert; dagegen überwiegen auf den Äckern, die jährlich von seiten des Menschen in ihrer Zusammensetzung kontrolliert werden, die Diploiden. Experimentelle Erfahrungen zeigen, daß auf frisch umgebrochenen Böden im Laufe weniger Jahre bei dem scharfen Konkurrenzkampf der Arten die polyploiden entschieden im Vorteil sind.

Seit O. Hagerup[1] und ich[2] die Frage der Besiedlung klimatisch ungünstiger Areale durch Polyploide aufgeworfen haben, ist die Diskussion über die Bedeutung dieses Problems für die Zusammensetzung einer Flora kaum mehr verstummt. Meiner damaligen Zusammenstellung von Chromosomenzahlen der Angiospermenflora Schleswig-Holsteins ist zwar eine gleiche von Miss P. Maude[3] für die britischen Inseln gefolgt; aber über die Frage, wie weit Diploidie und Polyploidie dabei beteiligt sind, hat sich die Verf. nicht geäußert. Erst A. und D. Löve[4] werten eine ähnliche chromosomale Übersicht für die Flora Skandinaviens aus. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß die Zahl der Polyploiden Dänemarks, Norwegens, Schwedens und Finnlands nur unbedeutend von einander verschieden ist, jedoch gegenüber Island und Spitzbergen einerseits, dem von mir[5] herangezogenen Sizilien andererseits, die Differenzen statistisch gesichert sind. Der großen Zahl der Polyploiden im Norden Europas steht somit eine relativ geringe Zahl im Süden gegenüber, und Schleswig-Holstein sowie Skandinavien liegen zwischen den Extremen.

Eine von mir für den „Ergänzungsband" zu meiner „Karyologie" vorgenommene kritische Durchsicht der Literatur[6] gab mir erwünschte Gelegenheit, die Frage nach der Siedlungsfähigkeit der Polyploiden erneut aufzunehmen und vor allem sie auf einen Bezirk der Mittelmeerregion auszudehnen, der in denkbar größtem Gegensatz zum Klima Spitzbergens steht. K. Rechinger fil.[7] hat uns vor kurzem eine moderne Flora der griechischen Inseln geschenkt, während die s. Zt. von mir für Sizilien benützte Flora von F. Tornabene[8] sehr veraltet ist. Außerdem ist die von mir zum Vergleich herangezogene Inselgruppe der Kykladen klimatisch weit einheitlicher, da ihr höhere Gebirge völlig fehlen, die durchschnittliche Temperatur im Jahre nur von 17,4—18,7°, im Januar von 10,4—11,7° und im Juli von 24,8—26,7° variiert, und die Regenhöhe zwischen 36 und 49 cm noch nicht eine erhebliche Xerophilie der Gewächse notwendig macht. Auch handelt es sich hier um ein Areal relativ kleinen Umfangs. Den ca. 2500 qkm stehen jedenfalls ca. 16000 qkm Schleswig-Holstein, ca. 70000 qkm Spitzbergens und ca. 103000 qkm Islands gegenüber.

Die Zahlen der Angiospermen betragen nach meiner Berechnung, wobei die „eingebürgerten" neben den ursprünglich wild wachsenden gezählt sind, für

[1] Hereditas **16**, 19 ff. [1932].
[2] Botanisch. Jahrb. **67**, 1 ff. [1934]; Cytologia Fujii-Jubil. **1**, 162 ff. [1937]; Naturwiss. **30**, 713 ff. [1942].
[3] New Phytologist **38**, 1 ff. [1939].
[4] Botan. Notis. **1942**, 19 ff.
[5] l. c. [2], 1934.
[6] Die Durcharbeitung der Literatur wurde mir im Kaiser-Wilhelm-Institut für Biologie in Dahlem, später in Hechingen ermöglicht.
[7] Denkschriften Akad. Wiss. Wien, Math.-naturw. Kl. **105**, 1. Halbbd. [1944].
[8] Flora sicula viva et exsiccata. Catina Verl. Galati [1887].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

	Dikotyle	Monokotyle	Total
Spitzbergen	—	—	ca. 130 [9]
Island	242	123	365 [10]
Schleswig-Holstein	836	295	1131 [11]
Kykladen	935	249	1184

In diesen Zahlen macht sich die sehr starke Abnahme der Angiospermen von Süd nach Nord deutlich bemerkbar. Auf 1000 qkm kommen demnach (abgerundet) für

Spitzbergen	2 Arten	Schleswig-Holstein	71 Arten
Island	4 „	Kykladen	473 „

Die Ausmerzung durch das Gesamtklima ist unverkennbar.

Von den vorhandenen Angiospermen sind z. Zt. chromosomal bekannt und betragen in %

	Dikotyle	Monokotyle	Total	%
Spitzbergen	41	20	61	ca. 46,9
Island	206	102	308	84,4
Schleswig-Holstein	771	266	1037	91,7
Kykladen	449	123	572	48,3

Gehen wir zu der Aufteilung in Diploide und Polyploide über, so wird in den meisten Fällen die Einordnung leicht sein. Von einer Anzahl Arten sind jedoch sowohl diploide wie polyploide Rassen bekannt. Soweit diese in den betreffenden Gebieten nachgewiesen oder doch wahrscheinlich sind, habe ich sie in eine besondere Rubrik untergebracht. Die nachstehende Tabelle sagt uns Näheres. Es betragen demnach in % für

	Spitzbergen			Island			Schleswig-Holstein			Kykladen		
	Dik.	Mon.	Tot.	Dik.	Mon.	Tot.	Dik.	Mon.	Tot.	Dik.	Mon.	Tot.
Diploide	29,3	5	21,3	34	14,7	27,6	46,6	29	42,2	63	44,7	59,1
Polyploide	70,7	90	77,1	57,8	79,4	64,9	46,2	62	50,2	31,2	44,7	34.1
			± 5,44			± 2,72			± 1,55			± 1,98
Arten m. dipl. u. polypl. R.	—	5	1,6	8,2	5,9	7,5	7,2	9	7,6	5,8	10,6	6,8

Das Ansteigen der Polyploiden mit den Nordfloren ist also statistisch gesichert.

Wir haben gerade Schleswig-Holstein als Paradigma für das gemäßigte Europa genommen, weil es eine vorzügliche Brücke zum Norden darstellt.

Nach A. und D. Löve[12] sind die Polyploidenzahlen für Skandinavien in %

Dikotyle: 47,4 Monokotyle: 71,4 Total: 53,6

Für Mitteleuropa (im Umfange, den Mansfeld in seinem Buche angibt, plus Elsaß, dessen Flora pflanzengeographisch mit dem gegenüberliegenden rechtsrheinischen Gebiet eine Einheit bildet) habe ich die Zahl, wie folgt, berechnet

Dikotyle: 44,4 Monokotyle: 55,6 Total: 46,8

Unsere oben angeführten Zahlen für Schleswig-Holstein stehen somit ungefähr in der Mitte.

Für Island und Schleswig-Holstein zählen wir gemeinsam 155 Arten. Davon sind 45 diploide, 87 polyploide und 18 mit diploiden und polyploiden Rassen[13]. Für die Kykladen und Schleswig-Holstein zählen wir dem gegenüber 132 gemeinsame Arten. Davon sind 66 diploide, 52 polyploide und 10 mit gemeinsamen Rassen[13]. Für die erste Gruppe ergibt das einen Polyploidsatz von 58%, für die zweite einen solchen von 40,6%.

Von besonderem Reiz mußte es sein, die relativ wenigen Arten näher zu betrachten, die in Island, Schleswig-Holstein und den Kykladen gemeinsam wachsen[14]. Es sind dies nach meiner Berechnung nur 33. Davon sind 10 diploide, 17 polyploide und 6 mit diploiden sowie polyploiden Rassen. Die letzte Gruppe enthält *Rumex acetosella, Urtica urens, Erophila verna, Heleocharis palustris, Plantago maritima* und *Atriplex patula.*

Allein für *Rumex acetosella* liegen ausgedehntere Erfahrungen vor[15]. Die Diploid-Rasse ist demnach auf den Süden und Westen Europas be-

[9] Nach freundlicher Mitteilung von Hrn. Kollegen Suessenguth, München.

[10] Hrn. Kollegen A. Löve danke ich herzlichst für die Übersendung seiner Listen für Island, die eine erfreuliche Übereinstimmung mit den von mir selbst aufgestellten aufwiesen.

[11] Gegenüber meiner Aufstellung vom Jahre 1934 habe ich die Zahl der Angiospermen in Schleswig-Holstein etwas höher angesetzt. Ich habe mich jetzt dem bekannten Buche Mansfelds (Verzeichnis der Farn- und Blütenpflanzen des Deutschen Reiches, G. Fischer, Jena [1940]) angeschlossen, in dem die Kleinarten von *Rubus fruticosus* L. zu selbständigen Spezies erhoben sind. Außerdem habe ich einige Arten jetzt aufgeführt, die ich damals ausgelassen habe, da mir ihre Einbürgerung noch zu problematisch war.

[12] Botan. Notis. 19 ff. [1942]. Die Artabgrenzung ist, soweit möglich, der meinigen konform, insbesondere sind die Kleinarten von *Rubus fruticosus* als besondere Spezies gewertet.

[13] Einige wenige Arten sind noch nicht untersucht.

[14] Für Spitzbergen kann ich mir leider z. Zt. kein vollständiges Artenverzeichnis beschaffen.

[15] A. Löve, Hereditas **30**, 1 ff. [1943].

schränkt, die octoploide auf den höchsten Norden, während die Tetraploiden und Hexaploiden über den größten Teil Europas ausgedehnt sind. Für die übrigen Arten fehlen noch geographische Daten. Zu erwähnen wäre nur, daß Tetraploid-Rassen von *Urtica urens* bisher nur aus dem Norden bekannt sind.

Sehr überraschend ist die Tatsache, daß es zwei Arten gibt, die in Island und den Kykladen, aber nicht in Schleswig-Holstein, wachsen. Es sind dies *Minuartia verna* (n = 39) und *Galium setaceum* (n = 11 und 22). Die genannte Caryophyllacee findet sich aber mehrfach in Mitteleuropa. Bei *Galium setaceum* ist die Diploid-Rasse bisher nur von den Griechischen Inseln bekannt geworden, während die tetraploide im Norden heimisch ist[16].

Ist es nun möglich, auch experimentell die größere Stoßkraft der Polyploiden bei der Besiedlung neuer Areale zu erweisen? Wir denken da zunächst an gewisse Naturexperimente, die uns erlauben, zu diesen Problemen Stellung zu nehmen. Im Jahr 1854 erhob sich die Insel Trischen aus dem seichten Wattenmeer der Nordsee als Neuland in 11 km Entfernung von der Küste. Bald war sie völlig bewachsen, anfangs ohne Zutun des Menschen. Wenn wir von einigen wieder verschwundenen Arten absehen, so bleiben 113 Arten von Angiospermen übrig, die sich in diesen 90 Jahren eingebürgert haben[17]. Davon wachsen 40 auf den Dünen, 27 in den Marschwiesen, die vom Salzwasser überflutet werden können, 43 auf Ackerboden und an Wegrändern und 3 an oder in den kleinen Tränketeichen, die mit Süßwasser angefüllt sind. Lassen wir diese letzte Gruppe beiseite, da die Artenzahl hier zu gering ist, um mehr als ein Zufallsergebnis zu bringen. Die Dünenflora besaß 60% polyploide, 30% diploide und 10% mit möglicherweise beiderlei Rassen. Auch bei den Marschwiesen haben wir es mit 66,7% Polyploiden und nur 29,6% Diploiden zu tun, und diese sind reine, an das Milieu angepaßte Halophyten. Wesentlich geringer ist der Polyploidgrad bei den unter dem unmittelbaren Einfluß des Menschen stehenden Ackerpflanzen. Ich zähle hier 48,7% Diploide, 43,6% Polyploide und 7,7% mit möglicherweise diploiden und polyploiden Rassen. Im Großen und Ganzen stimmen diese Erfahrungen mit denen überein, die ich[18] für die Gesamtinseln des Wattenmeeres ermittelte, soweit sie „Halligenfloracharakter" besitzen.

Neben solchen Naturexperimenten seien zum Schluß noch die planmäßigen Versuche erwähnt, die meine Schülerin, Frl. G. Hermann[19], vor kurzem angestellt hat, über die sie bald selbst näher berichten wird. Sie bestanden darin, daß die ursprüngliche Pflanzendecke von verschiedenen Bodenarten abgeplaggt und in mehreren Jahren die Wiederbesiedlung verfolgt wurde. Im ersten Jahre waren alle Flächen mit Ackerunkräutern überwiegend annueller Natur bedeckt, im zweiten waren diese Adventivfloren fast schlagartig verschwunden, und es traten typische Ruderalfloren an ihre Stellen. Wo lediglich der alte Boden geblieben war, befand sich der Prozentsatz an Polyploiden höher, als da, wo auf diesen neuer lockerer Ackerboden aufgeschüttet war (52,8% gegenüber 44,7%). Von Jahr zu Jahr nahm jedoch auf letzteren Böden der Gehalt an Polyploiden zu, in 4 Jahren um ca. 10%.

Bei dem Konkurrenzkampf der Arten, der sich innerhalb der Adventivfloren zeigte, durch den natürlich viele Neusiedler unterdrückt wurden, befanden sich unter den verschwundenen Spezies 65% diploide und nur 35% polyploide.

In Waldböden, die erst durch Umgraben dem Ackerbau erschlossen wurden, ruhen, wie bekannt, stets eine Menge Samen, die unter Umständen noch jahrzehntelang ihre Keimkraft behalten können. Erst nachdem diese Samen aufgelaufen waren, wanderten die Ackerunkräuter ein. So betrug der Anteil der Polyploiden in den aufeinanderfolgenden Jahren in %

	auf Eichen-Birken-Waldboden	auf Eichen-Hainbuchen-Waldboden	auf Boden eines „Alnetum"
nach 1 Jahr	43	39	43
nach 2 Jahren	47	47	57
nach 3 Jahren	50	55	75
nach 4 Jahren	—	64	100

Auch die Frage der prozentualen Bodenbedeckung wurde von Frl. Hermann bereits angeschnitten. Als vorläufiges Ergebnis ist anzuführen, „daß in fast allen beobachteten Stadien die Polyploiden einen größeren Teil der Fläche bedecken als die Diploiden, auch dann, wenn sich mehr diploide als polyploide Arten an der Besiedlung beteiligen".

[16] F. Fagerlind, Acta Hort. Bergiani **11**, 195 ff. [1937].

[17] Wendehorst, Schriften Naturwiss. Ver. Schleswig-Holstein **17**, 233 ff. [1926].

[18] l. c. [2], 1937.

[19] Dissertat. Kiel 1943. Die Versuche wurden unter Leitung von Kollegen Tüxen, Hannover, durchgeführt.

Die Ursachen für die bessere Anpassungsfähigkeit der Polyploiden

Von Georg Melchers

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biologie, Tübingen

(Z. Naturforschg. **1**, 160—165 [1946]; eingegangen am 13. März 1946)

Aus pflanzengeographischen Untersuchungen und der Tatsache, daß fast alle bedeutenden Kulturpflanzen Polyploide sind, muß auf ihre größere Anpassungsfähigkeit* geschlossen werden. Die experimentell frisch hergestellten Polyploiden geben keine direkten Anhaltspunkte für die Erklärung dieser Erscheinung. Die hier entwickelte und durch einige Beispiele erläuterte genphysiologische Vorstellung macht die bessere Anpassungsfähigkeit der Polyploiden auch bei Berücksichtigung der Tatsache, daß frisch hergestellte Polyploide eine Verbesserung nicht sofort erkennen lassen, verständlich: In Polyploiden lassen sich Gene für selektionswürdige Merkmale in größerer Menge anreichern als in Diploiden. Die Wirkung mancher Gene steigt auch über die zweifache Quantität hinaus noch an. Das erklärt die größere Anpassungsfähigkeit der Polyploiden. Aber nicht jedes Genom enthält von vornherein selektionswürdige Merkmale fördernd beeinflussende Gene, deren Wirkung sich über die zweifache Quantität hinaus steigern läßt. Außerdem können auch selektionswürdige Merkmale hemmend beeinflussende Gene durch Vermehrung in ihrer Wirkung gesteigert werden. Eine sofort als Folge der Polyploidisierung auftretende Verbesserung der Pflanzen ist also gar nicht zu erwarten. Aus polyploiden Heterozygoten, die gegenüber den diploiden Ausgangspflanzen keine Verbesserung erkennen lassen, können aber durch Selektion unter gewissen Voraussetzungen extrem vorteilhafte Merkmalsbildungen erreicht werden, wie sie auf diploider Basis nicht möglich sind.

Von Hagerup[1] und Tischler[2] wurde zuerst wahrscheinlich gemacht, daß die Floren extremer Klimate einen höheren Prozentsatz an polyploiden Arten enthalten als die klimatisch gemäßigter Gebiete. Durch weitere Untersuchungen in den folgenden Jahren wurde das statistische Material, das für eine Häufung von Polyploiden unter harten klimatischen Bedingungen, vor allem in den arktischen Regionen spricht, noch vermehrt. Wesentlich an diesen Zusammenstellungen ist, daß die Ausmerzung durch das Klima, die den erhöhten Prozentsatz an Polyploiden verursachen soll, durch die geringere Artenzahl dieser Floren wirklich nachgewiesen ist. Aus Naturexperimenten und Beobachtungen der Wiederbesiedelung pflanzenfrei gemachter Flächen konnte ebenfalls auf durchschnittlich größere Leistungsfähigkeit der Polyploiden geschlossen werden (Tischler[3]). Aber nicht nur bei der Auslese in der freien Natur, sondern auch bei der künstlichen Auslese, die der Mensch bei der Schaffung seiner Kulturpflanzen betrieb, spielten die Polyploiden diese Rolle: Fast alle wichtigen Kulturpflanzen, auf denen heute die Ernährung der Menschheit beruht, sind Polyploide. Diese Tatsachen verlangen eine genetisch-physiologische Erklärung.

Seitdem auf verschiedene Weise die Polyploidie künstlich ausgelöst werden kann, und vor allem seit der Entdeckung der Colchicinmethode von Blakeslee und Avery[4], die es gestattet, praktisch aus jeder diploiden leicht eine tetraploide Pflanze herzustellen, ist eine große Zahl von Untersuchungen durchgeführt worden, die den Vergleich morphologischer, anatomischer, physiologischer und ökologischer Merkmale diploider und polyploider Pflan-

* „Anpassungsfähigkeit" soll hier in genetisch-phylogenetischem Sinne verstanden sein. Kostoff (J. Genet. **36**, 447 [1938] und Nature [London] **144**, 868 [1939]), Györffy (Planta **32**, 15 [1941]) u. a. sind nach ihren experimentellen Beobachtungen zu der Überzeugung gekommen, daß viele Autotetraploide eine größere Anpassungsfähigkeit an Schwankungen der Außenfaktoren auch während der *ontogenetischen* Entwicklung haben als ihre diploiden Ausgangssippen.

[1] Hereditas **16**, 19 [1932].
[2] Botan. Jahrb. **67**, 1 [1934], Cytologia, Fujii Jubil. **1**, 162 [1937]; Naturwiss. **30**, 713 [1942].
[3] Z. Naturforschg. **1**, 157—159 [1946].
[4] J. Heredity **28**, 393 [1937].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

zen zum Gegenstand hatten (z. B. Györffy[5], Kostoff[6], Pirschle[7], Schwanitz[8], Straub[9], weitere Literatur in diesen Arbeiten!). Nach all diesen, z. Tl. sehr mühevollen Untersuchungen gilt gemeinsam für alle Polyploiden wohl nur, daß die Zellgröße mit erhöhter Chromosomenzahl ansteigt. Aber das Ausmaß der Vergrößerung ist selbst bei nahen Verwandten schon deutlich sippenspezifisch verschieden (v. Wettstein[10]). Bei den anderen untersuchten Merkmalen läßt sich ein für alle untersuchten Pflanzen einheitliches Bild überhaupt nicht gewinnen. Keinesfalls sind bei künstlich hergestellten Polyploiden gegenüber ihren diploiden Ausgangssippen Merkmalsänderungen, die ihre bessere Eignung in einem Kampf mit ungünstigen Außenfaktoren oder größere, den Pflanzenzüchter interessierende Leistung verständlich machen könnten, auch nur annähernd häufiger als gleichgültige oder gar schädliche Veränderungen. Dieser Widerspruch im Verhalten künstlich hergestellter und in der Natur wild vorkommender oder als Ergebnis jahrzehnte- bis jahrtausendealter Züchtungsarbeit entstandener Polyploider bedarf also der Erklärung. Und tatsächlich ist es möglich, auf Grund weniger Annahmen eine Vorstellung zu entwickeln, die die bessere Anpassungsfähigkeit der Polyploiden verständlich macht und dabei doch die Tatsache berücksichtigt, daß die experimentell frisch hergestellten Polyploiden durchaus nicht in jedem Falle sofort die Verbesserung einer Eigenschaft im Sinne der natürlichen oder künstlichen Auslese erkennen lassen.

Die sofortige Verbesserung der Pflanzen nach Polyploidisierung wäre verständlich, wenn schon die Vervielfachung der Chromosomenzahl, die Kern- und Zellvergrößerung an sich, zur Steigerung wertvoller Leistungen führte; das ist nach der oben zitierten Literatur offenbar nicht der Fall. Durch die Verdoppelung der Chromosomenzahl wird aber die Möglichkeit geschaffen, einzelne vorteilhaft wirkende Gene nicht nur wie bei diploiden Pflanzen in zweifacher, sondern bei tetraploiden bis zur vierfachen Menge anzureichern. Sind solche Gene in der diploiden Pflanze vorhanden und steigt ihre Wirkung auch über die Anzahl zwei hinaus an, so können wir bei der tetraploiden eine extremere Ausbildung des vorteilhaften Merkmals erwarten als bei der diploiden Pflanze. Es dürfen allerdings im Genom dieser Pflanze dann keine auf die selektionsfördernden Eigenschaften hemmend wirkenden Gene vorhanden sein, deren Wirkungen bei Vermehrung über die Anzahl zwei hinaus in gleichem Maße gesteigert werden. Besonders verwunderlich ist es nicht, wenn diese für die sofortige Verbesserung einer selektionsfördernden Eigenschaft nach Polyploidisierung notwendigen Voraussetzungen nicht eben häufig erfüllt sind. Denn meist dürften mehrere Gene, und zwar die einen in förderndem, andere in hemmendem Sinne, an der Ausbildung jedes Merkmals beteiligt sein, und es ist nicht einzusehen, warum die Wirkung der fördernden Gene mit der Anzahl gesteigert werden soll, die der hemmenden aber nicht oder auch nur weniger. An einem einfachen schematischen Beispiel läßt sich noch leichter zeigen, was gemeint ist. Das Gen *F* soll die Frostresistenz um 1° verbessern und gegenüber *f* voll dominant sein. Das Gen *H* hebt die Wirkung von *F* völlig auf. *ffhh*-Pflanzen sollen bei 0° sterben, *Ffhh* bei −1°, *FFhh* bei −2°, *FFHh* bei −1° und *FFHH* bei 0°. In Tab. 1 sind alle möglichen Kombinationen der Gene *F*, *f*, *H* und *h* in der ersten Reihe, nach Polyploidisierung in der zweiten und nach bestmöglicher Selektion auf Kälteresistenz in der dritten Reihe aufgeschrieben. Hinter jeder Genkombination ist die Temperatur, bei der diese Pflanze voraussetzungsgemäß den Kältetod erleidet, angegeben.

Aus den in Tab. 1 aufgeschriebenen möglichen Kombinationen dieser Gene sieht man, daß in den Fällen I, II, IV, VII und VIII unter der Annahme, daß die Wirkung von *F* und *H* mit Vermehrung der Genanzahl über zwei hinaus gleichmäßig steigt, die Kälteresistenz weder durch die Polyploidisierung selbst noch durch nachfolgende Selektion beeinflußt wird. Im Falle III ist ein sofortiger Einfluß der Polyploidisierung vorhanden, der sich durch Selektion nicht vergrößern läßt; in den Fällen V und VI ist ebenfalls schon in der frisch polyploidisierten Pflanze eine Erhöhung der Resistenz im Vergleich mit der Ausgangspflanze zu beobachten, die aber durch Selektion noch gesteigert werden kann. Schließlich haben wir im Falle IX ein Beispiel dafür, daß die Polyploidisierung direkt

[5] Der Züchter **12**, 130 [1940]; Planta [Berlin] **32**, 15 [1941]; Magyar Biol. Kut. Munsk. 362 [1941].

[6] Polyploidie and its role in evolution and plant breeding, Central Agric. Research Inst. Sofia [1941].

[7] Planta **32**, 517 [1941]; Biol. Zbl. **62**, 253 [1942], **62**, 455 [1942]; Z. ind. Abst. Vererbl. **80**, 126 [1942]; **80**, 947 [1942]; Planta **32**, 517 [1942].

[8] Naturwiss. **28**, 353 [1940].

[9] Biol. Zbl. **60**, 659 [1940].

[10] Z. ind. Abst. Vererbl. **33**, 1 [1924].

	I	II	III	IV	V
diploid	*FF HH* 0°	*ff hh* 0°	*FF hh* — 2°	*ff HH* 0°	*Ff hh* — 1°
tetraploid	*FFFF HHHH* 0°	*ffff hhhh* 0°	*FFFF hhhh* — 4°	*ffff HHHH* 0°	*FFff hhhh* — 2°
Extrem nach positiver Selektion	*FFFF HHHH* 0°	*ffff hhhh* 0°	*FFFF hhhh* — 4°	*ffff HHHH* 0°	*FFFF hhhh* — 4°
ideale Häufigkeiten in der F_2 von $FH \times fh$	6,25 %	6,25 %	6,25 %	6,25 %	12,5 %

	VI	VII	VIII	IX
diploid	*FF Hh* — 1°	*ff Hh* 0°	*Ff HH* 0°	*Ff Hh* 0°
tetraploid	*FFFF HHhh* — 2°	*ffff HHhh* 0°	*FFff HHHH* 0°	*FFff HHhh* 0°
Extrem nach positiver Selektion	*FFFF hhhh* — 4°	*ffff hhhh* 0°	*FFF FHHHH* 0°	*FFff hhhh* — 4°
ideale Häufigkeiten in der F_2 von $FH \times fh$	12,5 %	12,5 %	12,5 %	25 %

Tab. 1.

gar keinen Einfluß auf die Resistenz hat, eine Selektion in den folgenden Generationen aber sehr wohl zu einem in diploiden Pflanzen unerreichbaren Extrem von Kälteresistenz führen kann.

In diesem Schema war angenommen, daß *H* die Wirkung von *F* aufhebt, selbst aber keinen Einfluß auf die Kälteresistenz hat. Es ist auch denkbar, daß *H* die Wirkung von *F* aufhebt und selbst die Kälteresistenz negativ beeinflußt. Unter dieser Annahme würde Fall VIII folgendermaßen aussehen:

diploid	*Ff*	*HH*	+ 1°
tetraploid	*FFff*	*HHHH*	+ 2°
Extrem nach positiver Selektion	*FFFF*	*HHHH*	0°

In diesem Falle ist es also möglich, daß die Polyploidisierung selbst zunächst eine Verschlechterung gegenüber der diploiden Ausgangspflanze bewirkt, durch Selektion aber nicht nur eine Aufhebung dieser Verschlechterung, sondern sogar eine Verbesserung über den Anfangszustand hinaus erzielt werden kann.

Das schematische Beispiel ließe sich noch in verschiedener Weise abändern, darauf kann aber verzichtet werden, da das Grundsätzliche genügend deutlich gemacht sein dürfte. Den idealen Häufigkeiten der einzelnen Klassen, wie sie in der F_2 einer Kreuzung $FH \times fh$ und nachfolgender Polyploidisierung auftreten würden (unterste Reihe der Tab. 1!), darf kein zu großer Wert beigelegt werden. Immerhin sieht man, daß selbst bei so günstigen Annahmen 43,75% der Individuen der F_2 nach Polyploidisierung gar keinen Erfolg versprechen; 6,25% haben nach Polyploidisierung eine erhöhte Kälteresistenz, die durch Selektion nicht verbessert werden kann; 25% ergeben eine kleine Verbesserung direkt nach Polyploidisierung mit der Möglichkeit, durch Selektion das Extrem zu erreichen, und 25% zeigen zunächst keinen Erfolg der Polyploidisierung, lassen sich aber durch Selektion bis zum Extrem verbessern.

Daß in praxi andere Störungen die Erfolgswahrscheinlichkeit ganz wesentlich einschränken werden, bedarf keines besonderen Hinweises. Es sei nur an die nach Polyploidisierung geradezu unvermeidlichen Fertilitätsherabsetzungen und die für das gewählte Beispiel besonders schwerwiegende Zunahme des Zellvolumens und den herabgesetzten osmotischen Wert des Zellsaftes erinnert!

Zur Erklärung der besseren Anpassungsfähigkeit der Polyploiden in der Natur und als Ergebnis der Kulturpflanzenzüchtung brauchen wir demnach nur eine Annahme, nämlich, daß es selektionswürdige Merkmale beeinflussende Gene gibt, deren Wirkung mit der Menge auch über die Anzahl zwei hinaus noch gesteigert werden kann.

Die Tatsache, daß die experimentell frisch hergestellten Polyploiden nur selten die Verbesserung selektionswürdiger Merkmale sofort erkennen lassen, ist leicht unter folgenden Annahmen zu verstehen: 1. können in einem gegebenen Genom Gene für selektionswürdige Merkmale, die nicht schon in einfacher oder zweifacher Menge ihr Wirkungsmaximum erreichen, fehlen. 2. kann auch beim Vorhandensein solcher Gene die Anwesenheit von anderen Genen, die auf die Ausbildung des interessierenden Merkmals hemmend wirken, und deren Wirkung ebenfalls bei Vermehrung über die zweifache Quantität ansteigt, eine günstige Wirkung

der Polyploidisierung verhindern. 3. wird die regelmäßig nach Erhöhung der Genomquantität mehr oder weniger ausgeprägte Vergrößerung des Zellvolumens und die damit manchmal verbundenen Monstrositäten der Organgestaltung und Abweichungen des Zellstoffwechsels, z. B. gesenkter osmotischer Wert des Zellsaftes (Becker[11]), *auch etwaige kleine, besondere Merkmale betreffende Verbesserungen zunächst überdecken.*

Es fragt sich nun, ob die gemachten Annahmen nach unseren bisherigen Kenntnissen berechtigt sind. Schon aus den Arbeiten von F. v. Wettstein (1924) ist bekannt, daß die Wirkung mancher Gene weiter ansteigt, wenn man ihre Quantität über das zweifache hinaus steigert. Das Gen *B* beeinflußt z. B. die Form des Deckels der Sporogonkapsel bei *Funaria hygrometrica*. Je mehr *B*-Gene vorhanden sind, um so größer wird der Quotient Durchmesser : Höhe der Deckelkapsel, wie folgende Übersicht zeigt:

Genetische Konstitution	*bbbb*	*Bbbb*	*BBbb*	*BBBb*	*BBBB*
Durchmesser : Höhe der Deckelkapsel	2,68	2,59	3,04[12] 2,75[12]	5,13	5,29

Noch besser zeigt sich — ohne die Störung bei den *Bbbb*-Pflanzen! — die Abhängigkeit der Merkmalsausbildung von der nullfachen bis vierfachen Menge des Gens *B* bei der in Tafel II, Fig. 14—17, in der Arbeit von v. Wettstein wiedergegebenen „Neigung der Kapsel".

Schöne Beispiele finden sich auch in einer Arbeit über die Genetik und Biochemie der Blütenfarben tetrasomisch spaltender Gartenhybriden von *Dahlia variabilis* von Lawrence und Scott-Moncrieff[13]. Die Wirkung des Gens *A* (Ausbildung heller Anthocyanfarbstoffe auslösend) steigt von der einfachen bis zur vierfachen Menge gleichmäßig an.

Auch für die erste Annahme, die uns das Ausbleiben positiver Effekte sofort nach Polyploidisierung verständlich macht, findet man in dieser Arbeit Modelle: Die Gene *B* (Ausbildung tiefer Anthocyanfarbstoffe auslösend) und *Y* (Ausbildung gelber Flavone auslösend) sind schon in einfacher Menge voll dominant, ihre Wirkung nimmt mit Steigerung ihrer Menge auf das zwei- bis vierfache nicht mehr zu. Besonders interessant verhält sich das Gen *I* (Ausbildung elfenbeinfarbener Flavone auslösend). In einfacher Menge entfaltet es eine kaum wahrnehmbare Wirkung. Das Wirkungsmaximum ist aber schon bei zweifacher Genquantität erreicht. Die drei- oder vierfache Menge dieses Gens bringt keine Steigerung der Wirkung mehr hervor.

Aus der Arbeit von v. Wettstein läßt sich für ein begrenztes Ansteigen den Genwirkung mit der Genmenge das Gen *C*, welches die Kapselfärbung von *Funaria hygrometrica* kontrolliert, anführen.

Genetische Konstitution	*cccc*	*Cccc*	*CCcc*	*CCCc*	*CCCC*
Färbung der Kapsel	rostocker	rostocker	gelborange	orange bis schwarzrot	orange bis schwarzrot
Färbung des Deckels	ocker	ocker	schwarzrot	schwarzrot	schwarzrot

Hier ist für die Deckelfärbung das Maximum der Wirkung des Gens *C* schon bei der zweifachen, das für die Kapselfärbung bei der dreifachen Genmenge erreicht. Das Beispiel zeigt auch, wie bei Polyploiden qualitativ neue Merkmale, wenn man die schwarzrote Färbung als etwas qualitativ Neues auffassen will, auftreten können. In diploiden Sporogonen ist der tiefste Farbton orange.

Genetische Konstitution	*cc*	*Cc*	*CC*
Färbung der Kapsel	ocker	gelborange	orange
Färbung des Deckels	ocker	ocker	orange

Auch die Verschiebung der Farbtiefe zwischen Kapsel und Deckel ist Folge der Polyploidie. In Diploiden ist der Deckel eher heller gefärbt als die Kapsel, in Tetraploiden von der zweifachen *C*-Menge an ist die Deckelfärbung tiefer als die Kapselfärbung.

Für die zweite Annahme kann man das von Lawrence analysierte Gen *H* (Gegenspieler von *Y*, die Ausbildung gelber Flavone hemmend) an-

[11] Z. ind. Abst. Vererbl. **60**, 17 [1931].

[12] Oberer Wert aus der Kreuzung *BB* × *bb*, unterer aus *Bb* × *Bb*.

[13] J. Genet. **30**, 155 [1935].

führen. Seine Wirkung steigt kumulativ von der einfachen bis zur vierfachen Menge.

Schließlich drittens die allgemeinen Wirkungen der vermehrten Genomquantität auf die Zellgröße und deren direkte und indirekte Folgen! Die Tatsache des Gigaswuchses und seiner Auswirkungen sind zu bekannt, und die Erscheinung so verbreitet, daß sich die Anführung besonderer Beispiele erübrigt.

Somit erscheinen unsere Annahmen ausreichend plausibel zu sein und die auf ihnen beruhende Vorstellung dürfte grundsätzlich das Richtige treffen. Nach dieser Vorstellung muß Polyploidie nicht unbedingt für jede Pflanze einen Vorteil vor der Diploidie haben. Es sind Genome denkbar, bei denen eine Vervielfachung *nicht* zur Verbesserung selektionswürdiger Merkmale führt. Es ist ja auch keineswegs so, daß in extremen Klimaten *nur* polyploide Arten vorkämen, und es gibt auch unter den bedeutenden Kulturpflanzen diploide, wie z. B. die Gerste, die wohl das älteste unserer Kulturgetreide überhaupt ist. In solchen Fällen dürfte sich die Diploidie weniger deshalb erhalten haben, weil Polyploidie spontan zu selten auftritt, als weil die Genome dieser Pflanzen auch in allen bisher aufgetretenen Abwandlungen nach Polyploidisierung keine Verbesserung selektionswürdiger Merkmale ergeben haben.

Wenn die Beispiele, die unsere Annahme plausibel machen, aus der Literatur auch noch zu vermehren wären, so soll doch nicht übersehen werden, daß die experimentelle Arbeit auf dem Polyploidiegebiet bisher nur sehr selten unter diesen Gesichtspunkten betrieben wurde. Untersuchungen an experimentell hergestellten Polyploiden, bei denen die quantitative Wirkung einzelner Gene bei sonst konstantem Genom untersucht wird, würden immer noch als Sicherung für unsere Vorstellungen wünschenswert sein. Dagegen ist die Anhäufung von weiterem Material, welches dem Vergleich diploider und experimentell hergestellter polyploider Pflanzen dient, und wie es in den oben zitierten zusammenfassenden Darstellungen reichlich enthalten ist, nicht mehr notwendig.

Auf die Frage, warum die einfache genphysiologische Vorstellung zur Erklärung der besseren Anpassungsfähigkeit der Polyploiden nicht schon früher in eindeutiger Weise formuliert wurde[14], sind mehrere Antworten möglich. Einem Teil der Genetiker dürfte sie so selbstverständlich sein, daß sie sich bisher mit kurzen Andeutungen des Grundgedankens begnügt haben. Andere, vorwiegend pflanzengeographisch, physiologisch oder züchterisch interessierte Untersucher haben aber anscheinend bei dem Versuch, die Erklärung für das Verhalten der Polyploiden in der Natur und auf dem Gebiet der Kulturpflanzen aus messenden Vergleichen diploider und experimentell hergestellter polyploider Pflanzen zu finden, direkte Erfolge erwartet und sind durch die verwirrenden Ergebnisse von einer einheitlichen Deutung abgekommen. Aus manchen Arbeiten glaubt man auch die Hoffnung auf die Entdeckung irgendeines neuen Prinzips, das zur Aufklärung der Diskrepanz zwischen dem Verhalten natürlicher und frisch hergestellter Polyploider nötig sein soll, heraushören zu können. Solche Autoren dürften von der genphysiologischen Deutung, die nur Bekanntes an Annahmen verwendet, enttäuscht sein.

Für die züchterische Praxis ist eine zutreffende Vorstellung von der Natur der Anpassungsfähigkeit der Polyploiden als Richtschnur für die großen Aufwand an Material und lange Zeit erfordernden Arbeiten nicht unwesentlich. Nach einer übertrieben großen Hoffnungsfreudigkeit, die in den Kreisen der Züchter nach Entdeckung des Colchicinverfahrens zu beobachten war, kam die große Enttäuschung nach Bekanntwerden der Leistungsvergleiche diploider und experimentell hergestellter polyploider Pflanzen. Gelegentlich hört man auch, die Ergebnisse der Grundlagenforschung seien noch nicht genügend einheitlich und gesichert, um sie für die Praxis verwerten zu können. Das ist aber, wie wir gesehen haben, nicht der Fall. Auf Grund unserer heutigen Kenntnisse und der genphysiologischen Vorstellung von der besseren Anpassungsfähigkeit der Polyploiden lassen sich für die Praxis folgende Richtlinien für die Polyploidiezüchtung geben: 1. Als Objekte sind alte Kulturpflanzen, wie z. B. die Gerste, ungeeignet. Wenn im Genom solcher Pflanzen für die Polyploidiezüchtung geeignete Kombinationen möglich gewesen wären, sollten die Polyploiden im Laufe der jahr-

[14] In einem Vortrag „Genetik und Evolution" auf der Tagung der Dtsch. Ges. f. Vererbungswiss. in Würzburg 1938 hat der Verf. diese Vorstellung zwar schon angeführt und auf der Tagung der Dtsch. Bot. Ges. 1942 in Würzburg nach dem Vortrag von R. Griesinger (Ber. dtsch. bot. Ges. **60**, 36 [1942]) auch mit mehreren Kollegen öffentlich diskutiert. Die gedruckten Publikationen (Z. ind. Abst. Vererbl. **76**, 249 ff. [1939]; Ber. dtsch. bot. Ges. **60**, 13 [1942]) sind aber so kurz gefaßt, daß die Allgemeinverständlichkeit offenbar gelitten hat.

tausendelangen Züchtungsarbeit auch entstanden sein. Als Objekte kommen also vorwiegend neue, züchterisch noch wenig bearbeitete Pflanzen in Frage. 2. Es ist falsch, nur wenige und womöglich noch genetisch einheitliche Linien zu polyploidisieren. Es sollten möglichst viele Linien oder besser in möglichst vielen Genen heterozygote Pflanzen polyploidisiert werden. 3. Der Erfolg ist bei der Polyploidiezüchtung nicht etwa früher als bei Züchtungsarbeiten an diploiden Pflanzen, sondern später zu erwarten. Denn das Herausspalten der günstigen Kombinationen erfolgt auf polyploider Basis selbstverständlich noch langsamer als auf diploider. Die so umfangreich wie möglich aufzuziehenden Nachkommenschaften müssen also viele Generationen durchselektioniert werden. Wenn es sich um Resistenzzüchtung handelt, muß noch mehr Sorgfalt darauf verwandt werden als bei Diploiden, die noch nicht widerstandsfähigen Heterozygoten zu erhalten. Wenn so scharfe Selektionsbedingungen angewendet werden, daß große Mengen der Versuchspflanzen zugrundegehen, wird es sich empfehlen, in jeder Generation nur etwa die Hälfte des Materials diesen Bedingungen zu unterwerfen und die nächste Generation nicht nur aus den Überlebenden des Versuchs, sondern zunächst auch aus dem nicht selektionierten Anteil aufzubauen.

Besondere Beachtung verdient — aber doch wohl nur scheinbar — der durch vergrößertes Zellvolumen verursachte Gigaswuchs der Polyploiden. Diese Eigenschaft scheint bei oberflächlicher Betrachtung die Herstellung von Polyploiden vom züchterischen Standpunkt aus wünschenswert zu machen. Die Ertrags- und Leistungsprüfungen von experimentell hergestellten Polyploiden zeigen aber, daß diese Folgen der Polyploidie, zumal mit ihnen meist geringere Wachstumsgeschwindigkeit und herabgesetzte Fertilität verbunden sind, eher schädlich als nützlich sind. Abgesehen sei hier von der Entstehung allopolyploider, fertiler Stämme aus sterilen Artbastarden in der Natur oder ihrer Herstellung für züchterische Zwecke. Ihre Bedeutung ist für die Evolution sicher erwiesen (Müntzing[15], v. Wettstein[16]), und in der Pflanzenzüchtung können sie entweder direkt wegen der in ihnen für immer fixierten Heterosis der F_1-Bastarde oder als Ausgangspflanzen für weitere Kreuzungsarbeit wichtig sein. Die sicherlich nicht auf *Art*bastardierung zurückgehenden natürlichen Polyploiden zeigen die Gigaseigenschaften meist nicht in solchem Ausmaße wie die frisch hergestellten und vor allem fehlen ihnen die Wachstumshemmungen, Monstrositäten und Fertilitätsstörungen. Auf diese Tatsache hat v. Wettstein in seinen neueren Arbeiten[17] mit besonderem Nachdruck hingewiesen und auch durch Beobachtungen an dem künstlich durch Polyploidisierung aus *Bryum caespititium* hergestellten *Bryum Correnssii* gezeigt, daß ursprünglich vorhandene Gigasmerkmale und die damit verbundenen Störungen der Fertilität in verhältnismäßig kurzer Zeit verschwinden können. Bei Berücksichtigung der Tatsache, daß auch das Ausmaß der nach Polyploidisierung eintretenden Zellvergrößerung von mendelnden Genen abhängig ist (v. Wettstein 1924, M. Tobler[18]) ist aber auch dieses Phänomen auf selektionistischer Basis verständlich. v. Wettstein hat selbst den Fall seines *Bryum Correnssii* in seiner zweiten diesbezüglichen Mitteilung (v. Wettstein u. Straub[19]) in diesem Sinne zu deuten versucht, wobei allerdings die Annahme gemacht werden mußte, daß ein die Zellgröße herabsetzendes Gen während der Beobachtungszeit durch Mutation entstanden ist. Geht die Polyploidisierung von stark heterozygoten Pflanzen aus, so können — ganz dem schematischen Beispiel für Frostresistenz entsprechend — auch Gene, die die Zellgröße beeinflussen, günstige Möglichkeiten für die Selektion bieten; und dabei brauchen sie sich in den experimentell hergestellten Polyploiden durchaus nicht gleich auszuwirken. Somit wird also auch das scheinbar ein Sonderproblem enthaltende Kapitel des Gigaswuches frisch hergestellter Polyploider und das Verschwinden dieser Eigenschaft in der Natur von der allgemeinen genphysiologischen Vorstellung aus, wie wir sie auf Grund der heute bekannten Tatsachen entwickeln konnten, grundsätzlich lösbar. Es soll keineswegs verkannt werden, daß weitere Beobachtungen auf experimenteller Grundlage gerade zu dieser Frage als Stützen oder gegebenenfalls als Ansätze für Erweiterungen oder gar als Korrekturen unserer Vorstellung wünschenswert sind.

[15] Hereditas **14**, 153 [1930]; **16**, 105 [1932].

[16] Naturwiss. **20**, 981 [1932].

[17] Ber. dtsch. bot. Ges. **58**, 344 [1940]; F. v. Woess, Z. ind. Abst. Vererbl. **79**, 444 [1941].

[18] Z. ind. Abst. Vererbl. **60**, 39 [1931].

[19] Z. ind. Abst. Vererbl. **80**, 271 [1942].

Ein neuer hydrostatischer Apparat bei Knochenfischen[1]

Von Hans M. Peters

Aus dem Zoologischen Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. **1**, 166—167 [1946]; eingegangen am 8. Januar 1946)

Es ist bekannt, daß die Eier zahlreicher Fischarten eine oder mehrere große Ölkugeln im Dotter besitzen, die zur Ernährung des Embryo verwendet werden. Auch bei den im Plankton des Meeres schwebenden Fischeiern sind solche Ölkugeln sehr verbreitet. Da das flüssige Fett naturgemäß das spezifische Gewicht der Eier vermindert, stellt es bei den betreffenden Arten eine wesentliche Grundlage der Schwebefähigkeit dar. Da es aber einerseits auch viele festsitzende Fischeier mit Ölkugeln gibt und andrerseits zahlreiche freischwebende Eier ohne Öl, so ist die Herabsetzung des spezifischen Gewichtes durch Öleinlagerung bei den Plankton-Eiern wohl nur als ein gleichsam unbeabsichtigtes Nebenergebnis anzusehen.

Es ist daher von einem gewissen Interesse, daß sich bei einigen Arten von Labyrinthfischen Eier haben beobachten lassen, deren Ölkugeln die Funktion der Ernährung aufgegeben und überwiegend die Aufgabe der Herabsetzung des spezifischen Gewichtes übernommen haben. Bei ihnen bleibt das Öl lange über den Abschluß der Embryonalentwicklung erhalten. Es liefert das Material zur Füllung zweier großer, zu beiden Seiten der Larve liegender Behälter, die zusammen mit der Schwimmblase einen eigenartigen, bisher unbekannten hydrostatischen Apparat bilden.

Nach Beobachtung am Paradiesfisch *(Macropodus opercularis)*, meinem hauptsächlichen Untersuchungsobjekt, ergibt sich folgendes Bild von der Entwicklungsgeschichte und der Funktion dieses Organsystems.

Wie Abb. 1 zeigt, nimmt die Ölkugel auf frühem embryonalem Stadium einen erheblichen Teil der Dotterkugel für sich in Anspruch. Sie verleiht den Eiern und den frisch geschlüpften Larven einen derartigen Auftrieb, daß sie an der Wasseroberfläche hängen bleiben. Dort finden sie in ihrer natürlichen Umwelt, sehr sauerstoffarmen Kleingewässern, die günstigsten Atmungsbedingungen. Bald nach dem Schlüpfen beginnt sich der Öltropfen, der sich inzwischen in die Länge gestreckt und die Gestalt eines Rotationsellipsoids angenommen hat, zu teilen. Diesen Vorgang erläutert Abb. 2. Das dorsale Material des Keimes, bestehend aus Neuralrohr, Chorda, Schwimmblasenanlage, Vorderdarm und Rumpfmuskulatur, senkt sich in den

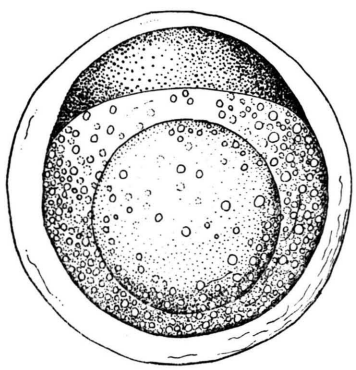


Abb. 1. Ei von *Macropodus opercularis*, wenige Stunden nach der Ablage, mit zahlreichen kleinen Fett-Tröpfchen und großer Ölkugel. Nach dem Leben gezeichnet. 50 × nat. Gr.

Ölbehälter ein. Es streckt sich und sinkt immer mehr in die Tiefe, bis es den Boden des Ölraumes fast erreicht. Dort wölbt sich ihm eine Leiste von Dottermaterial entgegen, in welcher sich ein großer Teil der in diesem Stadium nurmehr geringfügigen Reste des Dotters sammelt, und welche die Sonderung eines rechten und eines linken Ölbehälters vervollständigt. In dem Maße wie die Dotterleiste resorbiert wird, wachsen aber die Eigenwände der Behälter zu ringsum geschlossenen Blasen aus. Diese Wände sind nichts anderes als das Dotter-Synzytium, das also in diesem Falle lange über die Resorption des Dotters hinaus erhalten bleibt und ein Eigenleben führt.

[1] Auszug aus einer größeren Arbeit, die an anderer Stelle veröffentlicht werden soll.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Die Ölblasen bedecken zunächst die ganzen Flanken des Larvenrumpfes. Mit dem Heranwachsen des Tieres beschränken sie sich jedoch immer mehr auf den dorsalen, hinteren Körperabschnitt. Abb. 3 gibt den Zustand am 6. Tage nach dem Schlüpfen wieder. Die Behälter schrumpfen immer mehr zusammen, wobei sie jedoch ihre regelmäßige, straffwandige Gestalt bewahren. Schließlich lösen sie sich von der Körperwand ab und liegen dann frei in der Leibeshöhle. Aber dies ist das Endstadium, denn die Behälter degenerieren nunmehr in kurzer Zeit vollständig. Etwa 14 Tage nach dem Schlüpfen der Larve sieht man nur noch die letzten Spuren von ihnen.

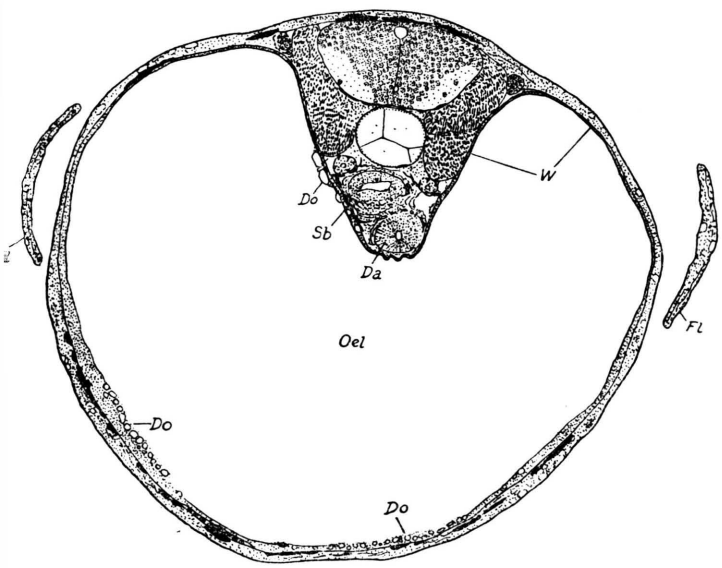


Abb. 2. Querschnitt durch eine Larve von *Macropodus opercularis*, 1½ Tage nach dem Schlüpfen. Oel Ölraum, W dessen Wandung, Do Dotterschollen, Sb Schwimmblase, Da Vorderdarm, Fl Flossen. Schnitt in dorso-ventraler Richtung etwas zusammengedrückt. 150 × nat. Gr.

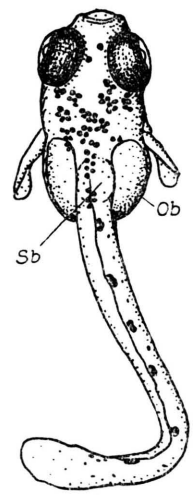


Abb. 3. *Macropodus opercularis*, am 6. Tage nach dem Schlüpfen. Das Tier ist in der Haltung gezeichnet, die es beim Beutefang einnimmt. Durch plötzliches Strecken des Schwanzes schnellt es sich gegen die Beute vor. Ob Ölbehälter, Sb Schwimmblase. 20 × nat. Gr.

Die Anlage der Schwimmblase ist schon kurz nach dem Schlüpfen der Larve auf der rechten Seite neben der Anlage des Vorderdarms zu beobachten. Sie rückt später immer mehr dorsalwärts vom Darm und fügt sich in die Medianebene der jungen Larve ein. Erst am 4. Tage nach dem Schlüpfen hat sie sich soweit entwickelt, daß sie mit Gas gefüllt werden und in Funktion treten kann. Zu diesem Zeitpunkt stellt sie ein kleines Säckchen über dem Ösophagus dar, welches mit diesem durch einen am hinteren Ende mündenden Ductus pneumaticus in offener Verbindung steht. Die erste Füllung des Bläschens, und damit die Anregung der Sekretion weiteren Gases aus der Gasdrüse, erfolgt wie bei den anderen Physoclisten durch Aufschnappen eines kleinen Luftbläschens von der Wasseroberfläche. Der Schwimmblasengang bildet sich bald darauf wieder zurück.

In den ersten Lebenstagen können sich die Larven vermöge der Ölbehälter ohne Eigenbewegung unmittelbar unter der Wasseroberfläche halten. Erst am 4. Lebenstage stoßen sie in etwas tiefere Wasserschichten vor. Ihr spezifisches Gewicht hat sich allmählich auf das von Wasser bei 30° verringert. Diese Temperatur entspricht wohl ungefähr derjenigen der natürlichen Umwelt der Tiere. Bereits am folgenden Lebenstage wären die jungen Fische infolge weiterer Zunahme ihres Gewichtes in Gefahr abzusinken, wenn nicht vorher schon, wie gesagt am 4. Tage, die Schwimmblase ihre Tätigkeit begonnen hätte. Schwimmblase und Ölbehälter zusammen ermöglichen fortan der Larve das Schweben. Durch experimentelle Ausschaltung der Ölbehälter läßt sich zeigen, daß die Schwimmblase allein zunächst noch nicht imstande ist, den jungen Fisch schwebend zu erhalten. Aber mit dem Wachstum des Tieres tritt die Bedeutung der Ölbehälter gegenüber der Schwimmblase immer mehr zurück, bis diese die Schwebefunktion schließlich allein übernimmt.

Ein Batterie-Verstärker für Zählrohre mit betriebssicherer Erzeugung der Zählrohrspannung aus einer Akkumulatoren-Batterie

Von Arnold Flammersfeld

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforschg. **1**, 168—170 [1946]; eingegangen am 20. Februar 1946)

Zahlreiche Stadtnetze werden jetzt zeitweise und unregelmäßig abgeschaltet, so daß die üblichen Netzverstärker für Zählrohre nicht dauernd betriebsfähig sind. Für die Messung von schwachen, langlebigen Präparaten ist dies in vielfacher Hinsicht äußerst lästig. Es wurden daher bei uns Batterieverstärker gebaut, die sich im Dauerbetrieb sehr bewährt haben, und die sogar für gewisse sich über Monate hinziehende Messungen den Netzverstärkern eindeutig überlegen sind, auch wenn das Netz nicht abgeschaltet würde. Sie werden von den sich über das Netz verbreitenden Störungen viel weniger beeinflußt und geben deshalb z. B. eine vorzügliche Konstanz des Nulleffekts. Es ist daher vielleicht erwünscht, die Anordnung kurz zu beschreiben.

Die Hauptschwierigkeit bei einem Batterieverstärker ist die Erzeugung der 1000 bis 2000 Volt einstellbarer Hochspannung für das Zählrohr. Sie wird hier in neuartiger Weise gelöst, indem mit Hilfe zweier Elektronenröhren (in praxi eine sog. Verbundröhre) aus dem Batteriegleichstrom ein Hackstrom gewonnen wird, der an Stelle von Wechselstrom durch einen gewöhnlichen Transformator fließt. Im Prinzip sollte das auch mit einem mechanischen Zerhacker möglich sein; da derartige Instrumente aber nicht selbst betriebssicher herzustellen sind, wurde diese Röhrenanordnung gewählt, die seit mehreren Monaten störungsfrei arbeitet und den Vorzug besitzt, praktisch geräuschlos zu sein.

Der Aufbau der Anordnung ist folgender: der Verstärkerteil besteht aus drei Batterieröhren. Der Hochspannungsteil besteht aus einer Doppelröhre VCL 11, deren Anodenstrom einen Transformator mit Gleichrichter speist, und einem Stabilisator nach Medicus zur Konstanthaltung der Zählspannung. Alles zusammen ist selbstverständlich in einem Gehäuse untergebracht und benötigt zum Betrieb einen Heizakkumulator, eine Gittervorspannungsbatterie 30 V und einen Anschluß an eine 120-V-Akkumulatorbatterie (Hausbatterie). Das genaue Schaltschema zeigt Abb. 1. Der Nachbau wird danach ohne weiteres möglich sein. Durch Verändern einiger weniger Schaltelemente kann er natürlich für andere Batteriespannungen, z. B. 200 V, angepaßt werden. Im einzelnen muß auf folgendes hingewiesen werden:

1. *Verstärkerteil.* Der Verstärkerteil besteht aus 3 Röhren, von denen die erste (KF 4) als Neher-Harper-Röhre[1] wirkt. Die von deren Anode (Zählspannung) abgenommenen negativen Impulse werden in den beiden weiteren Röhren KC 1 und KL 1 verstärkt und dem Zählwerk zugeführt. Die beiden letzten Röhren sind zu einem Kippgenerator verbunden, welcher aber wegen großer Gitterspannung der letzten Röhre nur auf jedesmaligem äußeren Anstoß von der KF 4 einen Stromstoß liefert. Mit Hilfe dieser Schaltung erhält man von dem Zählstoß einen genau einstellbaren Stromimpuls konstanter Länge für das Zählwerk. Gegenüber einer von Neher[2] angegebenen ähnlichen Schaltung stellt die hier gebrauchte eine wesentliche Verbesserung dar. In der Neherschen Schaltung, in der die Gegenkopplung (Kondensator C_2) von der Anode ausgeht, stören die infolge der Bewegung des Ankers in den Zählwerkspulen auftretenden Spannungen sehr stark, da sie sich vermöge dieses Kondensators auf das Gitter der zwei-

[1] H. V. Neher u. W. H. Harper, Physic. Rev. **49**, 940 [1936].

[2] H. V. Neher, Rev. Sci. Instruments **10**, 29 [1939].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

ten Röhre übertragen und dort verstärkt zurückkommen. So werden bei größerer Teilchenzahl Form und Intensität der Zählwerkimpulse sehr unregelmäßig, und der Vorteil einer solchen Anordnung geht gerade bei großen Teilchenzahlen verloren. Von diesem Fehler ist die vorliegende Schaltung weitgehend frei, da die Gegenkopplung vom Netzverstärkern seit langer Zeit ausgezeichnet bewährt. Je nach der Steilheit der Röhren müssen die Kopplungsglieder geringfügig verändert werden, um gutes Arbeiten zu erzielen.

2. *Hochspannungsteil.* Die Hochspannung wird erzeugt von einem Hochspannungstransformator, durch dessen Primärwicklung der Anodenstrom

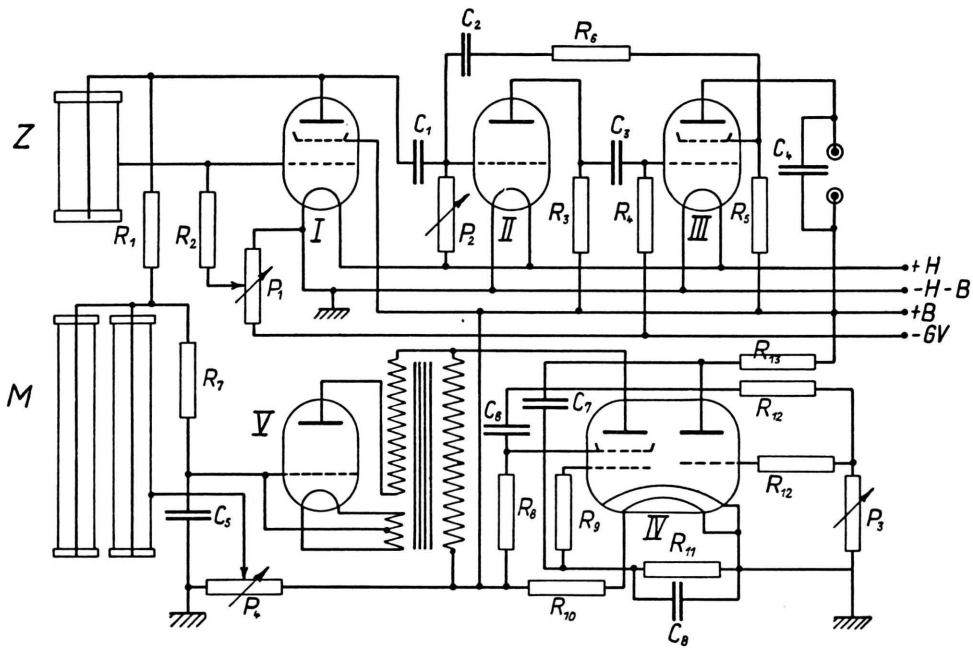


Abb. 1. Schaltschema. Stückliste:

Widerstände:

R_1	100 MΩ	R_4	500 kΩ	R_7	100 MΩ	R_{10}	600 Ω
R_2	40 MΩ	R_5	50 kΩ	R_8	5 kΩ	R_{11}	50 kΩ
R_3	50 kΩ	R_6	5 kΩ	R_9	50 kΩ	R_{12}	500 kΩ

R_{13} 5 kΩ R_{14} 5 kΩ (neben R_{13}; in der Zeichnung irrtümlich R_{12})

Potentiometer:

P_1 1 MΩ lin P_2 1 MΩ log P_3 1 MΩ log P_4 500 kΩ lin

Kondensatoren:

C_1 ca. 30 pF 2000 V Betriebssp.

C_2	5000 pF	C_4	0.1 μF	C_6	5000 pF
C_3	50 000 pF	C_5	ca. 0.1 μF 2000 V	C_7	5000 pF
		C_8	2000 pF		

Röhren:

I KF 4 II KC 1 III KL 1 IV VCL 11 V KC 1

Schirmgitter ausgeht, welches durch die beträchtlichen Spannungsschwankungen an der Anode gar nicht beeinflußt wird. Dementsprechend sind auch bei den höchsten Teilchenzahlen die Impulse alle gleich groß, was einwandfreies Arbeiten des Zählwerkes verbürgt. Auch die Einstellbarkeit der Impulslänge am Potentiometer P_2 ist für die Erzielung eines optimalen Auflösungsvermögens ein großer Vorteil. Diese Schaltung für Impulse konstanter Länge kann natürlich mit allen Arten von Röhren realisiert werden und hat sich bei uns auch bei den einer VCL 11 fließt, deren Trioden- und Tetrodenteil in ähnlicher Weise zu einem Kippgenerator verbunden sind wie die KC 1 + KL 1 des Verstärkerteils. Hier sind aber die Gittervorspannungen beider Einzelsystemteile Null, so daß die Röhren dauernd schwingen. Zum besseren Verständnis muß auf einiges Ungewöhnliche in dieser Betriebsart hingewiesen werden. Der Transformator ist ein gewöhnlicher Netztransformator für primär 220 V und sekundär 2000 V effektiv, 10 mA, mit einer Gleichrichterwicklung 4 V, 1 A, wie er gewöhnlich

in netzbetriebenen Zählrohrspannungsgeräten benutzt wird. Der Anodenstrom der Tetrode der VCL 11, der mit 120 V Anodenspannung erzielt wird, reicht natürlich nicht aus, den Transformator voll zu erregen. Aber da die Kurvenform des Anodenstroms keine sinusförmige, sondern eine rechteckige ist, gibt dieser Strom nach der Transformation in der Sekundärspule sehr starke Spannungsspitzen (ähnlich wie beim Funkeninduktor), auch wenn der quadratische Mittelwert der Spannung längst nicht 2000 V beträgt. So kommt man nach Gleichrichtung der richtigen Phase (ausprobieren!) mühelos auf etwa 2000 V Gleichspannung, die vollkommen ausreichend sind. Als Gleichrichterröhre wird eine KC 1 benutzt, die nur geringe Heizleistung benötigt (2 V, 65 mA) und alle sonstigen Beanspruchungen aushält. Sie wird an die 4-V-Wicklung angeschlossen, doch müssen beim Inbetriebsetzen die Spannungen vorher gemessen und nötigenfalls mit dem Potentiometer P_3 die optimalen Bedingungen aufgesucht werden (Frequenz etwa 200—400 Schwingungen pro Sekunde).

Zur Erzeugung einer konstanten, grob einstellbaren und in gewissen Grenzen fein regulierbaren Zählrohrspannung kann hier nicht, wie sonst bei unseren Verstärkern üblich, eine Elektronenröhren-Stabilisierung verwendet werden, da der Hochspannungsteil hierzu nicht leistungsfähig genug ist. Es wird daher ein Stabilisator nach Medicus[3] verwendet, der mit in das Gehäuse eingebaut wird. Er besteht in diesem Falle aus zwei Messingröhren M von 15 mm Durchmesser und 350 mm Länge (Draht 0,2 mm Durchmesser), die elektrisch und pneumatisch parallel geschaltet sind. Zur Grobeinstellung der Spannung muß der Gasdruck variiert werden, was mit einer Wasserstrahlpumpe mühelos möglich ist, da der benötigte Druck zwischen 20 und 80 mm Hg liegt. Zur Feineinstellung wird folgender Kunstgriff benutzt: der Minuspol des Stabilisators (Gehäuse) ist nicht mit der Erde, sondern mit einem Potentiometer P_4 verbunden, das beliebige Spannungen zwischen Null und der vollen Batteriespannung abzugreifen gestattet. Damit hat man eine Drehknopfeinstellung der Zählerspannung, die zur genauen Einstellung des Arbeitspunktes und der Kontrolle der Einsatzspannung vollkommen ausreicht.

Es braucht wohl nicht extra betont zu werden, daß die angegebenen Röhren und Schaltungselemente nicht kritisch sind. Selbstverständlich kann man beliebige andere Röhren verwenden, deren Heizung ökonomisch ist, z. B. Röhren der E-, V- oder U-Serie. Auch als erste Röhre der Kippgeneratoren ist sowohl eine Triode wie eine Pentode mit gleichem Erfolge zu verwenden. Insbesondere könnte man in dem angegebenen Gerät an Stelle der VCL 11 des Hochspannungsteiles zwei Batterieröhren verwenden und diese aus dem Heizakkumulator speisen. Dann könnte der zum Betrieb des Transformators nötige Strom und die übrigen Anodenströme (zusammen höchstens 10 mA) einer gewöhnlichen Anodenbatterie entnommen werden, wodurch das Gerät tragbar wird.

[3] H. Medicus, Z. techn. Physik **14**, 304 [1933].

Die Aktivierung der seltenen Erden durch thermische Neutronen I[1]

Von WALTHER BOTHE

Aus dem Institut für Physik am Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung, Heidelberg

(Z. Naturforschg. **1**, 173—179 [1946]; eingegangen am 14. Dezember 1945)

Die Aktivitäten, die mit thermischen Neutronen in Thulium, Ytterbium und Cassiopeium erhalten wurden, und ihre Kennzeichen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Aktives Isotop	Halbwertzeit	Zerfall	β-Str. eMV	γ-Str. eMV	K-Str. von	Zerfallsprodukt
Tm^{170}	127 ± 5 d	β_-	1	keine	keine	Yb^{170}
Yb^{169}	33 ± 1,5 d	K	keine	0,2; 0,4	Tm	Tm^{169}
$Yb^{175,177}$	99 ± 3 h	β_-	0,13; 0,50	0,35	Cp (inn. Umw.)	$Cp^{175,177}$
$Yb^{175,177}$	2,4 ± 0,2 h	β_-	1,3	?	?	$Cp^{175,177}$
$^*Cp^{176}$	163 ± 4 h	β_-	0,52	keine?	keine?	Hf^{176}
		K	keine	0,2	Yb	Yb^{176}
Cp^{177}	220 ± 10 min	β_-	1,15	keine	keine	Hf^{177}

Die kernphysikalische Stoffanalyse wird sicherer und einfacher, wenn man außer dem zeitlichen Aktivitätsverlauf auch die Absorption der Strahlen verfolgt. Für die Ermittlung eines kleinen Tm- oder Cp-Gehalts werden Beispiele gebracht.

1. Ziel der Untersuchung. Im Gebiet der seltenen Erden sind die bisherigen Kenntnisse über künstliche Radioaktivität spärlicher als in anderen Teilen des periodischen Systems, hauptsächlich wegen der Schwierigkeit, genügend reine Präparate oder wenigstens solche von gut bekannter Zusammensetzung zu erhalten. Im allgemeinen stehen nur angereicherte *Gemische* zur Verfügung, deshalb muß man möglichst alle seltenen Erden im Zusammenhang untersuchen. Dies wurde in der vorliegenden Untersuchung bezüglich der Aktivierung durch thermische Neutronen durchgeführt. Yttrium und Scandium wurden als mögliche Verunreinigungen mit einbezogen. Das Hauptgewicht wurde auf die langlebigen Aktivitäten (> einige Stunden) gelegt[2]. Über die kürzeren Halbwertzeiten liegt schon eine größere Zahl von mehr oder weniger systematischen Untersuchungen vor[3].

Außer den Halbwertzeiten wurden auch Natur, Absorptionskurven und Ursprung der Strahlungen untersucht, wobei teilweise auch Koinzidenzmessungen hinzugezogen wurden, die H. Maier-Leibnitz ausführte. Die Absorptionskurven sind auch von praktischer Wichtigkeit für die kernphysikalische Stoffanalyse. In mehreren Fällen reicht nämlich die Halbwertzeit allein nicht zur eindeutigen Kennzeichnung des Elementes aus[4], die Absorbierbarkeit der Strahlen ist dann

[1] Dieser I. Teil wurde (in etwas ausführlicherer Fassung) April 1944 der Z. Physik eingesandt, kam aber bisher nicht zur Veröffentlichung. Er ist Hrn. Prof. R. W. Pohl zu seinem 60. Geburtstage am 10. August 1944 gewidmet.

[2] Die Gesamtergebnisse wurden schon in Tabellenform mitgeteilt in Nachr. Ges. Wiss., Göttingen, Math.-physik. Kl., Okt. 1944.

[3] Vergl. insbesondere G. Hevesy u. H. Levi, Danske Videnskab. Selskab. 14, Nr. 5 [1936].

[4] Ordnet man z. B. die im ganzen periodischen System bekannten Halbwertzeiten, die zwischen 1 h und 100 d liegen, nach ihrer Größe, so beträgt der mittlere relative Abstand nur rund 4%.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

ein weiteres bequemes Unterscheidungsmerkmal. Beispiele liefern die vorliegenden Untersuchungen.

Einzelne Lücken in der Untersuchungsreihe sind durch die Zeitverhältnisse bedingt. Auch die Literaturhinweise erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit[5].

2. Ausführung der Messungen. Die Präparate bestanden meist aus 0,2—0,6 g des betreffenden Oxyds, die in Aluminiumschälchen von 2 cm Durchmesser eben gepreßt und mit Cellophan von 4 mg/cm² bedeckt wurden. Nur Terbium- und Holmiumoxyd mußten wegen Materialmangels in dünner Schicht untersucht werden. Wo es nötig war, wurde die Substanz erst nach der Bestrahlung in das Schälchen gebracht, damit die Messung nicht durch Aktivitäten des Aluminiums und seiner Verunreinigungen gestört wurde. Gemessen wurde mit einem gepanzerten Aluminium-Zählrohr von 2 cm Durchmesser, 3 cm wirksamer Länge und 0,1 mm Wandstärke, in Verbindung mit einer einfachen und daher zuverlässigen Neher-Harper-Schaltung und einem hochauflösenden Zählwerk. Empfindlichkeit, Auflösekurve und Nulleffekt der Meßapparatur wurden dauernd kontrolliert und blieben über viele Monate konstant. Durch eine Schlitteneinrichtung, in die das Präparat gespannt wurde, war für genau reproduzierbare Meßgeometrie gesorgt. Es wurden nie mehr als 1000 Stöße/min gezählt, um die Auflösekorrektur klein zu halten. Nötigenfalls wurde die Stoßzahl durch großen Abstand reduziert und sorgfältige Anschlußmessungen gemacht. Blenden und Absorber sind im allgemeinen hierfür ungeeignet, weil dabei leicht Filtereffekte auftreten.

Die Neutronen, mit denen bestrahlt wurde, wurden meist im Zyklotron durch Beschießen von Beryllium mit Deuteronen erzeugt. Die Bestrahlung erfolgte stets zwischen je 5 cm Paraffin vorn und hinten. Die maximale Bestrahlungsdosis, die auf höchstens 2 Tage verteilt wurde, entsprach etwa 30 kg Ra + Be während einer Stunde, Präparat und Quelle zusammen in einem Paraffinblock angenommen. Die Dosis wurde immer, so gut es anging, in einem Relativmaß mitgemessen. Vor der Bestrahlung wurde stets die Eigenaktivität der Präparate gemessen, die (vom natürlich aktiven Cp abgesehen) von minimalen radioaktiven Verunreinigungen herrührte.

[5] Wegen der Gesamtliteratur bis 1941 vergl. J. Mattauch u. S. Flügge, Kernphysikal. Tabellen, Berlin 1942.

Bei den Absorptionsmessungen wurden die Absorber unmittelbar auf das Präparat gelegt. Häufig zeigte sich, *daß man das Vorliegen einer komplexen Aktivität leichter und früher an der Änderung der Absorptionskurve als an der Abfallskurve selbst erkennt.* In einigen Fällen wurden auch vollständige Abfallskurven mit und ohne Filter aufgenommen, was die Analyse der Abfallskurven sehr erleichterte (vergl. Yb). Alle hier wiedergegebenen Absorptionskurven gelten für eine Vorschaltdicke von 31 mg/cm², die sich aus der Zählrohrwand und der Cellophanfolie des Präparates zusammensetzte. Das Ladungsvorzeichen der Teilchen wurde mit einer früher beschriebenen einfachen Einrichtung[6] bestimmt. In allen Fällen wurden nur negative Elektronen gefunden.

In diesem I. Teil werden Thulium, Ytterbium und Cassiopeium zusammenhängend behandelt, weil gewöhnlich jedes dieser Elemente mit den beiden anderen, und nur mit diesen verunreinigt ist.

Thulium

3. Zwei Tm_2O_3-Präparate verschiedener Herkunft zeigten, abgesehen von den Aktivitäten der Yb- und Cp-Verunreinigungen, nur die schon von

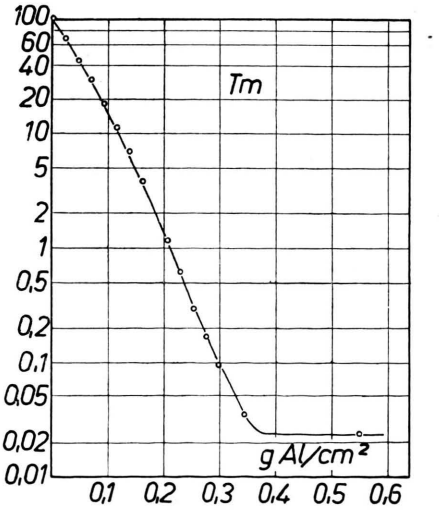


Abb. 1. Absorptionskurve der Tm^{170}-Strahlen in Al.

E. Neuninger u. E. Rona[7] aufgefundene Halbwertzeit von T = 4 ± ½ Monaten. Eine Meßreihe

[6] W. Bothe u. A. Flammersfeld, Naturwiss. **29**, 194 [1941].

[7] Wien. Anz. **73**, 159 [1936].

von etwa 1 Jahr ergab den genaueren Wert[8] $T = 127 \pm 5$ d. Die Zuordnung zu Tm^{170} ist eindeutig. Die Absorptionskurve der Strahlen zeigt Abb. 1. Aus der Reichweite der β-Strahlen kann man auf eine Grenzenergie von rd. 1 eMV schließen. Die γ-Strahlung beträgt, auf dünne Präparatschicht und Zählrohrwand umgerechnet, nur etwa $5 \cdot 10^{-5}$ der β-Ausschläge und ist daher als Bremsstrahlung zu deuten. Da somit *eine Kern-γ-Strahlung fehlt*, muß diese β-Strahlung aus einer einzigen Gruppe bestehen. Dem entspricht die stark konvexe Form der Absorptionskurve Abb. 1. *Auch eine K-Strahlung tritt nicht auf*, obwohl sie an sich möglich wäre, da Er^{170} stabil ist.

Der Tm-Nachweis mittels der 127-d-Aktivität ist wegen des großen Aktivierungsquerschnittes ($\approx 100 \cdot 10^{-24}$ cm²) sehr empfindlich. Die Unterscheidung von anderen Aktivitäten ähnlicher Halbwertzeit (Tb, Sc) ist leicht möglich an Hand der Absorptionskurve und durch das Fehlen einer γ-Strahlung. Tm-Verunreinigungen bis zu wenigen 0,01% herab wurden in den hier benutzten Präparaten leicht nachgewiesen.

Cassiopeium

4. *Halbwertzeit und β-Strahlen.* Das benutzte Cp_2O_3 sollte nach Angabe des Herstellers 9% Yb und 1% Tm enthalten. Es wurden zwei Proben bestrahlt und ihr Abfall gemessen, bei der einen über mehr als 100 Tage. Von dieser Probe wurden gleichzeitig drei Abfallskurven aufgenommen, nämlich eine mit unbedecktem Präparat, die zweite mit 1 mm Al-Filter, die dritte mit 1 mm Pb + 1 mm Al-Filter (Al außen). Die ersten beiden Kurven zeigten im Endabfall die Tm-Aktivität nach Halbwertzeit (127 d; s. o.) und Absorption; es konnte auf einen Tm-Gehalt von rd. 2% geschlossen werden. Nach Abzug dieser Komponente zeigten alle Abfallskurven vom dritten Tage ab exponentiellen Verlauf mit einer Halbwertzeit von 163 ± 4 h. Dies ist eine schon bekannte Cp-Aktivität[9]. Der Yb-Gehalt machte sich in den Abfallskurven nicht bemerkbar, weil Yb bedeutend schwächer aktiviert wird und ähnliche Halbwertzeit und Absorption in Aluminium hat (s. w. u.). Eine kleine Korrektion hierfür ist bei dem angegebenen Wert der Halbwertzeit schon berücksichtigt. Ohne diese Korrektion haben Flammersfeld u. Mattauch an einem Präparat gleicher Zusammensetzung 6,6 d gemessen, in guter Übereinstimmung.

Die Absorptionskurve der Strahlen in Aluminium wurde mehrmals im Verlauf des Zerfalls gemessen; sie änderte sich wegen des Tm-Gehaltes (Abb. 2). Die letzte Kurve zeigt wieder die reine Tm-Aktivität. Korrigiert man von dieser aus die übrigen Absorptionskurven, so erhält man die des reinen Cp, die ebenfalls in Abb. 2 eingetragen ist. Der Tm-Gehalt macht sich in der Absorptionskurve viel früher bemerkbar als in der Abfallskurve.

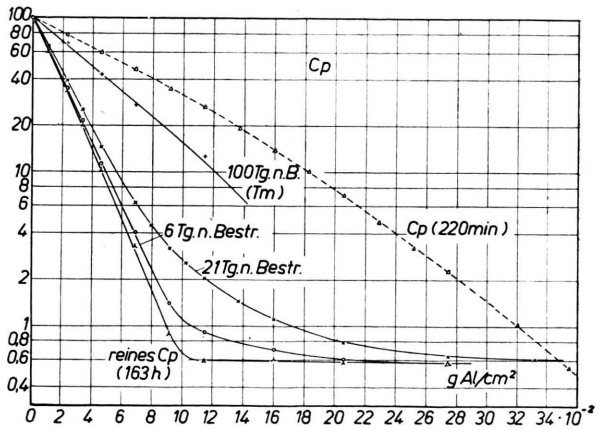


Abb. 2. Absorptionskurven der Cp-Strahlungen in Al (unreines Präparat).

Die Absorptionskurve zeigt eine durchdringende Komponente, die etwa 0,02% zu den Zählerausschlägen beiträgt, auf dünne Schicht und Zählrohrwand umgerechnet. Aus der Reichweite der β-Strahlen kann auf eine Grenzenergie von etwa 520 ekV geschlossen werden (Flammersfeld u. Mattauch geben, bei praktisch übereinstimmender Reichweite, 440 ekV an).

5. *Die durchdringenden Strahlungen.* In Abb. 6 ist die Absorptionskurve des durchdringenden Strahlungsanteils der 163-h-Aktivität in Blei eingezeichnet. Die Bleiabsorber waren dabei stets mit 1 mm Al zur Absorption der β-Strahlen bedeckt. Für den Yb-Gehalt sind kleine Korrektionen angebracht; der Tm-Beitrag ist zu vernachlässigen. Die Kurve zeigt eine härtere Komponente von rd. 200 ekV und eine weichere, die in 1 mm Pb vollständig absorbiert wird. Entsprechende Absorptionsmessungen in Kupfer ergaben für letztere

[8] Die im folgenden angegebenen Fehler bedeuten stets Fehler-**Grenzen.**

[9] G. Hevesy u. H. Levi[3]; A. Flammersfeld u. J. Mattauch, Naturwiss. **31**, 66 [1943].

eine Energie von ungefähr 60 ekV. Diese Komponente ist ungefähr ebenso durchdringend wie eine entsprechende, die bei Yb auftritt und sicher die Tm-K-Strahlung darstellt (s. w. u.). Daher kann man auch beim Cp auf eine K-Strahlung aus der Nachbarschaft dieses Elementes schließen.

Über den Ursprung dieser K-Strahlung geben Koinzidenzmessungen Aufschluß, die H. Maier-Leibnitz ausgeführt hat. Diese ergaben, daß die K-Strahlung mit der γ-Strahlung von 200 ekV gekoppelt ist, dagegen nicht erkennbar mit der β-Strahlung. *Hiernach liegt K-Einfang vor, zum Teil in einem um rd. 200 ekV angeregten Zustand des entstehenden Yb-Kernes*, entsprechend dem Schema Abb. 3, linke Seite. Mit dieser Deutung ist im Einklang der relativ große Anteil der K-Strahlung an der ganzen durchdringenden Strahlung sowie die Tatsache, daß ungefähr *jedes* γ-Quant mit einem K-Quant gekoppelt ist. *Die 163-h-Aktivität des Cp beruht also auf einem dualen* β- *und K-Zerfall.*

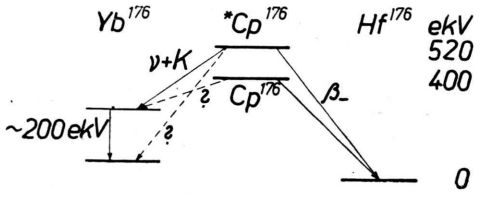


Abb. 3. Zerfallsschema des *Cp^{176}.

6. *Die kurzlebige und die natürliche Cp-Aktivität. Zuordnungen.* Beim Cp ist noch eine weitere Aktivität von T = 3 bis 4 h bekannt[10]. Diese wurde durch eine schwache Bestrahlung bestätigt. Als Halbwertzeit ergab sich 220 ± 10 min, in befriedigender Übereinstimmung mit Flammersfeld u. Mattauch, die 3,4 h fanden. Die Absorptionskurve dieser β-Strahlung, korrigiert für die 163-h-Aktivität, ist in Abb. 2 gestrichelt eingezeichnet. Die Grenzenergie haben schon Flammersfeld u. Mattauch recht genau zu 1150 ekV bestimmt. *Eine zugehörige* γ*-Strahlung scheint zu fehlen*, in Übereinstimmung mit den genannten Autoren.

J. Mattauch[11] hatte schon vermutet, daß eine der beiden künstlichen Cp-Aktivitäten einem Isomer *Cp^{176} des natürlich aktiven[12] Cp^{176} zukommt, weil dieses einen besonders hohen Spin hat ($\geqslant 7$). Flammersfeld u. Mattauch (a. a. O.) nehmen weiter an, daß dies die 6,8-d-Aktivität ist, wegen der Ähnlichkeit der β-Strahlung mit der des natürlichen Cp^{176}. Diese Deutung ist nunmehr sichergestellt, da Cp^{176} das einzige Isotop ist, bei dem der hier beobachtete duale β-K-Zerfall mit T = 6,8 d möglich ist.

In das Schema Abb. 3 ist das natürliche Cp^{176} mit eingezeichnet. Seine β-Grenze wird von W. F. Libby[13] zu 215 ekV, von Flammersfeld u. Mattauch zu 400 ekV angegeben. Außerdem sendet es nach letzteren Autoren eine γ-Strahlung von 260 ekV aus. Diese könnte identisch sein mit der γ-Strahlung von rd. 200 ekV, die den K-Zerfall des 163-h-Isomers begleitet (s. o.). Das würde bedeuten, daß auch das natürliche Cp^{176} dualen β-K-Zerfall aufweist, wie in Abb. 3 gestrichelt eingezeichnet ist (Hinweis von Hrn. Mattauch). So lange jedoch eine K-Strahlung des natürlichen Cp nicht direkt nachgewiesen ist, bleibt noch die andere Deutungsmöglichkeit, daß die natürliche 260-ekV-Strahlung mit dem β-Zerfall gekoppelt ist.

Die 220-min-Aktivität ist hiernach mit Flammersfeld u. Mattauch dem Cp^{177} zuzuschreiben, das aus dem natürlichen Cp^{176} durch Neutroneneinfang entsteht.

Ytterbium

7. *Halbwertzeiten und* β*-Strahlen.* Es wurden zwei Yb_2O_3-Präparate verschiedener Herkunft untersucht. Für das reinere, mit angeblich 1% Cp als einziger Verunreinigung, zeigt Abb. 4 drei Abfallskurven, nämlich die der Gesamtstrahlung, mit 1 mm Al-Filter und mit 1 mm Pb unter 1 mm Al; die Ordinatenmaßstäbe sind nicht vergleichbar. Die beiden Kurven mit Filter lassen sich vollständig darstellen durch zwei Komponenten mit T = 99 ± 3 h bzw. 33 ± 1,5 d. Beide Aktivitäten waren vorher nicht bekannt. Die Kurve „ohne Filter" ist komplizierter, ihre Analyse gelingt einwandfrei nur unter Zuhilfenahme der Absorptionskurven.

In Abb. 5 sind die Absorptionskurven in Al in den verschiedenen Stadien des Abfalls dargestellt. 103 Tage nach der Bestrahlung besteht die Strahlung des Präparates aus einer durchdringenden Komponente, die nach Abb. 4 mit T = 33 d abfällt,

[10] I. C. McLennan u. W. H. Rann, Nature **163**, 102 [1935]; G. Hevesy u. H. Levi[3]; A. Flammersfeld u. J. Mattauch[9].

[11] Z. Physik **117**, 246 [1941].

[12] J. Mattauch, Naturwiss. **25**, 812 [1937]; M. Heyden u. W. Wefelmeier, ebd. **26**, 612 [1938]; J. Mattauch u. H. Lichtblau, Z. Physik **111**, 514 [1939].

[13] Physic. Rev. **56**, 21 [1939].

und einer verhältnismäßig schwachen β-Komponente, deren Absorptionskurve mit der der Tm-Strahlung (Abb. 1) übereinstimmt. Man kann daher schließen, daß erstens das Präparat etwas Tm enthält, und daß zweitens *die 33-d-Aktivität nur aus durchdringenden (γ- oder K-) Strahlen, ohne β-Strahlen, besteht.*

Die Beiträge des Tm und der 33-d-Aktivität des Yb zur Gesamtaktivität sind nun bekannt und können von der Abfallskurve „ohne Filter" (Abb. 4) abgezogen werden. Die eingezeichnete Restkurve ist immer noch nicht exponentiell, läßt sich aber durch zwei Komponenten darstellen, nämlich die 99-h-Aktivität des Yb und die 163-h-Aktivität des Cp.

Jetzt lassen sich wieder alle Absorptionskurven Abb. 5 für Tm, Cp und Yb (33 d) korrigieren, und man erhält die reine Absorptionskurve des Yb (99 h) (unterste Kurve). Diese ist sehr ähnlich der des Cp (163 h), aber doch deutlich von ihr verschieden. Der durchdringende Anteil macht 0,07% der Zählerausschläge, auf unendlich dünne Schicht und Zählrohrwand umgerechnet. Die β-Strahlung ist um rd. 10% weicher als die des Cp. Ihre Grenzenergie beträgt etwa 500 ekV. Andeutungen einer weiteren β-Komponente von rd. 130 ekV, ebenfalls zum 99-h-Abfall gehörend, konnten mittels eines anderen Zählrohres mit einem Glimmerfenster von nur 6 mg/cm² gefunden werden.

Hiernach setzt sich die Gesamtstrahlung des Präparates aus folgenden vier Anteilen zusammen: einer Yb-Aktivität von T = 99 h (β- und γ- oder K-Strahlung); einer Yb-Aktivität von T = 33 d (γ- oder K-Strahlung); Cp-Aktivität in einer Stärke entsprechend einem Cp-Gehalt von 2%; Tm-Aktivität entsprechend 0,05% Tm. Dieser kleine Tm-Gehalt war offenbar der spektroskopischen Analyse des Präparates entgangen.

Diese Messungen zeigen an einem etwas schwierigeren Fall die Vorteile der kombinierten Abfalls- und Absorptionsanalyse.

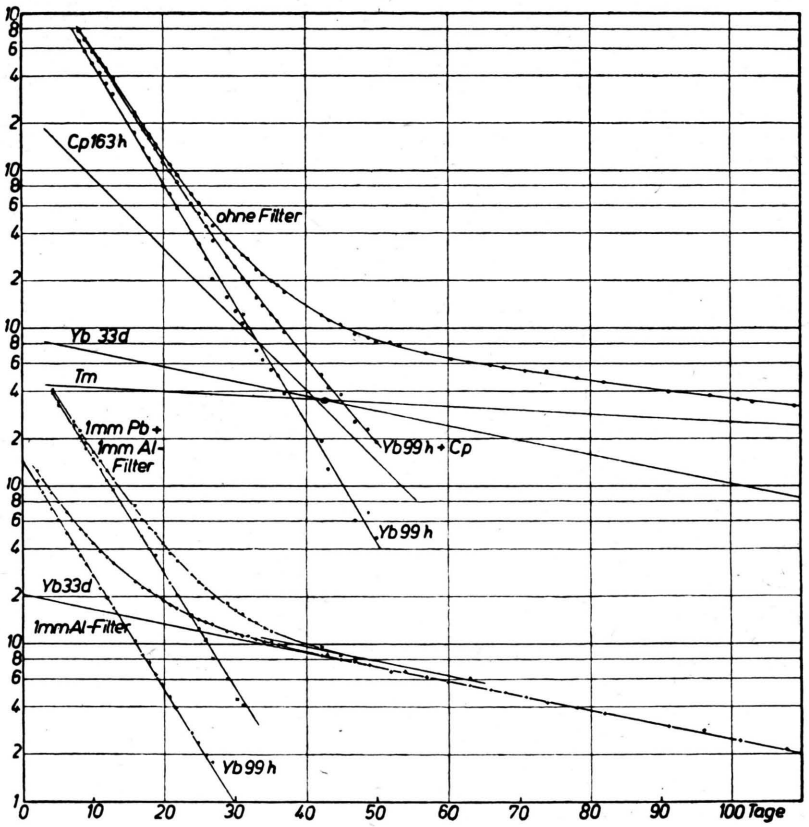


Abb. 4. Abfall eines unreinen Yb-Präparates.

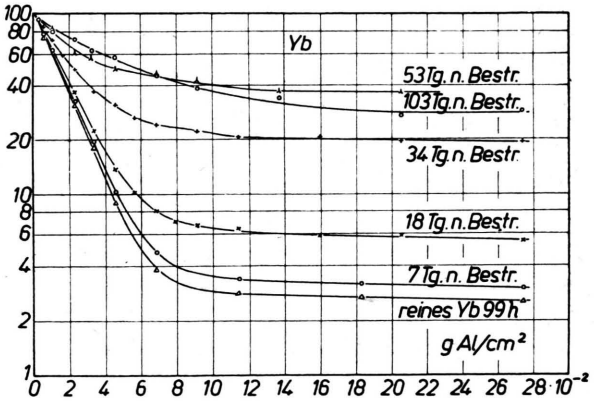


Abb. 5. Absorptionskurven der Yb-Strahlung in Al (unreines Präparat).

8. *Die Strahlungen von Yb (33 d).* Die Absorptionskurven der von 1 mm Al durchgelassenen Strahlen in Blei zeigt Abb. 6. Die Kurve ist wiederum veränderlich, d. h. *beide* Yb-Aktivitäten sind mit durchdringender Strahlung verbunden. Die

letzte Kurve (63 Tage nach Bestrahlung) ist schon stationär geworden, sie gehört zur reinen 33-d-Aktivität. Diese Kurve zeigt zwei Komponenten, von denen die weichere innerhalb der Meßgenauigkeit mit der K-Strahlung des Tm übereinstimmt. Dasselbe zeigten entsprechende Absorptionsmessungen in Kupfer. Zur genaueren Prüfung dieser Frage wurden Absorptionsmessungen in Selektivfiltern vorgenommen. Als solche wurden die übri-

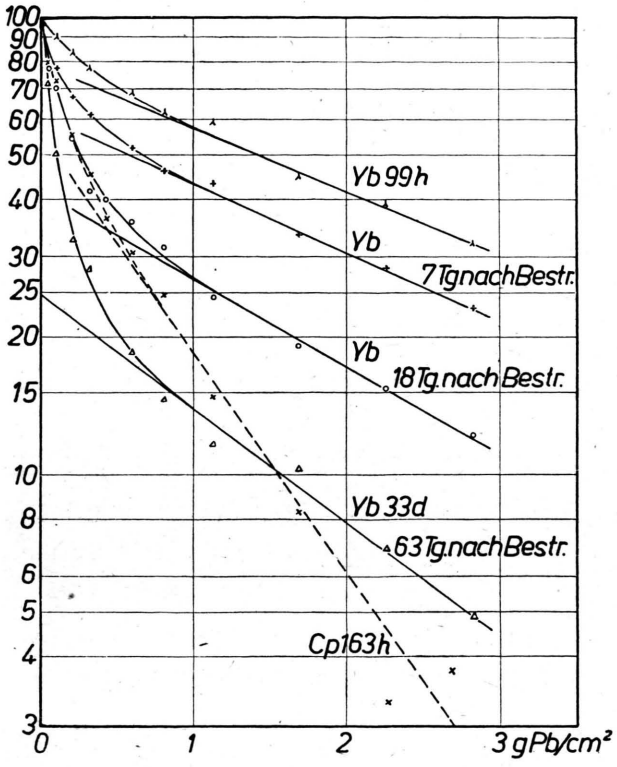


Abb. 6. Absorptionskurven der durchdringenden Strahlungsanteile von Yb und Cp in Pb.

gen Präparate seltener Erden mitbenutzt. Über den Filtern lag stets 1 mm Al, um Übergangseffekte zu vermeiden und die β-Strahlen zu absorbieren. In Abb. 7 sind die Massenabsorptionskoeffizienten in den betreffenden Elementen für die gesamte durchdringende Strahlung des Yb (33 d) aufgetragen. Die eingezeichnete Kurve ist berechnet unter der Annahme, daß die weiche Komponente aus TmK-Strahlung besteht. Bei der Berechnung war zu beachten, daß wegen des kleinen Abstandes des Filters vom Zählrohr ein großer Teil der *im Filter* erregten K-Strahlung mitgemessen wurde; deshalb wurde der K-Absorptionssprung summarisch nur mit der Hälfte seines Wertes eingesetzt. Die Gd-K-Kante fällt gerade zwischen die beiden TmKα-Linien, so daß *zwei* K-Sprünge zwischen Eu-Gd und Gd-Tb zu erwarten sind. Die Übereinstimmung mit den Messungen dürfte ausreichen, um die Deutung der weichen Komponente als TmK-Strahlung sicherzustellen. Hiernach *beruht die 33-d-Aktivität auf K-Einfang;* sie ist nicht mit β-Strahlung verbunden, wie oben gezeigt. *Damit ist die Zuordnung zu* Yb^{169} *eindeutig.*

Die harte Komponente der 33-d-Strahlung erwies sich bei ausgedehnteren Messungen (bis 0,7 cm Pb-Absorber) als inhomogen, sie kann dargestellt werden durch zwei Linien von etwa 200 und 400 ekV. H. Maier-Leibnitz konnte auch durch Koinzidenzmessungen nachweisen, daß diese γ-

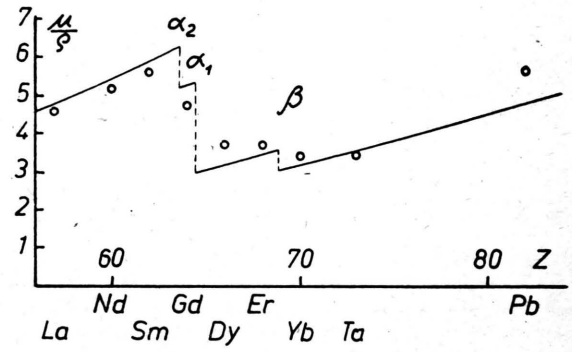


Abb. 7. Absorption der Strahlung des Yb (33 d) in verschiedenen Elementen.

Strahlung mit der K-Strahlung gekoppelt ist, und zwar ist ungefähr jedes γ-Quant gekoppelt, nicht aber jedes K-Quant. Ferner zeigt Abb. 6, daß mehr K-Quanten als γ-Quanten auftreten. Alle diese Tatsachen sind im Einklang mit der Deutung, daß *beim K-Einfang nicht nur der Grundzustand, sondern auch mindestens zwei angeregte Zustände von etwa 200 und 400 ekV des Produktes* Tm^{169} *entstehen können.*

9. *Die durchdringenden Strahlungen des Yb (99 h).* Aus der zeitlichen Änderung der Pb-Absorptionskurve (Abb. 6) läßt sich nun durch Berücksichtigung des jeweiligen Beitrages der 33-d-Aktivität die Absorptionskurve der reinen 99-h-Aktivität errechnen. Diese ist als oberste Kurve eingetragen; dabei sind schon kleine Korrektionen für den Cp-Gehalt des Präparates angebracht. Man sieht, daß auch diese Strahlung sich aus einer K- und einer γ-Strahlung zusammensetzt. Die γ-Strahlung hat eine Energie von etwa 350 ekV. Die Energie der K-Strahlung konnte leider nicht durch selek-

tive Filterversuche genauer bestimmt werden. Da jedoch das Isotopenbild des Yb keinen weiteren K-Strahler außer Yb^{169} (33 d) zuläßt, muß diese K-Strahlung mit dem β-Zerfall des Yb (99 h) zusammenhängen. Die einfachste Deutung ist folgende. *Beim β-Zerfall des Yb (99 h) werden teilweise angeregte Zustände von durchschnittlich etwa 350 ekV gebildet. Die hieraus entstehende γ-Strahlung stellt z. Tl. die harte Komponente dar, z. Tl. erleidet sie innere Umwandlung in der K-Schale, so daß Cp-K-Strahlung entsteht.* Hiermit sind folgende Tatsachen im Einklang. Die K-Strahlung ist vergleichsweise schwach. Die Energiedifferenz der beiden β-Gruppen (500—130 ekV; Ziff. 7) stimmt ungefähr mit der gemessenen γ-Energie überein. Koinzidenzmessungen von H. Maier-Leibnitz zeigten, daß diese γ-Strahlung mit der 130-ekV-Komponente, nicht aber mit der 500-ekV-Komponente der β-Strahlung gekoppelt ist. Die Aussendung der 500-ekV-Elektronengruppe führt also unmittelbar zum Grundzustand des Endkerns.

10. *Die kurzlebige Yb-Aktivität. Zuordnungen.* Ein kurzer Versuch mit schwacher Bestrahlung ergab eine weitere Yb-Aktivität von 2,4 ± 0,2 h, was mit früheren Angaben[14] in Einklang ist. Die Absorptionskurve läßt auf eine Grenzenergie von schätzungsweise 1,3 eMV schließen. Dagegen konnte für eine von Pool u. Quill (l. c.[14]) angegebene 41-h-Aktivität keine Andeutung gefunden werden.

Es sind somit drei radioaktive Yb-Isotope einzuordnen. Der K-Strahler von 33 d kann nur Yb^{169} sein. Für die β-Strahler von 2,4 h und 99 h kommen dann nur die Plätze Yb^{175} oder Yb^{177} in Betracht.

[14] G. Hevesy u. H. Levi [3]; N. L. Pool u. L. I. Quill, Physic. Rev. **53**, 437 [1938].

Die Aktivierung der seltenen Erden durch thermische Neutronen II[1]

Von Walther Bothe

Aus dem Institut für Physik am Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung, Heidelberg

(Z. Naturforschg. **1**, 179—189 [1946]; eingegangen am 14. Dezember 1945)

Entsprechende Untersuchungen, wie früher für Tm, Yb und Cp beschrieben[2], wurden an folgenden Elementen angestellt: Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er. Die erhaltenen Aktivitäten sind in Tab. 1 verzeichnet. Praktische Intensitätsangaben und rohe Werte der Aktivierungsquerschnitte mit thermischen Neutronen für alle Erden (außer Gd) finden sich am Schluß in Tab. 2.

1. *Scandium und Yttrium.* Diese beiden Elemente mußten in die Untersuchung einbezogen werden, weil sie als Verunreinigungen der seltenen Erden in Betracht kommen. Ein kräftig mit thermischen Neutronen bestrahltes Präparat von Y_2O_3 („rein bis auf 0,2% Ho + Er", wozu noch 0,05% Dy gefunden wurde) zeigte einheitlichen Abfall bis zu einigen 10^{-5} der Anfangsaktivität. Als Halbwertzeit des Y^{90} ergab sich T = 61 ± 1 h, in Übereinstimmung mit dem von D. W. Stewart, J. L. Lawson und J. M. Cork[3] angegebenen Wert (60,5 ± 2 h). Die Absorptionskurve der Elektronen zeigt Abb. 1. Die β-Grenze liegt nach anderwei-

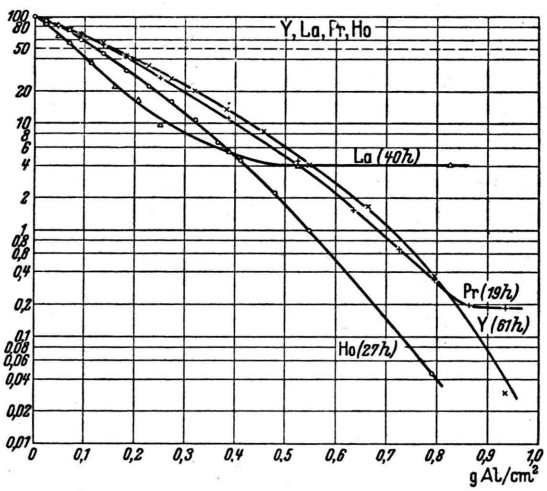


Abb. 1. Absorptionskurven der Y-, La-, Pr- und Ho-Strahlungen in Aluminium.

[1] Dieser II. Teil wurde (in etwas ausführlicherer Fassung) im September 1944 der Z. Physik eingereicht, kam aber bisher nicht zur Veröffentlichung.

[2] Diese Z. 173—179 (im folgenden als I angeführt).

[3] Physic. Rev. **52**, 901 [1937].

tive Filterversuche genauer bestimmt werden. Da jedoch das Isotopenbild des Yb keinen weiteren K-Strahler außer Yb^{169} (33 d) zuläßt, muß diese K-Strahlung mit dem β-Zerfall des Yb (99 h) zusammenhängen. Die einfachste Deutung ist folgende. *Beim β-Zerfall des Yb (99 h) werden teilweise angeregte Zustände von durchschnittlich etwa 350 ekV gebildet. Die hieraus entstehende γ-Strahlung stellt z. Tl. die harte Komponente dar, z. Tl. erleidet sie innere Umwandlung in der K-Schale, so daß Cp-K-Strahlung entsteht.* Hiermit sind folgende Tatsachen im Einklang. Die K-Strahlung ist vergleichsweise schwach. Die Energiedifferenz der beiden β-Gruppen (500—130 ekV; Ziff. 7) stimmt ungefähr mit der gemessenen γ-Energie überein. Koinzidenzmessungen von H. Maier-Leibnitz zeigten, daß diese γ-Strahlung mit der 130-ekV-Komponente, nicht aber mit der 500-ekV-Komponente der β-Strahlung gekoppelt ist. Die Aussendung der 500-ekV-Elektronengruppe führt also unmittelbar zum Grundzustand des Endkerns.

10. *Die kurzlebige Yb-Aktivität. Zuordnungen.* Ein kurzer Versuch mit schwacher Bestrahlung ergab eine weitere Yb-Aktivität von 2,4 ± 0,2 h, was mit früheren Angaben[14] in Einklang ist. Die Absorptionskurve läßt auf eine Grenzenergie von schätzungsweise 1,3 eMV schließen. Dagegen konnte für eine von Pool u. Quill (l. c.[14]) angegebene 41-h-Aktivität keine Andeutung gefunden werden.

Es sind somit drei radioaktive Yb-Isotope einzuordnen. Der K-Strahler von 33 d kann nur Yb^{169} sein. Für die β-Strahler von 2,4 h und 99 h kommen dann nur die Plätze Yb^{175} oder Yb^{177} in Betracht.

[14] G. Hevesy u. H. Levi [3]; N. L. Pool u. L. I. Quill, Physic. Rev. **53**, 437 [1938].

Die Aktivierung der seltenen Erden durch thermische Neutronen II[1]

Von Walther Bothe

Aus dem Institut für Physik am Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung, Heidelberg

(Z. Naturforschg. **1**, 179—189 [1946]; eingegangen am 14. Dezember 1945)

Entsprechende Untersuchungen, wie früher für Tm, Yb und Cp beschrieben[2], wurden an folgenden Elementen angestellt: Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er. Die erhaltenen Aktivitäten sind in Tab. 1 verzeichnet. Praktische Intensitätsangaben und rohe Werte der Aktivierungsquerschnitte mit thermischen Neutronen für alle Erden (außer Gd) finden sich am Schluß in Tab. 2.

1. *Scandium und Yttrium.* Diese beiden Elemente mußten in die Untersuchung einbezogen werden, weil sie als Verunreinigungen der seltenen Erden in Betracht kommen. Ein kräftig mit thermischen Neutronen bestrahltes Präparat von Y_2O_3 („rein bis auf 0,2% Ho + Er", wozu noch 0,05% Dy gefunden wurde) zeigte einheitlichen Abfall bis zu einigen 10^{-5} der Anfangsaktivität. Als Halbwertzeit des Y^{90} ergab sich T = 61 ± 1 h, in Übereinstimmung mit dem von D. W. Stewart, J. L. Lawson und J. M. Cork[3] angegebenen Wert (60,5 ± 2 h). Die Absorptionskurve der Elektronen zeigt Abb. 1. Die β-Grenze liegt nach anderwei-

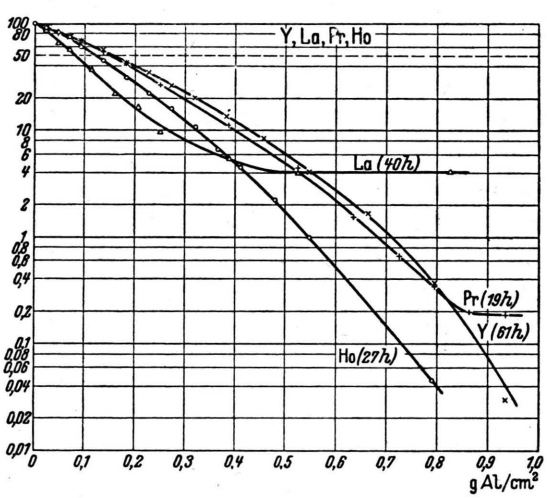


Abb. 1. Absorptionskurven der Y-, La-, Pr- und Ho-Strahlungen in Aluminium.

[1] Dieser II. Teil wurde (in etwas ausführlicherer Fassung) im September 1944 der Z. Physik eingereicht, kam aber bisher nicht zur Veröffentlichung.
[2] Diese Z. 173—179 (im folgenden als I angeführt).
[3] Physic. Rev. **52**, 901 [1937].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Aktives Isotop	Halbwertzeit	Zerfall	β-Str. eMV	γ-Str.	K-Str. von	Zerfallsprodukt
Y^{90}	61 ± 1 h	β_-	2,1—2,6*)	—	—	Zr^{90}
La^{140}	39,5 ± 0,5 h	β_-	1,3	0,9 eMV [7])	—	Ce^{140}
Ce^{143} (?)	33 ± 2 h	β_-	1,3	?	—	Pr^{143} (?)
Pr^{143} (?)	12,5 ± 1 d	β_-	0,9	?	—	Nd^{143} (?)
Ce^{141} (?)	30 ± 2 d	β_-	0,4	+	—	Pr^{141} (?)
Pr^{142}	19,2 ± 0,3 h	β_-	2	schwach?	schwach?	Nd^{142}
$Nd^{147, 149, 151}$ oder $61^{147, 149, 151}$ (oder $*Sm^{151}$)	120 ± 3 m	β_-	1,6	?	—	$61^{147, 149, 151}$ oder $Sm^{147, 149, 151}$ (oder Eu^{151})
	47,5 ± 1,5 h	β_-	1,1	?	—	
	11,1 ± 0,2 d	β_-	0,8	?	—	
$Sm^{151, 153, 155}$ (oder $*Eu^{155}$)	47 ± 1 h	β_-	0,75	—	Eu (inn. Umw.)	$Eu^{151, 153, 155}$ (od. Gd^{155})
$Eu^{152, 154}$	9,3 ± 0,2 h	β_-	1,8	+	—	$Gd^{152, 154}$
		K	—	?	Sm	$Sm^{152, 154}$
	7 ± 4 a	β_-	1,0	?	—	$Gd^{152, 154}$
		K	—	+	Sm	$Sm^{152, 154}$
Tb^{160}	73,5 ± 1 d	β_-	0,75	+	?	Dy^{160}
Dy^{165}	140 ± 1,5 m	β_-	1,4—1,9*)	—	—	Ho^{165}
Ho^{166}	27,3 ± 0,5 h	β_-	1,8	—	—	Er^{166}
$Er^{169, 171}$ (oder Tm^{171})	~ 6 m	β_-	?	?	?	$Tm^{169, 171}$ (od. Yb^{171})
	5,7 — 7,1 h	β_-	1,6	+	—	
	20 ± 2 h	β_-	0,6	+	—	

*) Vgl. J. Mattauch und S. Flügge, Kernphysikal. Tabellen, Berlin 1942.

Tab. 1. Die bei der Bestrahlung seltener Erden mit thermischen Neutronen auftretenden Kernreaktionen und Halbwertszeichen.

tigen Messungen etwas über 2 eMV. Eine γ-Strahlung tritt nicht auf.

Scandium ist bereits von H. Walke[4] sorgfältig untersucht worden. Soweit unsere Messungen an

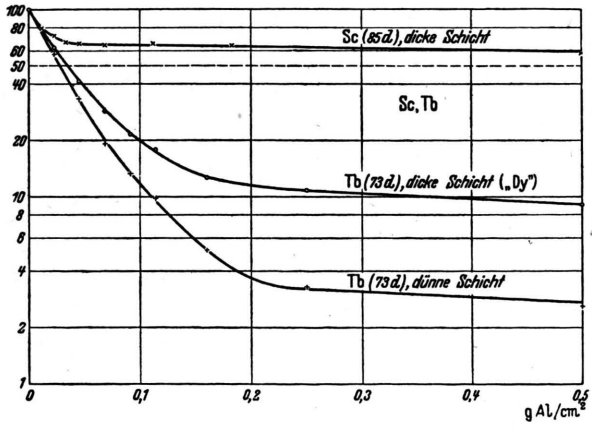


Abb. 2. Absorptionskurven der Sc- und Tb-Strahlungen in Aluminium.

Sc_2O_3 „reinst" reichen, geben sie dieselbe Halbwertzeit von 85 d für Sc^{46}. Für die Absorptionskurve (Abb. 2) ist kennzeichnend das geringe Durchdringungsvermögen der β-Strahlung (die hier schon zum größten Teil in der Zählrohrwand stecken bleibt) und die intensive γ-Strahlung.

2. *Lanthan.* La_2O_3 zeigte nach kräftiger Bestrahlung mit thermischen Neutronen einheitlichen Abfall, der bis zu $< 10^{-3}$ der Anfangsaktivität verfolgt wurde. Die Halbwertzeit des entstehenden La^{140} ist $T = 39{,}5 \pm 0{,}5$ h. Die von J. K. Marsh u. S. Sugden[5] und von Götte[6] gemessenen Werte von 46 bzw. 44 ± 2 h sind sicher zu hoch. In Bestätigung unseres Wertes hat kürzlich W. Maurer[7] aus La^{139} (d, p) La^{140} den Wert von 40 ± 1,5 h gefunden. Die Absorptionskurve der Elektronen zeigt Abb. 1. Sie läßt auf eine Grenzenergie von etwa 1,3 eMV schließen. Nach der Kurvenform dürfte jedoch die β-Strahlung aus mehreren Gruppen von verschiedener Grenzenergie zusammengesetzt sein. Dementsprechend ist auch eine γ-Strahlung vorhanden. Die γ-Strahlung einer dünnen Schicht macht rd. 2% der β-Ausschläge, wobei letztere für die Absorption in der Zählrohrwand kor-

[4] Physic. Rev. **57**, 163 [1940].
[5] Nature **136**, 102 [1935].
[6] Vergl. O. Hahn u. F. Straßmann, Naturwiss. **28**, 543 [1940].
[7] unveröffentlicht.

rigiert sind. Die Energie der γ-Strahlung schätzt Maurer aus der Absorption zu ungefähr 0,9 eMV. Aus diesen Daten kann mit Berücksichtigung der Ansprechwahrscheinlichkeit des Zählrohres[8] geschlossen werden, daß mehr γ-Strahlen als β-Strahlen entstehen, es sei denn, daß noch eine sehr weiche Gruppe von β-Strahlen vorhanden ist, die nicht in das Zählrohr dringt. Dies alles deutet darauf hin, daß beim Zerfall des La^{140} überwiegend angeregte Ce^{140}-Kerne entstehen, die stufenweise in den Grundzustand übergehen.

3. *Cer.* Sehr kräftige Bestrahlung von CeO_2 („reinst, von anderen Erden frei") mit thermischen Neutronen ergab die in Abb. 3 wiedergegebene Abfallskurve. Die Aktivitäten waren schwach. Die Kurvenanalyse führt auf drei vorher nicht bekannte Körper mit den Halbwertzeiten 33 ± 2 h; $12{,}5 \pm 1$ d; 30 ± 2 d. Die Absorptionskurven der Strahlung in Aluminium wurden in den verschiedenen Stadien des Abfalls aufgenommen und daraus die Absorptionskurven für die drei Komponenten abgeleitet (Abb. 4). Die Kurven für die beiden langlebigsten Komponenten sind weniger genau. Aus diesen Absorptionskurven kann man die drei Grenzenergien grob schätzen auf 1,3; 0,9; 0,4 eMV für den 33-h-, 12,5-d-, 30-d-Körper. Der 30-d-Körper scheint eine aus mehreren Teilspektren zusammengesetzte β-Strahlung und eine intensive γ-Strahlung zu haben.

Wurde das Präparat während der Bestrahlung in Paraffin mit Cadmium bedeckt, so gingen alle drei Aktivitäten auf wenige Prozente herunter. Sie entstehen also weit überwiegend durch thermische Neutronen.

Chemische Trennungsversuche an bestrahltem Cer konnten leider nicht mehr bis zu einem voll befriedigenden Ergebnis durchgeführt werden. Es scheint aber danach nicht ausgeschlossen, daß die 12,5-d-Aktivität zu einem anderen Element als Ce gehört. Die einfachste Deutung wäre dann:

$$Ce^{143}\,(33\text{ h}) \longrightarrow Pr^{143}\,(12{,}5\text{ d}) \longrightarrow Nd^{143}.$$

Für diese Deutung spricht besonders, daß die nach Ziff. 13 formal berechneten „Aktivierungsquerschnitte" für die beiden Aktivitäten nahezu gleich sind (Tab. 2, Spalte 5); dies ist zu verlangen, wie eine einfache Rechnung zeigt. Die 30-d-Aktivität würde dann dem Ce^{141} zuzuschreiben sein.

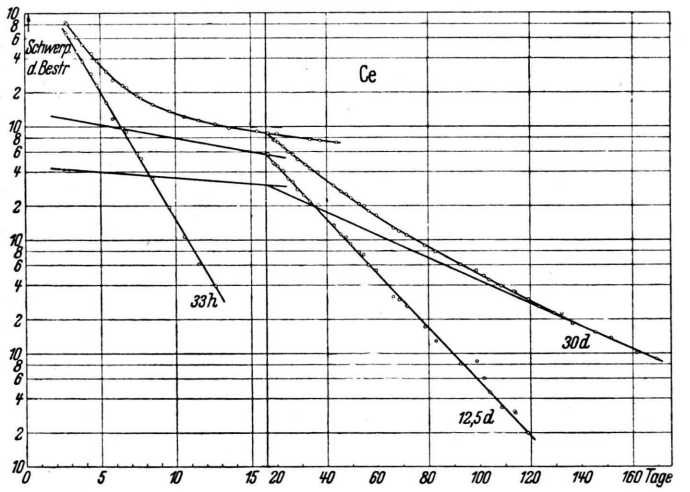


Abb. 3. Abfallskurve von Ce.

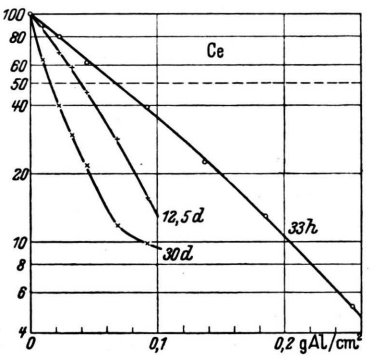


Abb. 4. Absorptionskurven der Ce-Strahlungen in Aluminium.

Eine von Ruben u. Kamen[9] angegebene β-Strahlung von nur 0,12 eMV und $T = 15$ d konnte auch mit einem dünnwandigen Glimmer-Zählrohr nicht gefunden werden.

4. *Praseodym.* Pr_4O_7, zuverlässig als „sehr rein" bezeichnet, zeigte mit thermischen Neutronen nur die bekannte 19-h-Aktivität des Pr^{142}. Die Abfallskurve ergab als Halbwertzeit $19{,}2 \pm 0{,}3$ h. Die Absorptionskurve der Strahlung zeigt Abb. 1. Nach der Reichweite liegt die Energiegrenze der β-Strahlen nahe bei 2 eMV. Eine schwache γ- oder K-Strahlung könnte neben der zu erwartenden Bremsstrahlung vorhanden sein.

Mit schnellen Neutronen (ohne Paraffin, Prä-

[8] F. Norling, Ark. Mat., Astron., Fysik, Ser. A **27**, 1 [1941]; H. Maier-Leibnitz, erscheint demnächst.

parat in Cadmium eingeschlossen) konnte bisher ebenfalls nur die 19,2-h-Aktivität mit derselben Absorptionskurve beobachtet werden, und zwar in beachtlicher Intensität. Da Pr ein Reinelement ist, kann auch hier nur der (n,γ)-Prozeß, nicht ein $(n,2n)$-Prozeß vorliegen. Dies ist einer der Fälle, die zeigen, daß ein aktives Isotop keineswegs zwischen zwei stabilen liegen muß, wenn es sowohl durch thermische wie durch schnelle Neutronen entsteht — eine Schlußweise, die in der amerikanischen Literatur anzutreffen ist.

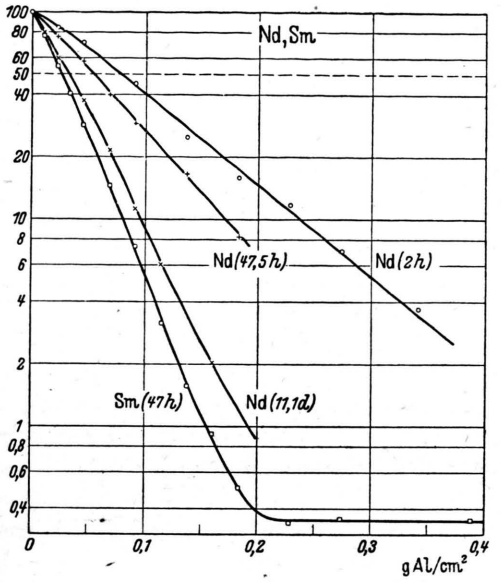


Abb. 5. Absorptionskurven der Nd- und Sm-Strahlungen in Aluminium.

5. *Neodym.* Nd_2O_3 „sehr rein" ergab in mehreren Versuchsreihen drei gut definierte Aktivitäten von $T = 120 \pm 3$ min; $47{,}5 \pm 1{,}5$ h und $11{,}1 \pm 0{,}2$ d. Die beiden längerlebigen haben ähnliche Intensität wie die des Cers. Die Absorptionskurven der Strahlen wurden in verschiedenen Phasen des Abfalls gemessen und daraus die Absorptionskurven der drei Komponenten berechnet (Abb. 5). Nach den Halbwertdicken kann man die Grenzenergien grob schätzen auf 1,6; 1,1; 0,8 eMV für den 2-h-, 47-h- und 11-d-Körper. Man sieht aus Abb. 5, daß der 47-h-Körper sich in der Absorption deutlich vom Sm (47 h) unterscheidet. Ebenso wenig kann der 11-d-Körper mit Ce (12,5 d) verwechselt werden (vergl. Abb. 4).

Die 47-h- und 11-d-Aktivitäten wurden auch mit schnellen Neutronen gefunden (nach der 2-h-Aktivität wurde nicht gesucht). Das Intensitätsverhältnis war jedoch verschieden. Während mit thermischen Neutronen die Sättigungsaktivität des 47-h-Körpers, korrigiert für Absorption im Präparat selbst und im Zählrohr, 0,9-mal so groß war wie die des 11-d-Körpers (Ziff. 13), betrug dieses Verhältnis mit schnellen Neutronen 2,2.

H. B. Law, M. L. Pool, J. D. Kurbatow u. L. L. Quill[10] haben mit Neutronen und Deuteronen Aktivitäten von 2,3 h; 47 h und 10 d beobachtet, die mit den hier angegebenen sicher identisch sind.

Die elektronenstrahlenden Isotope des Nd sind besonders interessant, weil sie in das Element 61 übergehen, das höchstwahrscheinlich keine stabilen Isotope besitzt, so daß weiterer Zerfall nach Sm, unter Umständen sogar bis zum Eu zu erwarten ist. Aus diesem Grunde ist aber auch eine Zuordnung der beobachteten Halbwertzeiten vorerst nicht möglich. Sie können entweder zu Nd-Isotopen gehören, oder zum Element 61, indem nämlich zunächst ein relativ kurzlebiges Nd-Isotop entsteht, das dann in ein 61-Isotop der beobachteten Halbwertzeit übergeht. Intensitätsmäßig wäre z. B. der 2-h-Körper als Mutter einer der beiden anderen Aktivitäten möglich (Tab. 2). Selbst die folgende längere Zerfallsreihe ist nicht ganz auszuschließen:

$$Nd^{150}(n,\gamma)\,Nd^{151}(\text{kurz}) \rightarrow 61^{151}(\text{kurz}) \rightarrow Sm^{151} \rightarrow Eu^{151}.$$

Das hypothetische Sm^{151} mit einer der hier beobachteten Aktivitäten konnte zwar bisher nicht aus Sm^{150} (n,γ) gewonnen werden, es könnte aber isomer sein mit einer der beiden beim Sm beobachteten Aktivitäten, auch mit der noch fehlenden dritten Sm-Aktivität (vergl. Ziff. 6).

Der von J. C. McLennan u. W. H. Rann[11] angegebene 35-h-Körper dürfte im wesentlichen unser 47-h-Körper sein. Eine von Pool u. Quill[12] angegebene 84-h-Aktivität wurde nicht beobachtet.

6. *Samarium.* Das Sm-Mg-Nitrat, aus dem das Sm_2O_3 hergestellt wurde, sollte 99,8-proz. sein mit Eu und Gd als Verunreinigungen. Die Abfallskurve nach Bestrahlung mit thermischen Neutronen wurde sowohl mit unbedecktem Präparat als auch mit 1 mm Al-Filter aufgenommen. Im letzteren Falle machte sich der Eu-Gehalt besonders deutlich durch die Abfalls- und Absorptionskurve bemerkbar, was nach den Absorptionsverhältnissen

[9] Vergl. J. J. Livingood u. G. T. Seaborg, Rev. mod. Physics **12**, 30 [1940].

[10] Physic. Rev. **59**, 936 [1941].

[11] Nature **136**, 831 [1935].

[12] Physic. Rev. **53**, 437 [1938].

leicht verständlich ist. Im übrigen zeigten beide Kurven den bekannten 47-h-Abfall des Samariums; gemessen wurde $T = 47 \pm 1$ h. Dieselbe Aktivität wurde auch mit schnellen Neutronen erhalten. Die zugehörige Absorptionskurve ist in Abb. 5 eingetragen. Die Grenzenergie der β-Strahlung ist nach der Reichweite auf 0,75 eMV zu schätzen.

Die durchdringende Strahlung, die hinter 1 mm Al übrigbleibt, fällt ebenfalls mit $T = 47$ h ab, gehört also zu demselben Isotop wie die β-Strahlung. Abb. 6 zeigt ihre Absorptionskurve in Blei. Diese läßt zwei Komponenten erkennen, von denen die härtere nach grober Schätzung eine mittlere Energie von etwa 0,3 eMV hat. Die absolute Intensität

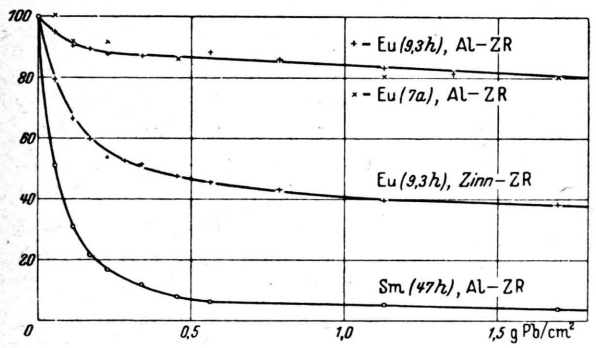


Abb. 6. Absorptionskurven der durchdringenden Sm- und Eu-Strahlungen in Blei.

dieser γ-Strahlung beträgt nur einige Quanten auf 100 β-Teilchen, sie ist also als Bremsstrahlung der β-Strahlen zu verstehen. Die Absorbierbarkeit der weichen Komponente läßt sogleich eine K-Strahlung vermuten. Um dies zu prüfen, wurden Absorptionsmessungen mit selektiven Filtern gemacht, wie in I beschrieben. Der Absorptionssprung wurde zwischen Ce und Pr gefunden. Es liegt also die K-Strahlung des Folgeproduktes Eu vor. Hiernach ist der Ursprung dieser K-Strahlung klar: das Sm geht unter β-Zerfall in ein *angeregtes* Eu über, dessen γ-Strahlung in der K-Schale umgewandelt wird und zwar praktisch vollständig. Der γ-Übergang im Eu muß daher hoch verboten sein, das angeregte Eu kann als metastabil angesprochen werden; seine Halbwertzeit kann jedoch nicht größer als 47 h sein. Es ist ein Isomer entweder eines der beiden stabilen Eu-Kerne ($Eu^{151, 153}$) oder des noch unbekannten Eu^{155}.

Interessant sind in diesem Falle noch die Intensitätsverhältnisse. Da der γ-Übergang vom metastabilen zum normalen Eu hoch verboten ist, wird wahrscheinlich dasselbe für den direkten β-Übergang vom Sm zum *normalen* Eu gelten, es wird also praktisch nur der β-Übergang zum metastabilen Eu auftreten. Daher sollten ebenso viele primäre β-Teilchen wie K-Anregungen vorkommen. Weiter entstehen aber bei der inneren Umwandlung der γ-Strahlen noch sekundäre β-Teilchen in derselben Zahl wie die primären. Wahrscheinlich werden jedoch die sekundären β-Teilchen so weich sein, daß sie nur zum Teil durch die Messung und die Absorptionskorrektionen erfaßt werden. Jedenfalls ist hiernach für das beobachtete Verhältnis von K-Anregungen zu β-Teilchen ein Wert zwischen $^1/_2$ und 1 zu erwarten, wenn man die Korrektionen für Absorption im Präparat selbst und in der Zählrohrwand in der in Ziff. 13 beschriebenen Weise ausführt. Nach Tab. 2 ist der tatsächlich gefundene Wert 0,7, in Übereinstimmung mit der Erwartung.

Der Vollständigkeit wegen sei noch eine andere Deutungsmöglichkeit erwähnt. Die Halbwertzeit von 47 h könnte zu dem metastabilen Eu selbst gehören, das dann aus einem kurzlebigen Sm entstehen müßte. Die primären β-Strahlen würden dann fortfallen, und es müßten ebenso viele K-Anregungen wie β-Teilchen auftreten. Auch sind dann die beobachteten β-Teilchen wohl energiereicher, als man nach den bei anderen Isomerenpaaren vorkommenden Energiedifferenzen erwarten würde. Diese Schwierigkeiten fallen allerdings fort, wenn man als Produkt das sicher radioaktive Eu^{155} annimmt:

$$Sm^{155}\ (\text{kurz}) \rightarrow {}^*Eu^{155}\ (47\text{ h}) \rightarrow Eu^{155}\ (\text{kurz}) \rightarrow Gd^{155}.$$

Die beobachteten β-Teilchen wären dann im wesentlichen die des Eu^{155}, und die Intensitätsverhältnisse wären im Endeffekt dieselben wie bei der ersten Deutung. Vorläufig liegt jedoch kein Grund vor, diese zweite Deutung vorzuziehen.

Die kurzlebige Sm-Aktivität von $T \approx {}^1/_2$ h, die Fermi und Hevesy u. Levi sowie Pool u. Quill angeben, wurde hier ebenfalls beobachtet, aber nicht genauer untersucht.

Eine sichere Zuordnung der beiden Aktivitäten zu den drei möglichen Isotopen $Sm^{151, 153, 155}$ ist nach dem obigen nicht ohne weiteres möglich.

7. *Europium.* Für das benutzte Eu_2O_3 waren als einzige Verunreinigungen angegeben: 0,03—0,04% Gd und 0,02—0,03% Sm. Es wurden nur die beiden schon bekannten Eu-Aktivitäten beobachtet. Für die kurzlebige wurde $T = 9{,}3 \pm 0{,}2$ h gemessen.

Diese Aktivität ist sehr stark und kann daher zum Nachweis sehr geringer Mengen von Eu dienen[13]. Sie wird in der Tat in den meisten Erdenpräparaten vom Sm bis zum Dy gefunden. Für die längere der beiden Halbwertzeiten konnte auch hier zunächst nur eine untere Grenze von 3 a festgestellt werden. Weitere Schlüsse auf diese Halbwertzeit werden sich jedoch aus den weiter unten diskutierten Intensitätsverhältnissen ergeben.

Die Absorptionskurven der beiden β-Strahlungen zeigt Abb. 7. Die Grenzenergien liegen hiernach bei rd. 1,8 bzw. 1,0 eMV für die 9,3-h- bzw. die langlebige Aktivität, in Übereinstimmung mit an-

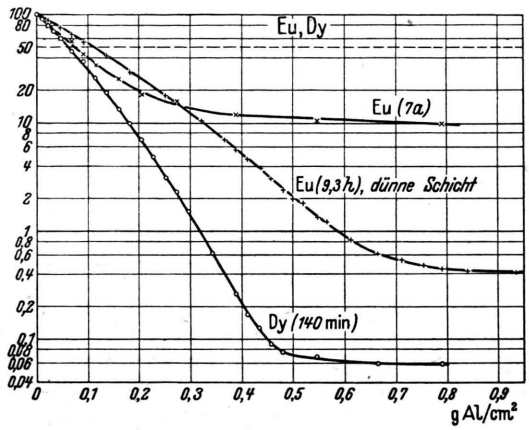


Abb. 7. Absorptionskurven der Eu- und Dy-Strahlungen in Aluminium.

derweitigen Messungen[14]. Beide Aktivitäten sind mit einer durchdringenden Strahlung verbunden, die bei der langlebigen Aktivität außergewöhnlich stark ist. In Abb. 6 sind die Blei-Absorptionskurven der durchdringenden Strahlungsanteile nach Wegfilterung der β-Strahlen durch Aluminium dargestellt. Die beiden Kurven decken sich praktisch und zeigen neben echten γ-Strahlen auch Andeutungen von K-Strahlung.

H. Maier-Leibnitz hat ein Zählrohr mit Zinnauskleidung (10 mg/cm²) konstruiert, das besonders empfindlich für K-Strahlen dieses Bereiches ist, und das er dem Verf. freundlichst zur Verfügung stellte. Die damit aufgenommene Absorptionskurve für die 9,3-h-Aktivität ist ebenfalls in Abb. 6 eingetragen. Diese läßt nun die K-Strahlung sehr deutlich erkennen. Versuche mit selektiven Filtern wurden entsprechend wie beim Sm ausgeführt. Der Absorptionssprung wurde jetzt zwischen La und Ce gefunden. Die vorliegende K-Strahlung ist also die des Sm; sie entsteht durch K-Einfang des aktiven Eu-Isotops. Da diese K-Strahlung mit derselben Halbwertzeit wie die β⁻-Strahlung, nämlich 9,3 h abfällt, handelt es sich um einen dualen Zerfall. Für das Verzweigungsverhältnis erhält man aus den gemessenen Intensitäten nach Anbringen aller Korrektionen für Absorption und für die innere Umwandlung der K-Strahlung (vergl. Ziff. 13): K-Einf./β⁻-Zer. $\approx$ 0,6.

Die eigentliche γ-Strahlung des Eu (9,3 h) ist schon von Tyler (a. a. O.) spektroskopiert worden. Hiernach besteht sie aus drei Linien von 0,123, 0,163 und 0,725 eMV. Aus unseren Messungen schätzt man die Zahl der γ-Quanten auf etwa 1,4 je β-Zerfall oder 2,3 je K-Einfang. Hiernach läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden, wie weit die γ-Strahlen zu dem einen oder anderen Prozeß gehören; dazu wären Koinzidenzmessungen nötig. Es scheint aber, daß mindestens ein Teil der γ-Strahlung zum β-Zerfall gehört, denn, abgesehen von der großen Intensität der γ-Strahlen, sind auch in der Absorptionskurve der β-Strahlen (Abb. 7) gegen Ende der Reichweite zwei β-Gruppen mit verschiedener Grenzenergie zu erkennen.

Bei der langlebigen Aktivität war der durchdringende Strahlungsanteil zu schwach für eine so vollständige Prüfung, doch lassen auch hier die Blei-Absorptionsmessungen (Abb. 6) mit großer Wahrscheinlichkeit auf einen entsprechenden dualen Zerfall schließen. Vor allem aber läßt die große Intensität der durchdringenden Strahlung im Verhältnis zur β-Strahlung kaum eine andere Deutung zu. Als Verzweigungsverhältnis ergibt sich K-Einf./β-Zerfall $\approx$ 12 (Ziff. 13). Die Zahl der Kern-γ-Quanten ist von ähnlicher Größe wie die der K-Einfänge. Die γ-Strahlung wird also mindestens zum größeren Teil zum K-Einfang gehören.

Die Frage, ob die beiden aktiven Eu-Isotope $Eu^{152, 154}$ dual zerfallen, ist schon vorher des öfteren diskutiert, aber noch nicht entschieden worden[15]. Für beide Isotope ist der duale Zerfall leicht verständlich, denn alle vier entstehenden Kerne sind stabil.

An Hand der Intensitätsverhältnisse läßt sich nun auch die bisher nicht bekannte Halbwertzeit des langlebigen Eu-Isotops abschätzen. Wie in

[13] G. Hevesy u. H. Levi, Danske Vidensk. Selskab. XIV, Nr. 5 [1936] und XV, Nr. 11 [1938].

[14] A. W. Tyler, Physic. Rev. **56**, 125 [1939]; K. Fajans u. D. Stewart, ebd. S. 625.

[15] K. Fajans u. D. W. Stewart [14].

Ziff. 13 gezeigt wird, ergibt sich durch Vergleich mit den Reinelementen Ho und Tm, daß der absolute Aktivierungsquerschnitt für die 9,3-h-Aktivität in der Nähe von $750 \cdot 10^{-24}$ cm² liegt (Tab. 2). Der gesamte Aktivierungsquerschnitt für alle Eu-Aktivitäten zusammen kann gleich dem von anderer Seite direkt gemessenen Absorptionsquerschnitt von etwa $3300 \cdot 10^{-24}$ gesetzt werden (Tab. 2), da keine stabilen oder metastabilen Isotope gebildet werden. Daher bleibt für den Aktivierungsquerschnitt der langlebigen Aktivität $2550 \cdot 10^{-24}$ übrig. Weiter ergaben die vorliegenden Messungen, daß nach kurzer Bestrahlung die β-Aktivität des 9,3-h-Zerfalls 14000-mal so stark ist wie die langlebige β-Aktivität. Rechnet man die jeweiligen K-Aktivitäten hinzu, so wird dieses Verhältnis 1800. Nun ist allgemein die Aktivität proportional dem Wirkungsquerschnitt und der reziproken Halbwertzeit. Daher gilt

$$1800 = \frac{750}{9{,}3} : \frac{2550}{T},$$

wo T die gesuchte Halbwertzeit des langlebigen Eu, in Stunden gemessen ist. So erhält man schließlich $T = 7 \pm 4$ a. Die hohe Fehlergrenze ist durch die Unsicherheit der verschiedenen eingehenden Faktoren bedingt. Man erkennt, daß der große Absorptionsquerschnitt des Eu für thermische Neutronen zum überwiegenden Teil auf der Entstehung der langlebigen K-Aktivität beruht.

. Da die beiden stabilen Eu-Isotope $Eu^{151, 153}$ gleich häufig sind, sind die Isotopenquerschnitte etwa $1500 \cdot 10^{-24}$ für die 9,3-h-Aktivität, $5100 \cdot 10^{-24}$ für die 7-a-Aktivität. Eine sichere Zuordnung zu je einem der in Betracht kommenden Isotope $Eu^{152, 154}$ ist vorläufig nicht möglich. Die von Pool und Quill vorgenommene Zuordnung auf Grund eines angenommenen (n, 2n)-Prozesses ist nicht stichhaltig (vergl. Ziff. 4).

8. *Gadolinium.* Ein Gd_2O_3-Präparat mit angeblich 0,2% Tb als einziger Verunreinigung ließ als sichere Aktivitäten nur die von Eu (9,3 h und 7 a), Sm (47 h), Tb (73 d) und eine ungeklärte Aktivität von einigen Tagen erkennen. Immerhin widersprechen die Messungen nicht einer von Pool u. Quill angegebenen schwachen Gd-Aktivität von $T = 17$ h.

9. *Terbium.* Es standen nur 21 mg 80-proz. Tb_4O_7 zur Verfügung. Die Aktivitätsanalyse mit thermischen Neutronen ergab Dy als Hauptverunreinigung. Sonst wurde nur die 73-d-Aktivität des Tb^{160} beobachtet, über die schon früher berichtet wurde[16]. Diese wurde zuerst an einem unreinen Dy_2O_3-Präparat gefunden, dessen Tb-Gehalt sich hieraus zu etwa 6% ergab. Die Abfallskurven der beiden Präparate stimmten gut überein und ergaben als Halbwertzeit $73{,}5 \pm 1$ d.

Die Absorptionskurven der beiden Präparate sind in Abb. 2 wiedergegeben. Wie man an der ebenfalls eingezeichneten Kurve für Sc^{46} (85 d) sieht, ist eine Verwechslung mit diesem Isotop ausgeschlossen. Die Form der Tb-Kurven läßt darauf schließen, daß die β_--Strahlung aus mehreren Teilstrahlungen mit verschiedener Energiegrenze zusammengesetzt ist. Für die energiereichste Gruppe kann die Grenzenergie auf etwa 0,75 eMV geschätzt werden.

Der durchdringende Strahlungsanteil ist auffallend intensiv; er macht sich naturgemäß bei dem dicken „Dy"-Präparat (170 mg/cm²) stärker bemerkbar als bei dem dünnen Tb-Präparat (7 mg/cm²). Hiernach entfallen mehrere γ-Quanten auf einen β-Zerfall. Es müssen also häufig angeregte Dy^{160}-Zustände entstehen, die in mehreren Stufen in den Grundzustand übergehen. Hiermit ist die zusammengesetzte Struktur des β-Spektrums im Einklang. Außerdem besteht die Möglichkeit, daß der durchdringende Strahlungsanteil zum Teil (sicher nicht ganz) aus K-Strahlung besteht, die durch K-Einfang entsteht. Da Gd^{160} stabil ist, ist ein dualer β_--K-Zerfall durchaus denkbar.

Für Tb^{160} ist von mehreren Seiten schon eine Halbwertzeit von 3,3 bis 3,9 h angegeben worden[17]. Diese Aktivität hätte hier wegen des hohen Dy-Gehaltes unseres Tb-Präparates nicht beobachtet werden können. Ihre Existenz vorausgesetzt, müssen zwei isomere Tb^{160} angenommen werden.

10. *Dysprosium.* Auch das reinste der untersuchten Dy_2O_3-Präparate („spektroskopisch reinst") ließ noch einen Tb-Gehalt von 0,2% erkennen, daneben eine Spur Ho (< 0,1%). Nach Korrektion hierfür ergab sich ein rein exponentieller Abfall mit der Halbwertzeit $140 \pm 1{,}5$ min für das Dy^{165}. Die höheren Literaturwerte (150 min und mehr) werden wohl auf einen längerlebigen Untergrund und zu kurze Meßdauer zurückzuführen sein[18]. Es

[16] W. Bothe, Naturwiss. **31**, 551 [1943].

[17] S. Sugden, Nature [London] **135**, 469 [1933]; G. Hevesy u. H. Levi[13]; M. L. Pool u. L. L. Quill[12].

[18] Die Herren W. Riezler und E. Fünfer teilten mir unabhängig mit, daß sie beide T = 138 min gemessen haben, in Übereinstimmung mit obigem Wert.

ist allgemein zu beachten, daß die Hauptfehlerquellen bei der Bestimmung von Halbwertzeiten, nämlich langlebiger Untergrund und mangelndes Auflösungsvermögen bzw. Sättigungsmangel der Meßapparatur, beide im Sinne einer scheinbaren Verlängerung der Halbwertzeit wirken.

Die Absorptionskurve der Dy-Strahlung in Aluminium zeigt Abb. 7. Die Reichweite der β_-Strahlen wurde nicht sehr genau bestimmt, sie entspricht den Literaturwerten für die Grenzenergie, die zwischen 1,4 und 1,9 eMV liegen. Wenn neben der zu erwartenden Bremsstrahlung noch eine K- oder γ-Strahlung vorhanden ist, kann sie nur schwach sein.

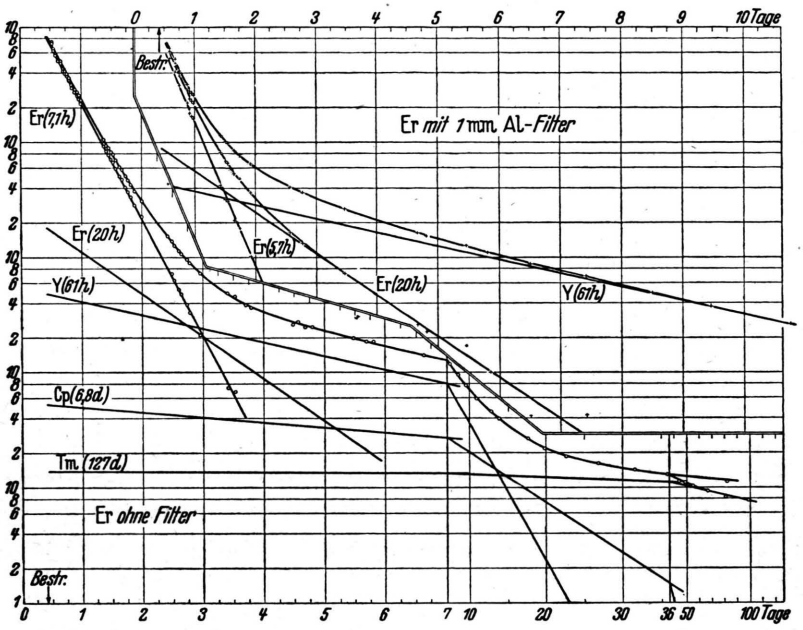


Abb. 8. Abfallskurven von Er (unrein).

11. *Holmium.* Das verwendete Präparat bestand aus 19 mg Ho_2O_3 „reinst" (= 6,2 mg/cm²). Es wurde die bekannte Ho^{166}-Aktivität von rd. T = 30 d gemessen. Der Abfall wurde bis zu etwa 10^{-4} der Anfangsaktivität verfolgt und ergab T = 27,3 ± 0,5 h. Die längerlebige Restaktivität betrug nur rd. $3 \cdot 10^{-4}$.

Die Absorptionskurve der β-Strahlen zeigt Abb. 1. Das β-Spektrum scheint einfach zu sein mit einer oberen Energiegrenze von 1,8 eMV oder noch etwas höher (nach Hevesy u. Levi 1,6 eMV). Eine γ-Strahlung ist dementsprechend nicht vorhanden. Selbst die Bremsstrahlung macht sich bei einer Schwächung auf 0,04% noch nicht bemerkbar, da die Schicht dünn war und die austretenden β-Strahlen nur auf Aluminium trafen.

12. *Erbium.* Genaue Messungen an Er sind schwierig, weil dieses Element gewöhnlich mit anderen, stark aktivierbaren Erden verunreinigt ist, während die eigentlichen Er-Aktivitäten schwach sind. Für das reinste verfügbare Er_2O_3-Präparat war als einzige Verunreinigung 0,5% Yttrium angegeben. An diesem wurden Bestrahlungen in schwachen bis zu sehr starken Dosen vorgenommen. Abb. 8 zeigt die Abfallskurven für das unbedeckte Präparat sowie für Filterung mit 1 mm Al. Die letztere Kurve ist einfach zu analysieren. Es ergeben sich drei Komponenten, von denen die langlebigste die 61-h-Aktivität des Y darstellt (Ziff. 1). Die beiden anderen Komponenten haben Halbwertzeiten von 20 h und 5,7 h. Die Abfallskurve des unbedeckten Präparates wurde länger verfolgt, weil sie sich als komplizierter erwies. Zu ihrer Darstellung sind mindestens 5 Komponenten nötig; die Halbwertzeiten sind: ~ 4 Monate, 7 d, 61 h, 20 h und 7,1 h.

Die Absorptionsanalyse der längerlebigen Komponenten wurde wieder nach dem in I beschriebenen Verfahren durchgeführt. Die Komponente von 4 Monaten ist danach zweifellos Tm (127 d). Die 7-d-Komponente konnte an Hand der Absorptionskurve mit praktischer Sicherheit als Cp (6,8 d) identifiziert werden. In der Tat haben Tm und Cp nach I so weiche β-Strahlungen, daß sie sich in der Abfallskurve mit 1 mm Al-Filter nicht mehr bemerkbar machen können. Dies ist wieder ein Beispiel für den Nutzen der Filterung. Die Absorptionskurve der 61-h-Komponente stimmte vollkommen mit der des Y überein. Die Gehalte an Y, Cp und Tm ergaben sich zu etwa 1,5; 0,3; 0,1%. Für Ho fand sich kein Anzeichen.

Für das Er selbst bleiben danach die folgenden Halbwertzeiten übrig: 20 ± 2 h (mit und ohne Filterung) und 7,1 h (ohne Filter) bzw. 5,7 h (mit 1 mm Al-Filter). Der Unterschied zwischen den letzten beiden Werten kann nicht durch eine Unsicherheit in der Zerlegung der Abfallskurven er-

klärt werden. Es entsteht daher zunächst der Verdacht einer weiteren Verunreinigung. Unter den Erden ist aber keine Aktivität bekannt, deren Beimengung die Diskrepanz erklären könnte. Auch die geringe Menge Cp (3,7 h), die mit dem Cp (6,8 d) entstehen sollte, gibt keine Erklärung. Wenn also nicht noch irgend eine ausgefallene Verunreinigung des Er-Präparates vorliegt, muß man wohl schließen, daß die 6- bis 7-h-Aktivität des Er zusammengesetzt ist aus zwei Komponenten ähnlicher Halbwertzeit, von denen die kürzerlebige die durchdringendere Strahlung hat.

Die Absorptionskurven der beiden Er-Aktivitäten konnten nur durch eine ziemlich verwickelte Analyse gewonnen werden. Die Grenzenergien lassen sich daher nur schätzen auf $\sim$1,6 eMV für den 6- bis 7-h-Körper, $\sim$0,6 eMV für den 20-h-Körper. In beiden Fällen tritt auch eine γ-Strahlung auf, die beim 20-h-Körper besonders stark ist.

Frühere Untersuchungen haben eine Er-Aktivität von 12 h[13] bzw. zwei von 5 h und 12 h[12] ergeben. Hier konnte keine Andeutung einer 12-h-Aktivität gefunden werden. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß ein 12-h-Abfall vorgetäuscht werden kann, wenn die Messung nicht genügend weit ausgedehnt wird.

Eine weitere, früher[11] angegebene, schwache 6-min-Aktivität des Er konnte auch hier nachgewiesen werden, und zwar mit etwa derselben Intensität. Sie wurde aber nicht genauer untersucht.

Für die mindestens drei Er-Isotope von T = 6 min, 6—7 h und 20 h stehen praktisch nur die Massenzahlen 169 und 171 zur Verfügung (Er^{165} ist als Positronenstrahler von 1,1 min bekannt[12]). Daher ist Isomerie möglich. Eine genauere Zuordnung ist vorläufig nicht möglich. Vielleicht gehört aber auch eine der Halbwertzeiten zu Tm^{171}, das aus einem kurzlebigen Er^{171} entstehen könnte.

13. *Intensitätsverhältnisse.* Zum Schluß seien noch einige praktisch und theoretisch interessante Intensitätsangaben gemacht. Man kann aus den Intensitäten, die man mit einer bestimmten Bestrahlungsstärke und -dauer erhält, auf die relativen Wirkungsquerschnitte der Aktivierung schließen. Hierzu ist allerdings eine Reihe von Umrechnungen nötig, die im vorliegenden Falle meist nicht sehr genau durchzuführen sind:

a) Die Strahlen des aktivierten Präparates werden z. Tl. schon im Präparat selbst absorbiert. Ist μ der Absorptionskoffizient, d die Dicke des (homogen durchaktivierten) Präparates, so kommt von den einseitig emittierten Strahlen nur der Bruchteil $(1-e^{-\mu d})/\mu d$ zum Austritt. Für die β-Strahlen muß μ aus der gemessenen Absorptionskurve entnommen werden, wobei aber etwaige sehr energiearme β-Komponenten nicht miterfaßt werden. Für die K-Strahlungen können die direkten Absorptionsmessungen mit selektiven Filtern (Ziff. 6 u. 7) benutzt werden.

b) Auf dem Wege in das Zählrohr haben die β-Strahlen noch eine Cellophanfolie von 4 mg/cm² und die Zählrohrwand von 27 mg/cm² zu durchdringen. Die entsprechende Absorption läßt sich mit dem erwähnten μ-Wert berücksichtigen, wiederum mit dem Vorbehalt, daß keine sehr energiearmen Komponenten vorhanden sind. Die K-Strahlen mußten hinter 1 bis 3 mm Al gemessen werden, um die β-Strahlen wegzufiltern, und wurden dabei ebenfalls merklich absorbiert.

c) Bei den K- und γ-Strahlen ist die Ansprechwahrscheinlichkeit des Al-Zählrohres zu berücksichtigen. H. Maier-Leibnitz hat in neuen Versuchen[19] die hierfür von Norling[20] gegebene Kurve im wesentlichen bestätigt und nach kleineren Quantenenergien fortgesetzt. Für die hier vorkommenden K-Strahlungen gilt etwa ein Wert von $8 \cdot 10^{-4}$. Ferner ist zu berücksichtigen, daß rd. 15% der K-Strahlung durch innere Umwandlung (Auger-Effekt) verloren gehen.

d) Wenn das Präparat die thermischen Neutronen stark absorbiert, senkt es die Neutronendichte, die an seinem Ort bei der Bestrahlung in Paraffin herrscht; die Aktivierung fällt daher relativ zu anderen, schwach absorbierenden Präparaten zu klein aus. Ist dieser Effekt nicht sehr groß, so kann er an Hand früher mitgeteilter Berechnungen und Messungen[21] berücksichtigt werden. Für die besonders stark absorbierenden Elemente wurden einige neue Vergleichsmessungen mit dicken und dünnen Präparaten gemacht. Bei einer Oxydmenge von 0,5 g auf einer Kreisfläche von 2 cm Durchmesser wird Dy etwa 2-mal, Eu etwa 3-mal, Sm etwa 4-mal zu schwach aktiviert.

In Tab. 2 enthalten die Spalten 2 und 3 Relativwerte der Aktivitäten, die unmittelbar nach einer *kurzen* Bestrahlung mit thermischen Neutronen mit einem Al-Zählrohr von 0,1 mm Wand gemessen wurden. Spalte 2 gilt für Präparate, die 0,5 g Oxyd auf einer Kreisfläche von 2 cm Durchmesser ent-

[19] Erscheint demnächst.

[20] F. Norling [8].

[21] W. Bothe, Z. Physik **120**, 437 [1943].

Aktivität und Strahlung	Intens. in 0,1 mm Al-ZR: 0,5 g Oxyd auf 2 cm ∅	Intens. in 0,1 mm Al-ZR: dünne Schicht	HW-Dicke mg Al/cm²	Aktivierungs-Querschnitt 10^{-24} cm²	Absorptions-Querschnitt 10^{-24} cm²
Sc 85 d β	3,7	10	10	> 13	— ; —
Sc 85 d K + γ	6	2	—		
Y 61 h β	380	140	155	1	~ 4 ; —
La 40 h β	1800	800	80	> 7	10 ; 29
La 40 h γ	70	17	—		
Ce 33 h β	30	15	67	0,12	
Pr (?) 12,5 d β	1,7	1,2	40	0,11 > 0,6	15 ; 3
Ce 30 d β	0,6	0,9	15	> 0,4	
Pr 19 h β	9000	3000	150	13	— ; ⩽ 12,5
Nd 2 h β	640	320	80	0,16	
Nd 47 h β	27	16	55	0,21 0,6	72 ; 65
Nd 11 d β	2,6	2,5	30	0,24	
Sm 21 m β	20 000	—	—	—	
Sm 47 h β	500	1900	26	42 ~ 75	7000 ; 6000
Sm 47 h K	1,8	2	—	30	
Eu 9,3 h β	200 000	210 000	105	470	
Eu 9,3 h K	100	90	—	280	
Eu 9,3 h γ	900	600	—	— 3300	2700 ; 3900
Eu 7 a β	11	14	60	200	
Eu 7 a K	0,14	0,14	—	2300	
Eu 7 a γ	1,3	0,9	—	—	
Tb 73 d β	28	28	27	> 22	— ; —
Tb 73 d K + γ	3	1	—		
Dy 140 m β	$\boxed{10^6}$	$\boxed{10^6}$	63	600	780 ; 860
Ho 27 h β	20 000	7000	120	$\boxed{49}$	52 ; 47
Er 6—7 h β	850	520	60	> 1	
Er 6—7 h γ	4	1	—	> 1,4	185 ; 233
Er 20 h β	18	30	18	> 0,4	
Er 20 h γ	1	0,2	—		
Tm 127 d β	110	80	39	95	114 ; 69
Yb 2,4 h β	2300	1200	65	0,9	
Yb 99 h β	86	160	15		
Yb 99 h K	0,5	0,2	—	22	
Yb 99 h γ	2	0,5	—	34	50 ; 46
Yb 33 d K	0,13	0,04	—		
Yb 33 d γ	0,04	0,01	—	11	
Cp 3,6 h β	43 000	24 000	63	26	
Cp 6,8 d β	250	450	16	66 105	165 ; 99
Cp 6,8 d K	0,7	0,2	—	13	
Cp 6,8 d γ	0,9	0,2	—	—	

Tab. 2. Intensitätsangaben für die Bestrahlung seltener Erden mit thermischen Neutronen entstehende Aktivität.

halten. Spalte 3 gilt für unendlich dünne Oxydpräparate von gleicher Masse. Spalte 3 ergibt sich aus Spalte 2 durch Abschätzung der Einflüsse a) und d). In beiden Spalten ist die Dy-Aktivität $= 10^6$ gesetzt. Schon von diesen Zahlen darf keine allzu große Genauigkeit erwartet werden, zumal verschiedene und z. Tl. nicht sehr konstante Strahlenquellen verwendet werden mußten[22]. Die Genauigkeit dürfte aber für viele Analysenzwecke ausreichen. Für die Umrechnung auf andere Meßbedingungen und zur einfachen Kennzeichnung des Durchdringungsvermögens sind in Spalte 4 die Halbwertdicken der β-Strahlen in Aluminium aufgeführt.

[22] In einigen Fällen war Hr. Riezler so freundlich, die relativen Dosen an einem mitaktivierten Stückchen Tantalblech zu messen. Die Aktivität des entstehenden Ta^{182} (10^0 d) ist noch bei mehrtägiger Bestrahlung proportional zur Dosis. Das Riezlersche Verfahren hat sich gut bewährt.

Spalte 5 enthält die Wirkungsquerschnitte der Aktivierung normaler Isotopengemische. Hierfür wurden die gemessenen Aktivitäten auf eine bestimmte kurzzeitige Bestrahlungsdosis und auf 1 Mol umgerechnet, dann korrigiert für alle oben erwähnten Einflüsse und mit der Halbwertzeit multipliziert. Schließlich wurde noch ein Normierungsfaktor angebracht, der so bemessen ist, daß die Zahlen als angenäherte Absolutwerte der Aktivierungsquerschnitte angesehen werden können. Dieser Faktor wurde folgendermaßen bestimmt: In Spalte 6 der Tabelle sind die direkt gemessenen *Absorptions*-Querschnitte für thermische Neutronen aufgeführt[23]. Für Ho und Tm muß nun der Absorptionsquerschnitt mit dem β-Aktivierungsquerschnitt übereinstimmen, da beides Reinelemente sind, und da die daraus entstehenden aktiven Isotope keine merkliche K- und γ-Strahlung aussenden und anscheinend auch keine Isomere besitzen. Hieraus ergibt sich der Normierungsfaktor, und zwar befriedigenderweise für beide Elemente übereinstimmend. Beim Ce wurde so gerechnet, als ob die 12,5-d-Aktivität primär, und nicht erst aus der 33-h-Aktivität entstünde (Ziff. 3).

In einigen Fällen konnten nur untere Grenzen für den Aktivierungsquerschnitt angegeben werden, weil die Stärke der γ-Strahlung vermuten läßt, daß das β-Spektrum zusammengesetzt ist, und daß weichere β-Komponenten der Messung entgingen. Beim Yb (99 h) konnte hierfür eine Korrektion von +40% geschätzt und angebracht werden (vergl. I). Der Vergleich mit älteren Angaben von Hevesy und Levi (a. a. O.) zeigt nicht durchweg Übereinstimmung, insbesondere ist Cp (6,8 d) relativ zu Dy nach unseren Messungen rund 10-mal stärker aktiv als nach Hevesy und Levi. Bemerkenswert ist noch, daß sich aus dem K-strahlenden Yb^{169} (33 d) ein sehr hoher *Isotopen*-Querschnitt des Yb^{168} ergibt. Da dessen Isotopenhäufigkeit nur 0,06% beträgt, ist der Isotopenquerschnitt rd. $20000 \cdot 10^{-24}$, das ist einer der größten bekannten Wirkungsquerschnitte.

Interessant ist schließlich noch ein Vergleich der Spalten 5 und 6 der Tab. 2. Bei den Reinelementen (Sc, Y, La, Pr, Tb, Ho, Tm) und beim Ce sollten Aktivierungs- und Absorptionsquerschnitte übereinstimmen, weil durch den (n,γ)-Prozeß nur aktive Isotope entstehen können. Dasselbe gilt für Cp, wo nur der Prozeß Cp^{175} (n,γ) Cp^{176} zu einem (praktisch) stabilen Isotop führen könnte; dieser Prozeß wird aber wegen des großen Spinunterschiedes nicht auftreten, statt dessen entsteht das Isomer $*Cp^{176}$ (6,8 d). So weit die, allerdings noch recht lückenhaften, Messungen reichen, sind in der Tat in diesen Fällen die Spalten 5 und 6 nicht im Widerspruch miteinander. Bei Eu wurde die ebenfalls zu verlangende Übereinstimmung durch die Wahl der längeren Halbwertzeit hergestellt (Ziffer 7). Bei den übrigen Elementen gibt es benachbarte stabile Isotope, so daß (n,γ)-Prozesse ohne Aktivierung vorkommen können. Daher sind hier die Absorptionsquerschnitte z. Tl. erheblich größer als die Aktivierungsquerschnitte.

Den Herren Gentner, Maurer und Riezler habe ich für Hilfe bei den Bestrahlungen zu danken.

[23] Die erste Zahl stammt jeweils von H. Bomke u. H. Reddemann (Z. Physik **120**, 56 [1942]), die zweite von W. Riezler (unveröffentlicht); vergl. den Bericht von K. Diebner, W. Herrmann u. E. Grassmann, Physik. Z. **43**, 440 [1942].

Isomere zu stabilen Kernen durch Neutroneneinfang bei Dysprosium und Hafnium

Von Arnold Flammersfeld

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforschg. **1**, 190—196 [1946]; eingegangen am 4. April 1946)

Beim Bestrahlen von Dysprosium mit verlangsamten D + D-Neutronen wurde eine neue Aktivität der Halbwertszeit $T = 1{,}25$ Min. gefunden, die eine ungewöhnlich kleine Energie der ausgesandten Elektronen (130 KeV) aufweist. Aus Betrachtungen im Sargent-Diagramm ließ sich zeigen, daß kein β-Zerfall, sondern ein Isomerenübergang vorliegt. Der angeregte Dysprosiumkern entsteht durch Neutroneneinfang aus dem nächstniedrigeren Dysprosium-Isotop. Mit Hilfe der Häufigkeiten der Dysprosium-Isotope und der Mattauchschen Regeln für Kernisomerie wurde die neue Halbwertszeit dem ^{163}Dy* zugeordnet. Beim Hafnium ergab sich mit langsamen Neutronen eine ebenfalls noch nicht bekannte Aktivität der Halbwertszeit $T = 19$ Sek. Hier liegt ein Isomeren-Übergang vor, der dem beim Dy völlig analog ist und dem angeregten ^{177,179}Hf* zugeordnet wurde.

Dysprosium

Herstellung der Präparate[1]

Verwendet wurde Dy_2O_3, das von der Auer A.-G. bezogen wurde und nach Angaben der Hersteller 99,5% reines Dysprosium enthielt. Die Verunreinigungen waren nicht näher bekannt. Da die Präparate möglichst reproduzierbar bestrahlt werden sollten, konnten sie nicht in Pulverform verwendet werden, sondern mußten in definierter Lage auf einer nicht aktivierbaren Unterlage aufgebracht werden. Als geeignet hierzu erwies sich Bleiblech der Dicke 0,5 mm, das bei den zur Verfügung stehenden Neutronenintensitäten praktisch nicht aktiv wurde. Ca. 200 mg Dy_2O_3 wurden dann in Chloroform aufgeschüttelt, auf das Bleiblech ein viereckiger Rahmen von 40×35 mm aufgestellt und das Chloroform-Dysprosium-Gemisch schnell, ohne zu tropfen, in einem Zuge darüber ausgegossen. Nach dem Verdunsten des Chloroforms blieb eine sehr gleichmäßige Schicht zurück, die aber noch mechanisch empfindlich war. Der Rahmen wurde abgenommen und dann das Präparat mit Hilfe eines Zerstäubers vorsichtig mit verdünntem Zaponlack bestäubt. Nach dem Trocknen der Zaponschicht wurden so sehr haltbare Dy_2O_3-Schichten der Dicke 14 mg/cm² erhalten, wozu noch etwa 1 mg/cm² Zaponlack hinzukam. Besondere Versuche hatten ergeben, daß auch der Zaponlack keinen Beitrag zur Aktivität lieferte. Außer diesen Präparaten, die in bezug auf Neutronenabsorption bereits als dünn zu bezeichnen sind, wurde noch eine besonders dünne Schicht hergestellt, die 1 mg/cm² Dy_2O_3 enthielt und nicht zaponiert wurde.

Bisher bekannte Aktivitäten des Dysprosiums

Dysprosium besitzt folgende stabile Isotope:

158 (Spuren), 160 (0,1%), 161 (21,1%), 162 (26,6%), 163 (24,8%), 164 (27,3%)[2]. Es wird von langsamen Neutronen sehr stark aktiviert. Da das Isotop 158 aus Intensitätsgründen nicht in Frage kommt, wurde die auftretende Halbwertszeit von 2,5 Stdn. dem ^{165}Dy aus ^{164}Dy (n,γ) zugeordnet[3]. Ferner wird noch eine Aktivität von 2,2 Min. angegeben, die mit sehr energiereichen Neutronen aus ^{160}Dy durch einen (n, 2n)-Prozeß entsteht und daher dem ^{159}Dy zugeordnet worden ist[4]. Diese Aktivität kann außer Betracht bleiben, da die hier verwendeten D + D-Neutronen keine (n, 2n)-Prozesse anregen können.

[1] Für apparative Einzelheiten s.: A. Flammersfeld, Z. Naturforschg. **1**, 3 [1946]. Vorläuf. Mitteil. in Naturwiss. **32**, 36 u. 68 [1944].

[2] Häufigkeiten nach W. Wahl, Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja **51**, 64 [1942].

[3] G. v. Hevesy u. H. Levy, Kong. danske Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. **14**, Nr. 5 [1936].

[4] M. L. Pool u. L. L. Quill, Physic. Rev. **53**, 437 [1938].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Bestrahlung mit schnellen Neutronen

Zunächst wurde versucht, Dysprosium mit schnellen, unverlangsamten Neutronen zu bestrahlen. Bei kurzer Bestrahlung von 0,5—5 Min. ergab sich keine mit Sicherheit nachweisbare kurzlebige Aktivität. Bei Bestrahlung von 1 Stde. und mehr ergab sich mit geringer Intensität (auf unendlich umgerechnet 90 Teilchen/Min.) die 2,5-Stdn.-Aktivität. Da eine eventuell vermutete Aktivität mit großer Halbwertszeit wesentlich längere Bestrahlungen und Messungen erfordert hätte, wurde nach einer solchen nicht gesucht. Es konnte also beim Dysprosium kein (n,n)-Prozeß nachgewiesen werden.

Bestrahlung mit langsamen Neutronen

Bei der Bestrahlung des Dysprosiums mit verlangsamten Neutronen und Messung derselben im 10-μ-Zähler[1] ergab sich aber außer der sehr starken 2,5-Stdn.-Aktivität eine ebenfalls sehr starke kurzlebige Aktivität, die besonders bei kurzen Bestrahlungszeiten die lange Komponente bei weitem überwog. Abb. 1a zeigt eine Abfallskurve, die bei 0,5 Min. Bestrahlungszeit erhalten wurde. Sie ist zur Erhöhung der Genauigkeit aus zahlreichen identischen Versuchen addiert[1]. Nach Abzug der langen Halbwertszeit ergibt sich für die kurze Halbwertszeit $T = 1{,}25 \pm 0{,}05$ Min. Eine entsprechende Messung mit normalem 100-μ-Zähler ergab, daß in diesem nur noch Andeutungen von dieser Komponente nachweisbar sind, so daß die Strahlung des 1,2-Min.-Körpers sehr weich sein muß. Zur Bestimmung der Strahlenhärte wurde dann so vorgegangen: Die verschiedenen Dysprosiumpräparate wurden je 30 Sek. bestrahlt, so daß immer ein bestimmtes, genau bekanntes Verhältnis von 1,2-Min.-Körper zum 2,5-Stdn.-Körper bestand. Diese Präparate wurden dann möglichst schnell mit Folien von 10, 20 usw. μ Aluminium bedeckt und gemessen. Nach Abzug des fast ungeschwächten 2,5-Stdn.-Anteils wurde eine Abfallkurve der 1,2-Min.-Aktivität erhalten, die auf Bestrahlungsende extrapoliert den hinter der betreffenden Folie noch meßbaren Teil 1,2-Min.-Körper ergab. Die mit verschiedenen Folien erhaltenen Anfangsaktivitäten, immer bezogen auf gleiche, ungeschwächte 2,5-Stdn.-Aktivität, ergaben die Absorptionskurve der Strahlung. Aus ihr ergab sich eine maximale Reichweite von 16 mg/cm² entsprechend einer Energie der Strahlung von 130 KeV. Die große Absorbierbarkeit der Strahlung zeigt eindeutig, daß es sich um eine β- bzw. e-Strahlung handeln muß. Ob außer der Korpuskularstrahlung noch ein geringer Anteil γ-Strahlen mitwirkt, konnte noch nicht entschieden werden.

Da die Halbwertsdicke der Strahlung des 1,2-Min.-Körpers rund 10 μ Al beträgt, waren für Ausbeuteangaben die 14 mg pro cm²-Präparate bereits zu dick. Es wurde daher für diese Zwecke das oben besprochene Präparat von 1 mg pro cm² benutzt. Unter Berücksichtigung der geringen Selbstabsorption und der Absorption in der Zählerfolie ergab sich, daß die Intensitäten der beiden 1,2-Min.- und 2,5-Stdn.-Körper, umgerechnet auf unendlich lange Bestrahlung, sich verhalten wie 1 : 1,25, so daß der kurze fast ebenso stark angeregt wird wie der sehr starke 2,5-Stdn.-Körper.

Von Interesse war auch die Energie der den 1,2-Min.-Körper anregenden Neutronen. Umstellen der Neutronenquelle mit Paraffin bringt ebenso wie beim 2,5-Stdn.-Körper gegenüber Bestrahlungen ohne Paraffin eine Verstärkung um das etwa 10^3-fache. Die 1,2-Min.-Aktivität wird also sehr stark durch thermische Neutronen angeregt. Weiter wurden Bestrahlungen mit Paraffin, aber innerhalb 0,5 mm Cadmium vorgenommen. Dabei ging

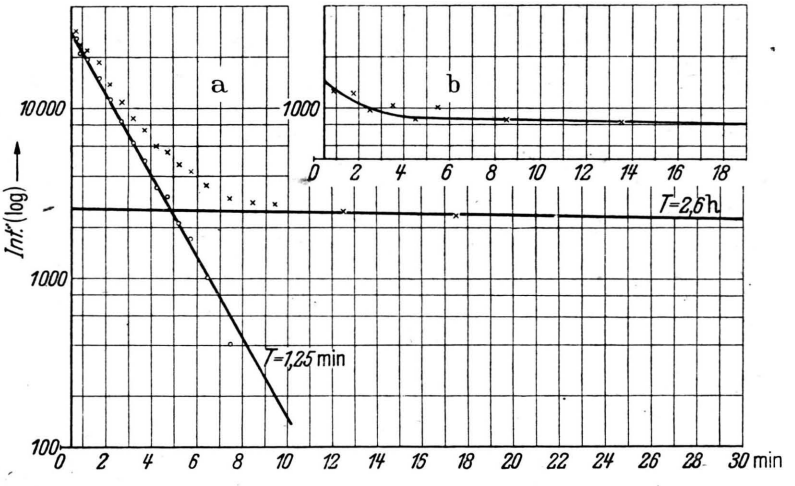


Abb. 1a. Dysprosium mit verlangsamten D + D-Neutronen 0,5 Min. aktiviert, gemessen im 10-μ-Zähler. b. Dasselbe, gemessen mit 100-μ-Al-Absorptionsfolie vor dem Zählerfenster.

die Intensität auf etwa $^1/_{300}$ der ohne Cadmium in Paraffin gemessenen zurück, was beweist, daß keine Resonanzstellen oberhalb des thermischen Gebietes vorhanden sind, so daß sich in diesem Punkte die kurze Aktivität ähnlich verhält wie die 2,5-Stdn.-Aktivität.

Es war noch von Wichtigkeit, zu untersuchen, ob die kurze Aktivität möglicherweise auf eine Verunreinigung des Dy zurückzuführen war. Wegen der großen Reinheit des verwendeten Dy (99,5%) schien dies bei der großen Intensität des 1,2-Min.-Körpers von vornherein unwahrscheinlich. Über die Art der Verunreinigung war nichts bekannt; doch kommen wohl hauptsächlich andere seltene Erden in Betracht. Auf Grund der bekannten Halbwertszeiten der übrigen seltenen Erden brauchte nur Erbium ausgeschlossen zu werden, für das eine Halbwertszeit von 7 Min. angegeben wird[5]. Es wurde daher aus 100 mg Erbium in derselben Weise wie beim Dy ein Präparat auf einer 0,5 mm dicken Bleiunterlage hergestellt. Bestrahlungen dieses Präparates mit langsamen Neutronen ergaben bei unseren Neutronenquellen keinerlei Andeutung einer solchen Halbwertszeit, so daß eine Zurückführung der kurzen Dy-Aktivität auf eine Erbiumverunreinigung ausgeschlossen ist.

Zuordnung der neuen Aktivität

Wie die oben besprochenen Absorptionsversuche ergeben haben, ist die Energie der Strahlung des 1,2-Min.-Körpers nur 130 KeV. Eine derart geringe Energie für einen β-Strahler von 1,2-Min.-Halbwertszeit wäre natürlich ganz ungewöhnlich, wie eine Betrachtung des Sargent-Diagramms erkennen läßt. Abb. 2 zeigt nach den neuesten Daten den Zusammenhang zwischen der Halbwertszeit T und der β-Zerfallsenergie E für alle derzeit bekannten β-Strahler. Als Ordinate ist aufgetragen der Logarithmus der Halbwertszeit, als Abszisse der Logarithmus der Energie der β-Strahlen. In die Abb. sind keine Positronenstrahler aufgenommen. Jeder künstlich radioaktive β-Strahler ist durch einen Kreis dargestellt, der mit dem chemischen Symbol der betreffenden Atomart bezeichnet ist; die „natürlichen" Aktivitäten sind durch Kreuze gekennzeichnet. Es zeigt sich deutlich die bekannte Tatsache, daß zwar ein eindeutiger Zusammenhang zwischen T und E nicht besteht, daß aber doch nur ein gewisser Streifen in diesem Diagramm von Punkten erfüllt ist, und daß alle Elemente in oder oberhalb einer geraden Linie liegen, die etwa durch die beiden Punkte RaD und ^{12}B definiert ist. In Abb. 2 ist auch der Punkt für die kurzlebige Dysprosiumaktivität eingetragen, und man sieht sofort, daß er weit außerhalb der für den β-Zerfall üblichen Regionen liegt. Daraus muß geschlossen werden, daß es sich bei der beobachteten Aktivität um einen Anregungszustand eines Dysprosiumkerns handelt, der größtenteils unter Aussendung eines Sekundärelektrons (e^--Strahlung) ohne Änderung der Kernladungszahl in den Grundzustand übergeht. Man hätte dann für die Anregungsenergie 180 KeV (130 + 54) anzunehmen, was bei der gemessenen Halbwertszeit mit den theoretischen Vorstellungen durchaus im Einklang steht.

Die naheliegende Annahme, daß es sich bei der 1,2-Min.-Aktivität um ein Isomer zum 2,5-Stdn.-Körper handle, läßt sich auf folgende Art ausschließen: Die kurze Aktivität ist bei Sättigungsbestrahlung fast ebenso aktiv wie der 2,5-Stdn.-Körper (1 : 1,25). Wenn nun der langlebige das Folgeprodukt des kurzlebigen wäre, so müßte bei kurzer Bestrahlung und sofortiger Messung in dem Maße, wie der kurze zerfällt, ein Anstieg des langlebigen zu beobachten sein, der normalerweise durch den viel intensiveren kurzlebigen Körper verdeckt wäre. Nun kann man aber wegen der geringen Strahlenhärte des kurzlebigen mit einer 100-μ-Folie diesen ausschalten und praktisch die 2,5-Stdn.-Aktivität allein messen. Das Ergebnis solcher Versuche, bei denen Dysprosium 30 Sek. mit langsamen Neutronen bestrahlt und mit einer 100-μ-Al-Folie bedeckt gemessen wurde, zeigt Abb. 1b. Die Aktivität des 2,5-Stdn.-Körpers setzt sofort mit ihrer vollen Stärke ein, so daß diese nicht aus einem 1,2-Min.-Körper gebildet sein kann. Da auch das Umgekehrte (1,2-Min.-Körper Folgeprodukt des 2,5-Stdn.-Körpers) aus leicht ersichtlichen Gründen nicht in Frage kommt, kann also die kurze Aktivität kein Isomer zur langlebigen darstellen. Nun hat L. Meitner[6] direkt gezeigt, daß die starke Absorption langsamer Neutronen durch Dysprosium nur zum Teil darauf zurückzuführen ist, daß aus ^{164}Dy durch Neutroneneinfang das aktive ^{165}Dy entsteht, ein anderer Teil vielmehr auch darauf, daß andere Isotope gleichfalls Neutronen absorbieren, wobei aber dann wieder sta-

[5] J. K. Marsh u. S. Sugden, Nature [London] **136**, 102 [1935], u. J. C. McLennan u. W. H. Rann, ebenda **136**, 831 [1935].

[6] Ark. Mat. Astron. Fysik **27**, Nr. 17 [1940].

bile Isotope entstehen. Diese Tatsache konnte bereits, wenn auch nicht so beweiskräftig, durch Betrachtung der Wirkungsquerschnitte für Neutronenabsorption gefolgert werden, die 700—870 $\cdot 10^{-24}$ cm² betragen[7], während der Wirkungsquerschnitt für Bildung des 2,5-Stdn.-Körpers zu 250—450[8] angegeben wird. Da oben gezeigt worden ist, daß die 1,2-Min.-Aktivität kein Isomer zum ^{165}Dy darstellt, andererseits aber mit praktisch derselben Häufigkeit durch Einfang langsamer Neutronen entsteht, muß der Schluß gezogen werden, daß es sich bei der Erzeugung um einen (n,γ)-Prozeß handelt, der von einem stabilen Dysprosium-Isotop 160, 161, 162 oder 163 ausgeht (die Masse 158 soll wieder wegen der geringen Häufigkeit außer Betracht bleiben) und normalerweise zu einem nächsthöheren stabilen Isotop führen würde. Da beim Einbau eines Neutrons in den Kern ein großer Energiebetrag frei wird, der in Form von γ-Energie abgestrahlt werden muß, entsteht also der Dysprosiumfolgekern zunächst hochangeregt und strahlt praktisch momentan seine γ-Energie entweder auf einmal oder in Kaskaden ab. Dabei muß es offenbar vorkommen, daß der metastabile Zustand von 180 KeV erreicht wird, der dann erst mit beobachtbarer Halbwertszeit unter Aussendung eines e-Teilchens in den Grundzustand übergeht. Wir glauben also, gezeigt zu haben, daß die *Aktivität von 1,2 Min. einen isomeren Zustand zu einem stabilen Dysprosiumkern darstellt.*

Über die Zuordnung der Aktivität zu einer bestimmten Massenzahl läßt sich auf Grund der Mattauchschen Regeln für Kernisomerie[9] etwas aussagen. Wenn diese Regeln auch noch nicht den Charakter allgemeiner Gesetze angenommen haben, so scheinen sie sich doch durchweg zu bewähren, und wir wollen von ihnen versuchsweise Gebrauch machen. Die erste Kernisomeren-Regel lautet: Kerne vom Typus g-g (gerade Protonenzahl und gerade Neutronenzahl) haben keine isomeren

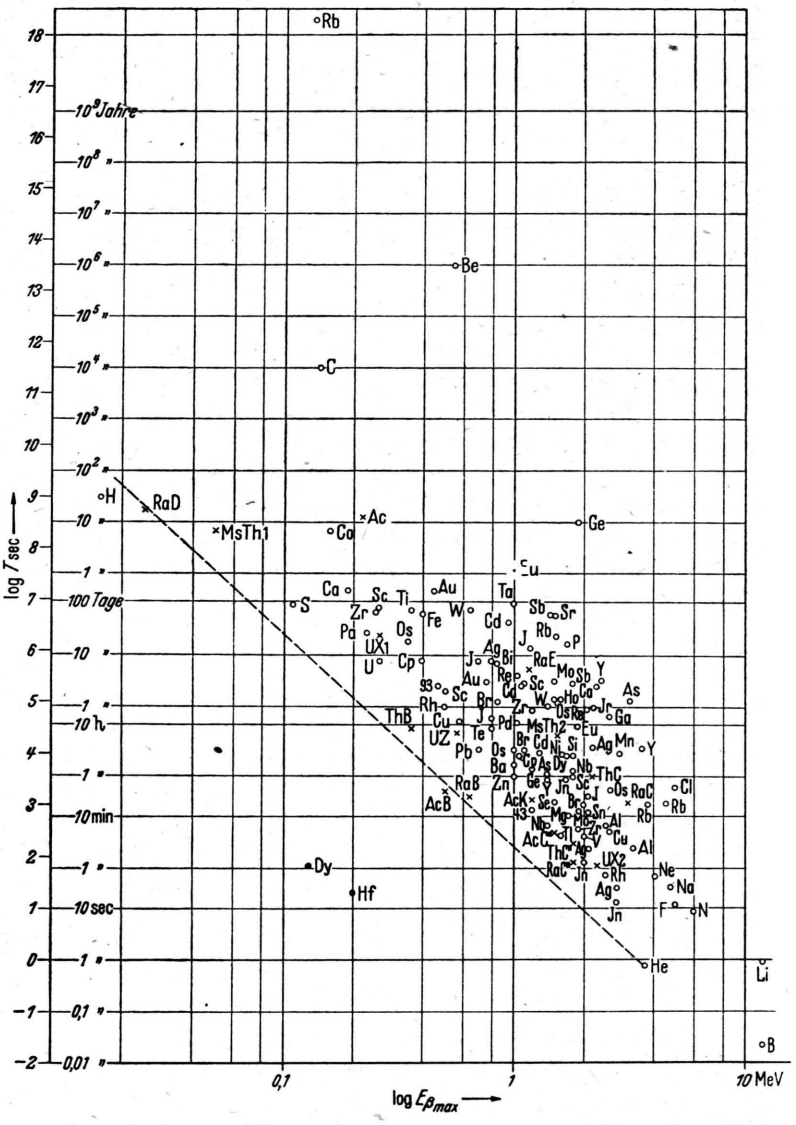


Abb. 2. Sargent-Diagramm.
o = künstlich radioaktive,
x = natürlich radioaktive negative β-Strahler.

Zustände. Danach scheiden also die Massenzahlen 158, 160, 162 und 164 aus. Es kommen nur noch die Massen 161 und 163 in Frage. Eine Auswahl

[7] H. Volz, Z. Physik **121**, 201 [1943]; J. R. Dunning, G. B. Pegram, G. A. Fink, P. P. Mitchell, Physic. Rev. **48**, 265 [1936]; L. Meitner[6], W. Riezler, Ann. Physik **41**, 476 [1942].

[8] F. G. Houtermans, Z. Physik **118**, 424 [1941]; K. Sinma u. F. Yamasaki, Physic. Rev. **59**, 402 [1941].

[9] J. Mattauch, Z. Physik **117**, 246 [1941].

unter diesen ist durch Betrachtung der Wirkungsquerschnitte möglich. Da der Wirkungsquerschnitt für die Bildung des 2,5-Stdn.-Körpers etwa $270 \cdot 10^{-24}$ cm² beträgt, so folgt aus dem Vergleich der Intensitäten für den 1,2-Min.-Körper $215 \cdot 10^{-24}$, beide Werte bezogen auf Isotopengemisch. Wäre die Massenzahl des aktiven Isotops 161, so wäre das seltene ^{160}Dy (0,1%) Ausgangsisotop und der Wirkungsquerschnitt bezogen auf das Reinisotop $215\,000 \cdot 10^{-24}$. Hingegen erfordert die Massenzahl 163 nur einen Wirkungsquerschnitt des Reinisotops 162 von $900 \cdot 10^{-24}$, was in derselben Größenordnung liegt wie für den 2,5-Stdn.-Körper. Wir wollen daher versuchsweise die 1,2-Min.-Aktivität dem ^{163}Dy* zuordnen.

Hafnium

Zur Untersuchung des Hf wurden, genau wie bereits beim Dy beschrieben, Präparate hergestellt, die etwa 200 mg Hafniumoxyd in homogener Schicht auf 0,5 mm Bleiblech enthielten. Zur Verfügung standen uns 2 verschiedene Hf-Präparate[10]. Der Reinheitsgrad betrug beim ersten etwa 92%, beim zweiten 97% Hf, der Rest war in beiden Fällen vorwiegend Zr. Zur Untersuchung der Wirkungen der Zr-Verunreinigung wurde noch ein in derselben Weise hergestelltes Präparat von 200 mg Zirkonoxyd benutzt.

Bisher bekannte Aktivität

Hf gibt mit langsamen Neutronen eine Halbwertszeit von T = 55 Tgn.[11], welche aber nicht sehr intensiv ist. Da es die folgenden stabilen Isotope besitzt: 174 (0,18%), 176 (5,30%), 177 (18,47%), 178 (27,10%), 179 (13,84%), 180 (35,11%)[12], von denen wieder 174 wegen der geringen Häufigkeit außer Betracht bleibt, wurde die Aktivität dem ^{181}Hf zugeordnet, das nach ^{180}Hf (nγ) ^{181}Hf entsteht.

Bestrahlung mit schnellen und langsamen Neutronen

Zunächst wurde untersucht, ob Hf beim Bestrahlen mit unverlangsamten D + D-Neutronen einen (n,n)-Prozeß zeigt. Bestrahlungszeiten von einigen Sek. bis zu einer Stunde ergaben nichts außer einer schwachen kurzlebigen Aktivität, die sich aber als verstärkbar erwies, so daß über das Vorliegen eines (n,n)-Prozesses nichts ausgesagt werden kann. Das Umgeben von Neutronenquelle und Präparat mit Paraffin ergab dann diese kurzlebige Aktivität in wesentlich größerer Intensität, so daß deren Halbwertszeit aus zahlreichen Versuchen zu T = 19 ± 0,5 Sek. bestimmt werden konnte. Abb. 3 zeigt zwei der erhaltenen Abfallskurven, die sich

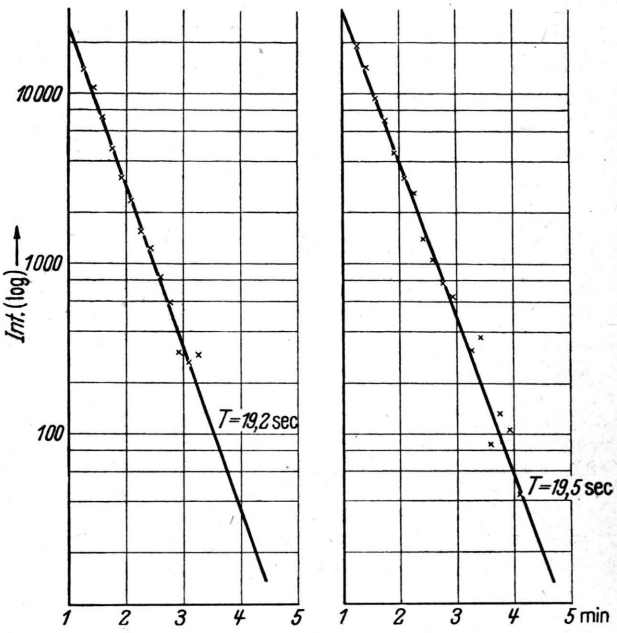


Abb. 3. Hafnium mit verlangsamten D + D-Neutronen aktiviert.

durch Addition von zahlreichen gleichartigen Versuchen ergaben. Die Präparate verschiedener Reinheit zeigten diese Halbwertszeit in etwa gleicher Intensität, was mit der Annahme verträglich ist, daß die Intensität dem Hf-Gehalt proportional ist, da natürlich Intensitätsunterschiede von 92 : 97 nicht beobachtet werden konnten. Hingegen wären Intensitätsunterschiede von etwa 3 : 8, wie sie hätten auftreten müssen, wenn die Aktivität auf die Verunreinigung zurückzuführen sein sollte, nicht der Beobachtung entgangen. Zur Kontrolle wurde noch das Präparat aus 200 mg Zirkon in derselben Weise mit Neutronen bestrahlt. Es ergab sich, daß höchstens $3 \cdot 10^{-4}$ der beim Hf gemessenen Aktivität auf die Zr-Verunreinigungen zurückzuführen

[10] Für die freundliche Überlassung der Hf-Präparate sind wir Hrn. Prof. v. Hevesy zu Dank verpflichtet.

[11] G. v. Hevesy u. H. Levy, Nature [London] **135**, 580 [1935]; Kong. dansk. Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. **15**, Nr. 11 [1938].

[12] Häufigkeiten nach J. Mattauch u. H. Ewald, Naturwiss. **31**, 487 [1943], u. Z. Physik **122**, 314 [1944].

sein können, so daß die beobachtete Aktivität des Zr wohl auf einer Hf-Verunreinigung desselben beruht.

Die Strahlung des 19-Sek.-Körpers ist sehr weich. Zur Bestimmung der Reichweite mußte beim kurzlebigen Körper besonders schnell verfahren werden. Zu diesem Zweck wurden die Hf-Präparate bereits vor dem Bestrahlen mit einer steigenden Zahl von dünnen Cellophanfolien bedeckt, zusammen mit Neutronen bestrahlt und mit den Folien gemessen. Die Folien wurden nicht aktiv und absorbierten während der Messung die Strahlung. Auf diese Weise konnte sehr schnell gearbeitet werden. Zur Kontrolle wurden aber ferner auch Absorptionsversuche unternommen, bei denen die Absorptionsfolien aus Al am Zählerfenster angebracht waren. Beide Versuche ergaben übereinstimmend eine maximale Reichweite der Strahlung von 30 mg/cm² entsprechend einer Energie E = 190 KeV. Von Interesse war auch die Energie der den 19-Sek.-Körper anregenden Neutronen. Die Verstärkbarkeit, d. h. das Verhältnis der Intensitäten mit und ohne Paraffin, betrug 35. Die Aktivität wird demnach stark von thermischen Neutronen angeregt. Der im Verhältnis zum Dy kleine Wert des Verstärkungsfaktors ließ eine Resonanzstelle vermuten; Bestrahlungen mit Paraffin, aber innerhalb Cd, ergaben 32% von der Intensität mit Paraffin ohne Cd. Dieses Verhalten läßt also darauf schließen, daß oberhalb der thermischen Energie noch eine Resonanzstelle für Neutronen vorhanden ist.

Zuordnung der kurzen Halbwertszeit

Von Interesse ist wieder die auffallend geringe Energie der ausgesandten Strahlung im Verein mit der kurzen Halbwertszeit. Trägt man entsprechend wie beim Dy die Daten in das Sargent-Diagramm, Abb. 2, ein, so bekommt man wieder einen Wert, der völlig herausfällt. Dieselben Gründe, die bereits beim Dy dargelegt worden sind, machen es also wahrscheinlich, daß die Aktivität nicht auf β-Zerfall, sondern auf Isomerenübergang eines angeregten Zustandes eines Hf-Isotops zurückzuführen ist, der unter Aussendung von Umwandlungselektronen anstelle von γ-Strahlung in den Grundzustand übergeht.

Es ergibt sich nun die Frage, ob es sich um einen isomeren Zustand zur bekannten 55-Tage-Aktivität handelt. Sollte dies der Fall sein, so müßte der 55-Tage-Körper das Folgeprodukt des kurzlebigen sein, wie man daraus schließen muß, daß bei kurzer Bestrahlung der kurzlebige erheblich mehr als 10^5-mal so stark wie der langlebige auftritt. Es müßte sich also ein etwaiger genetischer Zusammenhang aus dem Anstieg des 55-Tage-Körpers ermitteln lassen. Für die direkte Beobachtung eines Anstiegs aus dem 19-Sek.-Körper liegen hier die Verhältnisse aber sehr ungünstig, da eine innerhalb weniger Sekunden aus dem 19-Sek.-Körper entstehende 55-Tage-Aktivität viel zu schwach ist. Es ließ sich aber aus einem Vergleich der Intensitäten beider Körper eine Aussage machen. Wäre nämlich der 55-Tage-Körper das Folgeprodukt des 19-Sek.-Körpers, so müßten beide Körper bei unendlich langer Bestrahlung dieselbe Sättigungsaktivität zeigen, wobei natürlich auf Absorption im Zähler u. dgl. zu korrigieren ist. Mit unserer Neutronenquelle waren Bestrahlungen bis zur Sättigung des 55-Tage-Körpers nicht durchführbar; es wurde daher eine wesentlich kürzere Bestrahlung vorgenommen und auf Sättigungsaktivität umgerechnet. Für diesen Versuch wurde ein Hf-Präparat 4 Stdn. mit langsamen Neutronen bestrahlt. Zur Kontrolle wurden gleichzeitig ein leeres Bleiblech und ein Zr-Präparat mitbestrahlt. Alle Präparate waren vorher sorgfältig über längere Zeit gemessen. Sofort nach dem Abschalten der Neutronen wurde die kurze Komponente des Hf sorgfältig gemessen und dann die Aktivität aller Präparate viele Tage verfolgt, um die Intensität der langlebigen Hf-Komponente zu bestimmen. Die Kontrollpräparate zeigten schwache Aktivität, die aber 20% der langlebigen Hf-Komponente nicht überstieg. Die Neutronenquelle lieferte für den 19-Sek.-Körper eine Sättigungsaktivität, die, auf Zählerfolienabsorption und endliche Schichtdicke korrigiert, 15000±1000/Min. betrug. Da eine D+D-Neutronenquelle bei langen Bestrahlungen im Laufe der Zeit etwas schwächer wird, liegen also die mittleren Aktivitäten der kurzen Periode noch höher. Für den 55-Tage-Körper ergab sich nach Berücksichtigung derselben Korrektionen die Sättigungsaktivität zu nur 5100 ± 400/Min. Das heißt also, daß bei unendlicher Bestrahlung der 19-Sek.-Körper dreimal so aktiv wie der langlebige wird, und dieser kann daher nicht das Folgeprodukt des ersten sein. Da andererseits das Umgekehrte — 19-Sek.-Körper das Folgeprodukt des 55-Tage-Körpers — aus klar ersichtlichen Gründen nicht der Fall sein kann, ist also keiner ein Isomer des anderen.

Eine Betrachtung der Isotopentabelle zeigt ferner, daß keine Möglichkeit besteht, etwa ein K-Einfang zeigendes Hf-Isotop für die 19-Sek.-Aktivität verantwortlich zu machen, da entsprechende Cp-Isotope fehlen bzw. als Folgeprodukte durch ihre Aktivität auffallen müßten.

Es muß daher geschlossen werden, daß es sich bei der Aktivierung des kurzlebigen Körpers um einen (n,γ)-Prozeß eines Hf-Isotops handelt, der zum nächsthöheren stabilen Isotop führt und dieses in einen angeregten Zustand versetzt, dessen Anregungsenergie 250 (190 + 65) KeV beträgt und der mit einer Halbwertszeit von 19 Sek. in den Grundzustand übergeht. Zur Frage der Zuordnung zu einer Massenzahl müssen wir wieder die Mattauchsche Kernisomeren-Regel heranziehen. Die Massenzahl 174 soll wegen der geringen Häufigkeit des Isotops außer Betracht bleiben. Wegen der Mattauchschen Regel sind die Kerne 176, 178, 180, die sämtlich dem Typus g-g angehören, auszuschließen, so daß nur 177 und 179 übrig bleiben. Da beide gleicher Häufigkeit sind, können wir keine Wahl zwischen ihnen treffen. Wir wollen daher die beobachtete Aktivität von 19 Sek. versuchsweise dem $^{177,\,179}$Hf* zuordnen.

Für beide Isotope liegen auch Angaben über den Kernspin vor[13]. Er beträgt bei beiden $\leqslant 3/2$. Sollte der Kernspin $i = 3/2$ zutreffen, so wäre dies das erstemal, daß für einen solchen Fall ein Isomer existierte, während der Spin $i = 1/2$ ausgezeichnet zu den anderen kernphysikalischen Erfahrungen passen würde.

[13] E. Rasmussen, Naturwiss. **23**, 69 [1935].

Quantentheorie der Feldmechanik

Von Fritz Bopp

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, Hechingen

(Z. Naturforschg. **1**, 196—203 [1946]; eingegangen am 2. März 1946)

Die früher abgeleiteten Bewegungsgleichungen der Feldmechanik werden — zunächst ohne Berücksichtigung der Strahlungskraft — nach dem Retardierungsparameter entwickelt, und zwar einen Schritt weiter als in der Lorentzschen Theorie des Elektrons. Die resultierenden Bewegungsgleichungen enthalten neue Freiheitsgrade, die eine Zitterbewegung beschreiben und bereits im klassischen Bereich zu spinartigen Drehimpulszusätzen Anlaß geben. Der formale Übergang zur Quantenmechanik macht keine Schwierigkeit und führt zu einer Wellengleichung vom Diracschen Typ allerdings derart, daß zunächst nur Lösungen mit ganzzahligem Spin möglich sind und daß im allgemeinen eine starke Kopplung besteht zwischen Lösungen, die zu verschiedenem Spin gehören. Der Spezialfall des kräfte- und impulsfreien Teilchens wird besonders untersucht. Die Wellengleichung vereinfacht sich, wird aber keineswegs trivial. Ihre Eigenlösungen geben Zustände des Elementarteilchens, die zu verschiedenen Massen- und Spinwerten gehören, fassen also prinzipiell die Gesamtheit der Elementarteilchen in einer Wellengleichung zusammen. Quantitativ sind die Ergebnisse in der vorliegenden Näherung noch unbefriedigend. Die Art der Abweichung von den wirklichen Verhältnissen liegt nach früheren Untersuchungen an der Näherung und ist von vornherein zu erwarten.

§ 1. Zur Quantelung der Feldmechanik

Dem Versuch, die Singularitätenschwierigkeit in der Quantentheorie der Wellenfelder durch Abänderung der Maxwellschen Gleichungen zu lösen, begegnet man im allgemeinen mit Vorbehalt. Es ist die Meinung verbreitet, daß die Annahme spezieller Struktureigenschaften unterhalb endlicher Grenzdimensionen ebenso sinnlos sei wie die von gleichzeitigen Orts- und Impulsmessungen, deren Genauigkeit die Heisenbergsche Unschärferelation übersteigt. C. F. Weizsäcker[1] glaubt sogar, daß man die Notwendigkeit einer solchen Annahme mindestens in speziellen Fällen aus der Unschärferelation ableiten kann. Er zeigt, daß

[1] „Theorie des Mesons" in Heisenbergs „Vorträge über kosmische Strahlung", Springer 1943, **10**, 7, S. 108.

Eine Betrachtung der Isotopentabelle zeigt ferner, daß keine Möglichkeit besteht, etwa ein K-Einfang zeigendes Hf-Isotop für die 19-Sek.-Aktivität verantwortlich zu machen, da entsprechende Cp-Isotope fehlen bzw. als Folgeprodukte durch ihre Aktivität auffallen müßten.

Es muß daher geschlossen werden, daß es sich bei der Aktivierung des kurzlebigen Körpers um einen (n,γ)-Prozeß eines Hf-Isotops handelt, der zum nächsthöheren stabilen Isotop führt und dieses in einen angeregten Zustand versetzt, dessen Anregungsenergie 250 (190 + 65) KeV beträgt und der mit einer Halbwertszeit von 19 Sek. in den Grundzustand übergeht. Zur Frage der Zuordnung zu einer Massenzahl müssen wir wieder die Mattauchsche Kernisomeren-Regel heranziehen. Die Massenzahl 174 soll wegen der geringen Häufigkeit des Isotops außer Betracht bleiben. Wegen der Mattauchschen Regel sind die Kerne 176, 178, 180, die sämtlich dem Typus g-g angehören, auszuschließen, so daß nur 177 und 179 übrig bleiben. Da beide gleicher Häufigkeit sind, können wir keine Wahl zwischen ihnen treffen. Wir wollen daher die beobachtete Aktivität von 19 Sek. versuchsweise dem $^{177,\,179}$Hf* zuordnen.

Für beide Isotope liegen auch Angaben über den Kernspin vor[13]. Er beträgt bei beiden $\leqslant 3/2$. Sollte der Kernspin $i = 3/2$ zutreffen, so wäre dies das erstemal, daß für einen solchen Fall ein Isomer existierte, während der Spin $i = 1/2$ ausgezeichnet zu den anderen kernphysikalischen Erfahrungen passen würde.

[13] E. Rasmussen, Naturwiss. **23**, 69 [1935].

Quantentheorie der Feldmechanik

Von Fritz Bopp

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, Hechingen

(Z. Naturforschg. **1**, 196—203 [1946]; eingegangen am 2. März 1946)

Die früher abgeleiteten Bewegungsgleichungen der Feldmechanik werden — zunächst ohne Berücksichtigung der Strahlungskraft — nach dem Retardierungsparameter entwickelt, und zwar einen Schritt weiter als in der Lorentzschen Theorie des Elektrons. Die resultierenden Bewegungsgleichungen enthalten neue Freiheitsgrade, die eine Zitterbewegung beschreiben und bereits im klassischen Bereich zu spinartigen Drehimpulszusätzen Anlaß geben. Der formale Übergang zur Quantenmechanik macht keine Schwierigkeit und führt zu einer Wellengleichung vom Diracschen Typ allerdings derart, daß zunächst nur Lösungen mit ganzzahligem Spin möglich sind und daß im allgemeinen eine starke Kopplung besteht zwischen Lösungen, die zu verschiedenem Spin gehören. Der Spezialfall des kräfte- und impulsfreien Teilchens wird besonders untersucht. Die Wellengleichung vereinfacht sich, wird aber keineswegs trivial. Ihre Eigenlösungen geben Zustände des Elementarteilchens, die zu verschiedenen Massen- und Spinwerten gehören, fassen also prinzipiell die Gesamtheit der Elementarteilchen in einer Wellengleichung zusammen. Quantitativ sind die Ergebnisse in der vorliegenden Näherung noch unbefriedigend. Die Art der Abweichung von den wirklichen Verhältnissen liegt nach früheren Untersuchungen an der Näherung und ist von vornherein zu erwarten.

§ 1. Zur Quantelung der Feldmechanik

Dem Versuch, die Singularitätenschwierigkeit in der Quantentheorie der Wellenfelder durch Abänderung der Maxwellschen Gleichungen zu lösen, begegnet man im allgemeinen mit Vorbehalt. Es ist die Meinung verbreitet, daß die Annahme spezieller Struktureigenschaften unterhalb endlicher Grenzdimensionen ebenso sinnlos sei wie die von gleichzeitigen Orts- und Impulsmessungen, deren Genauigkeit die Heisenbergsche Unschärferelation übersteigt. C. F. Weizsäcker[1] glaubt sogar, daß man die Notwendigkeit einer solchen Annahme mindestens in speziellen Fällen aus der Unschärferelation ableiten kann. Er zeigt, daß

[1] „Theorie des Mesons" in Heisenbergs „Vorträge über kosmische Strahlung", Springer 1943, **10**, 7, S. 108.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

es nicht möglich ist, die aus Konvergenzgründen notwendigen Abweichungen des Yukawa-Feldes von der kanonischen Gestalt $e^{-\varkappa r}/r$ durch Streuexperimente festzustellen.

Gleichwohl werden wir im folgenden versuchen, aus der früher entwickelten klassischen Feldmechanik[2] quantentheoretische Folgerungen zu ziehen. Vorliegende Ansätze für eine „Überquantenmechanik"[3] sind kaum so weit gefördert, daß sie deren Notwendigkeit beweisen. Die bisherigen Formulierungen scheinen mir außerdem nicht ohne Strukturaussagen auszukommen. In der Quantengeometrie von March ist es die Frage nach der Wahrscheinlichkeit, daß zwei Punkte noch unterscheidbar seien. Bei Heisenberg muß man eine Aussage darüber erwarten, wie die η-Matrix zweier benachbarter Streuzentren aussieht, wenn sie für das einfache Streuzentrum bekannt ist. Auch wenn man die Ortsunbestimmtheit durch Vertauschungsrelationen erfassen will, scheint mir die Einführung von Strukturfunktionen notwendig.

Die quantentheoretischen Argumente v. Weizsäckers schließen m. E. die Möglichkeit von Strukturaussagen nicht aus. Man denke sich das von v. Weizsäcker diskutierte Teilchen aus zwei sehr schweren Komponenten zusammengesetzt, deren Bindung so stark sei, daß der Massendefekt die beiden Teilmassen fast vollständig kompensiert. Für das Gesamtgebilde ist zweifellos die v. Weizsäckersche Behauptung richtig. Doch muß es möglich sein, über die gegenseitige Lage der Komponenten um so genauere Aussagen zu machen, je größer deren Masse ist. Die Quantentheorie läßt also Strukturaussagen zu, ohne daß diese durch Streuexperimente nachweisbar sein müssen. Sie spiegeln sich wider, wie sich zeigen wird, in der Mannigfaltigkeit der möglichen Energiezustände des Teilchens bzw. in der Gesamtheit der in der Natur vorkommenden Elementarteilchen.

Selbstverständlich soll obiges Bild nur die Tragweite des v. Weizsäckerschen Schlusses deutlich machen, nach welchem bereits quantentheoretische Überlegungen Grenzen für die Anwendbarkeit der Quantentheorie zeigen sollten. Es soll weder eine ad hoc eingeführte Hypothese über die Struktur des Elektrons sein noch ein Beweis dafür, daß die bisherige Quantenmechanik für die Theorie der Elementarteilchen ausreicht. Die Entscheidung darüber liefert allein der Vergleich der vollendeten Theorie mit der Erfahrung.

Den Ausgangspunkt unserer Untersuchung bildet die klassische Feldmechanik (l. c. 2, IV und V). Die Bewegungsgleichungen der Feldmechanik folgen aus den Wellengleichungen für die Feldgrößen unter der Voraussetzung, daß sich die felderzeugenden Teilchen im Gesamtfeld, d. h. im Eigenfelde und im Felde der übrigen Teilchen kräftefrei bewegen. Im Falle vektorieller Felder ist der Anteil des Außenfeldes die Lorentz-Kraft, der des Eigenfeldes zerfällt in Trägheits- und Strahlungskraft. Die Quantelung der Bewegungsgleichungen der Feldmechanik kann gemäß ihrer Herkunft grundsätzlich auf zwei Wegen erfolgen. Erstens kann man den Übergang zur Bewegungsgleichung *nach* der Quantelung des Wellenfeldes durchführen, wie es Pais[4] versucht hat. Da die bisherige Theorie der Wellenfelder an die duale Theorie für Feld und Teilchen anknüpft, bietet die Quantelung der feldbestimmten Trägheitskraft grundsätzliche Schwierigkeiten. Der Ausweg von Pais, gleichsam dual zu rechnen unter der Annahme eines verschwindenden Massengliedes in der Gleichung für Materiewellen, liefert wahrscheinlich eine praktisch ausreichende Genauigkeit, kann aber nicht völlig befriedigen, weil der Ansatz für die Materiewellen zusätzliche Annahmen erfordert ohne klassische Korrespondenz. Zweitens kann man den Übergang zur Bewegungsgleichung noch im klassischen Bereich vollziehen, um aus dieser die Quantenmechanik zu entwickeln. Hierbei macht umgekehrt die Strahlungskraft wegen ihres energiezerstreuenden Charakters Schwierigkeiten.

Eine willkürfreie Lösung findet man m. E. nur dann, wenn man beide Methoden etwa so kombiniert, wie es in der dualen Theorie geschieht. Man gehe von den Bewegungsgleichungen aus unter Weglassung der Strahlungskraft. Diese vereinfachten Gleichungen lassen sich aus einem Hamiltonschen Prinzip ableiten, dessen Lagrange-Funktionstyp bereits M. Born[5] angegeben hat

[2] F. Bopp, I, Ann. Physik (5) **38**, 549 [1940]; II, Ann. Physik (5) **42**, 572 [1943]; III, Ann. Physik (einges. Juli 1944, Ersch. ungewiß); IV, Physik. Z. (einges. Dez. 1944, Kurzmitt. Jan. 1945, Korr. März 1945); V, Z. Naturforschg. **1**, 53 [1946].

[3] A. March, Naturwiss. **31**, 49 [1943]; W. Heisenberg, I, Z. Physik **120**, 513 [1943]; II, Z. Physik **120**, 673 [1943]; III, Z. Physik **176**, — [1944]; IV, Z. Physik; für die Überlassung eines Skriptums danke ich herzlich.

[4] A. Pais, On the Selfenergy of the Electron; Verf. danke ich für die Übersendung eines Skriptums durch Hrn. Prof. Rosenfeld. Über die Veröffentlichung ist mir unter den gegenwärtigen Umständen nichts mehr bekannt geworden.

[5] Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **143**, 410 [1933/34].

(vergl. auch l. c.[2], I § 2). Ihre Quantelung bereitet keine grundsätzlichen Schwierigkeiten. Die Berücksichtigung der Ausstrahlung kann anschließend erfolgen wie in der gewöhnlichen Strahlungstheorie. Die Vorwegnahme der Bewegungsgleichungen ohne Strahlungskraft hat in der Quantentheorie im Gegensatz zur klassischen Mechanik wegen der Existenz stationärer Zustände einen guten Sinn.

§ 2. Wellengleichung der Feldmechanik

Im folgenden beschränken wir uns darauf, den ersten Teil der eben formulierten Aufgabe durchzuführen. Wir wollen die zum reversiblen Teil der Bewegungsgleichung der Feldmechanik gehörige Wellengleichung ableiten, dabei aber nur die ersten Schritte einer Entwicklung nach dem Retardierungsparameter berücksichtigen. In nullter Näherung erhält man die bekannten Bewegungsgleichungen, aus denen die Klein-Gordonsche Gleichung folgt. Die Gleichungen erster Näherung sollen hier berechnet und untersucht werden.

Das Wirkungsintegral für ein Teilchen mit den Koordinaten $x_\alpha = x_\alpha(s)$, $u_\alpha = \dot{x}_\alpha(s)$ $(\alpha = 1..4)$ in einem äußeren Felde (Viererpotential A_α) hat folgende Form[6]:

$$\int \mathcal{L}\, ds = \frac{e^2}{c^3} \int u_\alpha(s)\, u_\alpha(s')\, f(\sigma)\, ds\, ds' - \frac{e}{c} \int u_\alpha A_\alpha\, ds. \quad (1)$$

Darin ist

$$\sigma = \frac{1}{c^2} [x_\alpha(s) - x_\alpha(s')]^2 . \quad (2)$$

Die Lagrange-Funktion lautet also

$$\mathcal{L} = \frac{e^2}{c^3} \int u_\alpha(s)\, u_\alpha(s-\tau) f(\sigma)\, d\tau - \frac{e}{c} u_\alpha A_\alpha , \quad (3)$$

wobei σ aus Gl. (2) hervorgeht, wenn man s' durch $s - \tau$ ersetzt. Die Funktion $f(\sigma)$ charakterisiert die spezielle Art der Feldgleichungen; z. B. ist für die Maxwellschen[7] Gleichungen $f(\sigma) = \delta(\sigma)$. Allgemein gilt: $\int f(\sigma)\, \delta\sigma = 1$.

Die Entwicklung nach dem Retardierungsparameter ergibt in erster Näherung

$$\mathcal{L} = -mc\sqrt{-u_\alpha^2} - \frac{e}{c} u_\alpha A_\alpha , \qquad m = \frac{e^2}{c^3} \int f(-\tau^2)\, d\tau , \quad (4)$$

woraus die bekannten Bewegungsgleichungen (für negative Ladungen) folgen:

$$\frac{d}{ds} \frac{m u_\alpha}{\sqrt{-u_\gamma^2/c^2}} = -\frac{e}{c} f_{\alpha\beta} u_\beta . \quad (5)$$

Das Wirkungsintegral in Gl. (1) ist ebenso wie das aus Gl. (4) folgende parameterinvariant. Es gilt also in gleicher Form für beliebige Parameter. Dies garantiert, daß man dafür z. B. die Eigenzeit wählen kann, daß also die Nebenbedingung $u_\alpha^2 = -c^2$ mit den Bewegungsgleichungen verträglich ist. Setzen wir diesen Wert in Gl. (5) ein, so folgt:

$$m \dot{u}_\alpha = -\frac{e}{c} f_{\alpha\beta} u_\beta , \quad (6)$$

woraus sich umgekehrt wieder $u_\alpha^2 = const$ durch Integration ergibt.

Die systematische Entwicklung der Lagrange-Funktion in Gl. (3) nach dem Retardierungsparameter liefert:

$$\int u_\alpha(s)\, u_\alpha(s-\tau) f(\sigma)\, d\tau = \int \left\{ u_\alpha^2 - u_\alpha \dot{u}_\alpha \tau + \frac{1}{2} u_\alpha \ddot{u}_\alpha \tau^2 + \dots \right\} \left\{ f(\sigma_0) + f'(\sigma_0) \left[-\frac{u_\alpha \dot{u}_\alpha}{c^2} \tau^3 + \frac{1}{c^2} \left(\frac{1}{3} u_\alpha \ddot{u}_\alpha + \frac{1}{4} \dot{u}_\alpha^2 \right) \tau^4 \right] + \frac{1}{2} f''(\sigma_0) \left[-\frac{u_\alpha \ddot{u}_\alpha}{c^2} \tau^3 \dots \right]^2 \dots \right\} d\tau \quad (7)$$

mit $\sigma_0 = \frac{1}{c^2} u_\alpha^2 \tau^2$. Darin sind folgende typische Integrale enthalten:

$$\int f(\sigma_0)\, \tau^\nu\, d\tau = \left(\frac{c}{\sqrt{-u_\alpha^2}} \right)^{\nu+1} k_\nu ,$$

$$\int f'(\sigma_0)\, \tau^\nu\, d\tau = \frac{\nu-1}{2} \left(\frac{c}{\sqrt{-u_\alpha^2}} \right)^{\nu+1} k_{\nu-2} ,$$

$$\int f''(\sigma_0)\, \tau^\nu\, d\tau = \frac{\nu-1}{2} \cdot \frac{\nu-3}{2} \left(\frac{c}{\sqrt{-u_\alpha^2}} \right)^{\nu+1} k_{\nu-4} , \quad (8)$$

in denen die Konstanten k_ν durch die Integrale

$$k_\nu = \int f(-\tau^2)\, \tau^\nu\, d\tau \quad (9)$$

[6] l. c. [1], I § 2, II § 4.

[7] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **167**, 148 [1938].

definiert sind. In der üblichen Näherung wird nur das Integral k_0 berücksichtigt. Gehen wir einen Schritt weiter bis zum Integral k_2 — das Integral k_1 verschwindet —, so lautet die Lagrange-Funktion

$$\mathcal{L} = -\frac{k_0 e^2}{c^3}\sqrt{-u_\alpha^2} - \frac{3}{8}\frac{k_2 e^2}{\sqrt{-u_\gamma^2}^3}\left[\dot{u}_\alpha^2 + \left(\frac{u_\alpha \dot{u}_\alpha}{\sqrt{-u_\beta^2}}\right)^2\right] - \frac{e}{c} u_\alpha A_\alpha . \tag{10}$$

Es ist bequem, den Parameter s mit der Koordinatenzeit t zu identifizieren. Man vermeidet auf diese Weise die für die Diskussion lästige Nebenbedingung $u_\alpha^2 = -c^2$. Mit den Einheiten: Elektronenmasse $m_0 = 1$, Lichtgeschwindigkeit $c = 1$ und Elektronenladung $e = 1$ vereinfacht sich Gl. (10) folgendermaßen:

$$\mathcal{L} = A_0 - (\mathfrak{v}, \mathfrak{A}) - k_0\sqrt{1-v^2} - \frac{3}{8}\frac{k^2}{\sqrt{1-v^2}^3}\left[\dot{\mathfrak{v}}^2 + \left(\frac{\mathfrak{v}\dot{\mathfrak{v}}}{\sqrt{1-v^2}}\right)^2\right]. \tag{11}$$

Für die neue Lagrange-Funktion ist die Abhängigkeit von der Beschleunigung charakteristisch gemäß dem Ansatz

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}(\mathfrak{r}, \dot{\mathfrak{r}}, \ddot{\mathfrak{r}}), \tag{12}$$

der neue Freiheitsgrade mit sich bringt[8]. Nach E. T. Whittaker[9] ergeben sich daraus Hamilton-Funktion und Hamiltonsche Gleichungen nach Einführung der zu $\dot{\mathfrak{r}}$ und $\mathfrak{v} = \dot{\mathfrak{r}}$ kanonisch konjugierten Größen

$$\mathfrak{p} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathfrak{v}} - \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathfrak{v}}}, \quad \mathfrak{s} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathfrak{v}}}, \tag{13}$$

wenn man in dem Ausdruck

$$\mathcal{H} = \mathfrak{v}\mathfrak{p} + \dot{\mathfrak{v}}\mathfrak{s} - \mathcal{L}(\mathfrak{r}, \mathfrak{v}, \dot{\mathfrak{v}}) = \mathcal{H}(\mathfrak{r}, \mathfrak{p}; \mathfrak{v}, \mathfrak{s}) \tag{14}$$

für die Hamilton-Funktion $\dot{\mathfrak{v}}$ als Funktion von $\mathfrak{r}, \mathfrak{v}$ und $\mathfrak{s}$ einsetzt. Die Hamiltonschen Gleichungen haben die kanonische Gestalt

$$\dot{\mathfrak{r}} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathfrak{p}}, \quad \dot{\mathfrak{p}} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathfrak{r}}; \quad \dot{\mathfrak{v}} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathfrak{s}}, \quad \dot{\mathfrak{s}} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathfrak{v}}; \tag{15}$$

wie man leicht verifiziert. Es sind also $(\mathfrak{r}, \mathfrak{p})$ und $(\mathfrak{v}, \mathfrak{s})$ kanonisch konjugierte Variabelnpaare. Die Elimination ist einfacher als in dem gewöhnlichen mechanischen Problem, weil sie von der Wahl der Potentiale unabhängig ist. Aus Gl. (11) folgt:

$$\mathfrak{s} = -\frac{3}{4}\frac{k_2}{\sqrt{1-v^2}^3}\left(\dot{\mathfrak{v}} + \frac{(\mathfrak{v}\dot{\mathfrak{v}})\mathfrak{v}}{1-v^2}\right). \tag{16}$$

Die Auflösung nach $\dot{\mathfrak{v}}$ liefert

$$\dot{\mathfrak{v}} = -\frac{4}{3k_2}\sqrt{1-v^2}^3(\mathfrak{s} - (\mathfrak{v}\mathfrak{s})\mathfrak{v}). \tag{17}$$

[8] Wegen Streichung der Strahlungskraft stehen diese nicht im Widerspruch zu den Bedingungen in l. c. [1], VI.

Danach ist

$$\mathcal{H} = A_0 + (\mathfrak{v}, \mathfrak{p} + \mathfrak{A}) + k_0\sqrt{1-v^2} - \frac{2}{3k_2}\sqrt{1-v^2}^3(\mathfrak{s}^2 - (\mathfrak{v}\mathfrak{s})^2). \tag{18}$$

Die Natur der neuen Freiheitsgrade haben wir bereits früher diskutiert[10]. Wenn neben der Masse noch andere Trägheitsglieder vorkommen, dann ist die Bewegung durch Anfangslage und Anfangsgeschwindigkeit noch nicht vollständig bestimmt. Der klassischen Bewegung überlagert sich eine Zitterbewegung, die durch die neuen Variabeln $\mathfrak{v}$ und $\mathfrak{s}$ beschrieben wird. Sie führt zu spinartigen Effekten, was die Erhaltungssätze sofort deutlich machen. Wie für jedes kanonische System (mit zeitunabhängiger Hamilton-Funktion) gilt der *Energiesatz:*

$$E = \mathcal{H} = \text{const}. \tag{19}$$

Der *Drehimpulssatz*, der im kugelsymmetrischen Potentialfeld ($A_0 = A_0(r)$) bei verschwindendem Magnetfeld ($\mathfrak{A} = 0$) gilt, hat einen von der Zitterbewegung herrührenden Zusatz:

$$\mathfrak{M} = [\mathfrak{r}, \mathfrak{p}] + [\mathfrak{v}, \mathfrak{s}] = \text{const}. \tag{20}$$

Der im kräftefreien Falle geltende *Impulssatz* hat die übliche Form:

$$\mathfrak{p} = \text{const}. \tag{21}$$

Der Übergang zur Quantenmechanik vollzieht sich in bekannter Weise. Die kanonischen Variabeln in der Hamilton-Funktion in Gl. (18) werden zu algebraischen Größen, zwischen denen die Heisenbergschen Vertauschungsrelationen gel-

[9] Grundlehren der math. Wiss. **17**, Analytische Dynamik, § 110, S. 281, Berlin 1924.

[10] l. c. [1], II, S. 607.

ten. Sie lauten für die nichtkommutativen Größenpaare

$$[p_k, x_l] = \frac{\hbar}{i}\delta_{kl}\,;\quad [s_k, v_l] = \frac{\hbar}{i}\delta_{kl}\,. \tag{22}$$

Die Übersetzung ist wegen der Nichtvertauschbarkeit der Faktoren im letzten Glied der Gl. (18) nicht ohne weiteres eindeutig. Nach Einführung von Polarkoordinaten im Geschwindigkeitsraum gemäß [$\mathfrak{v} = v$ (sin ϑ cos φ, sin ϑ sin φ, cos ϑ)] erhalten wir auf Grund unsrer Betrachtungen im Anhang aus der transformierten Hamilton-Funktion

$$\mathcal{H} = -A_0 + (\mathfrak{v}, \mathfrak{p} + \mathfrak{A}) + k_0\sqrt{1-\mathfrak{v}^2}$$
$$-\frac{2}{3k_2}\left\{\sqrt{1-v^2}^{\,5} s_v^2 + \frac{1}{v^2}\sqrt{1-v^2}^{\,3}\left(s_\vartheta^{\,2} + \frac{s_\varphi^{\,2}}{\sin^2\vartheta}\right)\right\} \tag{23}$$

als korrespondierenden Operator den Ausdruck

$$\mathcal{H} = -A_0 + (\mathfrak{v}, \mathfrak{p} + \mathfrak{A}) + m\sqrt{1-v^2}\,,$$
$$m = k_0 + \frac{2\hbar^2}{3k_2}\frac{1-v^2}{v^2}\left\{(1-v^2)\frac{\partial}{\partial v}\left(v^2\frac{\partial}{\partial v}\right) - \Lambda\right\},$$
$$-\Lambda = \frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\,. \tag{24}$$

Das Integrationselement im Geschwindigkeitsraum lautet dabei

$$d\sigma = \frac{v^2\sin\vartheta\, dv\, d\vartheta\, d\varphi}{\sqrt{1-v^2}^{\,5}}\,. \tag{25}$$

Durch die für die Anwendung sehr nützliche Variabelntransformation

$$v = \mathfrak{Tg}\,\gamma\,,\quad \psi = \frac{\psi_0}{\mathfrak{Sin}\,\gamma} \tag{26}$$

gehen Masseoperator und Integrationselement über in

$$m = k_0 + \frac{2\hbar^2}{3k_2}\left\{\frac{\partial^2}{\partial\gamma^2} - 1 - \frac{\Lambda}{\mathfrak{Sin}^2\gamma}\right\} \tag{27}$$

bzw.

$$d\sigma_0 = \mathfrak{Cof}\,\gamma\sin\vartheta\, d\gamma\, d\vartheta\, d\varphi = \mathfrak{Cof}\,\gamma\, d\Omega\, d\gamma\,. \tag{28}$$

Die Wellengleichung $\left\{\mathcal{H} + \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\right\}\psi = 0$ zeigt eine bemerkenswerte Verwandtschaft zur Diracschen, die besonders deutlich hervortritt, wenn wir zur Viererschreibweise zurückkehren. Es ist

$$\left\{\left(u_\alpha\,,\ \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_\alpha} + A_\alpha\right) + m\right\}\psi = 0 \tag{29}$$

mit

$$m = k_0 + \frac{\hbar^2}{3k_2}M_{\alpha\beta}^2\,,$$
$$M_{\alpha\beta}^2 = \frac{1}{i}\left(u_\alpha\frac{\partial}{\partial u_\beta} - u_\beta\frac{\partial}{\partial u_\alpha}\right). \tag{30}$$

Viererstrom und Energie-Impuls-Tensor lauten danach:

$$s_\alpha = \int \psi^*\, u_\alpha\,\psi\, d\,U \tag{31}$$

und

$$T_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\int\left\{\psi^*\, u_\beta\, P_\alpha\psi + \psi\, u_\beta\, P_\alpha^*\psi^*\right\} d\,U\,. \tag{32}$$

Darin bedeutet dU das Integrationselement $dU = du_1\, du_2\, du_3\, du_4$ und

$$P_\alpha = +\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_\alpha} + A_\alpha\,,\quad P_\alpha^* = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_\alpha} + A_\alpha\,.$$

Da die drehimpulsartigen Faktoren im Operator in Gl. (29) nur ganzzahlige Eigenwerte haben — auch der von E. Schrödinger[11] diskutierte Kunstgriff scheint mir nicht über diese Mannigfaltigkeit der Lösungen hinauszuführen —, beschreibt die obige Wellengleichung nur Teilchen mit ganzzahligem Spin. Dem entspricht, daß es — wie wir noch sehen werden — keine Übergänge zwischen Zuständen positiver und negativer Energiewerte gibt. Um so mehr fällt auf, daß die Ladungsdichte im Gegensatz zu der der Klein-Gordonschen Gleichung einen definiten Wert hat, positiv oder negativ definit, je nachdem ob es sich um einen Zustand positiver oder negativer Energie handelt.

§ 3. Das Elektron im kräfte- und impulsfreien Zustand

Den einfachsten Sonderfall erhält man, wenn das äußere Feld und der Impuls des Teilchens verschwinden. Beides ist zugleich möglich, weil der Impuls im feldfreien Fall eine Konstante der Bewegung ist. Wegen der Zitterbewegung bedeutet $\mathfrak{p} = 0$ im allgemeinen kein ruhendes Teilchen, das in der Quantenmechanik wegen der Unschärfebeziehung zwischen den Variabeln $\mathfrak{v}$ und $\mathfrak{x}$ gar nicht in Strenge existiert. Die Spezialisierung $\mathfrak{p} = 0$ ist darum wesentlich und nicht etwa nur durch Lorentz-Transformation mit dem Falle $\mathfrak{p} = \text{const}$ verbunden. Nach dieser Vereinfachung lautet die Wellengleichung gemäß Gl. (2, 24 u. 27)

$$\frac{d^2\psi}{d\gamma^2} = V(\gamma)\cdot\psi \quad \text{mit}$$
$$V = \frac{j(j+1)}{\mathfrak{Sin}^2\gamma} + 1 - \frac{3k_0k_2}{2\hbar^2} + \frac{3k_2E}{2\hbar^2}\mathfrak{Cof}\,\gamma\,, \tag{1}$$

wenn wir für den Operator Λ, der nach Gl. (2, 20) das Spinmoment darstellt ($[\mathfrak{v}, \mathfrak{s}]^2 = \hbar^2\Lambda$) und in

[11] Ann. Physik (5) **32**, 49 [1938] (Planck-Heft).

unserm Falle eine Konstante der Bewegung ist, seinen Eigenwert $\Lambda = j(j+1)$ (mit $j = 0, 1, 2 \ldots$) einsetzen.

Gl. (1) ist keineswegs trivial und nicht einmal sehr einfach. Soweit Eigenlösungen existieren, liefert die Gleichung Zustände verschiedenen Spins und bei gleichem Spin solche verschiedener Energie. Grundsätzlich führt also die Quantelung der Feldmechanik nicht nur zu einem einzigen Zustand des Elementarteilchens, sondern zu einer ganzen Folge von Zuständen, die man je nach der Lebensdauer als angeregte Zustände oder als neue Elementarteilchen ansprechen wird. Eigenwerte sind höchstens dann vorhanden, wenn das Potential $V(\gamma)$ in Gl. (1) eine Mulde bildet, deren Sohle bei negativen Werten liegt. Bereits hieraus folgt eine überraschende und bemerkenswerte Aussage über die Feldkonstanten k_0 und k_2. Es bildet sich sicher nur dann eine solche Mulde, wenn

$$0 < E < k_0 - \frac{2\hbar^2}{3k_2} \tag{2}$$

und damit

$$k_0 k_2 > \frac{2\hbar^2}{3} \tag{3}$$

ist. Wegen des großen Wertes von $\hbar$ (in unsern Einheiten: $\hbar = 1/\alpha = 137$) stellt Ungl. (4) eine sehr einschneidende Forderung dar, die nicht mit der von der Lorentzschen Theorie her zu erwartenden Annahme $k_0 \approx 1$, $k_2 \ll 1$ verträglich ist. Die Lorentzsche Theorie kann darum nicht im üblichen Sinne als Näherung der Feldmechanik gelten. Man muß auch in nullter Näherung das Integral k_2 berücksichtigen.

Die Bedeutung dieser Ungleichungen für die Feldtheorie folgt aus der Gl. (28) in l. c.[1] V vorangehenden Relation. Danach ist

$$k_0 = \frac{3}{4}\int \hat{\Phi}(s)\, ds\,, \quad k_2 = -\frac{1}{3}\int \hat{\Phi}(s)\frac{ds}{s} \tag{4}$$

und $\hat{\Phi}(s)$ bedeutet die die Feldtheorie kennzeichnende Potential-Oberfunktion, aus der z. B. das statische Potential der Punktladung durch Laplace-Transformation folgt:

$$A_0(r) = \frac{3}{2}\Phi\left(\frac{3r}{2}\right), \quad \Phi(r) = \int_0^\infty \hat{\Phi}(s)\, e^{-rs}\, ds\,. \tag{5}$$

Im Falle des Coulomb-Feldes und der Maxwellschen Gleichungen ist z. B. $\hat{\Phi} = 1$. Eine die Ungleichung (4) verwirklichende Oberfunktion zeigt Abb. 1. Danach ist

$$k_0 = \frac{3}{4}\, a\, U\,, \quad k_2 = \frac{U}{3a}\,, \tag{6}$$

und Ungl. (4) lautet

$$k_0 k_2 = \frac{1}{4}\, U^2 > \frac{2\hbar^2}{3}\,. \tag{7}$$

Sie läßt sich durch hinreichend große U sicher erfüllen[12]. Man könnte sogar a so wählen, daß die klassische Bedingung $k_0 = 1$ erhalten bleibt. Aber

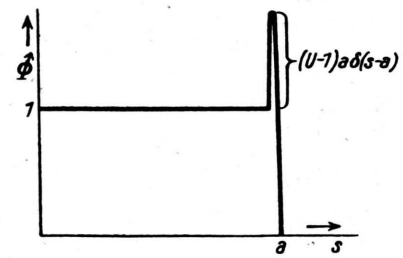


Abb. 1. Potentialoberfunktion.

in diesem Falle würde das statische Potential wegen $a \ll 1$ schon weit außerhalb des klassischen Elektronenradius vom Coulomb-Feld abweichen, was kaum mit den Eigenschaften der Kaskadenschauer verträglich wäre. Man sollte im Gegenteil erwarten, daß der Coulombsche Feldverlauf noch

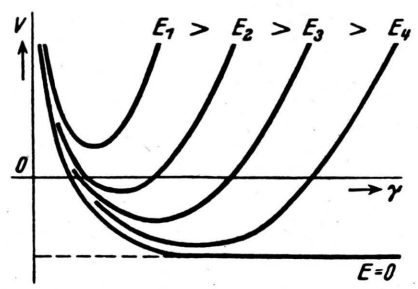


Abb. 2. Potentialverlauf in Abhängigkeit von der Energie.

innerhalb des klassischen Elektronenradius gilt, daß also a wesentlich größer sei als bisher. Trotz extremer Werte von a kann die Energie klein sein. Sie ist es sicher, wenn sich nur U hinreichend wenig von $\frac{2}{3}\sqrt{6}\,\hbar$ unterscheidet [Ungl. (7)].

Der qualitative Verlauf des Potentials $V(\gamma)$ ist in Abb. 2 in Abhängigkeit von der Energie E dargestellt. Für hinreichend große E gibt es in Über-

[12] Von den Bedingungen in l. c.[1], V, ist in unserm Beispiel die Photonenbedingung nicht erfüllt. Das spielt hier keine Rolle, kommt im übrigen leicht in Ordnung durch Ausglättung der Zacke.

einstimmung mit Ungl. (2) keine Eigenlösungen. Da das Wirkungsintegral $\int \sqrt{-V}\, d\gamma$ zwischen den Umkehrpunkten $V(\gamma) = 0$ mit abnehmendem E wächst, um mit $E = 0$ unendlich zu werden, muß man bei allmählich verschwindender Energie immer neue Eigenlösungen erwarten. Zum Unterschied von einem gewöhnlichen Eigenwertproblem ist die größte Energie dem kleinsten Wirkungsintegral zugeordnet. Die höheren Quantenzustände liegen energetisch tiefer, ohne daß es ein Minimum gäbe. Danach sind für die durch Gl. (1) beschriebenen Teilchen Zustände beliebig kleiner Masse möglich. Dieses Ergebnis hängt zweifellos mit unsrer Näherung zusammen. Denn die die Nebenbewegung kennzeichnende Funktion[13]

$$M(p) = \frac{2\,e^2}{m\,c^3}\left\{\frac{1}{2}k_0 - \frac{2}{3}k_1 p + \frac{3}{8}k_2 p^2\right\} \qquad (8)$$

hat Nullstellen mit positivem Realteil, genügt also nicht der Bedingung der Massenstabilität. Es folgt daraus klassisch das Wessel-Diracsche Paradoxon, wonach das Teilchen bei Wechselwirkung mit äußeren Kräften unter ständigem Massenschwund und dauernder Ausstrahlung sehr rasch der Lichtgeschwindigkeit zustrebt. Quantenmechanisch setzt dieses Paradoxon in Übereinstimmung mit obigem Ergebnis ein bis zu verschwindender Masse hinreichendes Massenspektrum voraus. Natürlich kann man nicht umgekehrt schließen. Denn die Stabilität der Masse kann ebensogut durch Begrenzung des Spektrums als auch durch einschneidende Übergangsverbote erzwungen werden. Immerhin ist es bemerkenswert, daß schon ein geringfügig ansteigendes Zusatzglied im Potential der Gl. (1) genügt, um das Massenspektrum auf endlich viele Terme zu begrenzen.

Diese Feststellungen bedeuten, daß wir von der vorliegenden Näherung nur qualitative Aussagen erwarten dürfen. Wir dürfen uns darum mit einer groben Abschätzung für die Eigenwerte begnügen. Nach dem WBK-Verfahren erhält man letztere aus der Gleichung

$$\frac{1}{\pi}\int_{\gamma_1}^{\gamma_2} \sqrt{-V'}\cdot d\gamma = n + \frac{1}{2}, \quad (V'(\gamma_1) = V'(\gamma_2) = 0), \qquad (9)$$

wobei nach E. C. Kemble[14] für V' wegen der Singularität im Ursprung nicht das Potential V, sondern die modifizierte Funktion

$$V' = \frac{\left(j+\frac{1}{2}\right)^2}{\sin^2\gamma} - \varkappa + \varepsilon\cos\gamma,$$
$$\varkappa = \frac{3\,k_0\,k_2}{2\,\hbar^2}, \qquad \varepsilon = \frac{3\,k_2\,E}{2\,\hbar^2} \qquad (10)$$

zu setzen ist. Näherungsweise folgt daraus

$$\frac{1}{4}(V-V')_{\min}\cdot\Delta\gamma = n + \frac{1}{2}. \qquad (11)$$

$-V'_{\min}$ bedeutet darin die Tiefe der Potentialmulde und $\Delta\gamma$ ihre Breite zwischen den Umkehrpunkten. Wenn $\varepsilon \ll \varkappa$ und $\varkappa \lesssim \left(j+\frac{1}{2}\right)^2$, d. h. wenn jedenfalls $\varkappa$ nicht groß gegen $\left(j+\frac{1}{2}\right)^2$ ist, erhält man

$$-V'_{\min} \approx \varkappa,$$
$$\Delta\gamma \approx ln\,(2j+1)\frac{\sqrt{\varkappa}}{\varepsilon}\left(\sqrt{1+\frac{4\varkappa}{(2j+1)^2}}-1\right)$$

und nach Gl. (11)

$$\varepsilon = (2j+1)\sqrt{\varkappa}\left(\sqrt{1+\frac{4\varkappa}{(2j+1)^2}}-1\right)e^{-\frac{2}{\sqrt{\varkappa}}(2n+1)}. \qquad (12)$$

Setzen wir z. B.

$$k_0 = 3535, \quad k_2 = 1{,}882, \qquad (13)$$

so erhält man für die niedrigsten Quantenzahlen folgende Energiewerte:

	$j=$ 0	1
$n=0$	$E=240$	100
1	1	(0,417)

(14)

Bei der obigen Wahl der Konstanten ergibt sich also (abgesehen vom Spin) die Masse von Elektron, Meson und Yukawa-Quant. Doch darf man die Bedeutung dieser Übereinstimmung nicht überschätzen. Unsere Näherung ist sicher noch weit von der Wirklichkeit entfernt. Die Frage der halbzahligen Spins ist ungeklärt und die unbegrenzte Fortsetzung des Spektrums zur Masse Null hin nicht im Einklang mit der Erfahrung. Außerdem sind Proton und Neutron noch nicht eingeordnet. Als positives Faktum dieser quantitativen Betrachtung kann man höchstens die Folgerungen aus Gl. (6) und (7) ansehen. Danach ist $U = 163$ und $a = 28{,}8$. Letzteres bedeutet, daß das Coulomb-Feld noch weit innerhalb des klassischen Elektronenradius besteht, was mit den bereits erwähnten Erfahrungen über Kaskadenschauer im Einklang ist. In diesem Punkt scheint die vorliegende Näherung der Lorentzschen überlegen zu sein.

Sie ist aber weniger wegen ihrer quantitativen Ergebnisse wichtig. Ihre Bedeutung liegt m. E.

[13] l. c. [1], V, Gl. (21).

[14] The Fundamental Principles of Quantum Mechanics, London 1937, S. 107.

darin, daß man an einem relativ einfachen Modell die Eigenart der gequantelten Feldmechanik und den Charakter der von ihr zu beantwortenden Fragen studieren kann. In der Tat ergeben sich Fragen über die Natur der Elementarteilchen und auch Wege zu ihrer Beantwortung, die bisher kaum ernstlich aufgegriffen werden konnten. Dies mag die Veröffentlichung der vorliegenden, quantitativ nicht befriedigenden Untersuchung rechtfertigen.

Anhang: Prinzip der unveränderten Potentiale

Der Übergang von der klassischen Hamilton-Funktion zur Wellengleichung führt wegen der Nichtvertauschbarkeit der Operatoren zu einer mehrfach untersuchten Unbestimmtheit. Diese ist tiefergreifend, als es scheinen mag, wenn man von algebraischer Seite herkommt, welche die Aufmerksamkeit zunächst nur auf sehr spezielle Variationen richtet. Sie bedeutet, selbst wenn man nicht den allgemeinsten Fall vor Augen hat, daß man beliebige Potentiale verschwinden lassen und neue hervorzaubern kann. Der Hamilton-Funktion

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + V(q) \tag{1}$$

sind u.a. nach der gewöhnlichen Vorschrift Wellengleichungen folgender Form zugeordnet:

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m} f(q) \frac{\partial}{\partial q}\left(\frac{1}{f(q)^2}\frac{\partial}{\partial q}\right) f(q) + V(q)\right\}\psi = E\psi, \tag{2}$$

in denen $f(q)$ eine beliebige Funktion von q sein soll. Der Ansatz „korrespondiert" Gl. (1) und ist außerdem „hermitesch". Eine einfache Umformung ergibt

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial q^2} + V_1(q)\right\}\psi = E\psi. \tag{3}$$

Darin ist

$$V_1 = V - f\left(\frac{1}{f}\right)'' \tag{4}$$

entsprechend der Funktion f völlig unbestimmt. Der triviale Ansatz $f = 1$ führt in diesem Falle, wie man weiß, zur Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Schon beim räumlichen Rotator ist die Lage weniger einfach. Die Hamilton-Funktion lautet in Polarkoordinaten

$$\mathcal{H} = \frac{1}{r^2}\left\{p_\vartheta^2 + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\, p_\varphi^2\right\}. \tag{5}$$

Hier ist der Übergang nicht durch den Ansatz $f = 1$, nicht einmal durch eine einzige Funktion f zu beschreiben. Der Grund dafür ist leicht zu sehen. Da das Integrationselement $d\Omega = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$ den Gewichtsfaktor $\sin\vartheta$ enthält, ist die Bedingung für den hermiteschen Charakter abzuändern. Im übrigen liegen die Verhältnisse ähnlich wie oben.

In Gl. (2, 23) sind wir auf eine Hamilton-Funktion der allgemeineren Form

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} A(q) \cdot p^2 \tag{6}$$

gestoßen. Das Integrationselement möge $d\tau = \varrho(q)\, dq$ sein. Der zugeordnete Operator lautet allgemein:

$$\mathcal{H} = -\hbar^2 \frac{f}{2\varrho}\frac{\partial}{\partial q}\left(\frac{\varrho A}{f^2}\frac{\partial}{\partial q}\right) f. \tag{7}$$

Wie sollen wir in diesem Falle f bestimmen? Die übliche Behauptung, daß darüber in jedem Einzelfalle die Erfahrung entscheiden müsse, würde bei dem Ausmaß der Unbestimmtheit darauf hinauslaufen, daß die klassischen Potentialansätze zunächst ihre Gültigkeit verlieren. Die „trivialen" Beispiele zeigen deutlich, daß es in Wirklichkeit nicht so ist, daß die Quantenmechanik keine neuen Potentiale schafft.

Dies legt die Vermutung nahe, daß es neben den Prinzipien der Korrespondenz und der Hermitezität ein weiteres, bisher meist angewendetes, aber noch nicht ausdrücklich formuliertes Prinzip gibt, welches die Übersetzung der klassischen Mechanik in die Quantenmechanik eindeutig macht. In Anlehnung an die trivialen Beispiele formulieren wir es versuchsweise als *„Prinzip der unveränderten Potentiale"*. Danach dürfen in Gl. (7) keine Glieder ohne Ableitung auftreten. Es muß also $f = 1$ sein [oder einen äquivalenten Wert haben, so daß $(\varrho A f'/f^2)' = o$ ist]; d. h. für unser Beispiel in Gl. (6):

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2\varrho}\frac{\partial}{\partial q}\left(\varrho A \frac{\partial}{\partial q}\right). \tag{8}$$

Der Ableitung des Operators in Gl. (2, 24) wurde dieses Prinzip zugrundegelegt unter Benutzung des Integrationselementes aus Gl. (2, 25). Letzteres ergibt sich aus der Forderung, daß $H\, d\sigma$, nach Gl. (2, 23) also z. B. speziell $\sqrt{1 - v^2}\, d\sigma$, Lorentzinvariant sein muß.

Beitrag zum Material über den Einfluß des magnetischen Sturmes vom 1. März 1941 auf die Ultrastrahlung[1]

Von Albert Sittkus

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. **1**, 204—208 [1946]; eingegangen am 20. Februar 1946)

Von Kolhörster veröffentlichtes Material über den Einfluß des magnetischen Sturmes vom 1. März 1941 auf die Ultrastrahlung, wie er sich in den Zählrohrkoinzidenzmessungen in Dahlem und Graz ausprägt, wird durch Ionisationskammermessungen in Freiburg i. Br. ergänzt, und eine Abschätzung des Temperatureinflusses bei den 3 Stationen durchgeführt. Es ergibt sich eine qualitativ gleichartige Einwirkung der magnetischen Störung auf den Verlauf der Ultrastrahlung über einen Bereich von etwa 6 Breiten- und 8 Längengraden, während sich die Amplituden der Schwankung unterscheiden. Es zeigt sich dabei noch, daß eine Ausschaltung meteorologischer Einflüsse durch Vergleich räumlich weit getrennter Stationen im Bereich Deutschlands nicht immer gewährleistet ist.

In seiner Arbeit über den Einfluß des magnetischen Sturmes vom 1. März 1941 auf die Ultrastrahlung weist W. Kolhörster[2] auf die Wichtigkeit hin, über diese magnetischen Effekte genügend Material zu sammeln, da anzunehmen ist, daß daraus Aussagen über die Primärstrahlung, soweit sie aus geladenen Teilchen besteht, möglich sind. Auch ist eine Klärung der zur Zeit noch sehr widersprechenden Ergebnisse über die Natur der magnetischen Einflüsse (Mitwirkung sonnenmagnetischer Einflüsse) zu erwarten. Weiter wird betont, daß ein Vergleich räumlich weit entfernter Stationen wertvoll ist, weil sich dabei die örtlich bedingten Unsicherheiten (durch Barometer- und Temperatureffekt oder allgemein durch meteorologische Einwirkungen) weitgehend ausschalten lassen und die magnetischen Feldeinflüsse klarer hervortreten. Es scheint deshalb angebracht, die Ergebnisse Kolhörsters durch die Registrierungen der Ultrastrahlung in Freiburg i. Br. aus demselben Zeitraum zu ergänzen, wobei sich noch die Möglichkeit ergibt, sehr verschiedenartige Apparaturen in ihrem Ansprechen auf einen magnetischen Sturm zu untersuchen (Dahlem und Graz messen Zählrohrkoinzidenzen; Freiburg arbeitet mit Ionisationskammer).

Die Ultrastrahlung wird in Freiburg in einem Kellergewölbe des Physikalischen Instituts in einer 500-l-Kammer (etwa 60 cm ∅ bei 180 cm Länge) hinter allseitig 10 cm Eisen gemessen (Achse der Kammer in NS-Richtung). Die Strahlung wird noch zusätzlich durch Gebäudedecken von etwa 30 cm Stärke (Bruchstein, Beton) gefiltert, außerdem tritt eine gewisse Ausblendung vertikal einfallender Strahlung dadurch ein, daß der Registrierraum weitgehend unter Erdgleiche liegt. Es wird also die harte Ultrastrahlung unter Bevorzugung der mehr senkrecht einfallenden Strahlen erfaßt. Die Kammer ist mit Stickstoff von einem Überdruck von etwa 14 kg/cm² gefüllt und hat eine Wandspannung von 1000 V (geliefert von Anodenbatterien). Die Kompensation des Ionenstromes erfolgt mit einer 2-l-Gegenkammer mit Ra-γ-Strahlung. Die statistische Meßgenauigkeit der stündlich abgeschiedenen Ionenmenge beträgt etwa 1,5‰. Die Messung des Stromes geschieht halbstündlich mit vereinfachtem Hoffmann-Elektrometer auf Registrierfilm. Über den Einfluß des (inneren und äußeren) Restganges besteht zur Zeit keine genaue Kenntnis, da sich Erfahrungen aus Königsberg/Pr. auf dieses stärker radioaktive Gebiet nicht ohne weiteres übertragen lassen. Deshalb wird die Angabe der prozentualen Schwankungswerte, die zum Vergleich der verschiedenen Apparaturen nötig ist, etwas unsicher, doch spielt das zunächst keine ausschlaggebende Rolle, da es im folgenden wesentlich auf den Vergleich der Intensitätsgänge der verschiedenen Stationen ankommt, worauf die Wahl des Bezugswer-

[1] Wegen Unzugänglichkeit und Vernichtung verschiedener Unterlagen konnten Apparaturangaben und einschlägige Zitate nicht immer mit der wünschenswerten Genauigkeit gegeben werden.

[2] Physik. Z. **44**, 393 [1943].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

tes keinen Einfluß hat. Im übrigen ist der Bezugswert immerhin so sicher, daß auch ein überschläglicher Vergleich der prozentualen Schwankungsgröße der 3 Stationen möglich ist. Die zur Korrektur notwendigen Luftdruckangaben werden den Registrierungen eines dauernd überwachten Barographen entnommen. Messungen der Lufttemperatur werden nicht durchgeführt.

Die zu Tagesmitteln zusammengefaßten Werte der Ultrastrahlung und des Luftdruckes sind in

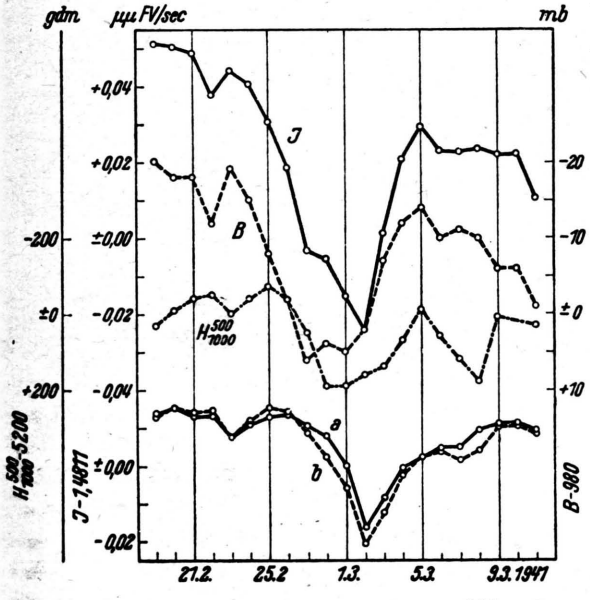


Abb. 1. *I* Ultrastrahlung, *B* Luftdruck, H_{1000}^{500} relative Topographie der 500 mb-Fläche, a Ultrastrahlung B.E. und H.E. $_{1000}^{500}$ korr., b Ultrastrahlung nur B.E. korr. (Tageswerte).

Abb. 1 dargestellt (Kurve I und B). Der Luftdruck schwankte ziemlich stark zwischen 960- und 986 mb[3]. Die Ultrastrahlungsintensität wurde auf einen Druck von 980 mb (ungefährer Jahresmittelwert) reduziert (Kurve b der Abb. 1). Dazu wurde der aus dem Zeitraum vom 1. Febr. bis 31. März 1941 mit Ausnahme der stark gestörten Tage vom 25. Febr. bis 5. März nach der Methode der Korrelationsrechnung bestimmte Barometereinfluß (B.E.) von $-19{,}3 \cdot 10^{-4}$ μμFV/(sec mb) (Korrelationskoeffizient $r = -0{,}949$) benutzt. Bei Annahme eines reinen Ultrastrahlungsanteils von 1,2 μμ FV/sec ergibt sich der B.E. zu 1,6‰ pro mb.

Über den möglichen Einfluß der Temperatur auf die Intensität lassen sich nach den bisher gebräuchlichen Methoden infolge Fehlens der Bodentemperaturwerte zunächst keine Angaben machen. Es ist dabei überhaupt sehr fraglich, ob diese Werte zur Reduktion verwendbar wären, denn wenn die Bodentemperatur bei bestimmten Wetterlagen schon im Flachlande kein die Temperatur der Luftmasse über dem Beobachtungsort kennzeichnender Wert ist, so trifft dies in noch viel stärkerem Maße für Stationen im Berglande zu (Bildung von Kaltluftseen in Tälern, Abschirmung von Windströmungen usw.). Um aber trotzdem eine Abschätzung des Temperatureinflusses auf die Intensität der Ultrastrahlung in Freiburg zu gewinnen, wurde der Versuch gemacht, die Strahlungsintensität mit der Temperatur der unteren Troposphäre (andere Werte sind zur Zeit nicht lückenlos zugänglich) in Beziehung zu setzen[4, 5]. Als Maß für die Temperatur wurde die relative Topographie der 500-mb-Fläche (Abstand der 500-mb- von der 1000-mb-Fläche) benutzt (Abb. 1 Kurve H_{1000}^{500}), deren Werte sich für jeden Tag und Ort in Deutschland aus den Karten der Deutschen Seewarte[6] entnehmen lassen. Die Änderungen dieses Abstandes sind fast ausschließlich durch die Temperaturschwankungen und nur in geringem Maße durch den Wechsel der Feuchtigkeit der Luftmassen bis etwa 5500 m verursacht. Die Verwendung der relativen Topographie der 500-mb-Fläche (im folgenden bezeichnet mit H_{1000}^{500} oder rel. Top. 500) kann allerdings nur eine rohe Abschätzung des Temperatureinflusses geben, denn die verwendeten Wetterkarten sind streng genommen nur für den Zeitpunkt 8 Uhr gezeichnet, während bei der Ultrastrahlung das Tagesmittel verwendet wurde. Zudem soll (was wohl wesentlicher ist) der am Erdboden gemessene temperaturabhängige Teil der Ultrastrahlung in einer Höhe von etwa 15 bis 20 km entstehen[7], also müßte auch die mittlere Temperatur bis zu dieser Höhe berücksichtigt werden,

[3] Als Einheit des Luftdruckes wurde statt des vielfach üblichen mm Hg das in der Meteorologie gebräuchliche Millibar (mb) gewählt (1 mb $\approx$ 3/4 mm Hg).

[4] N. F. Beardsley, Physic. Rev. **59**, 233 [1941].

[5] V. F. Hess u. F. A. Benedetto, Physic. Rev. **60**, 610 [1941].

[6] Täglicher Wetterbericht des deutschen Reichswetterdienstes, herausgegeben von der deutschen Seewarte.

[7] Nach den neuesten Messungen von Schein u. Mitarb. scheint auch diese Entstehungshöhe noch zu klein zu sein; Schein, Jesse u. Wollan, Physic. Rev. **59**, 615 [1941]; W. Heisenberg, Vorträge über kosmische Strahlung 1943.

und die rel. Top. 500 ist dafür nur ein ungenaues Maß.

Die Durchrechnung der Beziehungen zwischen Ultrastrahlungsintensität, Luftdruck und rel. Top. 500 für den angegebenen Zeitraum nach der Methode der Mehrfachkorrelationsrechnung[8] ergibt einen B.E. von $-19{,}3 \cdot 10^{-4}$ μμ FV/(sec mb) und einen Einfluß von H_{1000}^{500} (H.E.$_{1000}^{500}$) von $-0{,}294 \cdot 10^{-4}$ μμ FV/(sec gdm[9]). Der Mehrfachkorrelationskoeffizient beträgt dabei $R = 0{,}955$. Die Abschätzung der Anteile des Luftdrucks und der rel. Top. 500 an der Schwankung der Intensität ohne die stärker gestörten Tage vom 25. Febr. bis 5. März

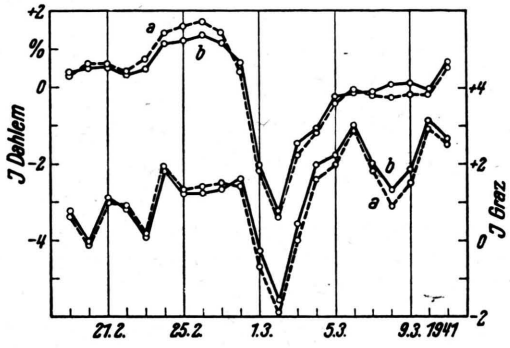


Abb. 2. Intensitätsverlauf in Dahlem und Graz:
a nur B.E. korr.,
b B.E. und H.E. $\frac{500}{1000}$ korr. (Tageswerte).

ergibt 88% als Anteil des Luftdrucks und 3% als Einwirkung der rel. Topographie. Der Einfluß der $H._{1000}^{500}$ auf die Ultrastrahlung ist also gering, die Reduktion auf $H_{1000}^{500} = 5200$ gdm ändert den Verlauf der Intensitätskurven vom 19. Febr. bis 11. März nur wenig (Kurve *a* der Abb. 1). Aus dem H.E.$_{1000}^{500}$ läßt sich der T.E. zu $-5{,}88 \cdot 10^{-4}$ μμ FV/(sec. ° C) berechnen, da eine Änderung der Temperatur um 1° C die rel. Topographie der 500-mb-Fläche um etwa 20 gdm ändert. Der rel. T.E. ergibt sich dann zu $-0{,}5$‰ pro ° C. Zur Abschätzung des Temperatureinflusses für Dahlem und Graz wurden die von Kolhörster veröffentlichten Werte mit einem H.E.$_{1000}^{500}$ von $-0{,}025$‰ pro gdm für die an diesen Stationen auftretenden Schwankungen der rel. Top. 500 korrigiert (Abb. 2); auch hier ist der Einfluß gering und ändert wenig am Verlauf der Intensität (s. auch Kolhörsters Diskussion über den Einfluß der Temperatur[11]).

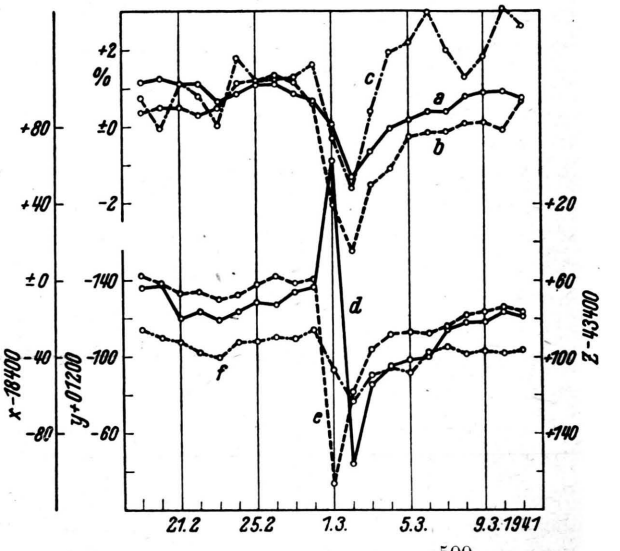


Abb. 3. Ultrastrahlung B.E. und H.E.$_{1000}^{500}$ korr.:
a Freiburg i. Br., b Dahlem, c Graz.
Magnetische Intensität: d Nordkomponente, e Vertikalkomponente, f Ostkomponente (Tageswerte).

In Abb. 3 sind in den Kurven *a*, *b* und *c* die Verläufe der relativen Schwankungen der B.E. und H.E.$_{1000}^{500}$ korr. Intensität der 3 Stationen für den Zeitraum vom 19. Febr. bis 11. März 1941 zusammengezeichnet. Dabei wurden die Werte für Freiburg auf eine Intensität von 1,2 μμ FV/sec bezogen. Abgesehen von der Amplitude stimmt der Verlauf der Kurven recht gut überein. Besonders ausgeprägt und besser als bei den gleichartigen

[8] F. Baur, Z. Angew. Math. Mechan. **9**, 231 [1929].

[9] Das geodynamische Meter (gdm)[10] ist ein Energiemaß. Durch passende Wahl des Maß-Systems ist erreicht, daß die Maßzahl des geodynamischen Meters bis auf etwa 2% mit der des metrischen Meters übereinstimmt. Die rel. Top. der 500-mb-Fläche gibt die Potentialdifferenz zwischen der 500-mb-Fläche und der 1000-mb-Fläche an.

[10] S. P. Chromow, Einführung in die synoptische Wetteranalyse.

[11] Der Vergleich der Temperaturverläufe der unteren Troposphäre zeigt übrigens für alle 3 Stationen sehr gleichartigen Verlauf in Phase und Amplitude, was für den Verlauf der Bodentemperatur von Dahlem und Graz nicht zutrifft. Das zeigt, daß 1. die Bodentemperatur zumindest nicht immer ein Maß für die Temperatur der freien Atmosphäre ist und daher wenig geeignet ist, um damit Intensitätskorrekturen durchzuführen, und daß 2. im Bereich Deutschlands nicht ohne weiteres die Gewähr gegeben ist, durch Vergleich entfernter Meßorte die meteorologischen Einflüsse auszuschalten. Es wird deshalb doch darauf ankommen, die meteorologischen Effekte möglichst einwandfrei festzustellen und auszukorrigieren.

Apparaturen von Dahlem und Graz ist der Gleichlauf von Freiburg und Dahlem für den Zeitraum vom 23. Febr. bis 9. März. Bei beiden Stationen steigt die Intensität vom 23. bis 26. Febr. zunächst etwas an. Dann beginnt schon mehrere Tage vor der magnetischen Störung der Abfall, der bis zum 2. März anhält. Danach klingt die Störung langsam wieder ab. In der Größe der Amplituden der Störung unterscheiden sich Freiburg und Dahlem erheblich, eher stimmt sie für Freiburg und Graz überein, wenn bei Graz nur der Verlauf bis zum 2. März berücksichtigt wird. Wieweit die Unterschiede im Intensitätsverlauf und im Ausmaß der Schwankung durch die Lage der Stationen bedingt sind, oder ob hier auch noch prinzipielle Unterschiede zwischen Ionisationskammern und Zählrohrkoinzidenzanordnungen eine Rolle spielen, können erst weitere Vergleiche zeigen[12].

Die Abb. 3 enthält in den Kurven *d*, *e* und *f* auch noch den Verlauf der erdmagnetischen Elemente nach den Registrierungen des Geophysikalischen Institutes Potsdam-Niemegk, für deren Überlassung ich Hrn. Prof. Bartels zu besonderem Dank verpflichtet bin. Vom 2. März ab ergibt sich eigentlich für alle 3 Elemente (am ausgeprägtesten wohl für die Nord- und Vertikalkomponente des erdmagnetischen Feldes) ein gleichartiger Verlauf mit der Ultrastrahlung in Freiburg in dem Sinne, daß sich in großen Zügen die magnetischen Elemente und die Ultrastrahlung in gleichen Zeiten und mit etwa gleichem Verlauf auf ihre normalen Intensitätswerte erholen. Vor dem 2. März und auch in den Einzelheiten ist eine Gleichartigkeit der Gänge kaum vorhanden. Wahrscheinlich sind einfache Zusammenhänge zwischen Ultrastrahlung und Magnetfeld am Erdboden auch gar nicht zu erwarten, weil für die Ultrastrahlung wohl mehr die Feldänderungen durch Ringstromeffekte außerhalb des Ringstromgebietes maßgebend sind, wofür die am Erdboden gemessenen Änderungen der magnetischen Elemente kein unmittelbares Maß sind[13]. Die Verhältnisse werden noch komplizierter, wenn ein direkter Einfluß eines Sonnenfeldes angenommen werden muß.

Es wurde noch der Versuch gemacht, die Ultrastrahlung in Beziehung zur Sonnentätigkeit zu setzen, wie sie sich aus den relativen Fleckenzahlen nach Beobachtungen in Zürich ergibt[14]. Die Sonnentätigkeit ist dadurch gekennzeichnet, daß seit dem letzten Maximum der Fleckenzahlen rund 4 Jahre vergangen sind und die jährliche Fleckenzahl auf etwa 40% des maximalen Jahreswertes gesunken ist. Ein Zusammenhang der Intensität der Ultrastrahlung mit der Fleckenzahl ergibt sich nicht. Als Besonderheit ist in dem betrachteten Zeitraum der Durchgang einer starken Fleckengruppe (bzw. einzelner großer Flecken, Kennzeichnung b im Kennbuchstabensystem von Zürich) durch den Zentralmeridian am 27. Febr. festzustellen, da-

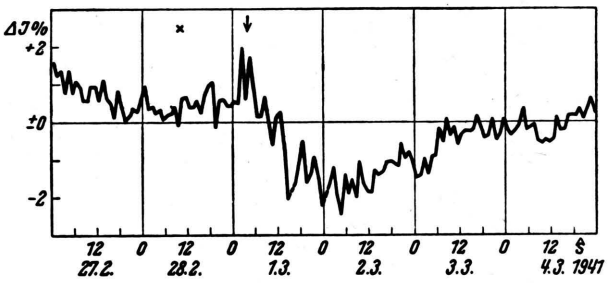


Abb. 4. Ultrastrahlung B.E. und H.E.$\frac{500}{1000}$ korr. für Freiburg i. Br. (Stundenwerte).
× U.-V. Ausbruch, ↓ magnetischer Sturmeinsatz.

gegen sind Durchgänge mittlerer Gruppen, Neubildungen oder Eintritte größerer Herde auf der sichtbaren Scheibe ziemlich häufig[15]. Es wäre möglich, daß Sonnenvorgänge, die mit dieser Fleckengruppe zusammenhängen, den Verlauf der Ultrastrahlung ab 23. Februar, den U.-V.-Ausbruch am 28. Februar und den magnetischen Sturm am 1. März bedingen. Hierüber kann aber erst weiteres Material entscheiden, besonders solches aus Zeiten geringerer Sonnentätigkeit, wo sich die Kopplungen besser erkennen lassen als in dem betrachteten Zeitraum, der durch rege Sonnentätigkeit im ganzen 1. Vierteljahr von 1941 ausgezeichnet ist. Zur Vervollständigung des Materials ist in Abb. 4 der Verlauf der Stundenwerte der korr. Intensität für Frei-

[12] Allgemein scheinen bei den bisher von verschiedenen Stationen gleichzeitig erfaßten magnetischen Stürmen die magnetischen Effekte in Ionisationskammern um etwa den Faktor 2 kleiner auszufallen als bei Koinzidenzanordnungen; E. G. Steinke u. A. Sittkus, Naturwiss. **26**, 461 [1938].

[13] I. Bartels, Z. Geophysik **14**, 297 [1938].

[14] Meteorol. Z. **1942**, 238.

[15] Nach Mitteilung der Station Greenwich-Arbinger (Observatory London **64**, 82—86 [1941, Nr. 802, Juni 1941]) befand sich zur Zeit des Sturmes ein ziemlich großer Fleck ($500 \cdot 10^{-6}$) nicht weit vom Zentralmeridian. Am 27. und 28. Febr. wurden Ionensphärenstörungen (fade outs) beobachtet, die heftigste am 28. Febr. von 09.00 bis 10.30 (s. auch J. Bartels, Z. Geophysik **17/18**, 56 [1941/42]).

burg für den Zeitraum vom 27. Februar bis 4. März angegeben. Auffallend ist das Aufhören des langsamen Abfalles der Intensität etwa zur Zeit des U.-V.-Ausbruches auf der Sonne und das Auftreten starker Schwankungen schon etwa 2 Stdn. vor Ausbruch des magnetischen Sturmes. Der weitere Gang der Strahlungsintensität entspricht etwa den schon früher beschriebenen Verläufen (vergl. Steinke u. Sittkus[12]). Im Vergleich mit Kolhörsters Kurven der gefilterten Strahlung ergeben sich mit Ausnahme des 1. März rund 45% der Stundenwerte als gleichlaufend. Am Sturmtage selbst ist der Gleichlauf der Apparaturen mit 73% der Stundenwerte wesentlich höher.

Die Expansion von Gasen im Zentrifugalfeld als Kälteprozeß

Von Rudolf Hilsch

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Erlangen

(Z. Naturforschg. 1, 208—214 [1946]; eingegangen am 22. Februar 1946)

Es wird gezeigt, daß durch wirbelnde Entspannung von Gasen beachtliche Abkühlung erreicht werden kann. Die Konstruktion eines Wirbelrohres mit guter Kälteausbeute wird angegeben, quantitative Messungen in Abhängigkeit von den in Frage kommenden Variablen werden mitgeteilt. Die theoretische Ausbeute wird mit der praktischen verglichen. Anwendungen des Wirbelrohres werden erwähnt.

§ 1. Einleitung

Die adiabatische Expansion eines Gases mit äußerer Arbeitsleistung ist der wirksamste Kälteprozeß zur Erzielung einer Temperaturerniedrigung. Die Expansion kann in einer Kolbenmaschine oder in einer Turbine stattfinden. Dies bedingt einen erheblichen technischen Aufwand. Besonders im Gebiet sehr tiefer Temperaturen sind viele technische Schwierigkeiten zu überwinden. Deshalb wird in der Technik der Gasverflüssigung vielfach auf die Anwendung der Expansion mit Arbeitsleistung verzichtet und der überaus einfache Drosseleffekt benutzt, der keinerlei mechanisch bewegte Teile erfordert. Dieser ungünstigere Kälteprozeß ist bekanntlich nur wegen der Abweichung vom idealen Verhalten der Gase möglich.

Bei dieser Sachlage erscheint die Untersuchung einer Anordnung wichtig, die Georges Ranque[1] 1933 beschrieben hat. Druckluft tritt durch eine tangentiale Düse in einen Wälzbehälter ein, der aus einem beiderseitig offenen Rohr von 12 mm ∅ besteht. Aus den offenen Rohrenden entweicht dann eine schraubenförmige Strömung. Im Rohrinneren wird durch die Drehströmung an der Wand ein Gebiet des Überdrucks, in Achsennähe Unterdruck erzeugt. Wird an einem Rohrende nun der Luftaustritt nur aus der zentralen Öffnung einer angebrachten Ringblende erlaubt und am anderen Rohrende der Luftaustritt geeignet gedrosselt, so strömt die eintretende Luft aus der Blende mit verringerter, aus dem anderen Rohrende mit erhöhter Temperatur aus. Mit Druckluft von 6 atü und 20° C wird eine maximale Temperaturdifferenz von 70° zwischen beiden Strömen erzielt. Als tiefste Temperatur wird bei geeignetem Anteil des Kaltluftstroms —12° C beobachtet.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit soll sein, Bedingungen für eine wirksamere Anordnung dieser Art so zu finden, daß ein Kälteprozeß mit möglichst großem Nutzeffekt entsteht. Dieser Nutzeffekt soll bestimmt werden.

§ 2. Bau und Wirkungsweise eines „Wirbelrohres"

Das Ergebnis vieler Vorversuche sei zunächst vorweggenommen. Zur Erzielung eines günstigen Kälteeffektes muß die Blende so nah wie möglich an die Düsenöffnung gelegt werden. In der Nähe der Düse und der Blende muß die Drehströmung möglichst rotationssymmetrisch zur Rohrachse sein. Dies wird durch eine besondere einschleichende Lufteinführung ermöglicht, die aus Abb. 1 b und 1 c ersichtlich ist. Mit Ringmuttern und Flan-

[1] J. Physique Radium (7) 4, 112 S, [1933].

burg für den Zeitraum vom 27. Februar bis 4. März angegeben. Auffallend ist das Aufhören des langsamen Abfalles der Intensität etwa zur Zeit des U.-V.-Ausbruches auf der Sonne und das Auftreten starker Schwankungen schon etwa 2 Stdn. vor Ausbruch des magnetischen Sturmes. Der weitere Gang der Strahlungsintensität entspricht etwa den schon früher beschriebenen Verläufen (vergl. Steinke u. Sittkus[12]). Im Vergleich mit Kolhörsters Kurven der gefilterten Strahlung ergeben sich mit Ausnahme des 1. März rund 45% der Stundenwerte als gleichlaufend. Am Sturmtage selbst ist der Gleichlauf der Apparaturen mit 73% der Stundenwerte wesentlich höher.

Die Expansion von Gasen im Zentrifugalfeld als Kälteprozeß

Von Rudolf Hilsch

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Erlangen

(Z. Naturforschg. 1, 208—214 [1946]; eingegangen am 22. Februar 1946)

Es wird gezeigt, daß durch wirbelnde Entspannung von Gasen beachtliche Abkühlung erreicht werden kann. Die Konstruktion eines Wirbelrohres mit guter Kälteausbeute wird angegeben, quantitative Messungen in Abhängigkeit von den in Frage kommenden Variablen werden mitgeteilt. Die theoretische Ausbeute wird mit der praktischen verglichen. Anwendungen des Wirbelrohres werden erwähnt.

§ 1. Einleitung

Die adiabatische Expansion eines Gases mit äußerer Arbeitsleistung ist der wirksamste Kälteprozeß zur Erzielung einer Temperaturerniedrigung. Die Expansion kann in einer Kolbenmaschine oder in einer Turbine stattfinden. Dies bedingt einen erheblichen technischen Aufwand. Besonders im Gebiet sehr tiefer Temperaturen sind viele technische Schwierigkeiten zu überwinden. Deshalb wird in der Technik der Gasverflüssigung vielfach auf die Anwendung der Expansion mit Arbeitsleistung verzichtet und der überaus einfache Drosseleffekt benutzt, der keinerlei mechanisch bewegte Teile erfordert. Dieser ungünstigere Kälteprozeß ist bekanntlich nur wegen der Abweichung vom idealen Verhalten der Gase möglich.

Bei dieser Sachlage erscheint die Untersuchung einer Anordnung wichtig, die Georges Ranque[1] 1933 beschrieben hat. Druckluft tritt durch eine tangentiale Düse in einen Wälzbehälter ein, der aus einem beiderseitig offenen Rohr von 12 mm ∅ besteht. Aus den offenen Rohrenden entweicht dann eine schraubenförmige Strömung. Im Rohrinneren wird durch die Drehströmung an der Wand ein Gebiet des Überdrucks, in Achsennähe Unterdruck erzeugt. Wird an einem Rohrende nun der Luftaustritt nur aus der zentralen Öffnung einer angebrachten Ringblende erlaubt und am anderen Rohrende der Luftaustritt geeignet gedrosselt, so strömt die eintretende Luft aus der Blende mit verringerter, aus dem anderen Rohrende mit erhöhter Temperatur aus. Mit Druckluft von 6 atü und 20° C wird eine maximale Temperaturdifferenz von 70° zwischen beiden Strömen erzielt. Als tiefste Temperatur wird bei geeignetem Anteil des Kaltluftstroms —12° C beobachtet.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit soll sein, Bedingungen für eine wirksamere Anordnung dieser Art so zu finden, daß ein Kälteprozeß mit möglichst großem Nutzeffekt entsteht. Dieser Nutzeffekt soll bestimmt werden.

§ 2. Bau und Wirkungsweise eines „Wirbelrohres"

Das Ergebnis vieler Vorversuche sei zunächst vorweggenommen. Zur Erzielung eines günstigen Kälteeffektes muß die Blende so nah wie möglich an die Düsenöffnung gelegt werden. In der Nähe der Düse und der Blende muß die Drehströmung möglichst rotationssymmetrisch zur Rohrachse sein. Dies wird durch eine besondere einschleichende Lufteinführung ermöglicht, die aus Abb. 1 b und 1 c ersichtlich ist. Mit Ringmuttern und Flan-

[1] J. Physique Radium (7) 4, 112 S, [1933].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

schen können zwei Rohrstücke mit $\varnothing_i = R$ angeschraubt werden. Der eine Flansch bildet zugleich die Blende B in unmittelbarer Nähe der Düse.

Zur Erläuterung der Wirkungsweise des Wirbelrohres diene Abb. 1a. Der bei D tangential in das Rohr eintretende Luftstrahl kann bei offenem linken und rechten Rohrende nur mit einer Schraubenströmung längs der linken Rohrwand entweichen. Durch die Zentrifugalkraft und innere Reibung der Drehströmung wird in der Rohrachse sogar Unterdruck erzeugt und Luft durch die Blen-

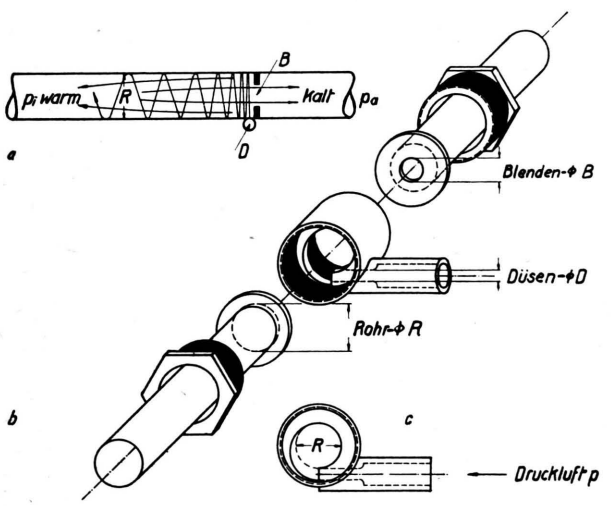


Abb. 1. Wirbelrohr.
a) Schematische Darstellung,
b) Wirbelrohr auseinandergeschraubt (Gewindeflächen schwarz),
c) Ansicht des Düsenmittelstückes.

denöffnung von rechts eingesaugt. Dies kann verhindert werden, wenn eine Drossel am linken Rohrende angebracht wird. Die Drossel befindet sich in einer solchen Entfernung von der Düse, daß die Schraubenströmung bereits durch Reibung weitgehend abgeklungen ist (Entfernung ca. 50-facher Rohrradius). Durch die Drosselung läßt sich ein Austritt eines Luftanteils durch die Blende aus dem rechten Rohrteil um so mehr erzwingen, je größer ein in Drosselnähe gemessener Innendruck p_i wird. Die so nach rechts entweichende Luft entstammt dem achsennahen Gebiet der Drehströmung im linken Rohrteil. Sie ist im Zentrifugalfeld vom Gebiet hohen Druckes, von der Rohrwand her, auf den Druck p_i in Achsennähe entspannt worden und hat während dieser Expansion einen erheblichen Teil ihrer kinetischen Energie durch innere Reibung an solche periphere Schichten abgegeben, die nach links dann mit erhöhter Temperatur entweichen. Von der entspannten Druckluft verläßt also ein Anteil γ die Wirbelröhre nach rechts abgekühlt und ein Anteil $(1-\gamma)$ nach links erwärmt.

Wenn keine innere Reibung vorhanden wäre, würde die Geschwindigkeit der Luft auf dem Entspannungsweg vom Umfang zur Achse bei genügendem Druckverhältnis bis auf Überschallgeschwindigkeit anwachsen. Die innere Reibung ist gerade in diesem Geschwindigkeitsbereich sehr wirksam. Sie verursacht einen Energiestrom von der Achse zum Umfang und hat das Bestreben, im ganzen Rohrquerschnitt gleiche Winkelgeschwindigkeit herzustellen.

Es tritt also eine Abnahme des Wärmeinhalts der nach rechts entweichenden Kaltluft und eine Zunahme des Wärmeinhalts von gleichem Betrage für die nach links strömende Heißluft auf, wenn ein Wärmeaustausch mit der Umgebung durch die Rohrwand verhindert wird.

Die Vorführung einer so (Abb. 1b) beschriebenen Wirbelröhre wirkt verblüffend. Durch geeignete Wahl der Luftanteile γ und $(1-\gamma)$ kann mit Druckluft von einigen atü und 20° C leicht eine Temperatur im linken Rohrteil von mehr als $+200°$ C und rechts von $-50°$ C erzeugt werden.

§3. Zur Ermittlung der besten Bedingungen für den Betrieb eines Wirbelrohres

Bei der Konstruktion des Wirbelrohres nach Abb. 1 sind bereits die Ergebnisse verschiedener Vorversuche verwertet. Irgend eine Formgebung des Wälzbehälters, des warmen Rohrteiles, scheint wenig Einfluß auf die Wirksamkeit zu haben. Deshalb wird einfach ein innen glattes zylindrisches Rohr von genügender Länge verwendet. Das Rohr auf der Blendenseite kann beliebig geformt sein, darf nur den Kaltluftstrom nicht behindern. Ein günstiger Einfluß besonders geformter Blenden ist nicht ersichtlich gewesen. Ein Wärmeübergang von der kalten zur warmen Rohrseite ist durch die Verwendung von dünnwandigem Neusilberrohr und durch die bereits angegebene Verschraubung mit Flanschen gering gehalten.

Trotz des einfachen Aufbaues, der hiermit festgelegt ist, bleiben viele Variable, die einen Einfluß auf den Betrieb haben. Es wird schwer sein, diesen Einfluß theoretisch aus dem Verhalten der hier vorliegenden kompressiblen Strömung quantitativ abzuleiten. Deshalb soll versucht werden, ihn experi-

mentell zu ermitteln. Die Temperaturen T der beiden Strömungen hängen von folgenden Variablen ab:

1. Temperatur T_0, Druck p und Masse/Zeiteinheit G der zu entspannenden Druckluft.
2. Druck p_a außerhalb des Wirbelrohres.
3. Rohrdurchmesser R, Blendendurchmesser B und Düsendurchmesser D (dadurch ist G bestimmt).
4. Aufteilungsverhältnis

$$\gamma = \frac{\text{Masse der Kaltluft}}{\text{Masse der gesamten Luft}}.$$

Die Bestimmung von Temperaturen strömender Gase stellt ein Problem dar. Da die entspannte Kaltluft ihre kinetische Energie sicher nicht restlos abgegeben hat und darin noch eine Drehströmung vorhanden ist, würde eine Messung der Temperatur mit Thermoelementen im Gasstrom zu falschen Werten führen. Deshalb werden einfach die Temperaturen T der Rohrwandungen außen gemessen. Die Rohre sind dabei außen gegen Ableitung thermisch isoliert. Auf diese Weise werden keine zu günstigen, vielmehr zu kleine Temperaturunterschiede bestimmt.

§ 4. Meßergebnisse

Abb. 2 enthält Meßergebnisse für ein Wirbelrohr mit $R = 4{,}6$ mm. Ein Einfluß des Düsendurchmessers ist daraus nicht ersichtlich. Er ist mit $D = 1{,}1$ mm als experimentell günstig gewählt worden. Kleinere Düsen sind sicher ungünstiger, weil dann die Drehströmung wegen der zu kleinen Ausflußmenge und der zu sehr ins Gewicht fallenden Rohrreibung zu schnell abklingt. Größere Düsen würden zu große Ausflußmengen ergeben, die vom Wirbelrohr nicht mehr ohne große Drucksteigerung (p_i) bewältigt werden könnten. Das würde aber ein ungünstiges Entspannungsverhältnis p/p_i ergeben. Die Druckdifferenz ($p_i - p_a$) führt außerdem zu einem Drosselverlust.

Für vier verschiedene Eintrittsdrucke als Parameter werden die Temperaturen der kalten und warmen Rohrseite mit Meßpunkten in Abhängigkeit vom Verhältniswert γ wiedergegeben. Dieser kann durch ein Ventil am Ende des ca. 30 cm langen warmen Rohres (Drehströhmung dort genügend abgeklungen) beliebig eingestellt werden. Der Wert γ wird aus den Angaben zweier Gas-

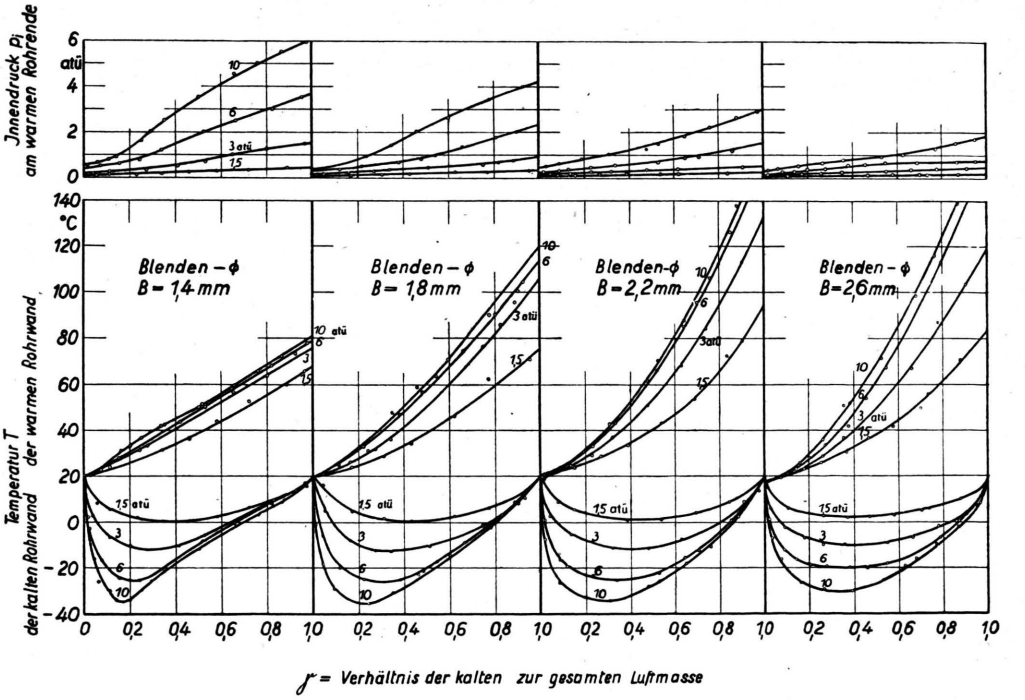


Abb. 2. Temperatur des Kalt- und Heißluftstromes und Innendruck eines Wirbelrohres Nr. 1 in Abhängigkeit von Außendruck, Luftanteil und Blendengröße. Konstante Größen: $R = 4{,}6$ mm, $D = 1{,}1$ mm, $T_0 = 20^0$ C, $p_a = 1$ at.

uhren für den kalten und warmen Luftstrom ermittelt. Die gesamte Ausflußmenge ist dem absoluten Druck p proportional, hängt kaum von der Ventileinstellung, also von γ ab und beträgt für die Düse 1,1 mm z. B. bei $p = 10$ atü $G = 7{,}0$ m³ Luft/Stunde.

Der Innendruck p_i wird kurz vor dem Drosselventil gemessen und ebenfalls eingetragen. Mit vier verschiedenen Durchmessern wird der Einfluß der Blende gezeigt.

Die Temperaturen für die Kaltluft haben ein Minimum bei einem bestimmten γ-Wert. Je größer der Kaltluftanteil gewählt wird, um so größer ist die Temperatur der warmen Rohrwand. Zur Diskussion ziehe man den Verlauf von p_i heran. Man sieht, daß eine enge Blende (1,4 mm) besonders bei großen γ ungünstig ist, da hier p_i groß und damit der Drosselverlust ebenfalls groß wird. Für die größte Blende (2,6 mm) wird die Abkühlung im Minimum wieder geringer, weil die Luft durch eine so weite Blende noch mit erheblichem Wirbel austreten kann. Bei großen Anteilen γ (z. B. 0,8) ist die Abkühlung bei der größten Blende am günstigsten. Die Wahl der Blende hängt also davon ab, ob man nur eine tiefe Temperatur der Kaltluft oder auch gleichzeitig ihren Anteil γ groß machen möchte. Hier kann man die Blende 2,2 mm als günstige Kompromißlösung für beide Faktoren betrachten.

Es lassen sich noch viele Einzelheiten aus den Kurven ablesen. Insbesondere sei darauf hingewiesen, daß bei $\gamma = 0{,}5$ in jedem Fall die Abkühlung unter Zimmertemperatur gleich der Erwärmung über Zimmertemperatur ist. Man kann sich außerdem überzeugen, daß immer gilt:

$$\gamma \cdot \text{Abkühlung} = (1 - \gamma) \cdot \text{Erwärmung},$$

da ja die dem Kaltluftstrom entzogene Wärmemenge gleich der vom Heißluftstrom fortgeführten sein muß. Bemerkt werden soll noch, daß sich das Minimum der Temperatur jeweils sehr genau ohne besondere Messung einstellen läßt. Beim Erreichen der richtigen Ventilstellung und des richtigen γ-Wertes (z. B. $\gamma = 0{,}3$ bei 10 atü mit Blende 2,2 mm, $T = -35°$ C) hört man ein kochendes Geräusch. Beachtet werden muß noch, daß bei sehr kleinem γ die Temperatur der Kaltluft und bei γ nahe 1 die Temperatur der Heißluft wegen der kleinen transportierten Luftmenge leicht zu hoch bzw. zu niedrig gemessen wird.

Mit der Variierung des Rohrdurchmessers müßten eigentlich sämtliche Messungen an anderen

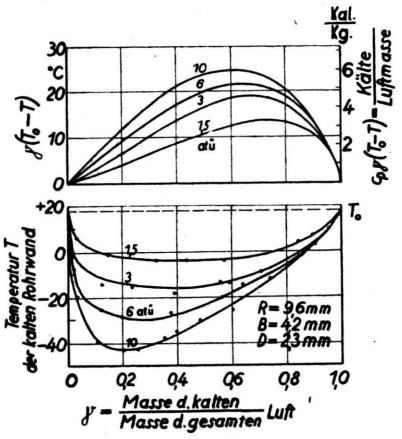


Abb. 3. Temperatur und Kältemenge des Kaltluftstromes eines Wirbelrohres Nr. 2 mit günstiger Blende.

Wirbelrohren wiederholt werden. Es genügt jedoch die Mitteilung von Messungen für den Kaltluftanteil in Abb. 3 im Fall der günstigsten Blende an einem weiteren Rohr. Die Rohrweite ist mehr als verdoppelt, die Düse proportional vergrößert worden. Für sämtliche Anfangsdrucke liegen die Tem-

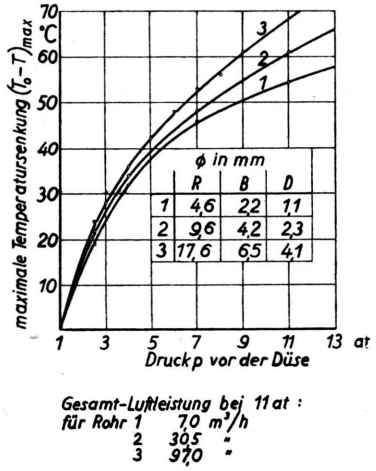


Abb. 4. Maximale Temperatursenkung für Wirbelrohre Nr. 1, 2 und 3.

peraturen jetzt tiefer als in Abb. 2. Abb. 4 enthält u. a. noch Daten für die tiefsten Temperaturen, die man in Abhängigkeit von p für ein drittes, nochmals in den Dimensionen fast verdoppeltes Rohr erhält. Die gesamte Ausflußmenge G aller Rohre läßt sich durch die Beziehung darstellen:

$$G = \text{const} \cdot F \cdot p$$

(const $= 0{,}80 \ \frac{\text{kg}}{\text{Std} \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{at}}$, $F =$ Düsenquerschnitt

in mm², p = Druck vor der Düse in at, G = kg Luft /Std.).

Für Rohr 2 in Abb. 3 ist noch das Produkt γ $(T_0 - T)$ in Abhängigkeit von γ dargestellt. Es ist der erzielten Kälteleistung proportional. Man sieht, daß die dem Kaltluftstrom entzogene maximale Wärmemenge nicht an der Stelle γ tiefster Temperaturerniedrigung liegt.

Aus Abb. 4 geht hervor, daß mit noch größeren Wirbelrohren noch größere Temperatursenkungen und Kälteleistungen bei gleichem Druck erzielt werden können. Die Luftleistungen werden dann erheblich. Für derartige Messungen reicht der Kompressor des Instituts nicht mehr aus. Der mit dem Rohrdurchmesser steigende Wirkungsgrad wird ohne weiteres verständlich, wenn man bedenkt, daß Kälteverluste durch Wärmeleitung von der Achse des Wirbelrohres zur Peripherie und viele Reibungsverluste relativ geringer werden. Je größer der Rohrdurchmesser genommen wird, um so kleiner wird nach der Maßtabelle in Abb. 4 das Verhältnis $\frac{\text{günstigster Blenden-}\varnothing}{\text{Rohr-}\varnothing}$. Aus einer relativ kleinen Blende entweichen aber bevorzugt nur gut entspannte und nicht mehr wirbelnde kalte Luftmengen.

§ 5. Thermodynamischer Nutzeffekt des Wirbelrohres

Die Bestimmung des Nutzeffektes des Wirbelrohres soll durch Vergleich mit dem Vorgang der adiabatischen Entspannung eines idealen Gases mit Gewinn äußerer Arbeit durchgeführt werden. In einer Expansionsmaschine (z. B. offene Kaltluftmaschine) läßt sich theoretisch fortlaufend ein kalter Gasstrom der Temperatur T_1 durch Entspannung eines Gases der Temperatur T_0 vom Druck p auf p_a erzeugen. Es gilt dabei:

$$T_0/T_1 = (p/p_a)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}}.$$

Je Masseneinheit des Gases wird die Arbeit

$$E = c_p (T_0 - T_1)$$

gewonnen. Sie ist der erzielten Kälte Q äquivalent.

Zur Kompression des Gases benötigt man mindestens (isotherm) je kg die Arbeit:

$$A = RT_0 \ln (p/p_a).$$

Führt man statt des im Kompressor benutzten Druckverhältnisses das bei der Entspannung erzielte Temperaturverhältnis nach der obigen Adiabatengleichung ein, so ist

$$A = c_p T_0 \ln (T_0/T_1).$$

Dieser Arbeitsaufwand wird vermindert um die bei der Entspannung gewonnene Expansionsarbeit. In bekannter Weise ist dann der Nutzeffekt der Expansionsmaschine:

$$\eta_E = \frac{\text{gewonnene Kälte } Q}{\text{Kompressionsarbeit } A - \text{Expansionsarbeit } E} = \frac{T_0 - T_1}{T_0 \ln (T_0/T_1) - (T_0 - T_1)} = \frac{x - 1}{x \ln x - (x-1)}, \qquad \frac{T_0}{T_1} = x.$$

Im Vergleich zur Expansionsmaschine leistet ein Wirbelrohr weniger. Nur *ein Teil* des eintretenden Druckgases wird hier fortlaufend zu einem Kaltgasstrom entspannt. Die ihm entzogene Wärme muß ein anderer Teil des Gases fortführen. Expansionsarbeit wird nicht gewonnen.

Nach der früher in § 2 erläuterten Wirkungsweise wird ein Teil des Gases auf einem Spiralweg durch die Blende entspannt. Die innere Reibung versucht, auf dem Entspannungsweg im Zentrifugalfeld konstante Winkelgeschwindigkeit zu erzeugen. Diese ließe sich durch Einbau eines Schaufelrades vor der Düse im Inneren des Wirbelrohres auch direkt erzwingen. Man hätte dann eine Expansionsturbine, in die das Gas am Umfang mit Druck eintritt und in Achsennähe durch die Blende ohne Geschwindigkeit entspannt austritt, wenn man dem Schaufelrad mechanische Energie entnimmt. In diesem gedachten Fall könnte das *gesamte* Druckgas als Kaltgas aus der Blende entweichen. Der Nutzeffekt wäre gleich dem abgeleiteten η_E. Die dem Schaufelrad zu entnehmende Arbeit E könnte durch ein an der Achse befindliches Reibkissen in Wärme verwandelt werden. Diese könnte durch einen abgezweigten winzigen Anteil des entspannten Gases nach der warmen Seite des Wirbelrohres fortgeführt werden, und zwar mit beliebig hoher Temperatur.

Das auf diese Weise umgeändert gedachte Wirbelrohr mit verborgener Turbine würde das wirklich vorhandene Wirbelrohr im Nutzeffekt übertreffen, da ja fast das ganze Gas kalt entspannt aus der Blende entweicht. Eine Expansionsarbeit wird nicht gewonnen. Ihr Wärmeäquivalent taucht im

Heißgasanteil, getragen von einer winzigen Gasmenge, auf. Der Nutzeffekt dieses gedachten „idealen Wirbelrohres“ soll zum Vergleich mit dem wirklich vorliegenden herangezogen werden. Man erhält ihn, indem man den Betrag der Expansionsarbeit E im Nenner von η_E fortläßt:

$$\eta_W = \frac{x-1}{x \ln x}.$$

Man ersieht aus Abb. 5 den Verlauf beider theoretischer Nutzeffekte η_E und η_W in Abhängigkeit von x. Außerdem ist (nur zum Vergleich) der Nutzeffekt einer „Carnot-Maschine“ η_C eingetragen. Eine solche Maschine ist zwar für die Aufgabe der Herstellung eines fortlaufenden Kaltgasstromes der Temperatur T_1 unzweckmäßig, wird aber doch häufig in dieser Art in der Praxis verwendet. Aus den oberen Maßstäben ist zu entnehmen, mit welchem Entspannungsverhältnis p/p_a für ein- und zweiatomige Gase das entsprechende Temperaturverhältnis T_0/T_1 erreicht wird. η_C und η_E gehen für $x = 1$ gegen ∞, sämtliche η nähern sich für große x dem Wert Null.

Der theoretische Nutzeffekt des Wirbelrohres ist also besonders bei Anwendung großer Druckverhältnisse relativ günstig und nähert sich dann dem Wert für η_E.

1	Experimentell benutztes Druckverhältnis p/p_a . .	2,5	4	7	11
2	Maximale Temperatursenkung $(T_0 - T)_{max}$ in Grad	24	36	52	68
3	Theoretische Temperatursenkung $(T_0 - T_1)$ in Grad	67	95	124	144
4	Temperaturausbeute $\alpha = \frac{(T_0 - T)_{max}}{T_0 - T_1}$ . . .	0,36	0,38	0,42	0,47
5	$[\gamma (T_0 - T)]_{max}$ in Grad .	15,5	21	24	27,5
6	Kälteausbeute $\beta = \frac{[\gamma (T_0 - T)]_{max}}{T_0 - T_1}$	0,23	0,22	0,19	0,19
7	Theoretischer Nutzeffekt r_w des Wirbelrohres . .	0,88	0,81	0,77	0,72
8	Praktischer Nutzeffekt $\beta \cdot r_w$ des Wirbelrohres	0,20	0,17	0,15	0,14

Tab. 1. Zum Nutzeffekt des Wirbelrohres Nr. 3
$R = 17.6$ mm, $T_0 = 18^\circ$ C, $p_a = 1$ at

Nach diesen theoretischen Überlegungen kann der Vergleich mit den experimentellen Daten des Wirbelrohres vorgenommen werden. In Tab. 1 ist das Ergebnis zu finden. Es betrifft das bisher größte untersuchte Wirbelrohr Nr. 3 ($\varnothing = 17{,}6$ mm). Die Daten der Zeile 2 sind der Abb. 4 entnommen. Die der Kältemenge proportionale Größe

$$[\gamma (T_0 - T)]_{max}$$

in Zeile 5 stammt aus Abb. 3 und ist mit dem Faktor 1,1 (siehe Abb. 4) multipliziert worden, um entsprechende Werte für Rohr 3 zu erhalten. Man sieht, daß die Temperaturausbeute α fast 50% er-

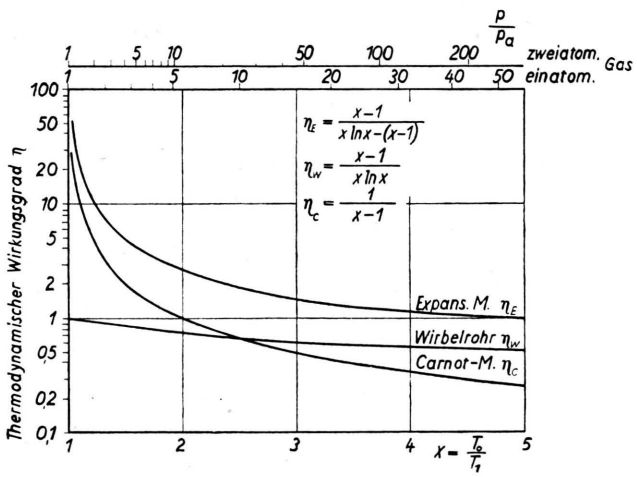


Abb. 5. Nutzeffekt von 3 Vergleichs-Kältemaschinen.

reicht. Die als Kälteausbeute bezeichnete Größe β bedeutet das Verhältnis zwischen praktisch erzielter und theoretisch berechneter Kälteleistung. Sie beträgt rund 20 %. Der praktische thermodynamische Nutzeffekt ist in Zeile 8 gleich $\beta \cdot \eta_W$ gesetzt. Dies gilt, wenn auch praktisch ein idealer Luftkompressor benutzt wird.

Wahrscheinlich sind alle Ausbeuten in Wirklichkeit noch besser, denn erstens sind die Temperaturen sicher noch zu ungünstig gemessen, und es ist zweitens nicht berücksichtigt, daß die Kompressorluft Feuchtigkeit enthält, die sich im Kaltluftteil durch Eisnebel bemerkbar macht.

§ 6. Zur Anwendung des Wirbelrohres

Nachdem jetzt Ergebnisse über den Nutzeffekt eines günstig gebauten und mit Luft betriebenen Wirbelrohres vorliegen, kann ein Ausblick auf Anwendungen gegeben werden.

Wenig hoffnungsvoll scheint die Verwendung als Ersatz für die bekannten Kühlmaschinen nach dem bisher Erreichten zu sein. Diese haben im Gebiet der kleinen Druckverhältnisse bessere Nutzeffekte. Trotzdem sind Fälle denkbar, wo ein Wirbelrohr wegen des einfachen Aufbaues in Frage kommt (z. B. Kühlung vor Ort im Bergwerk).

Anders liegen die Verhältnisse bei tiefen Ausgangstemperaturen und bei hohen Druckverhältnissen. Im Gebiet der Gasverflüssigung wird sich das Wirbelrohr als wirksamer Kälteapparat dem Drosseleffekt überlegen zeigen. Für diese Anwendung auf Tiefsttemperaturen sind weitere Messungen geplant, über die später berichtet werden soll.

Über natürliche Zerfallsspektren von Benzolderivaten und ihren Zusammenhang mit dem Phosphorescenzleuchten

Von H. SCHÜLER und A. WOELDIKE

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, Hechingen

(Naturforschg. 1, 214—217 [1946]; eingegangen am 5. April 1946)

Bei Beobachtung von Emissionsspektren organischer Substanzen zeigt sich an Mono- und Diderivaten des Benzols, daß angeregte Molekülzustände existieren, aus denen heraus die Moleküle von selbst zerfallen und zwar so, daß eines der Bruchstücke im angeregten Zustand zurückbleibt. Bei den untersuchten Substanzen wird beim Zerfall der Phenylrest angeregt, und zwar sein Bindungselektron zum abgerissenen Substituenten hin. Dadurch entstehen zwei Typen von Spektren (blau und grün), deren Zusammenhänge diskutiert werden. Auffallende Ähnlichkeiten zwischen diesem Zerfallsleuchten in der Gasphase und den Phosphorescenzerscheinungen in der festen Phase lassen den Schluß zu, daß das Phosphorescenzleuchten in den betrachteten Fällen von Störstellen im Krystall herrührt, an denen zwischen Substituent und Phenylrest eine derartig starke Lockerung der Bindung eingetreten ist, daß man von einer Anregung eines Molekülbruchstückes sprechen muß. Diese eindeutige Zuordnung eines Leuchtprozesses in der festen Phase zu einem Leuchtprozeß in der gasförmigen Phase gestattet einen Einblick in die Vorgänge der festen Phase.

Die natürlichen Zerfallsspektren organischer Moleküle, deren Existenz bereits in früheren Untersuchungen[1] von den Verfassern festgestellt wurde, beweisen, daß es bei den vielatomigen Molekülen Anregungszustände gibt, in denen die aufgenommene Elektronenenergie dazu benutzt wird, das Molekül zu zerlegen und mindestens eines von den Bruchstücken in einem angeregten Zustand zurückzulassen. Das Spektrum dieses angeregten Molekülbruchstücks ist dann der unmittelbare Ausdruck für den eben dargelegten Zerfall. Voraussetzung dabei ist natürlich, daß durch die experimentellen Manipulationen alle gewaltsamen Zerstörungen der Moleküle vermieden sind und daß tatsächlich nur der elementare Zerfallsprozeß auftritt[2]. Während bei den zweiatomigen Molekülen der Ablauf solcher Zerfallsprozesse von vornherein eindeutig festgelegt und schon verschiedentlich beobachtet ist, kann man bei den vielatomigen Molekülen die Bruchstücke, in die das Molekül zerfallen wird, und die Bruchstücke, die angeregt zurückbleiben, a priori nicht festlegen, ganz abgesehen davon, daß bei den organischen Molekülen solche Zerfallsprozesse bisher noch nicht diskutiert worden sind. Es ist nun an einer Reihe von Benzolderivaten der natürliche Zerfall studiert worden. In Tab. 1 sind die Resultate wiedergegeben. Die ersten Substanzen von Toluol bis Benzoesäure zeigen neben ihren spezifischen Emissionsspektren im Ultraviolett, die auf die Anregung der 6π-Elektronen des Benzolringes zurückzuführen sind, alle im Sichtbaren das gleiche Spektrum. Wegen seiner Farbe haben wir es als das „blaue Spektrum" bezeichnet. Die Wellenlängen seiner markantesten Banden sind, wie früher bereits mitgeteilt: λ=3713; 3970,3; 4263,0; 4597,4; 4985,4; 5420,3 AE. Ein Bild

[1] H. Schüler u. A. Woeldike, Physik. Z. **43**, 17 [1942].

[2] H. Schüler u. A. Woeldike, Physik. Z. **42**, 390 [1941].

Wenig hoffnungsvoll scheint die Verwendung als Ersatz für die bekannten Kühlmaschinen nach dem bisher Erreichten zu sein. Diese haben im Gebiet der kleinen Druckverhältnisse bessere Nutzeffekte. Trotzdem sind Fälle denkbar, wo ein Wirbelrohr wegen des einfachen Aufbaues in Frage kommt (z. B. Kühlung vor Ort im Bergwerk).

Anders liegen die Verhältnisse bei tiefen Ausgangstemperaturen und bei hohen Druckverhältnissen. Im Gebiet der Gasverflüssigung wird sich das Wirbelrohr als wirksamer Kälteapparat dem Drosseleffekt überlegen zeigen. Für diese Anwendung auf Tiefsttemperaturen sind weitere Messungen geplant, über die später berichtet werden soll.

Über natürliche Zerfallsspektren von Benzolderivaten und ihren Zusammenhang mit dem Phosphorescenzleuchten

Von H. SCHÜLER und A. WOELDIKE

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, Hechingen

(Naturforschg. 1, 214—217 [1946]; eingegangen am 5. April 1946)

Bei Beobachtung von Emissionsspektren organischer Substanzen zeigt sich an Mono- und Diderivaten des Benzols, daß angeregte Molekülzustände existieren, aus denen heraus die Moleküle von selbst zerfallen und zwar so, daß eines der Bruchstücke im angeregten Zustand zurückbleibt. Bei den untersuchten Substanzen wird beim Zerfall der Phenylrest angeregt, und zwar sein Bindungselektron zum abgerissenen Substituenten hin. Dadurch entstehen zwei Typen von Spektren (blau und grün), deren Zusammenhänge diskutiert werden. Auffallende Ähnlichkeiten zwischen diesem Zerfallsleuchten in der Gasphase und den Phosphorescenzerscheinungen in der festen Phase lassen den Schluß zu, daß das Phosphorescenzleuchten in den betrachteten Fällen von Störstellen im Krystall herrührt, an denen zwischen Substituent und Phenylrest eine derartig starke Lockerung der Bindung eingetreten ist, daß man von einer Anregung eines Molekülbruchstückes sprechen muß. Diese eindeutige Zuordnung eines Leuchtprozesses in der festen Phase zu einem Leuchtprozeß in der gasförmigen Phase gestattet einen Einblick in die Vorgänge der festen Phase.

Die natürlichen Zerfallsspektren organischer Moleküle, deren Existenz bereits in früheren Untersuchungen[1] von den Verfassern festgestellt wurde, beweisen, daß es bei den vielatomigen Molekülen Anregungszustände gibt, in denen die aufgenommene Elektronenenergie dazu benutzt wird, das Molekül zu zerlegen und mindestens eines von den Bruchstücken in einem angeregten Zustand zurückzulassen. Das Spektrum dieses angeregten Molekülbruchstücks ist dann der unmittelbare Ausdruck für den eben dargelegten Zerfall. Voraussetzung dabei ist natürlich, daß durch die experimentellen Manipulationen alle gewaltsamen Zerstörungen der Moleküle vermieden sind und daß tatsächlich nur der elementare Zerfallsprozeß auftritt[2]. Während bei den zweiatomigen Molekülen der Ablauf solcher Zerfallsprozesse von vornherein eindeutig festgelegt und schon verschiedentlich beobachtet ist, kann man bei den vielatomigen Molekülen die Bruchstücke, in die das Molekül zerfallen wird, und die Bruchstücke, die angeregt zurückbleiben, a priori nicht festlegen, ganz abgesehen davon, daß bei den organischen Molekülen solche Zerfallsprozesse bisher noch nicht diskutiert worden sind. Es ist nun an einer Reihe von Benzolderivaten der natürliche Zerfall studiert worden. In Tab. 1 sind die Resultate wiedergegeben. Die ersten Substanzen von Toluol bis Benzoesäure zeigen neben ihren spezifischen Emissionsspektren im Ultraviolett, die auf die Anregung der 6π-Elektronen des Benzolringes zurückzuführen sind, alle im Sichtbaren das gleiche Spektrum. Wegen seiner Farbe haben wir es als das „blaue Spektrum" bezeichnet. Die Wellenlängen seiner markantesten Banden sind, wie früher bereits mitgeteilt: λ=3713; 3970,3; 4263,0; 4597,4; 4985,4; 5420,3 AE. Ein Bild

[1] H. Schüler u. A. Woeldike, Physik. Z. **43**, 17 [1942].

[2] H. Schüler u. A. Woeldike, Physik. Z. **42**, 390 [1941].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Substanz	geschätzte Intensität des blauen Spektrums	geschätzte Intensität des grünen Spektrums
Toluol* . . . . . $C_6H_5 . CH_3$	–	———
Äthylbenzol* . . $C_6H_5 . C_2H_5$	—	———
n-Propylbenzol* $C_6H_5 . C_3H_7$	——	——
i-Propylbenzol . $C_6H_5 . C_3H_7$	———	. . . . .
Benzaldehyd. . . $C_6H_5 . COH$	———	. . . . .
Benzylalkohol . . $C_6H_5 . CH_2OH$	——	. . . . .
Benzoesäure . . . $C_6H_5 . CO_2H$	—	. . . . .
Chlorbenzol . . . $C_6H_5 . Cl$	. . . . .	. . . . .
Brombenzol . . . $C_6H_5 . Br$	. . . . .	. . . . .
Phenol . . . . . $C_6H_5 . OH$	. . . . .	. . . . .
Benzonitril. . . . $C_6H_5 . CN$	. . . . .	. . . . .
Anilin . . . . . $C_6H_5 . NH_2$	. . . . .	. . . . .
Anisol . . . . . $C_6H_5 . OCH_3$	. . . . .	. . . . .
Nitrobenzol** . . $C_6H_5 . NO_2$	. . . . .	. . . . .
Nitrotoluol** . . $CH_3 . C_6H_4 . NO_2$	. . . . .	. . . . .

Tab. 1. Emissionsspektren von Benzol-Monoderivaten.

* Das Intensitätsverhältnis des grünen zum blauen Spektrum ist so dargestellt, wie es sich bei einem mittleren Substanzdruck ergibt. Beide Spektren sind wiedergegeben in Physik. Z. **43**, 17 [1942], Tafel V, Spektrum a, bzw. Tafel VI, Spektrum b—d, und Tafel VII.

** Zerfallsspektrum vom Nitrobenzol und Nitrotoluol. Physik. Z. **45**, 171 [1944], identisch mit dem NO_2-Spektrum.

dieses Spektrums wurde in einer früheren Arbeit[1] (Tafel VII) wiedergegeben. Durch die Länge der horizontalen Striche in Tab. 1 soll ungefähr die Intensität des blauen Spektrums angedeutet werden, wie sie sich bei möglichst gleichen Versuchsbedingungen ergibt. Daß es sich bei diesem blauen Spektrum nicht um eine allen hier untersuchten Substanzen gemeinsame Verunreinigung handelt, ergibt sich aus charakteristisch abweichenden Befunden an den Diderivaten des Benzols, worüber weiter unten noch zu berichten sein wird. Danach ist man also berechtigt, dieses blaue Spektrum als ein Zerfallsspektrum anzusehen, das von der Anregung eines allen erwähnten Monoderivaten gemeinsamen Bruchstückes herrührt. Dieses Bruchstück kann nur der Phenylrest (C_6H_5) sein. Das Nichterscheinen dieses blauen Spektrums in der Reihe von Chlorbenzol bis Anisol muß dann zunächst einmal so erklärt werden, daß beim etwaigen Zerfall nicht mehr genügend Energie für die Anregung des Phenylrestes zur Verfügung steht. Etwas komplizierter werden die Zerfallserscheinungen noch dadurch, daß bei einigen Benzolderivaten, nämlich bei Toluol, Äthylbenzol und *n*-Propylbenzol, ein zweites Zerfallsspektrum auftritt, das wir wegen seines Aussehens als „grünes Spektrum" bezeichnet haben. Es ist in [1], Tafel I, Spektrum a, wiedergegeben. Die Wellenlängen der Hauptkanten sind: $\lambda = 4477{,}5$; 4492,7; 4654,6; 4674,8; 4888; 4902 AE. Zwischen dem grünen und dem blauen Zerfallsspektrum bestehen nun insofern Zusammenhänge, als es möglich ist, durch Variation des Druckes im Entladungsrohr das eine Spektrum auf Kosten des anderen intensiver zu machen. Der Druckbereich, in dem die Röhre arbeitet, liegt zwischen 0,1 und 2 mm Hg. So beobachtet man z. B. am Äthylbenzol bei geringem Druck das grüne Spektrum, bei höherem Druck das blaue Spektrum. Auch für das grüne Zerfallsspektrum muß der Phenylrest maßgeblich verantwortlich sein.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß bei den Monoderivaten zwei Zerfallsspektren auftreten, die der Anwesenheit des Phenylrestes zuzuschreiben sind. Welche spezifische Konfiguration für jedes der beiden Spektren vorliegt, läßt sich zur Zeit noch nicht entscheiden. Die Tatsache jedoch, daß bereits bei einer geringen Druckänderung das eine Zerfallsspektrum in das andere übergeht, läßt vermuten, daß beide Spektren aus dem gleichen Anregungszustand des Moleküls hervorgehen und vom gleichen Molekülbruchstück stammen. Die Unterschiedlichkeit der Spektren wäre dann bedingt durch die Verschiedenheit der Schwingungstypen des Bruchstückes, die sich beim Zerfall des Moleküls herausbilden können. Für die Deutung ist es wesentlich, darauf hinzuweisen, daß für das blaue Spektrum sich eine $\Delta\nu$-Folge von 1745, 1729, 1706, 1692 und 1609 cm^{-1} ergibt, deren Verlauf auf Schwingungen im Grundzustand hinweist (die Differenzen nehmen nach längeren Wellen zu ab). Das grüne Spektrum weist eine Hauptschwingung von $\Delta\nu \sim 940\ cm^{-1}$ auf. Dieses Spektrum sieht dem ultravioletten Benzolspektrum in bezug auf die äußere Erscheinung seiner Banden ähnlich. Die Tatsache, daß die hier beobachteten Spektren des „Phenylrestes" im Sichtbaren liegen, während die energieärmsten Elektronenübergänge vom Benzol und seinen Derivaten im Ultraviolett zu beobachten sind, deutet darauf hin, daß beim natürlichen Zerfall der Anregungszustand anderer Elektronen nachgewiesen wird als bei der Anregung der Gesamtmoleküle. Die Annahme liegt nahe, daß bei der Trennung des Substituenten vom Benzolring eines der beiden Bindungselektronen in einem an-

geregten Zustand zurückbleibt, und daß bei den bisher diskutierten Substanzen die Energie auf das Elektron übertragen wird, das dem Benzolring angehört. Beim Nitrobenzol und Nitrotoluol, die in Tab. 1 an letzter Stelle stehen, muß dagegen eine Anregung des Bindungselektrons des Substituenten (NO_2) angenommen werden, denn hier tritt beim natürlichen Zerfall ein kontinuierliches Spektrum des NO_2 auf, und weder das grüne, noch das blaue Zerfallsspektrum werden beobachtet[3].

Die Befunde an Diderivaten des Benzols lassen sich im gleichen Sinn wie die Beobachtungen an den Monoderivaten deuten. Es liegen Untersuchungen über *p*-, *o*- und *m*-Xylol[1] und Toluylaldehyd vor. Auch hier werden blaue und grüne Spektren gefunden (s. Tab. 2). Da bei diesen Substanzen noch ein zweiter Substituent vorhanden ist, der seine Lage zur Abreißstelle ändert (*p*-, *o*-, *m*-Stellung), so ergibt sich im Gegensatz zu den Monoderivaten eine Vielheit von grünen bzw. blauen Spektren, die durch *Kursivsatz* der Worte *grün* bzw. *blau* angedeutet werden soll. In [1], Tafel V (Spektren b bis d) sind die *grünen* Spektren der Xylole wiedergegeben. Man sieht, daß die Stellungsänderung des verbleibenden CH_3-Substituenten zur Abreißstelle das Aussehen der Spektren selbst wohl ändert, daß aber die Lage der Spektren, die ja durch den gleichen Elektronensprung bestimmt wird, energetisch praktisch die gleiche ist. Analog zu den Monoderivaten werden auch hier die *grünen* Spektren bei geringerem Druck und die *blauen* Spektren bei etwas höherem Druck beobachtet. Der Vergleich des *blauen* *p*-Xylol-Spektrums[1] mit dem blauen Spektrum der Monoderivate zeigt, daß die gleichen Bandengruppen, aber mit einer geringen Verschiebung nach Violett zu, auftreten, was auch ein Zeichen dafür ist, daß es sich bei dem Zerfallsspektrum nicht um eine gemeinsame Verunreinigung handeln kann. Für das *blaue* Zerfallsspektrum des *p*-Toluylaldehyds gibt es von vornherein 2 Möglichkeiten; entweder wird der CH_3-Substituent oder die COH-Gruppe abgetrennt. In dem Fall der COH-Abtrennung muß ein *blaues* Spektrum erscheinen, das mit dem des *p*-Xylols identisch ist. Der Befund beweist, daß das tatsächlich der Fall ist.

Es muß noch erwähnt werden, daß die hier beschriebenen blauen und grünen Spektren bereits von McVicker und Mitarbeitern[4] mit Hilfe der Tesla-Anregung erzeugt worden sind. Diese Arbeiten, die zum Teil mit komplizierteren Substanzen ausgeführt wurden, sind als eine erste Orientierung aufzufassen. Es wird von ihnen weder zwischen grünen und blauen Spektren unterschieden, noch ist die Deutung dieser Spektren als Zerfallsspektren gegeben worden.

Substanz	geschätzte Intensität des *blauen* Spektrums	geschätzte Intensität des *grünen* Spektrums
p-Xylol* . . . . . $CH_3.C_6H_4.CH_3$	———	———
o-Xylol* . . . . . $CH_3.C_6H_4.CH_3$	. . . . .**	———
m-Xylol* . . . . . $CH_3.C_6H_4.CH_3$	. . . . .**	—
p-Toluylaldehyd† $CH_3.C_6H_4.COH$	———	

Tab. 2. Emissionsspektren von Benzol-Diderivaten.

* Grüne Spektren wiedergegeben in Physik. Z. **43**, 17 [1942], Tafel V, Spektren b—d.

** Diese Spektren sind nur subjektiv beobachtet und nicht photographiert worden, da zu wenig Substanz zur Verfügung stand.

† Blaues Spektrum identisch mit dem des *p*-Xylol. Physik. Z. **43**, 17 [1942], Tafel VI.

Die Beobachtung der oben beschriebenen, im Sichtbaren liegenden Zerfallsspektren bei Mono- und Diderivaten des Benzols lenkt nun die Aufmerksamkeit auf eine andere Gruppe von Leuchterscheinungen bei den gleichen Substanzen: die Phosphorescenzspektren im festen Zustand. Die hierbei beobachteten Spektren liegen nicht nur im gleichen Spektralbereich wie die Zerfallsspektren, sondern es zeigen sich auch derartig große Ähnlichkeiten in bezug auf Lage der Banden und Schwingungsdifferenzen, daß für beide Fälle die gleichen Mechanismen im Molekül angenommen werden müssen. A. Kronenberger[5] hat bereits bei seinen Phosphorescenzuntersuchungen an Xylolen auf die Gleichartigkeit der Spektren im Hinblick auf McVickersche Arbeiten aufmerksam gemacht. So gibt er u. a. beim *p*-Xylol folgende Bandenkanten an: λ 3940/3964, 4224/4256, 4550/4582 AE. Wir finden für die gasförmige Phase die entsprechenden Werte: $\lambda = 3945$, 4235, 4560 AE. Es sind noch zahlreiche weitere Übereinstimmungen auf Grund der Angaben von E. Goldstein[6], der sich ebenfalls mit der Untersuchung von Phosphorescenzspektren bei Benzolderivaten beschäftigt hat, festzustellen. So wird z. B. immer auf die

[3] H. Schüler u. A. Woeldike, Physik. Z. **45**, 171 [1944].

[4] W. H. McVicker, J. K. Marsh u. A. W. Stewart, J. chem. Soc. [London] **123**, 2147 [1923]; **125**, 1743 [1924].

[5] Z. Physik **63**, 494 [1930].

[6] Physik. Z. **12**, 614 [1911].

große Intensität der „blauen Serien" des Benzaldehyds hingewiesen, während wir in der Glimmentladung ebenfalls beim Benzaldehyd das stärkste Zerfallsspektrum festgestellt haben (s. Tab. 1).

Es liegt hier also folgende Situation vor: Bei einer Anzahl organischer Substanzen sind die Leuchterscheinungen in der Glimmentladung mit den Phosphorescenzerscheinungen der festen Phase als identisch anzusehen, wobei die gasförmige Phase die Aussage gestattet, daß das beobachtete Leuchten von einem natürlichen Zerfallsprozeß des angeregten Moleküls herrührt. Für die Phosphorescenzerscheinung ergibt sich dann in der festen Phase folgendes Bild: Im Krystall sind Störstellen vorhanden, in denen eine Lockerung der Bindung zwischen Substituent und Phenylring eingetreten ist. Diese Lockerung muß groß sein, da im Phosphorescenzleuchten praktisch nichts mehr von einem Einfluß des Substituenten zu bemerken ist.

Damit ist eindeutig eine Aussage über den Molekülzustand gemacht, auf den das Phosphorescenzleuchten zurückzuführen ist. Im allgemeinen besteht ja dieses Leuchten aus breiten kontinuierlichen Bändern, die eine Zuordnung zu diskreten Energiezuständen von Molekülen bzw. Atomen immer mehr oder weniger hypothetisch machen. Die Fälle liegen bei den hier besprochenen Substanzen insofern günstig, als die Phosphorescenzbanden noch ziemlich gut definiert sind und eine einwandfreie Zuordnung zu Leuchtprozessen in der Gasphase möglich ist. Bemerkenswert ist nun die Feststellung, daß am Leuchtprozeß der Phosphorescenz in unseren Fällen gar nicht die Gesamtmoleküle beteiligt sind, sondern nur Bruchstücke derselben. Während die Beobachtung der Zerfallsspektren — also in der Gasphase — eine Energiezufuhr an das Gesamtmolekül verlangen, die sich aus der Abtrennungsenergie des Substituenten und der Anregungsenergie des Phenylrestes zusammensetzt und sicher unterhalb von $\lambda = 2500$ AE. liegt, wird in der Phosphorescenz nur eine Energie gefordert, die praktisch gleich der Anregung des Phenylrestes ist. So ist es verständlich, daß Goldstein bereits mit Licht, das durch Uviolglas gefiltert ist (kürzeste Wellenlänge $\lambda = 2600$ AE.), die hier beschriebene Phosphorescenz beobachten kann. Die Frage, ob die hier gegebene Erklärung für das Phosphorescenzleuchten sich nur auf organische Moleküle bezieht, oder ob auch bei den Substanzen anderer Phosphorenklassen (z. B. Zinksulfidkrystalle[7]) analoge Deutungen zutreffen, soll im Rahmen dieser Arbeit noch nicht entschieden werden.

[7] N. Riehl, Ann. Physik **29**, 636 [1937]; N. Riehl u. M. Schön, Z. Physik **114**, 682 [1939]; F. Möglich u. R. Rompe, Physik. Z. **41**, 236 [1940].

Über die schwebstoff-abscheidende Wirkung von Polystyrol

Von Richard Weber*

(Z. Naturforschg. **1**, 217—219 [1946]; eingegangen am 16. Februar 1946)

Die Wirkung von Aerosolfiltern kann durch Imprägnierung der Filterfaser mit hochisolierenden organischen Kunststoffen wie Polystyrol gesteigert werden. Es ist dies ein elektrostatischer Effekt.

Mittels eines Regener-Zerstäubers mit Spirale[1] wurde ein Shellöl-Nebel erzeugt, der sich hinsichtlich Teilchengröße[2] und Massenkonzentration in reproduzierbarer Weise darstellen ließ und als Prüfnebel für Schwebstoffilter benutzt wurde. Die Prüfung geschah in der Weise, daß der Ölnebel durch Schwebstoffilter geleitet und die Konzentration der durch die Filter gegangenen Nebelteilchen tyndallometrisch gemessen wurde. Die geprüften Schwebstoffilter wurden hergestellt durch Ablagernlassen von Zellstoffasern bzw. Lintersfasernstaub zu Faserschichten. Da dies auf maschinellem Wege geschah, konnten einheitliche Faserkuchen gefertigt werden. Der Druckunterschied an solchen in einem Filtertopf eingebauten Faserkuchen wurde

* z. Zt. Dickschied über Bad Schwalbach (Taunus). Die Versuche zu dieser Arbeit wurden im Laboratorium der Auer-Gesellschaft, Werk Oranienburg bei Berlin, durchgeführt.

[1] H. Freundlich, Kapillarchemie. II. Band, 787 [1932].

[2] Bei dem Shellöl-Zerstäubernebel handelte es sich um einen nahezu isodispersen Nebel. Die Durchmesser der einzelnen Nebelteilchen lagen bei etwa $2{,}5 \times 10^{-5}$ cm. Diese Ergebnisse können auf Grund umfassender eigener Untersuchungen an dem vorerwähnten Nebel als gesichert angesehen werden.

große Intensität der „blauen Serien" des Benzaldehyds hingewiesen, während wir in der Glimmentladung ebenfalls beim Benzaldehyd das stärkste Zerfallsspektrum festgestellt haben (s. Tab. 1).

Es liegt hier also folgende Situation vor: Bei einer Anzahl organischer Substanzen sind die Leuchterscheinungen in der Glimmentladung mit den Phosphorescenzerscheinungen der festen Phase als identisch anzusehen, wobei die gasförmige Phase die Aussage gestattet, daß das beobachtete Leuchten von einem natürlichen Zerfallsprozeß des angeregten Moleküls herrührt. Für die Phosphorescenzerscheinung ergibt sich dann in der festen Phase folgendes Bild: Im Krystall sind Störstellen vorhanden, in denen eine Lockerung der Bindung zwischen Substituent und Phenylring eingetreten ist. Diese Lockerung muß groß sein, da im Phosphorescenzleuchten praktisch nichts mehr von einem Einfluß des Substituenten zu bemerken ist.

Damit ist eindeutig eine Aussage über den Molekülzustand gemacht, auf den das Phosphorescenzleuchten zurückzuführen ist. Im allgemeinen besteht ja dieses Leuchten aus breiten kontinuierlichen Bändern, die eine Zuordnung zu diskreten Energiezuständen von Molekülen bzw. Atomen immer mehr oder weniger hypothetisch machen. Die Fälle liegen bei den hier besprochenen Substanzen insofern günstig, als die Phosphorescenzbanden noch ziemlich gut definiert sind und eine einwandfreie Zuordnung zu Leuchtprozessen in der Gasphase möglich ist. Bemerkenswert ist nun die Feststellung, daß am Leuchtprozeß der Phosphorescenz in unseren Fällen gar nicht die Gesamtmoleküle beteiligt sind, sondern nur Bruchstücke derselben. Während die Beobachtung der Zerfallsspektren — also in der Gasphase — eine Energiezufuhr an das Gesamtmolekül verlangen, die sich aus der Abtrennungsenergie des Substituenten und der Anregungsenergie des Phenylrestes zusammensetzt und sicher unterhalb von $\lambda = 2500$ AE. liegt, wird in der Phosphorescenz nur eine Energie gefordert, die praktisch gleich der Anregung des Phenylrestes ist. So ist es verständlich, daß Goldstein bereits mit Licht, das durch Uviolglas gefiltert ist (kürzeste Wellenlänge $\lambda = 2600$ AE.), die hier beschriebene Phosphorescenz beobachten kann. Die Frage, ob die hier gegebene Erklärung für das Phosphorescenzleuchten sich nur auf organische Moleküle bezieht, oder ob auch bei den Substanzen anderer Phosphorenklassen (z. B. Zinksulfidkrystalle[7]) analoge Deutungen zutreffen, soll im Rahmen dieser Arbeit noch nicht entschieden werden.

[7] N. Riehl, Ann. Physik **29**, 636 [1937]; N. Riehl u. M. Schön, Z. Physik **114**, 682 [1939]; F. Möglich u. R. Rompe, Physik. Z. **41**, 236 [1940].

Über die schwebstoff-abscheidende Wirkung von Polystyrol

Von Richard Weber*

(Z. Naturforschg. **1**, 217—219 [1946]; eingegangen am 16. Februar 1946)

Die Wirkung von Aerosolfiltern kann durch Imprägnierung der Filterfaser mit hochisolierenden organischen Kunststoffen wie Polystyrol gesteigert werden. Es ist dies ein elektrostatischer Effekt.

Mittels eines Regener-Zerstäubers mit Spirale[1] wurde ein Shellöl-Nebel erzeugt, der sich hinsichtlich Teilchengröße[2] und Massenkonzentration in reproduzierbarer Weise darstellen ließ und als Prüfnebel für Schwebstoffilter benutzt wurde. Die Prüfung geschah in der Weise, daß der Ölnebel durch Schwebstoffilter geleitet und die Konzentration der durch die Filter gegangenen Nebelteilchen tyndallometrisch gemessen wurde. Die geprüften Schwebstoffilter wurden hergestellt durch Ablagernlassen von Zellstoffasern bzw. Lintersfasernstaub zu Faserschichten. Da dies auf maschinellem Wege geschah, konnten einheitliche Faserkuchen gefertigt werden. Der Druckunterschied an solchen in einem Filtertopf eingebauten Faserkuchen wurde

* z. Zt. Dickschied über Bad Schwalbach (Taunus). Die Versuche zu dieser Arbeit wurden im Laboratorium der Auer-Gesellschaft, Werk Oranienburg bei Berlin, durchgeführt.

[1] H. Freundlich, Kapillarchemie. II. Band, 787 [1932].

[2] Bei dem Shellöl-Zerstäubernebel handelte es sich um einen nahezu isodispersen Nebel. Die Durchmesser der einzelnen Nebelteilchen lagen bei etwa $2{,}5 \times 10^{-5}$ cm. Diese Ergebnisse können auf Grund umfassender eigener Untersuchungen an dem vorerwähnten Nebel als gesichert angesehen werden.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

stets auf 15 mm H_2O bemessen, wobei etwa gleiche Fasermengen pro Filter verbraucht wurden und etwa gleiche Durchtritte (ca. 25 Liter/min) auftraten.

Die Schwebstoffilter wurden gefertigt

a) aus unbehandeltem Fasermaterial,

b) aus Fasermaterial, das vorher mit wäßriger Polystyroldispersion[3] behandelt worden war, und zwar gelangten Polystyroldispersionen mit Trockensubstanzgehalten von 0,3, 0,6, 0,9 und 1,2% zur Anwendung.

Bei der Prüfung dieser Filter wurde bei den unimprägnierten eine relative Intensität des von den durchgetretenen Nebelteilchen gestreuten Lichtes zwischen 6 und 8 ermittelt, während die auf dieselbe Art und Weise geprüften polystyrol-imprägnierten Filter[4] relative Streulicht-Intensitätswerte von 0—0,005 aufwiesen. Den Intensitätswerten zwischen 6—8 entsprechen Werte für die Massenkonzentration der durchgetretenen Nebelteilchen von 250—325 mg Öl/m³ und denjenigen zwischen 0—0,005 solche von 0—0,20 mg Öl/m³. Auf Grund dieser Ergebnisse beträgt der Nebeldurchlaß für Schwebstoffilter aus polystyrol-imprägniertem Fasermaterial nur etwa 0,08% des für Schwebstoffilter aus unimprägniertem Fasermaterial festgestellten Nebeldurchlasses. Die Messungen beziehen sich auf frische Filter. Nach halbjähriger Lagerung war jedoch ein nennenswerter Leistungsabfall bei den imprägnierten Filtern nicht eingetreten.

Mit bloßem Auge war bei nebelbelasteten unimprägnierten Filtern ein noch verhältnismäßig dichter Nebel zu erkennen, der, gleichmäßig über die Filteroberfläche verteilt, aus derselben herausströmte. An polystyrol-imprägnierten Filtern ließ sich dagegen selbst im Dunkeln bei gleichzeitiger seitlicher Beleuchtung der Filteroberfläche mit bloßem Auge kein Nebel mehr wahrnehmen.

Die Abbildung zeigt die aufgefundene Leistungssteigerung an polystyrol-imprägnierten Filtern bei Erhöhung des Trockensubstanzgehaltes der zum Imprägnieren des Fasermaterials benutzten Flotte. Da, wie Extraktionsversuche an imprägniertem Fasermaterial ergaben, mit steigendem Trockensubstanzgehalt der Imprägnierflotte auch die Menge der von der Faseroberfläche aufgenommenen dispergierten Polystyrolteilchen anwächst, so hängt die Filterleistung davon ab, wie dicht die Faseroberfläche mit Polystyrolteilchen[5] besetzt ist.

In weiteren Versuchen wurde der Ölnebel durch andere Prüf-Aerosole ersetzt und hierbei auch für diese die an Ölnebeln gewonnenen Ergebnisse bestätigt. Bei den untersuchten Prüf-Aerosolen handelte es sich um Titandioxydstaub (disperse Phase: fest) und Schwefeltrioxydnebel (disperse Phase: flüssig).

Eine Erklärung der Wirkungsweise der poly-

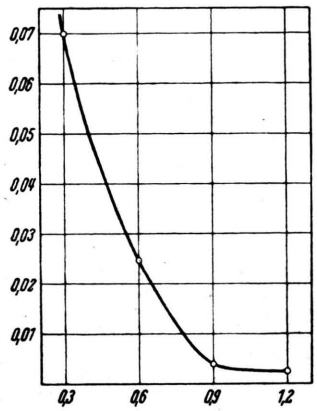


Abb. 1. Abszisse: Trockensubstanzgehalt der zum Imprägnieren des Fasermaterials benutzten Polystyroldispersion in %. Ordinate: Nebeldurchlaß der Filter; aufgetragen ist die Streulichtintensität.

styrol-imprägnierten Schwebstoffilter ist möglich, wenn man neben den von H. Witzmann[6] entwickelten Vorstellungen über die Aerosolfiltration im vorliegenden Falle das Vorhandensein elektrischer Kräfte mitberücksichtigt. Bekannt ist, daß bei Strömung eines Gases oder schwebstoffbeladener Luft durch ein Porensystem elektrische Erscheinungen auftreten (Quinke 1859[7]), und mit Sicherheit ist deshalb anzunehmen, daß die aufgezeigte hohe schwebstoffabscheidende Wirkung polystyrol-imprägnierten Filtermaterials den elektrischen Eigenschaften des Kunststoffes Polystyrol

[3] Die verwendete Polystyroldispersion stammte von der I.G. Farbenindustrie A.G. und ist unter dem Namen Polystyrol-EF-Milch im Handel.

[4] Die angeführten Meßdaten gelten für Fasermaterial, das in 1,2-proz. Dispersion behandelt worden war.

[5] Die Polystyrol-EF-Milch ist äußerst feinteilig. Die Teilchenradien werden $< 0{,}5 \times 10^{-4}$ cm geschätzt.

[6] H. Witzmann, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46**, 313 [1940]; vergl. auch Sell, VDI-Forschungsheft 347, Berlin 1931.

[7] Siehe R. W. Pohl, Einführung in die Elektrizitätslehre, S. 214. Berlin, Springer Verl. 1940; Grimsehl-Tomaschek, Lehrbuch der Physik **2**, 100. Leipzig, Verl. B. G. Teubner 1940; A. W. McDiarmid, Philos. Mag. J. Sci. **6**, 1132 [1928].

zuzuschreiben ist. Der vorgenannte Kunststoff ist nämlich ein außergewöhnlich guter Isolator, mit dessen Hilfe bei elektrostatischen Versuchen besonders starke Effekte erzielt werden, wie sie bei anderen Isoliermaterialien, einschließlich Bernstein, bisher nicht beobachtet werden konnten[8]. Aller Wahrscheinlichkeit nach findet beim Strömen von aerosolhaltiger Luft durch das Filter eine Aufladung der innig miteinander verfilzten Schwebstoffilterfasern statt, wodurch die Bewegung der Schwebeteilchen in der Weise beeinflußt wird, daß dieselben in Richtung auf die Faseroberfläche getrieben und dort abgefangen werden.

Weitere Versuche des Verf. haben ergeben[9], daß auch noch andere organische Kunststoffe, wie beispielsweise Polyvinylcarbazol (Luvican), schwebstoff-abscheidende Wirkung besitzen. Die Wirksamkeit dieser Kunststoffe ist aber wesentlich geringer als diejenige von Polystyrol.

[8] A. Flammersfeld, Polystyrol für elektrostatische Versuche. Kunststoff-Technik **13**, 70 [1943].

[9] Vergl. deutsche Patentanmeldung A 97394 IV b/61 b vom 5. 2. 1943 und deutsche Patentanmeldung A 98463 IV b/61 b vom 13. 8. 1943.

Über einige Konstanten von Zinntetramethyl und Zinntetraäthyl

Von Horst Korsching

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, Hechingen

(Z. Naturforschg. **1**, 219—221 [1946]; eingegangen am 20. Februar 1946)

Es wird die Darstellung von reinem Zinntetramethyl und Zinntetraäthyl beschrieben. An den reinen Substanzen werden einige charakteristische Konstanten gemessen.

Gelegentlich geplanter Diffusionsversuche wurde eine Zinnverbindung benötigt, die mehrere Bedingungen erfüllen mußte. Sie sollte bei Zimmertemperatur einen Dampfdruck von mindestens einigen Centimetern besitzen. Ferner war ein möglichst kleines Molekulargewicht und Beständigkeit gegenüber Luft und Wasser erwünscht. Als passendste Verbindung wurde Zinntetramethyl gewählt. Auch eine kleine Menge Zinntetraäthyl wurde hergestellt. Die bei der Reindarstellung des Tetramethyls sich herausstellende Unrichtigkeit des in der Literatur angegebenen Brechungsindex ließ die Mitteilung einiger charakteristischer Konstanten nützlich erscheinen.

Darstellungsmethode, Reinigung und Prüfung der Reinheit

Die Herstellung der Verbindungen geschah in beiden Fällen mittels des Grignardschen Verfahrens. Die in absol. Äthyläther befindlichen Magnesiumspäne wurden durch Einleiten von Methylbromidgas unter Zuhilfenahme eines motorgetriebenen Rührers in Lösung gebracht. Die Konzentration des gebildeten Methylmagnesiumbromids betrug etwa 2 Mol/*l* und wurde noch durch Abdestillieren von Äther nahezu verdoppelt. Dann ließ man Zinntetrachlorid hinzutropfen, und zwar die halbe theoretische Menge. Anschließend wurde 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht und unter Kühlung Wasser und 5-proz. Salzsäure zugesetzt bis Schichtentrennung eintrat. Die die Verbindung enthaltende Ätherschicht wurde abgehoben und zur Entfernung von Zinnmethylhalogenid mehrmals gründlich mit wäßriger Kaliumfluoridlösung[1] geschüttelt. Die Ätherlösung wurde filtriert, mit Calciumchlorid getrocknet und destilliert.

Die Trennung der Zinnverbindung vom Äther geschah in einer Rektifikationskolonne. Diese war jedoch nicht in Böden unterteilt[2], sondern arbeitete mit kontinuierlich auf schiefer Ebene entgegen dem Dampfstrom zurücklaufendem Flüssigkeitsfilm. Der Trennfaktor der Vorrichtung war so groß, daß zunächst praktisch reiner Äther am Kopf der Kolonne abgezapft werden konnte. Auf diese Weise blieb ein nur wenige Prozente Äther enthaltendes Rohprodukt zurück, das dann bei höherer Temperatur des Siedebades weiter gereinigt wurde. Abgesehen von einem geringen Vorlauf und Rückstand wurde ein mittlerer Anteil von absolut konstantem Brechungsindex gewonnen. Bei der Herstellung des Zinntetraäthyls wurde analog verfahren. Die Rektifikation geschah aber wegen des höheren Siedepunkts nicht bei Atmosphärendruck, sondern bei etwa 13 mm. Um die Reinheit des erhaltenen Zinntetramethyls zu prüfen, wurde sein Molekulargewicht mit einer Gaswaage gemessen. Der bewegliche Teil der Waage bestand aus Quarz. Die Lagerung wurde durch eine eingebaute Achatschneide bewerkstelligt, wie sie die Firma Sartorius für ihre Mikrowaagen herstellt. Die bereits vor einiger Zeit konstruierte Waage hatte sich bei vielen Gasdichtebestimmungen bewährt. Die Messung der Schwebedrucke, die sich bekanntlich umgekehrt wie die Molekulargewichte verhalten, geschah durch ein Quecksilbermanometer und außerdem gleichzeitig durch eine Bourdonsche Spirale aus Quarz. Mit analysenreinem Aceton als Vergleichsgas ergab sich das Molekulargewicht zu 178,97 ± 0,08, während der theoretische Wert

[1] E. Krause, Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 1450 [1918].

[2] W. H. Keesom u. H. van Dijk, Physica **11**, 203 [1931].

zuzuschreiben ist. Der vorgenannte Kunststoff ist nämlich ein außergewöhnlich guter Isolator, mit dessen Hilfe bei elektrostatischen Versuchen besonders starke Effekte erzielt werden, wie sie bei anderen Isoliermaterialien, einschließlich Bernstein, bisher nicht beobachtet werden konnten[8]. Aller Wahrscheinlichkeit nach findet beim Strömen von aerosolhaltiger Luft durch das Filter eine Aufladung der innig miteinander verfilzten Schwebstoffilterfasern statt, wodurch die Bewegung der Schwebeteilchen in der Weise beeinflußt wird, daß dieselben in Richtung auf die Faseroberfläche getrieben und dort abgefangen werden.

Weitere Versuche des Verf. haben ergeben[9], daß auch noch andere organische Kunststoffe, wie beispielsweise Polyvinylcarbazol (Luvican), schwebstoff-abscheidende Wirkung besitzen. Die Wirksamkeit dieser Kunststoffe ist aber wesentlich geringer als diejenige von Polystyrol.

[8] A. Flammersfeld, Polystyrol für elektrostatische Versuche. Kunststoff-Technik **13**, 70 [1943].

[9] Vergl. deutsche Patentanmeldung A 97394 IV b/61 b vom 5. 2. 1943 und deutsche Patentanmeldung A 98463 IV b/61 b vom 13. 8. 1943.

Über einige Konstanten von Zinntetramethyl und Zinntetraäthyl

Von Horst Korsching

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, Hechingen

(Z. Naturforschg. **1**, 219—221 [1946]; eingegangen am 20. Februar 1946)

Es wird die Darstellung von reinem Zinntetramethyl und Zinntetraäthyl beschrieben. An den reinen Substanzen werden einige charakteristische Konstanten gemessen.

Gelegentlich geplanter Diffusionsversuche wurde eine Zinnverbindung benötigt, die mehrere Bedingungen erfüllen mußte. Sie sollte bei Zimmertemperatur einen Dampfdruck von mindestens einigen Centimetern besitzen. Ferner war ein möglichst kleines Molekulargewicht und Beständigkeit gegenüber Luft und Wasser erwünscht. Als passendste Verbindung wurde Zinntetramethyl gewählt. Auch eine kleine Menge Zinntetraäthyl wurde hergestellt. Die bei der Reindarstellung des Tetramethyls sich herausstellende Unrichtigkeit des in der Literatur angegebenen Brechungsindex ließ die Mitteilung einiger charakteristischer Konstanten nützlich erscheinen.

Darstellungsmethode, Reinigung und Prüfung der Reinheit

Die Herstellung der Verbindungen geschah in beiden Fällen mittels des Grignardschen Verfahrens. Die in absol. Äthyläther befindlichen Magnesiumspäne wurden durch Einleiten von Methylbromidgas unter Zuhilfenahme eines motorgetriebenen Rührers in Lösung gebracht. Die Konzentration des gebildeten Methylmagnesiumbromids betrug etwa 2 Mol/l und wurde noch durch Abdestillieren von Äther nahezu verdoppelt. Dann ließ man Zinntetrachlorid hinzutropfen, und zwar die halbe theoretische Menge. Anschließend wurde 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht und unter Kühlung Wasser und 5-proz. Salzsäure zugesetzt bis Schichtentrennung eintrat. Die die Verbindung enthaltende Ätherschicht wurde abgehoben und zur Entfernung von Zinnmethylhalogenid mehrmals gründlich mit wäßriger Kaliumfluoridlösung[1] geschüttelt. Die Ätherlösung wurde filtriert, mit Calciumchlorid getrocknet und destilliert.

Die Trennung der Zinnverbindung vom Äther geschah in einer Rektifikationskolonne. Diese war jedoch nicht in Böden unterteilt[2], sondern arbeitete mit kontinuierlich auf schiefer Ebene entgegen dem Dampfstrom zurücklaufendem Flüssigkeitsfilm. Der Trennfaktor der Vorrichtung war so groß, daß zunächst praktisch reiner Äther am Kopf der Kolonne abgezapft werden konnte. Auf diese Weise blieb ein nur wenige Prozente Äther enthaltendes Rohprodukt zurück, das dann bei höherer Temperatur des Siedebades weiter gereinigt wurde. Abgesehen von einem geringen Vorlauf und Rückstand wurde ein mittlerer Anteil von absolut konstantem Brechungsindex gewonnen. Bei der Herstellung des Zinntetraäthyls wurde analog verfahren. Die Rektifikation geschah aber wegen des höheren Siedepunkts nicht bei Atmosphärendruck, sondern bei etwa 13 mm. Um die Reinheit des erhaltenen Zinntetramethyls zu prüfen, wurde sein Molekulargewicht mit einer Gaswaage gemessen. Der bewegliche Teil der Waage bestand aus Quarz. Die Lagerung wurde durch eine eingebaute Achatschneide bewerkstelligt, wie sie die Firma Sartorius für ihre Mikrowaagen herstellt. Die bereits vor einiger Zeit konstruierte Waage hatte sich bei vielen Gasdichtebestimmungen bewährt. Die Messung der Schwebedrucke, die sich bekanntlich umgekehrt wie die Molekulargewichte verhalten, geschah durch ein Quecksilbermanometer und außerdem gleichzeitig durch eine Bourdonsche Spirale aus Quarz. Mit analysenreinem Aceton als Vergleichsgas ergab sich das Molekulargewicht zu 178,97 ± 0,08, während der theoretische Wert

[1] E. Krause, Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 1450 [1918].

[2] W. H. Keesom u. H. van Dijk, Physica **11**, 203 [1931].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

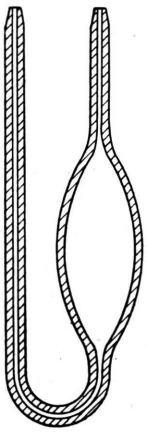
Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

	t [°C]	Dichte $d_4^{t^0}$ [g cm^{-3}]	Ausdehnungkoeff. $\alpha \cdot 10^5$ [grad^{-1}]	Mol.-Volumen [cm^3]	Brechungsindex n_D	$\frac{dn}{dt} \cdot 10^5$	Mol.-Refraktion [cm^3]	Dampfdruck [mm Hg]
$Sn(CH_3)_4$	20	—	139	—	1,4115	58	—	—
	25	1,2905		138,58	1,4386		36,42	32,3 (0°)
	30	1,2817		139,54	1,4354	64	36,44	86,5 (19,5°)
$Sn(C_2H_5)_4$	20	—	99	—	1,4717	47	—	—
	25	1,1916		197,17	1,4693		54,94	—
	30	1,1857		198,14	1,4668	49	54,96	—

Tab. 1

178,84 beträgt. Damit war das Vorliegen einer sehr reinen Substanz gezeigt.



Bestimmung der Konstanten

Zur Bestimmung der Dichte diente ein zweischenkliges Quarzpyknometer von rund 4,5 ccm Inhalt (Abb.). Gefüllt wurde durch einen aufsetzbaren Schliffstutzen. Trotz des kleinen lichten Durchmessers der Capillaren von 0,15 mm ließ sich das Pyknometer rasch und sicher füllen. Die Einstellung der gewünschten Temperatur geschah durch Einhängen in einen Thermostaten. Nach einigen Minuten war die Thermostatentemperatur erreicht, die Flüssigkeitskuppen auf den Enden wurden vorsichtig abgewischt, das Pyknometer wurde herausgenommen und gewogen. Bei leicht verdunstenden Flüssigkeiten können Schliffkappen aufgesezt werden. Ein Pyknometer derselben Art von 0.3 ccm Inhalt wurde bereits bei früheren Untersuchungen[3] benutzt.

Die Brechungsindices wurden mit einem Abbéschen Refraktometer bestimmt, dessen Prismen heizbar waren. Sie wurden durch zirkulierendes Thermostatenwasser auf einer bestimmten konstanten Temperatur gehalten.

Der Dampfdruck des Zinntetramethyls wurde mit einem Quecksilbermanometer gemessen, da ein Reagieren mit Quecksilber bei Zimmertemperatur nicht zu erwarten war. In Tab. 1 sind die gemessenen und reduzierten Werte für beide Verbindungen aufgeführt.

Diskussion der vorliegenden Literaturwerte

Vergleicht man die vorliegenden Werte mit Literaturangaben, so findet man für das leichter darstellbare Zinntetraäthyl gute Übereinstimmung mit als zuverlässig anzusehenden Angaben. G. Grüttner und E. Krause[4] geben für eine Temperatur von 19,7° die Dichte d_4 1,1988 und den Brechungsindex n_D 1,4724 an, also gegenüber älteren weniger guten Messungen von A. Ghira[5], der bei t 19,1° d_4 1,1848 und n_D 1,4684 findet, keine allzu einschneidende Änderung. Die Werte des Verf. für t 19,7° sind: d_4 1,1978 (extrap.), n_D 1,4718 (gemessen). In Anbetracht des verbesserten Reinigungsverfahrens also eine gute Übereinstimmung mit Grüttner und Krause. Die Werte für Dichte und Brechungsindex von Zinntetramethyl dagegen, für die nur ältere Messungen von Ghira[5] vorliegen, differieren zum Teil außerordentlich. Ghira gibt für t 25,1° an: d_4 1,2914 und n_D 1,5201; die entsprechenden Werte des Verf. sind: d_4 1,2903 und n_D 1,4386. Bei näherem Hinsehen erkennt man jedoch, daß die Ghiraschen Messungen offenbare Mängel aufweisen. Das durch Gefrierpunktserniedrigungen gemessene Molekulargewicht weicht um 7 bzw. 10 ganze Einheiten vom theoretischen Wert ab. Außerdem bekommt er für die Atomrefraktion von Zinn einen völlig abwegigen Wert. Die benützte Herstellungsmethode, nämlich Einwirkenlassen von Methyljodid auf Zinn-Natrium-Legierung macht eine Verunreinigung mit Trimethylzinnjodid oder auch Methyljodid wahrscheinlich. Es ist aber schwierig, die falschen Werte Ghiras auf diese Weise quantitativ zu erklären. In diesem Zusammenhang erscheint die verhältnismäßig gute Übereinstimmung der Dichte als mehr zufällig.

Vergleichen wir weiterhin die gemessenen Dampfdrucke des Zinntetramethyls mit den bekannten Literaturwerten. Die eigenen Messungen ergeben für 0° und 19,5°: p 32,3 bzw. p 86,5 mm. Aus aus-

[3] H. Korsching, Naturwiss. **31**, 348 [1943].
[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 1803 [1917].
[5] Gaz. chim. ital. **24**, 322 [1894].

führlichen Messungen von R. H. Bullard und A. C. Haußmann[6] entnimmt man für diese Temperaturen p 31,5 und p 84,0 mm, also eine nicht zu große Abweichung. Etwas größere Werte erhält man aus einer Arbeit von H. W. Thompson und J. W. Linnett[7], nämlich p 36,8 (extrap.) und p 91,2 mm.

Betrachten wir zum Schluß die Mol.-Refraktionen der Tetramethyle der Elemente der IV. Gruppe des periodischen Systems, so ergibt sich mit den neuen Ergebnissen ein glatter Anstieg vom Kohlenstoff bis zum Blei, während für die alten Werte die Mol.-Refraktion des Zinns erheblich größer als die des Bleis war. Dieses Herausfallen machte, abgesehen von den anderen oben erwähnten experimentellen Einwänden, den Zahlenwert für das Zinn sehr fragwürdig. Bei den Tetraäthylen dieser Elementreihe bleibt der monoton ansteigende Verlauf der Mol.-Refraktionen erhalten. Damit ordnen sich die neu gemessenen Konstanten in sehr befriedigender Weise dem Gesamtbild ein.

Frl. E. Vitense möchte ich für ihre Mithilfe bei der Darstellung und Reinigung der Verbindungen meinen Dank aussprechen.

[6] J. physic. Chem. **34**, 741 [1930].
[7] Trans. Faraday Soc. **32**, 681 [1936].

Neues über die Chemie des Kobalt- und Nickelsulfids[1]

Von E. Dönges

73. Mitteilung von Fricke und Mitarbeitern über aktive feste Stoffe aus dem Laboratorium für anorgan. Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart[2]

(Z. Naturforschg. **1**, 221—222 [1946]; eingegangen am 23. März 1946)

Der Sauerstoffgehalt von gefälltem Kobalt- und Nickelsulfid

1. Bei der Fällung von Kobalt- und Nickelsulfid mit Natrium- oder Ammoniumsulfid entstehen Niederschläge, die Sauerstoff aus der Luft aufnehmen, so daß sich S : Co . OH und S : Ni . OH *[basisches Kobalt(III)-* und *Nickel(III)-sulfid]* bilden. Die Sauerstoffaufnahme wird durch alkalische Reaktion erleichtert.

2. Bei der Behandlung der basischen Sulfide mit Säure löst sich ein Teil des Niederschlags unter Bildung der Salze der zweiwertigen Metalle. Der Übergang der Metalle von der drei- in die zweiwertige Stufe bewirkt eine Ausscheidung von Schwefel im ungelöst zurückbleibenden Rest.

3. Für die Bestimmung des Sauerstoffgehalts der Niederschläge wurde die quantitative Umsetzung des aufgenommenen Sauerstoffs mit Schwefel zu Schwefeldioxyd benutzt.

Zur Säurelöslichkeit von gefälltem Kobalt- und Nickelsulfid

Bei der Beurteilung der Löslichkeit bzw. des Schwerlöslichwerdens der Kobalt- und Nickelsulfidfällungen sind folgende Punkte maßgebend :

1. Aus essigsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällte krystalline Kobalt- und Nickelsulfid-Niederschläge (vom NiAs-Typ) sind in kalter verd. Salzsäure schwer löslich.

2. Mit Natrium- oder Ammoniumsulfid erhaltene frische Fällungen von Kobalt- und Nickelsulfid sind röntgenamorph und lösen sich in verd. Salzsäure leicht und unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung auf, soweit sie noch sauerstoff-frei sind.

3. Durch Luftoxydation aus dem mit Natrium- oder Ammoniumsulfid gefällten Co- oder Ni-Sulfid entstehendes dreiwertiges basisches Sulfid geht in verd. kalter Salzsäure nicht mit Schwefelwasserstoff-Entwicklung, sondern unter Schwefelabscheidung etwa zur Hälfte in Lösung. Die Schwerlöslichkeit des zurückbleibenden Restes, der nicht hexagonal-krystallin ist, beruht auf der Schwefelanreicherung.

4. Mit Polysulfidlösung, z. B. mit gelbem Ammoniumsulfid, gefälltes Kobalt- oder Nickelsulfid ist röntgenamorph und von vornherein durch seinen hohen Schwefelgehalt in verd. kalter Salzsäure schwer löslich.

5. Auch mit farblosem, polysulfidfreiem Ammoniumsulfid gefällte Kobalt- und Nickelsulfid-Niederschläge, an denen noch überschüssiges Ammonium-

[1] Zusammenfassung von Forschungsergebnissen aus den Jahren 1941/44.

[2] 71. und 72. Mitteilg., Z. anorg. allg. Chem. im Druck; 70. Mitteilg., Z. anorg. allg. Chem. **253**, 30 [1945].

führlichen Messungen von R. H. Bullard und A. C. Haußmann[6] entnimmt man für diese Temperaturen p 31,5 und p 84,0 mm, also eine nicht zu große Abweichung. Etwas größere Werte erhält man aus einer Arbeit von H. W. Thompson und J. W. Linnett[7], nämlich p 36,8 (extrap.) und p 91,2 mm.

Betrachten wir zum Schluß die Mol.-Refraktionen der Tetramethyle der Elemente der IV. Gruppe des periodischen Systems, so ergibt sich mit den neuen Ergebnissen ein glatter Anstieg vom Kohlenstoff bis zum Blei, während für die alten Werte die Mol.-Refraktion des Zinns erheblich größer als die des Bleis war. Dieses Herausfallen machte, abgesehen von den anderen oben erwähnten experimentellen Einwänden, den Zahlenwert für das Zinn sehr fragwürdig. Bei den Tetraäthylen dieser Elementreihe bleibt der monoton ansteigende Verlauf der Mol.-Refraktionen erhalten. Damit ordnen sich die neu gemessenen Konstanten in sehr befriedigender Weise dem Gesamtbild ein.

Frl. E. Vitense möchte ich für ihre Mithilfe bei der Darstellung und Reinigung der Verbindungen meinen Dank aussprechen.

[6] J. physic. Chem. **34**, 741 [1930].
[7] Trans. Faraday Soc. **32**, 681 [1936].

Neues über die Chemie des Kobalt- und Nickelsulfids[1]

Von E. Dönges

73. Mitteilung von Fricke und Mitarbeitern über aktive feste Stoffe aus dem Laboratorium für anorgan. Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart[2]

(Z. Naturforschg. **1**, 221—222 [1946]; eingegangen am 23. März 1946)

Der Sauerstoffgehalt von gefälltem Kobalt- und Nickelsulfid

1. Bei der Fällung von Kobalt- und Nickelsulfid mit Natrium- oder Ammoniumsulfid entstehen Niederschläge, die Sauerstoff aus der Luft aufnehmen, so daß sich S : Co . OH und S : Ni . OH *[basisches Kobalt(III)-* und *Nickel(III)-sulfid]* bilden. Die Sauerstoffaufnahme wird durch alkalische Reaktion erleichtert.

2. Bei der Behandlung der basischen Sulfide mit Säure löst sich ein Teil des Niederschlags unter Bildung der Salze der zweiwertigen Metalle. Der Übergang der Metalle von der drei- in die zweiwertige Stufe bewirkt eine Ausscheidung von Schwefel im ungelöst zurückbleibenden Rest.

3. Für die Bestimmung des Sauerstoffgehalts der Niederschläge wurde die quantitative Umsetzung des aufgenommenen Sauerstoffs mit Schwefel zu Schwefeldioxyd benutzt.

Zur Säurelöslichkeit von gefälltem Kobalt- und Nickelsulfid

Bei der Beurteilung der Löslichkeit bzw. des Schwerlöslichwerdens der Kobalt- und Nickelsulfidfällungen sind folgende Punkte maßgebend :

1. Aus essigsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällte krystalline Kobalt- und Nickelsulfid-Niederschläge (vom NiAs-Typ) sind in kalter verd. Salzsäure schwer löslich.

2. Mit Natrium- oder Ammoniumsulfid erhaltene frische Fällungen von Kobalt- und Nickelsulfid sind röntgenamorph und lösen sich in verd. Salzsäure leicht und unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung auf, soweit sie noch sauerstoff-frei sind.

3. Durch Luftoxydation aus dem mit Natrium- oder Ammoniumsulfid gefällten Co- oder Ni-Sulfid entstehendes dreiwertiges basisches Sulfid geht in verd. kalter Salzsäure nicht mit Schwefelwasserstoff-Entwicklung, sondern unter Schwefelabscheidung etwa zur Hälfte in Lösung. Die Schwerlöslichkeit des zurückbleibenden Restes, der nicht hexagonal-krystallin ist, beruht auf der Schwefelanreicherung.

4. Mit Polysulfidlösung, z. B. mit gelbem Ammoniumsulfid, gefälltes Kobalt- oder Nickelsulfid ist röntgenamorph und von vornherein durch seinen hohen Schwefelgehalt in verd. kalter Salzsäure schwer löslich.

5. Auch mit farblosem, polysulfidfreiem Ammoniumsulfid gefällte Kobalt- und Nickelsulfid-Niederschläge, an denen noch überschüssiges Ammonium-

[1] Zusammenfassung von Forschungsergebnissen aus den Jahren 1941/44.

[2] 71. und 72. Mitteilg., Z. anorg. allg. Chem. im Druck; 70. Mitteilg., Z. anorg. allg. Chem. **253**, 30 [1945].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

sulfid haftet, erfahren beim Liegen an der Luft in kurzer Zeit durch Oxydation des Ammoniumsulfids (wobei basisches Kobalt- und Nickelsulfid als Sauerstoffüberträger wirksam sind) eine Schwefelanreicherung, die sie in kalter verd. Salzsäure schwer löslich macht, ohne daß sie in die hexagonal-krystalline Form übergegangen sind.

Die Möglichkeit, beim qualitativen Analysengang Kobalt- und Nickelsulfid mit kalter verd. Salzsäure von der übrigen Schwefelammoniumgruppe zu trennen, beruht auf Punkt 4 und 5.

Oxydation von Kohlenoxyd durch sauerstoffhaltiges Kobalt- und Nickelsulfid und durch Luftsauerstoff bei Gegenwart von Kobaltsulfid

1. Durch Luftsauerstoff-Oxydation aus Kobalt- und Nickelsulfid entstandenes basisches Kobalt(III)- oder Nickel(III)-sulfid vermag in feuchtem Zustand bei Zimmertemperatur durch den eigenen Sauerstoffgehalt Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd zu oxydieren.

2. Feuchtes basisches Kobalt(III)-sulfid kann bei Zimmertemperatur die Oxydation des Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd durch Luftsauerstoff katalysieren.

Umsetzung von feuchtem Schwefel mit Kohlenoxyd zu Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd in Gegenwart von Kobalt und Nickelsulfid

Sulfide des Kobalts und Nickels katalysieren schon bei Zimmertemperatur die Reaktion $S + CO + H_2O = H_2S + CO_2$.

Fällung des kubischen Kobaltsulfids Co_9S_8 mit Schwefelwasserstoff aus wäßriger Kobaltsalzlösung

1. Aus schwach mineralsaurer Kobaltsalzlösung fällt durch Schwefelwasserstoff ein Gemisch von hexagonalem CoS (NiAs-Typ) und von kubischem Co_9S_8, das bisher nur durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Kobalt sowie durch Reduktion von Kobaltsulfid mit Wasserstoff erhalten worden ist.

2. Nach dem Einbringen von Platinelektroden mit einer etwas unter der Zersetzungsspannung der Lösung liegenden Potentialdifferenz konnte mit Schwefelwasserstoff aus den schwach mineralsauren Kobaltsalzlösungen an der Kathode das kubische Kobaltsulfid Co_9S_8 nahezu ohne Beimengung von hexagonalem Sulfid gefällt werden.

Methylhomologe des 1.2-Cyclopenteno-phenanthrens, III. Mitteilung[1]: Synthese des 9.10-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens

Von Adolf Butenandt, Heinz Dannenberg und Dorothee von Dresler

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie, Tübingen

(Z. Naturforschg. **1**, 222—226 [1946]; eingegangen am 23. Februar 1946)

Zur Synthese des *9.10-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens* (XIII), das wir auf seine cancerogene Wirksamkeit zu prüfen wünschten, haben wir uns an eine im Schrifttum wiedergegebene Darstellung des *9.10-Dimethyl-phenanthrens* (IV) angeschlossen. Th. Zincke und W. Tropp[2] fanden, daß Phenanthren-chinon(I) sich durch Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid leicht in 9.10-Dioxy-9.10-dimethyl-dihydrophenanthren (II) überführen läßt. Bei der Abspaltung von Wasser mit Schwefelsäure in Eisessiglösung geht dieses ditertiäre Glykol in das Pinakolin 9.9-Dimethyl-phenanthron-(10) (III) über[3], aus dem durch Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor bei 160° unter Retropinakolin-Umlagerung das 9.10-Dimethyl-phenanthren (IV) zugänglich ist[2]. Auf ähnlichem Wege wurde von A. Werner und A. Grob[4] das 9.10-Diphenyl-phenanthren gewonnen; zur Überführung des intermediär entstehenden Pinakolins 9.9-Diphenyl-phenanthron-(10) in den Kohlenwasserstoff verwendeten sie jedoch die Methode der Zinkstaubdestillation.

[1] II. Mitteilg. diese Z. **1**, 151 [1946].

[2] Liebigs Ann. Chem. **362**, 248 [1908].

[3] A. Meerwein, Liebigs Ann. Chem. **396**, 248 [1913].

[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 2892 [1904].

sulfid haftet, erfahren beim Liegen an der Luft in kurzer Zeit durch Oxydation des Ammoniumsulfids (wobei basisches Kobalt- und Nickelsulfid als Sauerstoffüberträger wirksam sind) eine Schwefelanreicherung, die sie in kalter verd. Salzsäure schwer löslich macht, ohne daß sie in die hexagonal-krystalline Form übergegangen sind.

Die Möglichkeit, beim qualitativen Analysengang Kobalt- und Nickelsulfid mit kalter verd. Salzsäure von der übrigen Schwefelammoniumgruppe zu trennen, beruht auf Punkt 4 und 5.

Oxydation von Kohlenoxyd durch sauerstoffhaltiges Kobalt- und Nickelsulfid und durch Luftsauerstoff bei Gegenwart von Kobaltsulfid

1. Durch Luftsauerstoff-Oxydation aus Kobalt- und Nickelsulfid entstandenes basisches Kobalt(III)- oder Nickel(III)-sulfid vermag in feuchtem Zustand bei Zimmertemperatur durch den eigenen Sauerstoffgehalt Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd zu oxydieren.

2. Feuchtes basisches Kobalt(III)-sulfid kann bei Zimmertemperatur die Oxydation des Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd durch Luftsauerstoff katalysieren.

Umsetzung von feuchtem Schwefel mit Kohlenoxyd zu Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd in Gegenwart von Kobalt und Nickelsulfid

Sulfide des Kobalts und Nickels katalysieren schon bei Zimmertemperatur die Reaktion $S + CO + H_2O = H_2S + CO_2$.

Fällung des kubischen Kobaltsulfids Co_9S_8 mit Schwefelwasserstoff aus wäßriger Kobaltsalzlösung

1. Aus schwach mineralsaurer Kobaltsalzlösung fällt durch Schwefelwasserstoff ein Gemisch von hexagonalem CoS (NiAs-Typ) und von kubischem Co_9S_8, das bisher nur durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Kobalt sowie durch Reduktion von Kobaltsulfid mit Wasserstoff erhalten worden ist.

2. Nach dem Einbringen von Platinelektroden mit einer etwas unter der Zersetzungsspannung der Lösung liegenden Potentialdifferenz konnte mit Schwefelwasserstoff aus den schwach mineralsauren Kobaltsalzlösungen an der Kathode das kubische Kobaltsulfid Co_9S_8 nahezu ohne Beimengung von hexagonalem Sulfid gefällt werden.

Methylhomologe des 1.2-Cyclopenteno-phenanthrens, III. Mitteilung[1]: Synthese des 9.10-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens

Von Adolf Butenandt, Heinz Dannenberg und Dorothee von Dresler

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie, Tübingen

(Z. Naturforschg. **1**, 222—226 [1946]; eingegangen am 23. Februar 1946)

Zur Synthese des *9.10-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens* (XIII), das wir auf seine cancerogene Wirksamkeit zu prüfen wünschten, haben wir uns an eine im Schrifttum wiedergegebene Darstellung des *9.10-Dimethyl-phenanthrens* (IV) angeschlossen. Th. Zincke und W. Tropp[2] fanden, daß Phenanthren-chinon(I) sich durch Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid leicht in 9.10-Dioxy-9.10-dimethyl-dihydrophenanthren (II) überführen läßt. Bei der Abspaltung von Wasser mit Schwefelsäure in Eisessiglösung geht dieses ditertiäre Glykol in das Pinakolin 9.9-Dimethyl-phenanthron-(10) (III) über[3], aus dem durch Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor bei 160° unter Retropinakolin-Umlagerung das 9.10-Dimethyl-phenanthren (IV) zugänglich ist[2]. Auf ähnlichem Wege wurde von A. Werner und A. Grob[4] das 9.10-Diphenyl-phenanthren gewonnen; zur Überführung des intermediär entstehenden Pinakolins 9.9-Diphenyl-phenanthron-(10) in den Kohlenwasserstoff verwendeten sie jedoch die Methode der Zinkstaubdestillation.

[1] II. Mitteilg. diese Z. **1**, 151 [1946].

[2] Liebigs Ann. Chem. **362**, 248 [1908].

[3] A. Meerwein, Liebigs Ann. Chem. **396**, 248 [1913].

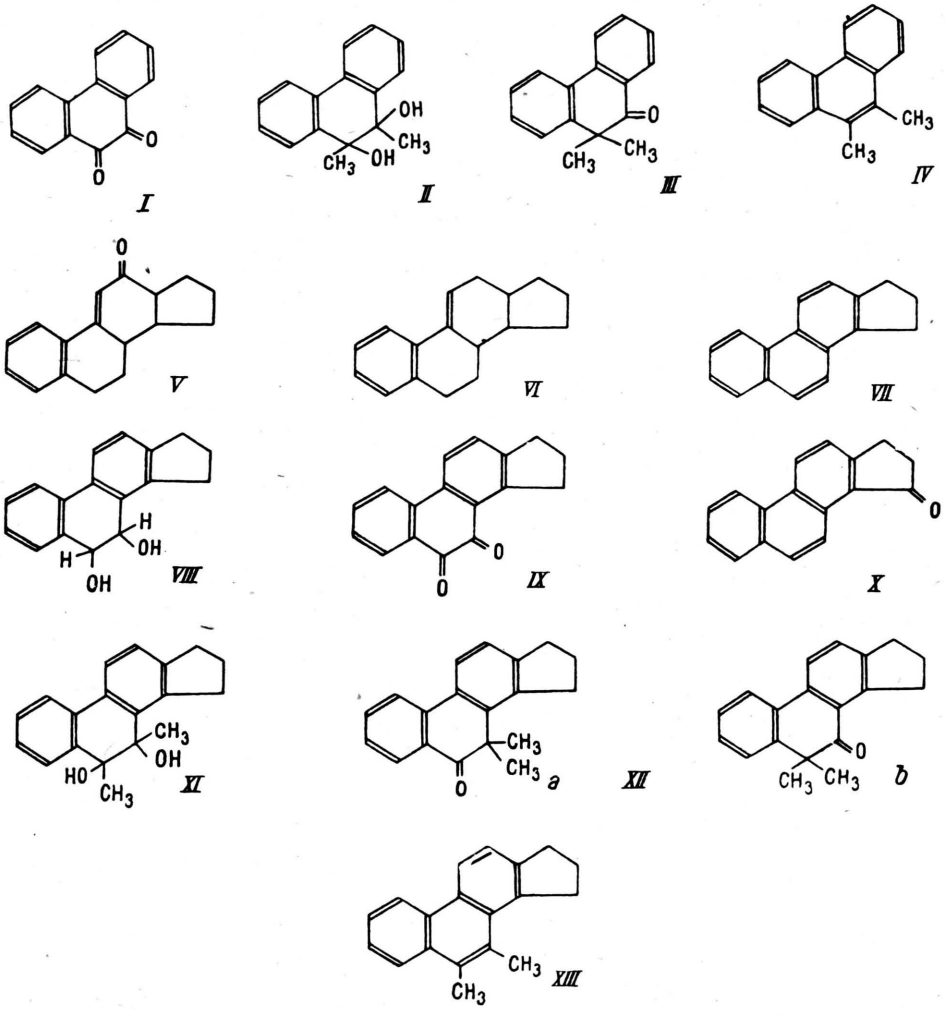
[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 2892 [1904].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.



Um entsprechende Reaktionsfolgen zur Synthese des 9.10-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens verwenden zu können, war zunächst ein *Weg zur Bereitung des bisher unbekannten 1.2-Cyclopenteno-phenanthren-chinons-(9.10)* (IX) aufzufinden. Als Ausgangsmaterial wählten wir das nach Robinson[5] und Mitarbeitern leicht zugängliche Keton V, das wir auch zur Synthese des 3-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens verwendet haben[6]; durch Reduktion seines schwer löslichen Semicarbazons nach Wolff-Kishner gewinnt man — in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Reduktion des Ketons V nach Clemmensen[5] — einen nicht krystallisierten Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Hexahydro-phenanthrens VI, der durch Dehydrierung mit Platin-Kohle bei 300° in guter Ausbeute in das *1.2-Cyclopenteno-phenanthren*[7] (VII) vom Schmp. 130° überzuführen ist.

Während sich Phenanthren und dem Cyclopenteno-phenanthren ähnliche Derivate[8] leicht durch direkte Oxydation mit Chromsäure in ihre 9.10-Chinone überführen lassen, liefert das 1.2-Cyclopenteno-phenanthren bei dieser Behandlung nur ein Monoketon $C_{17}H_{12}O$ vom Schmp. 183°, das durch Ersatz einer Methylengruppe des Fünfringes in α-Stellung zum aromatischen Kern durch eine Carbonylgruppe entstehen dürfte. Wahrscheinlich handelt es sich um das *1'-Oxo-cyclopenteno-phenanthren* (X), das nach den Angaben von W. E. Bachmann[9] bei 188—189° schmelzen soll, während das 3'-Oxo-cyclopen-

[5] W. S. Rapson u. R. Robinson, J. chem. Soc. [London] **1935**, 1285; J. R. Hawthorne u. R. Robinson, J. chem. Soc. [London] **1936**, 763.

[6] A. Butenandt, H. Dannenberg u. D. v. Dresler, diese Z. **1**, 151 [1946].

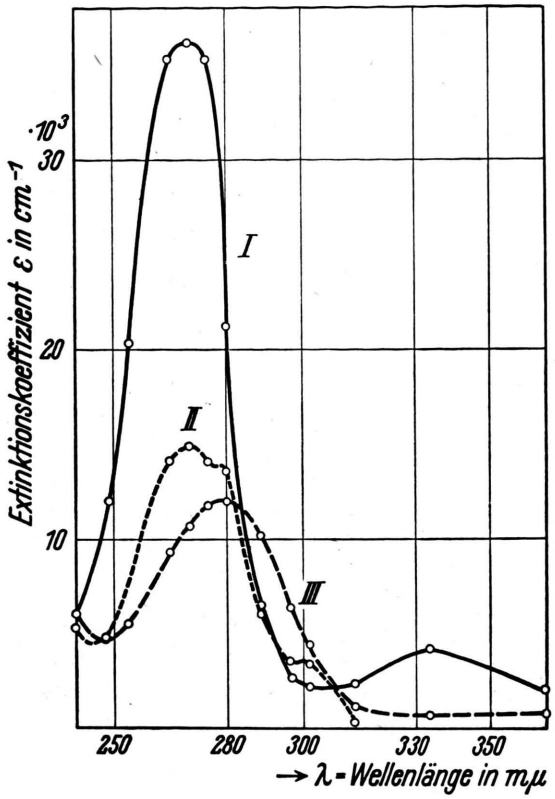
[7] L. Ruzicka, L. Ehmann, M. W. Goldberg u. H. Hösli, Helv. Chim. Acta **16**, 833 [1933].

[8] L. F. Fieser u. Hershberg, J. Amer. chem. Soc. **59**, 2502 [1937].

[9] W. E. Bachmann, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1381 [1935].

teno-phenanthren einen höheren Schmp. von 196° besitzt[10].

Die Darstellung des *Cyclopenteno-phenanthrenchinons* (IX) gelang durch vorsichtige Dehydrierung des 9.10-Dioxy-9.10-dihydro-1.2-cyclopenteno-



Kurve I: 1.2-Cyclopenteno-phenanthrenchinon-(9.10) in Chloroform (Schmp. 213°)
„ II: 9.10-Dioxy-9.10-dimethyl-dihydrophenanthren in Äthanol (Schmp. 163°)
„ III: 9.10-Dioxy-9.10-dimethyl-1.2-cyclopenteno-dihydrophenanthren in Äthanol (Öl)

$$\text{Extinktionskoeffizient } \varepsilon = \frac{M}{c \cdot d} \cdot \log \frac{J_0}{J} \text{ cm}^{-1} \cdot$$

M = Molgewicht
c = Konzentration in g/l
d = Schichtdicke in cm

phenanthrens (VIII), das aus Cyclopenteno-phenanthren (VII) nach der Methode von Criegee[11] durch Umsetzung mit Osmiumsäure und Pyridin in thiophenfreiem Benzol und anschließende Spaltung der zu 96% entstehenden Anlagerungsverbindung durch Kochen mit Mannit und Kalilauge erhältlich ist. Behandelt man das Glykol VIII mit Chromsäure in Eisessig-Lösung, so krystallisiert das gewünschte Chinon IX zum Teil schon aus der Reaktionslösung in leuchtend roten Nadeln vom Schmp. 213° aus; sein in Chloroform-Lösung gemessenes Ultraviolettspektrum (s. Abb.) ist ausgezeichnet durch eine ausgeprägte Bande bei 270 mμ (ε = 36 200) und durch eine etwas schwächere Bande bei etwa 340 mμ (ε = 4500).

Die *Überführung des Cyclopenteno-phenanthrenchinons (IX) in das 9.10-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren* (XIII) erwies sich weit schwieriger als die entsprechende Umwandlung des Phenanthren-chinons (I) in das 9.10-Dimethyl-phenanthren (IV). Die Umsetzung des Chinons IX mit Methylmagnesiumjodid führte zu keinem Krystallisat, jedoch wies das entstehende ölige Reaktionsprodukt ein Ultraviolettspektrum aus, das dem des reinen 9.10-Dioxy-9.10-dimethyl-dihydrophenanthrens (II) ähnlich ist und nicht mehr die ausgeprägte Chinon-Bande bei 270 mμ zeigt (s. Abb.). Es darf daher als wahrscheinlich gelten, daß die Umsetzung nach Grignard in der gewünschten Richtung verlaufen ist und in dem Reaktionsprodukt das *9.10-Dioxy-9.10-dimethyl-dihydro-1.2-cyclopenteno-phenanthren* (XI) vorliegt.

Modellversuche am 9.10-Dioxy-9.10-dimethyl-dihydrophenanthren (II) zeigten uns, daß man daraus in einer Reaktion zum 9.10-Dimethyl-phenanthren (IV) kommen kann, wenn man es mit Platin-Kohle auf 300° erhitzt (Ausb. 4—5%) oder es der Zinkstaubschmelze nach Clar[12] unterwirft (Ausb. 10—15%). Im ersten Fall bildet sich wahrscheinlich kein Pinakolin III als Zwischenprodukt, da dieses nicht mit Platin-Kohle in den Kohlenwasserstoff zu überführen ist; die Zinkstaubschmelze liefert jedoch neben 9.10-Dimethyl-phenanthren das 9.9-Dimethyl-phenanthren-(10) (III), aus dem bei erneuter Zinkstaub-Schmelze in guter Ausbeute das 9.10-Dimethyl-phenanthren entsteht. Demnach verläuft diese Reaktion offenbar über das Pinakolin III. Wir haben bei diesen Versuchen stets nur das 9.10-Dimethyl-phenanthren als einzigen Kohlenwasserstoff aufgefunden.

Die Übertragung der aus den Modellversuchen resultierenden Erfahrungen auf das nicht krystallisierte 9.10-Dioxy-9.10-dimethyl-dihydro-1.2-cyclopenteno-phenanthren (XI) führte zu gleichartigen Ergebnissen. Beim Erhitzen des Glykols XI mit Platin-Kohle auf 300° wurde in einer Ausbeute von etwa 2% ein Kohlenwasserstoff der erwarteten Zusammensetzung $C_{19}H_{18}$ vom Schmp. 98—99° erhalten; bei der Zinkstaub-Schmelze nach Clar ent-

[10] W. E. Bachmann u. Kloetzel, J. Amer. chem. Soc. **59**, 2207 [1937].

[11] R. Criegee, B. Marchand u. H. Wannowius, Liebigs Ann. Chem. **550**, 99 [1942].

[12] E. Clar, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1645 [1939].

steht neben öligen Reaktionsprodukten derselbe Kohlenwasserstoff zu 2,3%. Die Ausbeute kann bei der letzten Reaktion wesentlich (auf 12,5%) verbessert werden, wenn man das Pinakon XI vor der Zinkstaub-Schmelze nochmals mit Methylmagnesiumjodid behandelt; man darf annehmen, daß bei dieser zweiten Umsetzung mit Grignard-Reagens die Umwandlung des Glykols in ein Pinakolin (XIIa, b) stattfindet, das nun — entsprechend den Ergebnissen unserer Modellversuche — bei der Zinkstaub-Schmelze das gesuchte 9.10-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren (XIII) ergibt. In Übereinstimmung mit dieser Konstitution steht das Ultraviolettspektrum des Kohlenwasserstoffes, das sich von dem des Cyclopenteno-phenanthrens nur durch eine geringfügige Verschiebung der Hauptbande zum langwelligen Teil des Spektrums unterscheidet. Die reinsten Präparate des 9.10-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens schmelzen bei 101—102°, sein Trinitrobenzolat bei 175—177°.

Die am 21. April 1944 begonnene physiologische Prüfung des 9.10-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens auf cancerogene Wirkung ist nicht abgeschlossen.

Beschreibung der Versuche

Semicarbazon des 3-Oxo-1.2.3.9.10.11-hexahydro-1.2-cyclopenteno-phenanthrens (V)

7,9 g des *Ketons* V[4] wurden in möglichst wenig *Äthanol* gelöst und mit einer Lösung von *Semicarbazidacetat* (aus 8 g Semicarbazidhydrochlorid und 9 g Natriumacetat) in Äthanol versetzt und 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten krystallisierte das sehr schwer lösliche *Semicarbazon* vom Schmp. 235° (Zers.) zum größten Teil aus. Durch Einengen der Mutterlauge konnten noch weitere Anteile an Semicarbazon gewonnen werden. Gesamtausbeute 8,9 g (91% d. Th.).

$C_{18}H_{21}ON_3$. Ber. C 73,19, H 7,16. Gef. C 72,49, H 7,19.

1.2.3.9.10.11-Hexahydro-1.2-cyclopenteno-phenanthren (VI)

4,06 g des vorstehend beschriebenen *Semicarbazons* wurden mit 70 ccm *Natriumäthylat*-Lösung (7 g Natrium gelöst in 100 ccm absol. Äthanol) und einer Spatelspitze *Hydrazinsulfat* in der Bombe 1 Stde. auf 125°, dann 12 Stdn. auf 180° erhitzt. Der Bombeninhalt wurde in Wasser gegossen, angesäuert und ausgeäthert. Der trockne Rückstand der ätherischen Lösung wurde in Benzin gelöst, durch eine Säule von Aluminiumoxyd filtriert und mit Benzin eluiert. Der Rückstand der Benzinlösung betrug 2,66 g eines farblosen Öles, das nicht krystallisierte (86,5% d. Th.).

1.2-Cyclopenteno-phenanthren (VII)

2,55 g *Hexahydro-cyclopenteno-phenanthren* (VI) wurden unter Kohlendioxyd mit 400 mg *Platin-Kohle*[13] im Salpeterbad 20 Min. auf 300° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde alles, was sich an den Seitenwänden des Rohres kondensiert hatte, mit Aceton heruntergespült, das Aceton abgedunstet und der Rückstand nochmals 20 Min. unter Kohlendioxyd auf 300° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Benzin aufgenommen und durch eine Säule von Aluminiumoxyd (standardisiert nach Brockmann) filtriert, es wurde mit Benzin gut eluiert. Der Rückstand der Benzinlösung ergab nach Umlösen aus Äthanol 1,68 g *1.2-Cyclopenteno-phenanthren* (VII) vom Schmp. 130°, d. s. 67,8%, bezogen auf Hexahydro-1.2-cyclopenteno-phenanthren, oder 43,7%, bezogen auf Ausgangsketon V.

Oxydation von 1.2-Cyclopenteno-phenanthren mit Chromsäure

204,8 mg *1.2-Cyclopenteno-phenanthren* (VII) wurden in 40 ccm warmem Eisessig gelöst und bei 60° mit einer Lösung von 203,9 mg *Chromsäure* in 10 ccm Eisessig unter Rühren tropfenweise versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde noch 30 Min. auf dieser Temperatur gehalten, dann wurde die Reaktionslösung mit 5 ccm Äthanol zur Zerstörung überschüssiger Chromsäure versetzt, im Vakuum auf etwa 10 ccm konzentriert, in Wasser gegossen und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde zur Entfernung des Eisessigs mit Natriumbicarbonatlösung, zur Entfernung saurer Anteile mit Kalilauge gewaschen. Neutralanteile: 227 mg, saure Anteile: 22,9 mg. Die Neutralanteile krystallisierten und ergaben 50 mg eines Stoffes vom Schmp. 183°, in dem wahrscheinlich das *1'-Oxo-cyclopenteno-phenanthren* (X) vorlag.

$C_{17}H_{12}O$. Ber. C 87,89, C 5,21. Gef. C 87,36, H 5,32.

9.10-Dioxy-9.10-dihydro-1.2-cyclopenteno-phenanthren (VIII)

1,68 g *1.2-Cyclopenteno-phenanthren* (VII) und 1,91 g *Osmiumsäure* (1,03 Mol.) wurden in 22 ccm thiophenfreiem *Benzol* gelöst, wobei sich die Lösung dunkelrot färbte, dann wurden 1,6 ccm *Pyridin* zugesetzt, dabei hellt sich die Lösung wieder auf. Nach einem Tag begann die Krystallisation des *Pyridin-osmiats*, das nach 4 Tagen abfiltriert wurde. Ausb. 4,66 g (96,5% d. Th.).

a) 4,66 g *Pyridin-osmiat-Verbindung* wurden in 50 ccm *Chloroform* gelöst und mit einer Lösung von 20 g *Mannit* und 2 g *Kalilauge* in 200 ccm Wasser mehrere Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Dann wurden die Lösungen im Scheidetrichter voneinander getrennt und die Chloroformlösung noch einmal mit 100 ccm Mannit-Kalilauge-Lösung geschüttelt. Die Mannitlösungen wurden noch einmal mit wenig reinem Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformlösungen wurden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde in Äthanol gelöst und mit wenig Tierkohle behandelt. Beim Einengen der Äthanollösung krystallisierte *9.10-Dioxy-9.10-dihydro-1.2-cyclopenteno-phenanthren* (VIII), das nach Umlösen aus verd. Aceton bei 193° schmolz. Ausb. 617 mg (33,1% d. Th. bezogen auf Pyridin-osmiat-Verbindung).

$C_{17}H_{16}O_2$. Ber. C 80,92, H 6,39. Gef. C 80,89, H 6,37.

b) Eine bessere Spaltung der Pyridin-osmiat-Verbin-

[13] Darstellg. nach K. Pakendorff u. L. Leder-Pakendorff, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1288 [1934].

dung wurde erreicht, wenn eine Suspension in Mannit-Kalilauge-Lösung gekocht wurde:

10,98 g *Pyridin-osmiat*-Verbindung wurden mit 200 ccm Mannitlösung (20 g *Mannit* und 2 g *Kalilauge* in 200 ccm Wasser) 10 Min. zum Sieden erhitzt. Das Krystallisat wurde abfiltriert und nochmals mit Mannitlösung $^1/_2$ Stde. gekocht. Die nach dem Erkalten gewonnenen Krystalle wurden aus Äthanol umgelöst. Die Mutterlaugen wurden noch einmal mit Mannitlösung behandelt. Als Gesamtausbeute wurden erhalten 2,32 g *9.10-Dioxy-9.10-dihydro-1.2-cyclopenteno-phenanthren* (VIII) vom Schmp. 193° (52,8% bezogen auf Pyridin-osmiat-Verbindung).

Diacetat: 52,2 mg *Dioxyverbindung* VIII wurden in 5 ccm *Pyridin* gelöst und mit 1 ccm *Essigsäureanhydrid* versetzt. Nach 30 Stdn. bei Zimmertemperatur wurde in verd. Salzsäure (8 ccm konz. Salzsäure und 72 ccm Wasser) gegossen, dabei krystallisierte das *Diacetat* aus. Es wurde aus verd. Aceton umgelöst. Ausb. 48,4 mg vom Schmp. 132°.

$C_{21}H_{20}O_4$. Ber. C 74,98, H 5,99. Gef. 74,90, H 6,00.

1.2-Cyclopenteno-phenanthren-chinon-(9.10) (IX)

664,6 mg *9.10-Dioxy-9.10-dihydro-1.2-cyclopenteno-phenanthren* (VIII) wurden in 35 ccm *Eisessig* gelöst, dazu ließ man im Laufe $^1/_2$ Stde. eine Lösung von 350 mg *Chromsäure* in Eisessig unter Rühren zutropfen; dabei begann das Chinon bereits auszukrystallisieren. Nach einer weiteren $^1/_2$ Stde. wurden zur Zerstörung überschüssiger Chromsäure 5 ccm Äthanol zugegeben; die ausgeschiedenen Krystalle wurden aus Chloroform-Äthanol umgelöst: 332,3 mg rote Nadeln vom Schmp. 213°. Die Eisessig-Mutterlauge wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert, die Ätherlösung zur Entfernung des Eisessigs und saurer Anteile mit Kalilauge, dann mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Ätherrückstand lieferte nach Umlösen aus Chloroform-Äthanol weitere 126,6 mg des Chinons. Gesamtausbeute an *1.2-Cyclopenteno-phenanthren-chinon-(9.10):* 458,9 mg vom Schmp. 213° (70,5% d. Th.). Absorptionsspektrum des Chinons s. Abbildung.

$C_{17}H_{12}O_2$. Ber. C 82,24, H 4,87. Gef. C 81,98, H 4,86.

9.10-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren (XIII).

1. *Umsetzung des Chinons nach Grignard:* 256,4 mg fein gepulvertes *1.2-Cyclopenteno-phenanthren-chinon-(9.10)* wurde in kleinen Anteilen unter Kühlung in Eiswasser und Umschütteln zu einer Grignard-Lösung von 300 mg *Magnesium*, 1,5 ccm *Methyljodid* in 20 ccm absol. *Äther* eingetragen. Die hellgrüne Mischung wurde 1 Stde. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt, danach der Äther unter Ausschluß von Feuchtigkeit abdestilliert, der Rückstand mit 20 ccm absol. *Benzol* versetzt und die Mischung weitere 2 Stdn. gekocht. Nach dieser Zeit hatte sich eine dunkelgrüne Lösung gebildet. Das Reaktionsprodukt wurde in Eiswasser gegossen, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit Benzol ausgeschüttelt. Die Benzollösung wurde mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde konzentriert und mit Tierkohle und etwas Kupferpulver 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die filtrierte Lösung wurde danach zur Trockne gebracht, es blieben 172 mg Öl zurück, das nicht zur Krystallisation zu bringen war, dessen Spektrum aber demjenigen des 9.10-Dioxy-9.10-dimethyl-dihydro-phenanthrens (II) sehr ähnlich ist und nicht mehr die hohen Banden des Chinons aufweist (s. Abb.).

2. *Dehydrierung mit Platin-Kohle:* 263,2 mg öliges Grignard-*Umsetzungsprodukt XI* wurden mit 50 mg *Platin-Kohle*[13] 2-mal 10 Min. auf 300° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Benzin ausgezogen. Durch chromatographische Adsorption an Aluminiumoxyd in Benzinlösung konnte eine Fraktion von 17,3 mg erhalten werden, die krystallisierte. Nach mehrfachem Umlösen aus Äthanol wurden 3,8 mg eines Krystallisates vom Schmp. 98—99° erhalten. Ausbeute an *9.10-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren* (XIII): 1,9%, bezogen auf Chinon.

$C_{19}H_{18}$. Ber. C 92,63, H 7,37. Gef. C 92,28, H 7,57.

3. *Zinkstaubschmelze:* a) 172 mg öliges Grignard-*Umsetzungsprodukt* XI wurden mit 1 Tl. *Natriumchlorid*, 2 Tln. *Zinkstaub* und 5 Tln. *Zinkchlorid* langsam bei 210° zusammengeschmolzen, dann wurde 15 Min. auf 300° erhitzt. Die erkaltete Schmelze wurde mit konz. Salzsäure gelöst, mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der Rückstand der ätherischen Lösung (130 mg Öl) wurde in Benzin gelöst und über Aluminiumoxyd chromatographiert, es wurde mit Benzin eluiert. In der Benzinfraktion befanden sich 92 mg eines Öles, dessen Absorptionsspektrum eindeutig die Banden des Phenanthrens aufwies. Es wurde daher nochmals eine chromatographische Trennung an Aluminiumoxyd in Benzin durchgeführt, wobei das Eluat in Portionen von 1,5 ccm aufgefangen wurde. Nur die vierte Fraktion (21,4 mg) begann zu krystallisieren und lieferte nach Umlösen aus Äthanol 5,9 mg *9.10-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren* vom Schmp. 98—99° (2,3%, bezogen auf Chinon).

b) 505 mg *1.2-Cyclopenteno-phenanthren-chinon* wurden mit Grignard-Lösung aus 668 mg *Magnesium* und 3 ccm *Methyljodid* in 20 ccm absol. *Äther* umgesetzt. Das Reaktionsprodukt (522 mg Öl) wurde gut getrocknet und nochmals mit Grignard-Lösung aus 526 mg Magnesium und 3 ccm Methyljodid in 15 ccm absol. Äther behandelt. Ausb. 560 mg Öl. Dieses Öl wurde mit 1 Tl. *Natriumchlorid*, 2 Tln. *Zinkstaub* und 5 Tln. *Zinkchlorid* bei 210° zusammengeschmolzen, dann 15 Min. auf 300° erhitzt. Aufgearbeitet wurde durch Lösen der Schmelze in konz. Salzsäure und Aufnehmen in Äther. Der Rückstand der ätherischen Lösung wurde durch vorsichtige Adsorption an Aluminiumoxyd in Benzin fraktioniert. Es wurden so erhalten 31,7 mg reinstes *9.10-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren* vom Schmp. 101—102°. Die öligen Fraktionen und Mutterlaugen wurden vereinigt und noch einmal der Zinkstaubschmelze unterworfen. Bei der Aufarbeitung wurden weitere 31,6 mg 9.10-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren erhalten. Gesamtausbeute 63,3 mg (12,5%, bezogen auf Chinon).

Trinitrobenzolat: 11,2 mg *Kohlenwasserstoff* wurden in wenig *Benzol* gelöst und mit einer Lösung von 15,9 mg *Trinitrobenzol* in wenigen Tropfen Benzol versetzt, dann wurde mit Benzin angespritzt. Es krystallisierte das *Trinitrobenzolat des 9.10-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens* in dunkelgelben Nadeln vom Schmp. 175—177° aus.

$C_{19}H_{18}$, $C_6H_3O_6N_3$. Ber. C 65,35, H 4,61. Gef. C 65,30, H 5,21.

Methylhomologe des 1.2-Cyclopenteno-phenanthrens, IV. Mitteilung[1]: Synthese des 6-Methyl- und des 3.6-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens

Von Adolf Butenandt, Heinz Dannenberg und Dorothee von Dresler

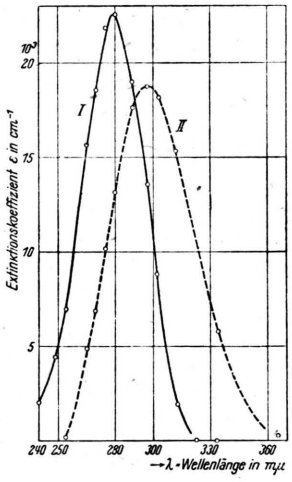
Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie, Tübingen

(Z. Naturforschg. **1**, 227—229 [1946]; eingegangen am 23. Februar 1946)

Als weitere Methylhomologe des 1.2-Cyclopenteno-phenanthrens haben wir im Rahmen der vorliegenden Arbeitsreihe das *6-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren* (VI) und das *3.6-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren* (VII) synthetisiert. Als gemeinsames Ausgangsmaterial für beide Kohlenwasserstoffe stellten wir uns das *3-Oxo-6-methyl-1.2.3.9.10.11-hexahydro-1.2-cyclopenteno-phenanthren* (III) durch Kondensation von 7-Methyl-tetralon-(1) (I)[2] mit Acetyl-cyclopenten (II) unter der Einwirkung von Natriumamid dar. Diese Darstellungsart entspricht der von Robinson[3] und Mitarbeitern angegebenen Vorschrift zur Synthese des nicht methylierten 3-Oxo-1.2.3.9.10.11-hexahydro-1.2.-cyclopenteno-phenanthrens, das wir bereits mehrfach als Ausgangsmaterial für die Darstellung anderer methylierter Cyclopenteno-phenanthrene verwendet haben[4]. Während das Grundketon sich nur in einer Ausbeute von 21% bildet, entsteht das neue methylierte Keton III vom Schmp. 205—206° in einer Ausbeute von 35%, was möglicherweise durch seine schwerere Löslichkeit bedingt ist. Entsprechend seiner Konstitution weist es ein Ultraviolett-Absorptionsspektrum auf, das demjenigen des Benzalacetons sehr ähnlich, im Unterschied zu diesem aber etwas zum Langwelligen verschoben ist (s. Abb.).

I. 6-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren

Das Methylketon III liefert bei der Umsetzung mit Semicarbazid in fast quantitativer Ausbeute ein sehr schwer lösliches Semicarbazon; durch Reduktion nach Wolff-Kishner wurde dieses in den Kohlenwasserstoff IV übergeführt, den wir ohne Isolierung als nicht krystallisiertes Rohprodukt einer Dehydrierung mit Platin-Kohle bei 300° in Kohlendioxyd-Atmosphäre unterworfen haben. Als Reaktionsprodukt wurde dabei zunächst in einer Ausbeute von 9% ein *6-Methyl-tetrahydro-cyclopenteno-phenanthren* vom Schmp. 85—86° isoliert, das kein Trinitrobenzolat zu bilden vermag und dem wahrscheinlich die Naphthalinstruktur V zukommt; in Übereinstimmung mit dieser Konstitution ist das Absorptionsspektrum des Kohlenwasserstoffes, des dem des Naphthalins weitgehend ähnlich ist. Unterwirft man ihn erneut einer Behandlung mit frischer Platin-Kohle, so gelingt auch die Aromatisierung des dritten Kerns, und man kommt zum *6-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren* (VI), das man in größerer Menge (Ausbeute etwa 30%) durch nochmalige Dehydrierung aller öligen Mutterlaugen des Naphthalin — Kohlenwasserstoffes V mit Platin-Kohle gewinnen kann. Das 6-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren krystallisiert in Nadeln vom Schmp. 106—107° und zeigt erwartungsgemäß das gleiche Absorptions-



Kurve I: Benzalaceton (in Äther)
„ II: Keton III (in $CHCl_3$)
Extinktionskoeffizient $\varepsilon = \frac{M}{c \cdot d} \cdot \log \frac{J_0}{J}\ cm^{-1}$.
M = Molgewicht
c = Konzentration in g/l
d = Schichtdicke in cm

[1] III. Mitteilg. voranstehend.

[2] L. Ruzicka u. E. Mörgeli, Helv. chim. Acta **XIX**, 381 [1936].

[3] W. S. Rapson u. R. Robinson, J. chem. Soc. [London] **1935**, 1285; I. R. Hawthorne u. R. Robinson, ibid. **1936**, 763.

[4] A. Butenandt, H. Dannenberg u. D. v. Dresler, II. Mitteilg diese Z. **1**, 151 [1946]; III. Mitteilg. voranstehend.

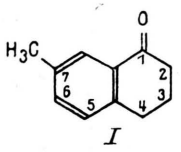
Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

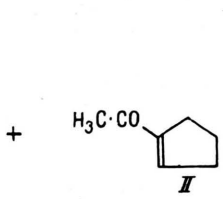
Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

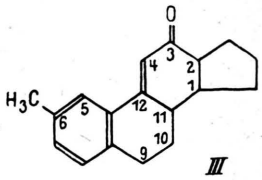
spektrum wie das 1.2-Cyclopenteno-phenanthren. Sein Trinitrobenzolat krystallisiert in dunkelgelben Nadeln vom Schmp. 159—160°.



I

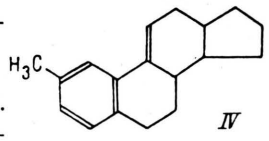


II



III

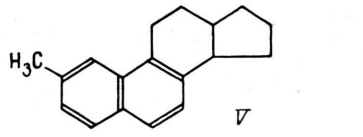
II. 3.6-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren



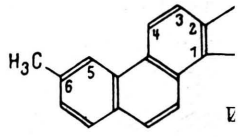
IV

Das 3-Oxo-6-methyl-1.2.3.9.10.11-hexahydro-1.2-cyclopenteno-phenanthren (III) wurde mit Methylmagnesiumjodid umgesetzt; wegen seiner Schwerlöslichkeit wurde es in fester, fein gepulverter Form in die ätherische Grignard-Lösung unter Kühlung eingetragen. Das entstandene Reaktionsprodukt wurde ohne weitere Reinigung mit Platin-Kohle bei 300° behandelt und in einer Ausbeute von über 50% in das gewünschte *3.6-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren* (VII) übergeführt, das in Prismen vom Schmp. 136—137° krystallisiert und ein dunkelgelbes Trinitrobenzolat vom Schmp. 207—208° liefert. Das Absorptionspektrum des neuen Homologen entspricht ebenfalls dem des 1.2-Cyclopenteno-phenanthrens.

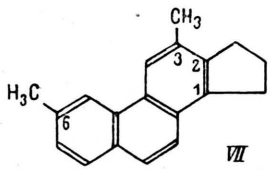
Die vorstehend beschriebenen Methylderivate des Cyclopenteno-phenanthrens werden seit dem 21. April 1944 auf ihre krebserzeugende Wirkung geprüft. Die Versuche sind nicht abgeschlossen.



V



VI



VII

Beschreibung der Versuche

3-Oxo-6-methyl-1.2.3.9.10.11-hexahydro-1.2-cyclopenteno-phenanthren (III)

14,22 g *7-Methyl-tetralon*[2], 4,5 g fein gepulvertes *Natriumamid* und 200 ccm absol. *Äther* wurden unter gleichzeitigem Einleiten von *Wasserstoff* zum Sieden erhitzt. Die Natriumverbindung des Tetralons schied sich als hellgelber Niederschlag ab. Zur heißen Reaktionslösung wurden nun 13 g *Acetyl-cyclopenten* hinzugefügt und 1 Stde. gekocht. Die Natriumverbindung verschwand weitgehend, und die Lösung wurde dunkel. Nach 12-stdg. Stehenlassen wurde die Lösung für weitere 24 Stdn. bei 0° aufbewahrt, dabei bildeten sich Krystalle. Es wurde vorsichtig verd. Schwefelsäure zugesetzt, und nach beendeter Zersetzung wurden die Krystalle abfiltriert. Nach Umlösen aus Chloroform und Benzol wurden 6,65 g des Ketons III vom Schmp. 205—206° erhalten (29,7% d. Th.). Spektrum s. Abbildung.

$C_{18}H_{20}O$. Ber. C 85,67, H 7,99. Gef. C 86,22, 86,19, H 8,34, 8,56.

Aus der ätherischen Reaktions-Mutterlauge ließen sich noch weitere Anteile des Ketons III als Semicarbazon vom Schmp. 245—248° (Zers.) isolieren, so daß die Gesamtausbeute über 35% beträgt.

Semicarbazon: 3,45 g *Keton III* wurden in *Äthanol* mit einem Zusatz von etwa 10% Benzol mit einer alkoholischen Lösung von *Semicarbazidacetat* (hergestellt aus 4 g Semicarbazid-hydrochlorid und 5 g Natriumacetat) versetzt und 2 Stdn. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Die Reaktionslösung wurde 12 Stdn. bei 0° aufbewahrt, dann wurde das auskrystallisierte *Semicarbazon* abfiltriert: 4,0 g. Weitere Anteile konnten durch Einengen der Mutterlauge erhalten werden. Zur Reinigung wurde mit Chloroform ausgekocht, da das Semicarbazon in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist. Schmp. 245—248° (Zers.). Ausb. über 95% d. Theorie.

$C_{19}H_{23}ON_3$. Ber. C 73,75, H 7,49. Gef. C 73,30, 73,11, H 7,96, 7,77.

6-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren (VI)

9,44 g *Semicarbazon des Ketons III* wurden mit *Natriumäthylat* (7 g Natrium gelöst in 100 ccm absol. Äthanol) in der Bombe 1 Stde. auf 125° und anschließend 7 Stdn. auf 170—180° erhitzt. Der Bombeninhalt wurde mit Wasser versetzt, angesäuert und ausgeäthert. Der Rückstand der ätherischen Lösung betrug 5,69 g eines hellgelben Öles (IV) (78,2% d. Th.), das nicht weiter gereinigt, sondern mit 1,53 g *Platin-Kohle*[5] im Salpeterbad unter Kohlendioxyd 30 Min. auf 300° erhitzt wurde. Nach dem Erkalten wurde das Öl, das sich an den Wänden des Reaktionsgefäßes kondensiert hatte, mit Benzol zurückgespült, das Benzol im Kohlendioxydstrom abgedunstet und der Rückstand nochmals 30 Min. auf 300° erhitzt. Das Reaktionsgut wurde mit Benzin ausgezogen und die Lösung durch eine Säule von Aluminiumoxyd (standardisiert nach Brockmann) filtriert; die adsorbierten Anteile wurden mit Benzin eluiert. Der Rückstand des Eluates betrug 4,06 g; durch Verreiben mit Aceton wurde daraus ein Krystallisat (V) erhalten, das aus Aceton/Äthanol oder Äther/Äthanol umgelöst wurde:

485,4 mg Plättchen vom Schmp. 84—85°. Ausb. 8,9% d. Theorie.

$C_{18}H_{20}$. Ber. C 91,47, H 8,53. Gef. C 91,22, H 8,63.

Die gesamten öligen Mutterlaugen wurden nochmals wie oben angegeben mit 1,5 g *Platin-Kohle*[5] dehydriert. Aus den 2,914 g betragenden benzinlöslichen Anteilen der chromatographischen Reinigung an Aluminiumoxyd wurden nach Umlösen aus Aceton/Äthanol 1,577 g *6-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren* vom Schmp. 106—107° in Nadeln erhalten (28,5% d. Th.). Das UV-Spektrum entspricht demjenigen des 1.2-Cyclopenteno-phenanthrens.

$C_{18}H_{16}$. Ber. C 93,06, H 6,94. Gef. C 93,08, 92,94, H 7,27, 7,05.

Trinitrobenzolat: 37,7 mg *6-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren* wurden in wenig *Benzol* gelöst und mit 43,1 mg *Trinitrobenzol* versetzt, dann wurde vorsichtig Benzin zugegeben. Es krystallisierte das *Trinitrobenzolat* in Nadeln vom Schmp. 159—160°.

$C_{18}H_{16}$, $C_6H_3O_6N_3$. Ber. C 64,71, H 4,30. Gef. C 64,32, H 4,21.

100 mg *Kohlenwasserstoff* $C_{18}H_{20}$ vom Schmp. 84—85° (V) wurden mit 50 mg *Platin-Kohle*[5] bei 300° unter Kohlendioxyd dehydriert. Die Aufarbeitung erfolgte wie vorstehend beschrieben. Es resultierte in guter Ausbeute *6-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren* in Nadeln vom Schmp. 106—107°.

3.6-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren (VII)

In eine Grignard-Lösung, hergestellt aus 3 g *Magnesium* und 6 ccm *Methyljodid* in 30 ccm absol. *Äther*, wurden 4,64 g feingepulvertes *3-Oxo-6-methyl-1.2.3.9.10.11-hexahydro-1.2-cyclopenteno-phenanthren* (III) portionsweise unter Kühlung in Eiswasser und kräftigem Umschütteln eingetragen und die Mischung 2 Stdn. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Dann wurde der Äther abdestilliert, der Rückstand mit absol. Benzol versetzt und weitere 2 Stdn. unter Rückfluß und Ausschluß von Feuchtigkeit gekocht. Aufgearbeitet wurde durch Eingießen in Eiswasser, Ansäuern mit Salzsäure und Ausäthern. Der Rückstand der ätherischen Lösung bestand aus 4,55 g eines gelben Öles, das ohne weitere Reinigung mit 1,5 g *Platin-Kohle*[5] im Salpeterbad unter Kohlendioxyd 20 Min. auf 300° erhitzt wurde. Nach dem Erkalten wurde das an der Wand haftende Destillat mit Aceton heruntergespült und das Reaktionsgut nochmals 30 Min. auf 300° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte, wie beim 6-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren angegeben. Der Rückstand des Benzineluates betrug 4,02 g; nach Umlösen aus Benzol oder Benzol/Aceton wurden 1,89 g *3.6-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren* in Prismen vom Schmp. 136—137° isoliert. Aus den Mutterlaugen ließen sich weitere Anteile gewinnen. Gesamtausbeute 51%. Spektrum des 1.2-Cyclopenteno-phenanthrens.

$C_{19}H_{18}$. Ber. C 92,64, H 7,36. Gef. C 92,90, H 7,22.

Trinitrobenzolat: 22,3 mg *3.6-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren* wurden in wenig *Benzol* gelöst, mit einer Lösung von 28 mg *Trinitrobenzol* in möglichst wenig Benzol versetzt und dann vorsichtig Benzin hinzugefügt. Nach einigem Stehenlassen schied sich das Trinitrobenzolat in dunkelgelben Nadeln vom Schmp. 207 bis 208° ab.

$C_{19}H_{18}$, $C_6H_3O_6N_3$. Ber. C 65,35, H 4,95. Gef. 65,74, H 4,95.

[5] Darstellung: K. Pakendorff u. L. Leder-Pakendorff, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1288 [1934].

Über die Wirkungsform der *p*-Amino-benzoesäure als Wuchsstoff

Von Theodor Wagner-Jauregg und Wolf-Helmut Wagner

Aus dem Institut für Chemotherapie „Georg-Speyer-Haus", Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. **1**, 229—231 [1946]; eingegangen am 15. März 1946)

1. Es wurde festgestellt, daß die wachstumshemmende Wirkung von *p-Amino-* und *p-Nitro-benzolsulfonyl-l-glutaminsäure* sowie von *p*-Nitro-benzoyl-glutaminsäure gegenüber *Streptobacterium plantarum* sehr gering, und zwar noch geringer ist, als diejenige der *p-Amino-benzolsulfonsäure* (Sulfanilsäure).

2. Entgegen dem Befund von Auhagen[1] erwies sich die sulfonamid-antagonistische (Wachstums-) Wirkung der *p-Amino-benzoesäure* derjenigen der *p-Amino-benzoyl-l-glutaminsäure* als weit überlegen. Letzterer dürfte daher eine allgemeine Bedeutung als Wirkungsgruppe eines Wachstumsfaktors nicht zukommen.

Von einigen wasserlöslichen Wuchsstoffen der B-Vitamingruppe ist bekannt, daß sie in der Natur nicht in freier, sondern in hochmolekular gebundener Form vorkommen, z. B. Lactoflavin, Adermin und Biotin. In ihrer Rolle als Bakterienwuchsstoffe treten sie als Cofermente auf, die, an spezifische Eiweißträger gebunden, lebenswichtige Enzyme ergeben. Auch die *p*-Amino-benzoesäure (Vitamin H′) befindet sich in der Zelle, zumindest teilweise, im größeren Verband. Dafür spricht unter

485,4 mg Plättchen vom Schmp. 84—85°. Ausb. 8,9% d. Theorie.

$C_{18}H_{20}$. Ber. C 91,47, H 8,53. Gef. C 91,22, H 8,63.

Die gesamten öligen Mutterlaugen wurden nochmals wie oben angegeben mit 1,5 g *Platin-Kohle*[5] dehydriert. Aus den 2,914 g betragenden benzinlöslichen Anteilen der chromatographischen Reinigung an Aluminiumoxyd wurden nach Umlösen aus Aceton/Äthanol 1,577 g *6-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren* vom Schmp. 106—107° in Nadeln erhalten (28,5% d. Th.). Das UV-Spektrum entspricht demjenigen des 1.2-Cyclopenteno-phenanthrens.

$C_{18}H_{16}$. Ber. C 93,06, H 6,94. Gef. C 93,08, 92,94, H 7,27, 7,05.

Trinitrobenzolat: 37,7 mg *6-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren* wurden in wenig *Benzol* gelöst und mit 43,1 mg *Trinitrobenzol* versetzt, dann wurde vorsichtig Benzin zugegeben. Es krystallisierte das *Trinitrobenzolat* in Nadeln vom Schmp. 159—160°.

$C_{18}H_{16}$, $C_6H_3O_6N_3$. Ber. C 64,71, H 4,30. Gef. C 64,32, H 4,21.

100 mg *Kohlenwasserstoff* $C_{18}H_{20}$ vom Schmp. 84—85° (V) wurden mit 50 mg *Platin-Kohle*[5] bei 300° unter Kohlendioxyd dehydriert. Die Aufarbeitung erfolgte wie vorstehend beschrieben. Es resultierte in guter Ausbeute *6-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren* in Nadeln vom Schmp. 106—107°.

3.6-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren (VII)

In eine Grignard-Lösung, hergestellt aus 3 g *Magnesium* und 6 ccm *Methyljodid* in 30 ccm absol. *Äther*, wurden 4,64 g feingepulvertes *3-Oxo-6-methyl-1.2.3.9.10.11-hexahydro-1.2-cyclopenteno-phenanthren* (III) portionsweise unter Kühlung in Eiswasser und kräftigem Umschütteln eingetragen und die Mischung 2 Stdn. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Dann wurde der Äther abdestilliert, der Rückstand mit absol. Benzol versetzt und weitere 2 Stdn. unter Rückfluß und Ausschluß von Feuchtigkeit gekocht. Aufgearbeitet wurde durch Eingießen in Eiswasser, Ansäuern mit Salzsäure und Ausäthern. Der Rückstand der ätherischen Lösung bestand aus 4,55 g eines gelben Öles, das ohne weitere Reinigung mit 1,5 g *Platin-Kohle*[5] im Salpeterbad unter Kohlendioxyd 20 Min. auf 300° erhitzt wurde. Nach dem Erkalten wurde das an der Wand haftende Destillat mit Aceton heruntergespült und das Reaktionsgut nochmals 30 Min. auf 300° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte, wie beim 6-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren angegeben. Der Rückstand des Benzineluates betrug 4,02 g; nach Umlösen aus Benzol oder Benzol/Aceton wurden 1,89 g *3.6-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren* in Prismen vom Schmp. 136—137° isoliert. Aus den Mutterlaugen ließen sich weitere Anteile gewinnen. Gesamtausbeute 51%. Spektrum des 1.2-Cyclopenteno-phenanthrens.

$C_{19}H_{18}$. Ber. C 92,64, H 7,36. Gef. C 92,90, H 7,22.

Trinitrobenzolat: 22,3 mg *3.6-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren* wurden in wenig *Benzol* gelöst, mit einer Lösung von 28 mg *Trinitrobenzol* in möglichst wenig Benzol versetzt und dann vorsichtig Benzin hinzugefügt. Nach einigem Stehenlassen schied sich das Trinitrobenzolat in dunkelgelben Nadeln vom Schmp. 207 bis 208° ab.

$C_{19}H_{18}$, $C_6H_3O_6N_3$. Ber. C 65,35, H 4,95. Gef. 65,74, H 4,95.

[5] Darstellung: K. Pakendorff u. L. Leder-Pakendorff, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1288 [1934].

Über die Wirkungsform der *p*-Amino-benzoesäure als Wuchsstoff

Von Theodor Wagner-Jauregg und Wolf-Helmut Wagner

Aus dem Institut für Chemotherapie „Georg-Speyer-Haus", Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. **1**, 229—231 [1946]; eingegangen am 15. März 1946)

1. Es wurde festgestellt, daß die wachstumshemmende Wirkung von *p-Amino-* und *p-Nitro-benzolsulfonyl-l-glutaminsäure* sowie von *p*-Nitro-benzoyl-glutaminsäure gegenüber *Streptobacterium plantarum* sehr gering, und zwar noch geringer ist, als diejenige der *p-Amino-benzolsulfonsäure* (Sulfanilsäure).

2. Entgegen dem Befund von Auhagen[1] erwies sich die sulfonamid-antagonistische (Wachstums-) Wirkung der *p-Amino-benzoesäure* derjenigen der *p-Amino-benzoyl-l-glutaminsäure* als weit überlegen. Letzterer dürfte daher eine allgemeine Bedeutung als Wirkungsgruppe eines Wachstumsfaktors nicht zukommen.

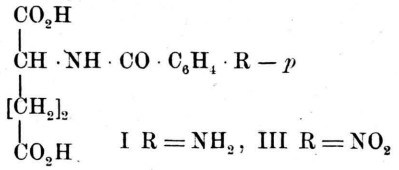
Von einigen wasserlöslichen Wuchsstoffen der B-Vitamingruppe ist bekannt, daß sie in der Natur nicht in freier, sondern in hochmolekular gebundener Form vorkommen, z. B. Lactoflavin, Adermin und Biotin. In ihrer Rolle als Bakterienwuchsstoffe treten sie als Cofermente auf, die, an spezifische Eiweißträger gebunden, lebenswichtige Enzyme ergeben. Auch die *p*-Amino-benzoesäure (Vitamin H′) befindet sich in der Zelle, zumindest teilweise, im größeren Verband. Dafür spricht unter

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

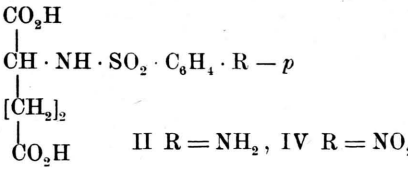
This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.



I $R = NH_2$, III $R = NO_2$



II $R = NH_2$, IV $R = NO_2$

anderem die Feststellung von E. Auhagen[1], daß die Ausbeute an *p*-Amino-benzoesäure aus Bierhefe durch vorherige Autolyse verbessert wird. Es wurde angenommen, daß die *p*-Amino-benzoesäure peptidartig an Zellbestandteile gebunden sein könnte. Auhagen prüfte die Wuchsstoffunktion der *p*-Amino-benzoylderivate verschiedener Aminosäuren. In Versuchen mit *Streptobacterium plantarum* wirkte die *p*-Aminobenzoyl-*l*-glutaminsäure (I), im Gegensatz zu den übrigen dargestellten Dipeptiden, als Antagonist von *p*-Sulfanilamid etwa 8—10-mal stärker als freie *p*-Amino-benzoesäure. Dieser Befund sprach dafür, daß zur Entfaltung der Wuchsstoffunktion die *p*-Amino-benzoesäure in der Natur zunächst an *l*-Glutaminsäure gebunden wird. Die in einigen Systemen beobachtete Wuchsstoffwirkung der *l*-Glutaminsäure unterstützt diese Annahme.

Da die Sulfonamide als Antagonisten der *p*-Amino-benzoesäure in der Zelle wohl den gleichen Angriffspunkt und einen ähnlichen Wirkungsmechanismus wie diese besitzen, war zu erwarten, daß die *Sulfanilyl-l-glutaminsäure (p-Amino-benzolsulfonyl-l-glutaminsäure* (II) stärker wachstumshemmend sein müßte als Sulfanilsäure bzw. Sulfanilamid (Prontalbin).

Wir stellten die Sulfanilyl-*l*-glutaminsäure (II) aus der entsprechenden Nitroverbindung (IV) durch Reduktion her, fanden sie aber, desgleichen auch die Substanzen III und IV, gegenüber *Streptobacterium plantarum* 10 *S IG*[2], wenn überhaupt, dann nur in sehr geringem Maße entwicklungshemmend. Im Vergleich zur Sulfanilsäure, deren schwächste noch hemmende Konzentration in unseren Versuchen bei *m*/1000 lag — Ivanovics[3] gibt den bakteriostatischen Titer von Sulfanilsäure bei Staphylokokken mit *m*/700 an — wiesen II und III noch nicht einmal bei *m*/500 eine bakteriostatische Wirkung auf, während die schwächste noch hemmende Konzentration von IV *m*/1000 war. *Sulfapyrimidin* (Pyrimal) hatte dagegen unter denselben Bedingungen noch bei einer Konzentration von *m*/100000 eine ausgesprochene bakteriostatische Wirkung. Da die Sulfanilsäure in kleinerer Konzentration hemmte als Sulfanilyl-*l*-glutaminsäure, ist eine Spaltung letzterer in die beiden Komponenten unter unseren Versuchsbedingungen nicht anzunehmen.

Die Prüfung erfolgte in der üblichen Weise im Trübungstest im Reagenzglas. Als Nährlösung verwendeten wir ein von Ivanovics und Eöllös[4] angegebenes Caseinmedium, das für Streptokokken im Hinblick auf die Prüfung von Sulfonamiden empfohlen wurde, da es praktisch frei von *p*-Amino-benzoesäure ist. In diesem Medium zeigt *Streptobacterium plantarum* gutes Wachstum auch bei kleiner Einsaat.

Diese negativen Ergebnisse veranlaßten uns, die sulfonamid-antagonistische Wirkung von *p*-Amino-benzoyl-*l*-glutaminsäure (I) mit derjenigen von *p*-Amino-benzoesäure zu vergleichen, wobei wir wiederum *Streptobacterium plantarum* und das oben erwähnte Caseinmedium als Nährlösung verwendeten. Unsere wiederholten, mit verschiedenen Konzentrationen durchgeführten Versuche, bei denen wir mit Sulfapyrimidin und *p*-Sulfanilamid die antagonistische Wirkung der beiden zu prüfenden Substanzen austesteten, ergaben jedoch, daß die enthemmende Wirkung der *p*-Amino-benzoesäure der von I beträchtlich überlegen war. Die Bindung an die *l*-Glutaminsäure ergab also in unseren Versuchen nicht eine Verstärkung, sondern eine Abschwächung der Wuchsstoffwirkung der *p*-Amino-benzoesäure.

Nach diesen Feststellungen erhielten wir davon Kenntnis, daß auch Williams bei *Staphylococcus pyogenes* sowie bei *Escherichia coli* keine sulfonamid-antagonistische Wirkung der *p*-Aminobenzoyl-*l*-glutaminsäure feststellen konnte; bei *Lactobacillus arabinosus* besaß sie nur $^1/_{20}$ der Wirksamkeit der *p*-Amino-benzoesäure[5]. Auch Johnson, Green und Pauli[6] sprechen der *p*-Aminobenzoyl-

[1] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **277**, 197 [1943].

[2] Bei diesem Keim stellten E. F. Möller u. Kl. Schwarz (Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1612 [1941]) starke Sulfonamid-Empfindlichkeit fest. Für die liebenswürdige Überlassung des Stammes haben wir Hrn. Prof. R. Kuhn, Heidelberg, sehr zu danken.

[3] Z. Immunforschg. **101**, 58 [1942].

[4] Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde, Infektionskrankh. Abt. I **150**, 385 [1943].

[5] Nutrition Rev. **3**, 108 [1945].

[6] J. biol. Chem. **153**, 37 [1944].

l-glutaminsäure eine besondere Wirkung bei *E. coli*, *S. haemolyticus* und *D. pneumoniae* ab.

Danach scheint die überragende Wirkung der *p*-Amino-benzoyl-*l*-glutaminsäure als Wuchsstoff nur für ganz bestimmte Stämme von Streptobacterium plant. zu gelten. Diese sind außerdem — gemäß einer mündlichen Mitteilung von E. F. Möller, Heidelberg — in ihren Eigenschaften besonders variabel. *Eine allgemeine Bedeutung als Wirkungsgruppe eines Wachstumsfaktors kommt der p-Aminobenzoyl-l-glutaminsäure wohl nicht zu.* Sollten sich die Angaben von Auhagen reproduzieren lassen, dann würde sich daraus ergeben, daß zwar *der Wuchsstoff für verschiedene Bakterienarten und -stämme der gleiche, nämlich p-Amino-benzoesäure, aber die Verknüpfung mit dem Träger eine verschiedene ist.* Es ist naheliegend, anzunehmen, daß außer Glutaminsäure auch andere Aminosäuren als Bindeglieder auftreten.

p-Nitro-benzolsulfonyl-l-glutaminsäure (IV): Aus *l*(+)-Glutaminsäure und *p*-Nitro-benzolsulfochlorid in *n*/1-NaOH bei 50—80°. Schwach gelbstichige Nadeln vom Schmp. 186° (unkorr.; aus H_2O umkrystallisiert). $[\alpha]_D = -22{,}8°$ (7,9-proz. Lsg. in 1,2-*n*. NaOH).

Saures Kaliumsalz: Schwach gelbliche, lichtempfindliche Krystalle vom Zers.-Pkt. 247° (unkorr.; aus H_2O umkryst.). Löslich in verdünnter Lauge, warmem Eisessig, unlöslich in heißem Alkohol.

p-Aminobenzolsulfonyl-glutaminsäure (II) entstand aus IV durch katalytische Hydrierung mit Palladium-Tierkohle in Eisessig. Aus Wasser schwach bräunlichgelbe Krystalle vom Zers.-Pkt. 227—231° (unkorr.).

Bei der Durchführung der bakteriologischen Versuche wurden wir von Frl. E. Schreiber aufs beste unterstützt.

Frequenzanalyse bioelektrischer Potentialschwankungen[1]

Von Bruno Franek

Aus der neurophysiologischen Abt. der Universitäts-Nervenklinik, Wien

(Z. Naturforschg. **1**, 231—236 [1946]; eingegangen am 18. März 1946)

Mit der Frage nach dem Entstehungsort der gefilterten polyfrequenten bioelektrischen Potentialschwankungen wurde das Verhältnis einer jeden Frequenz zu allen anderen Frequenzen an den verschiedenen Ableitepunkten untersucht. Die verschiedenen Kopfableitepunkte waren dabei so ausgesucht, daß sie sich etwa mitten über cytoarchitektonisch stark differierenden Feldern der Großhirnrinde befanden. Es wurden von einem prä- und einem postzentralen Punkte höherfrequente Hirnaktionsströme abgeleitet, die sich durch plötzlichen Beginn, synchronen und abklingenden Schwingungsverlauf sowie durch eine enorme Spannungsüberhöhung und klare ortsbedingte Differenzierung auszeichnen. Sie dürften den funktionellen Ausdruck der darunter befindlichen morphologischen Unterschiedlichkeit der Großhirnrinde darstellen. Der enkephalogene Charakter der höheren Frequenzen des passiven EEG wird sehr in Frage gestellt, da sich an vielen Stellen des Körpers die prinzipiell gleichen polyfrequenten Erscheinungen mit parallel verlaufender Spannungsverminderung und gewissen Beziehungen zum Blutkreislaufsystem nachweisen lassen. Dagegen wird durch Frequenzanalyse von dicht nebeneinander abgeleiteten Hirnaktionsströmen die bioelektrische Differenzierung der Großhirnrinde bestätigt.

Es sind im Laufe der letzten zwanzig Jahre eine große Zahl der verschiedensten bioelektrischen Erscheinungsformen bei direkter Hirnableitung, wie bei indirekter Ableitung von der Kopfhaut des Menschen bekannt geworden. Über die Ätiologie dieser elektrischen Funktionen aber ist man noch zu keiner allgemein verbindlichen Auffassung gekommen. Wir glauben einen nicht unwichtigen Hinderungsgrund für den EEG[2]-Fortschritt in der methodischen Einseitigkeit zu erblicken, daß fast alle EEG-Forschung seit E. Berger[3] eine ausschließliche Erforschung der stark in den Vordergrund tretenden α-Wellen darstellte. Selbst die Betrachtung aller denkbar feinsten Nuancen dieser α-Wellen aber dürfte nicht imstande sein, uns ein auch nur annähernd adäquates Bild vom komplexen elektrofunktionellen Hirngeschehen zu vermitteln.

[1] Kurze Zusammenfassung einer Arbeit im Rahmen des Theodor-Meynert-Stipendiums, das mir von der Wiener Medizinischen Gesellschaft in großzügiger Weise gewährt wurde.

[2] EEG = Elektrenkephalographie.

[3] Arch. Psychiatrie [1929—1938].

l-glutaminsäure eine besondere Wirkung bei *E. coli*, *S. haemolyticus* und *D. pneumoniae* ab.

Danach scheint die überragende Wirkung der *p*-Amino-benzoyl-*l*-glutaminsäure als Wuchsstoff nur für ganz bestimmte Stämme von Streptobacterium plant. zu gelten. Diese sind außerdem — gemäß einer mündlichen Mitteilung von E. F. Möller, Heidelberg — in ihren Eigenschaften besonders variabel. *Eine allgemeine Bedeutung als Wirkungsgruppe eines Wachstumsfaktors kommt der p-Aminobenzoyl-l-glutaminsäure wohl nicht zu.* Sollten sich die Angaben von Auhagen reproduzieren lassen, dann würde sich daraus ergeben, daß zwar *der Wuchsstoff für verschiedene Bakterienarten und -stämme der gleiche, nämlich p-Amino-benzoesäure, aber die Verknüpfung mit dem Träger eine verschiedene ist.* Es ist naheliegend, anzunehmen, daß außer Glutaminsäure auch andere Aminosäuren als Bindeglieder auftreten.

p-Nitro-benzolsulfonyl-l-glutaminsäure (IV): Aus *l*(+)-Glutaminsäure und *p*-Nitro-benzolsulfochlorid in *n*/1-NaOH bei 50—80°. Schwach gelbstichige Nadeln vom Schmp. 186° (unkorr.; aus H_2O umkrystallisiert). $[\alpha]_D = -22{,}8°$ (7,9-proz. Lsg. in 1,2-*n*. NaOH).

Saures Kaliumsalz: Schwach gelbliche, lichtempfindliche Krystalle vom Zers.-Pkt. 247° (unkorr.; aus H_2O umkryst.). Löslich in verdünnter Lauge, warmem Eisessig, unlöslich in heißem Alkohol.

p-Aminobenzolsulfonyl-glutaminsäure (II) entstand aus IV durch katalytische Hydrierung mit Palladium-Tierkohle in Eisessig. Aus Wasser schwach bräunlichgelbe Krystalle vom Zers.-Pkt. 227—231° (unkorr.).

Bei der Durchführung der bakteriologischen Versuche wurden wir von Frl. E. Schreiber aufs beste unterstützt.

Frequenzanalyse bioelektrischer Potentialschwankungen[1]

Von Bruno Franek

Aus der neurophysiologischen Abt. der Universitäts-Nervenklinik, Wien

(Z. Naturforschg. **1**, 231—236 [1946]; eingegangen am 18. März 1946)

Mit der Frage nach dem Entstehungsort der gefilterten polyfrequenten bioelektrischen Potentialschwankungen wurde das Verhältnis einer jeden Frequenz zu allen anderen Frequenzen an den verschiedenen Ableitepunkten untersucht. Die verschiedenen Kopfableitepunkte waren dabei so ausgesucht, daß sie sich etwa mitten über cytoarchitektonisch stark differierenden Feldern der Großhirnrinde befanden. Es wurden von einem prä- und einem postzentralen Punkte höherfrequente Hirnaktionsströme abgeleitet, die sich durch plötzlichen Beginn, synchronen und abklingenden Schwingungsverlauf sowie durch eine enorme Spannungsüberhöhung und klare ortsbedingte Differenzierung auszeichnen. Sie dürften den funktionellen Ausdruck der darunter befindlichen morphologischen Unterschiedlichkeit der Großhirnrinde darstellen. Der enkephalogene Charakter der höheren Frequenzen des passiven EEG wird sehr in Frage gestellt, da sich an vielen Stellen des Körpers die prinzipiell gleichen polyfrequenten Erscheinungen mit parallel verlaufender Spannungsverminderung und gewissen Beziehungen zum Blutkreislaufsystem nachweisen lassen. Dagegen wird durch Frequenzanalyse von dicht nebeneinander abgeleiteten Hirnaktionsströmen die bioelektrische Differenzierung der Großhirnrinde bestätigt.

Es sind im Laufe der letzten zwanzig Jahre eine große Zahl der verschiedensten bioelektrischen Erscheinungsformen bei direkter Hirnableitung, wie bei indirekter Ableitung von der Kopfhaut des Menschen bekannt geworden. Über die Ätiologie dieser elektrischen Funktionen aber ist man noch zu keiner allgemein verbindlichen Auffassung gekommen. Wir glauben einen nicht unwichtigen Hinderungsgrund für den EEG[2]-Fortschritt in der methodischen Einseitigkeit zu erblicken, daß fast alle EEG-Forschung seit E. Berger[3] eine ausschließliche Erforschung der stark in den Vordergrund tretenden α-Wellen darstellte. Selbst die Betrachtung aller denkbar feinsten Nuancen dieser α-Wellen aber dürfte nicht imstande sein, uns ein auch nur annähernd adäquates Bild vom komplexen elektrofunktionellen Hirngeschehen zu vermitteln.

[1] Kurze Zusammenfassung einer Arbeit im Rahmen des Theodor-Meynert-Stipendiums, das mir von der Wiener Medizinischen Gesellschaft in großzügiger Weise gewährt wurde.

[2] EEG = Elektrenkephalographie.

[3] Arch. Psychiatrie [1929—1938].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Dagegen entfaltet sich aber der im bisher üblichen ungefilterten EEG unansehnliche Bereich der höherfrequenten Potentialschwankungen, der mit dem stiefmütterlichen Terminus „β-Wellen"*) bedacht wurde, bei genauerer Betrachtung zu einem weiten Feld, das wegen der Vielfalt seiner wohldifferenzierten Erscheinungen entsprechend mehr Angriffsmöglichkeiten zur Erforschung bieten sollte[4]. So wurden also alle Potentialschwankungen bis zu einer Frequenz von 150 Hz systematisch untersucht.

Methodik

Es wurde ein elektrisches Filtergerät benützt, wie es von J. Prast angegeben wurde[5]. Die hier angewendeten speziellen Siebketten wurden von Hrn. Ing. H. Marko ausgearbeitet, dem ich besonders für seine tatkräftige Anteilnahme an dieser Arbeit danke.

Registriergerät

Zur Registrierung wurden Oscillographenschleifen benützt. Die Frequenzcharakteristik des Gerätes einschließlich Oscillographenschleifen (Siemens Type EKG) geht bis etwa 800 Hz, was für die vorliegenden Probleme vollkommen ausreichend ist. Die Stromversorgung des Gerätes erfolgt vollständig aus Akkumulatorenbatterien, so daß eine außerordentlich hohe Konstanz und Störungsfreiheit erreicht wird. Verstärker und Batterie sind gegen die Umgebung vollkommen metallisch abgeschirmt, wodurch die Einwirkung äußerer Störfelder weitgehend vermieden wird. Der mechanische Aufbau des Verstärkers ist so durchgeführt, daß durch federnde Aufhängung der empfindlichen Schaltelemente, insbesondere der ersten Stufe, auch mechanische Erschütterungen keinen wesentlichen Einfluß auf die Anzeige der Oscillographenschleife haben können. Verstärker und Oscillograph sind in verschiedenen Räumen untergebracht, so daß sowohl elektrische, wie auch mechanische Störungen, die durch den Oscillographenmotor entstehen könnten, keine Wirkung auf den Verstärker haben.

Elektroden

Zur Verbesserung der Ableitebedingungen wurden Kleinelektroden mit einer Ableitefläche von etwa 4 mm² verwendet. Zum Halten dieser sehr kleinen Elektroden ließ ich mir Fassungen bauen, die wie kleine Hütchen über die Ableitungsstellen aufgesetzt werden und eine Höhe von etwa 3,5 cm, sowie einen Kreisdurchmesser dort, wo sie dem Kopfe anliegen, von 3,5 cm haben. Nach oben hin ist durch die Fassung ein enger Kanal gebohrt, in den der Elektrodenzylinder von unten eingeschoben werden kann und durch eine kleine Spiralfeder so gehalten wird, daß er mit konstantem Druck der Ableitungsstelle anliegt. Durch den Elektrodenzylinder wird ein dünner Wollfaden gezogen, der von oben mit physiologischer Kochsalzlösung getränkt werden kann, ohne daß irgend etwas an der Halteyorrichtung verändert zu werden braucht. Die Elektrodenfassung ist so ausgeschliffen, daß sie sich der Kopfwölbung gut anschmiegt und gleichzeitig dabei die Haare auseinanderhält. — Sie besteht aus *Trolitul*, einem Material, welches ganz hervorragend für solche Zwecke geeignet ist; es isoliert in denkbar hohem Grade und hat zudem die vorteilhafte Eigenschaft, im geschliffenen Zustande etwa so durchsichtig wie Glas zu sein, was die Möglichkeit einer Kontrolle gibt, ob die Kleinelektrode nun auch an genau der gewünschten Stelle sitzt. Das spezifische Gewicht dieses Kunststoffes ist so gering, daß die ganze Elektrodenfassung nur ein Gewicht von etwa 25 g hat. Mit Hilfe eines durchlöcherten Gummihaltebandes können mehrere solcher Kleinelektrodenfassungen bequem über den gewünschten Ableitepunkten befestigt werden.

Versuchsbedingungen

Es wurde, um Fehldeutungen der selektiv gefilterten Kurven vorzubeugen, in jedem Falle vom gleichen Ableitepunkt die normale frequenzunbeschränkte Kurve mit aufgenommen; außerdem wurde jedesmal eine Kurve mit extremer Beschränkung der höheren Frequenzen dazu aufgezeichnet. Eine solche Anordnung läßt uns bei der nötigen Erfahrung alle technischen Störungen, eingestreute Herzaktionsströme und selbst sehr schwache Aktionsströme der Kopfmuskeln mit Sicherheit erkennen und so den Filterbefund vor Fehldeutungen schützen.

Bei den noch näher zu beschreibenden Hirnaktionsströmen wurde gleichzeitig von zwei Punkten abgeleitet. Der eine Ableitepunkt befand sich dabei über dem mittleren Teil des Gyrus centralis anterior, der andere über dem unteren Teil des Gyrus centralis posterior.

Zur Ableitung der höherfrequenten Schwingungen des sogenannten passiven EEG[6] suchten wir solche Stellen an der Kopfhaut aus, die über cytoarchitektonisch stark differierenden Feldern der Großhirnrinde lagen. Ich stützte mich dabei auf Arbeiten von C. v. Economo[7], dessen Felderbezeichnungen ich auch verwende, wenn ich die Ableitestellen an der Kopfhaut durch die darunter

* Zur Frage der Bestimmung des „β-Wellen"-Begriffes hat A. E. Kornmüller neuerdings in seinem Buche „Klinische Elektrenkephalographie" den sinnvoll vermittelnden Vorschlag gemacht, neben der ausdrücklichen Bezeichnung jeder höheren Frequenz aus historischen Rücksichten den Begriff „β-Wellen" wohl noch beizubehalten, ihn jedoch auf Schwingungen einer Frequenz von 20 Hz zu beschränken.

[4] Dagegen R. Jung, Nervenarzt **12**, 570 [1939].

[5] J. Prast u. B. Franek (erscheint demnächst in dieser Z., dort auch ausführlichere Darstellung der Methodik).

[6] H. Rohracher, Die elektr. Vorgänge im menschl. Gehirn, Leipzig 1942.

[7] C. v. Economo u. Koskinas, Cytoarchitekton. Atlas der Großhirnrinde des erwachsenen Menschen, Springer Berlin 1929. Ich konnte ferner myeloarchitektonische Arbeiten seines wissenschaftlichen Nachlasses benützen, den mir seine Gattin, Baronin v. Economo, in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt hat. Eine Zusammenfassung dieser Arbeiten beabsichtigen wir bald zu veröffentlichen.

sich im engen Umkreis befindenden cystoarchitektonischen Felder folgendermaßen charakterisiere:

P(unkt) 1: O_B, O_C. **P 2:** P_B, P_C. **P 3:** $F_{A\gamma}$
P 4: F_{Dm}, $F_{D\Delta}$ **P 5:** $T_{B,C,D}$, J_B.
P 6: T_{El}, P_{Hp}, P_{Fem}, P_G, P_H.

Hirnaktionsströme

Bei Versuchen im Jahre 1942 am Kaiser-Wilhelm-Institut für Hirnforschung gelang bereits die

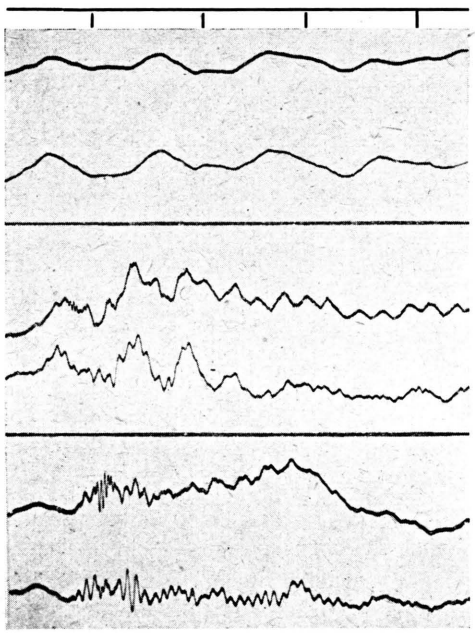


Abb. 1. Im oberen Drittel „Ruheströme" bei Ableitung von einem postzentralen (obere Kurve) und einem präzentralen Punkte (untere Kurve). Die beiden Kurven des mittleren Drittels der Abbildung stellen den unmittelbar darauf folgenden Hirnaktionsstrom dar und die des unteren Drittels einen weiteren, bald darauf folgenden. Zeitmarke = $^1/_{10}$ Sek.

Ableitung gefilterter eindeutiger Hirnaktionsströme von einer eng umschriebenen occipitalen Region, genau zeitlich bedingt durch die Augenbelichtung der Versuchsperson[8]. Jetzt ist es sogar möglich, das frequenzanalytische Verhalten von Hirnaktionsströmen zu zeigen, welche gleichzeitig von prä- und postzentralen Ableitepunkten aufgenommen wurden, die nicht weiter als 1,7 cm voneinander entfernt waren.

[8] B. Franek, Über eine Frequenzanalyse des Elektrenkephalogramms. Dissertation Berlin 1944.

Ein wichtiges Kennzeichen der Hirnaktionsströme bildet das mit einer starken vorausgehenden α-Reduktion[9] verbundene plötzliche Auftreten einer höherfrequenten Schwingungsgruppe. Man hat den Eindruck, daß es sich da um einen kurzen kräftigen Impuls handeln muß, der eine augenblickliche starke Potentialdifferenz bedingt, die sich mit der Tendenz des Spannungsausgleiches bald wieder zum gewohnten normalen passiven EEG ausschwingt.

Ein weiteres bedeutsames Merkmal ergibt sich dadurch, daß neben dem gleichzeitigen Auftreten gleicher Frequenzen an beiden Ableitepunkten, im beschriebenen Falle (Abb. 1) der 20-Hz-Schwingungen, auch ein gleichzeitiges sehr deutliches Auftreten ganz verschiedener Frequenzen sich beobachten läßt: hier z. B. präzentral 120 Hz, postzentral 42 Hz, von einer 360-Hz-Schwingung überlagert. Der synchrone, eruptive Beginn beider Hirnaktionsströme läßt auf ein gemeinsames Agens schließen, das sich bei relativ dicht beieinander liegenden Ableitestellen der Kopfhaut durch eindeutig unterschiedliche bioelektrische Effekte ausdrückt.

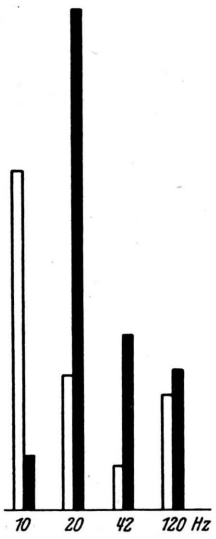


Abb. 2. Spannungsüberhöhung der höherfrequenten Komponenten des Hirnaktionsstroms (weiß) im Vergleich zu den entsprechenden passiven EEG (schwarz).

Das wichtigste Kriterium aber ist die enorme Spannungsüberhöhung aller beteiligten Frequenzkomponenten, die sich sinnfällig aus dem Vergleich mit den Spannungsintensitäten der entsprechenden Frequenzkomponenten des passiven EEG ergibt (Abb. 2). *Derartige Hirnaktionsströme — in unserem Falle bei wiederholtem Bewegen des Oberschenkels — ihr synchrones und gleichzeitig frequenzdifferenziertes Verhalten, die Spannungsüberhöhung ihrer Frequenzkomponenten, und schließlich ihre klare ortsbedingte Unterschiedlichkeit dürften nichts anderes darstellen, als den funktionellen Ausdruck der darunter sich befindenden morphologischen Unterschiedlichkeit der Großhirnrinde.*

[9] H. H. Jaspers u. R. M. Cruikshank, J. gen. Psychol. **17**, 29 [1937].

Passives EEG

Die Potentialschwankungen der verschiedenen Frequenzbereiche erfolgen nicht im kontinuierlichen Spannungsverlauf, sondern in für den jeweiligen Frequenzbereich charakteristischen Spannungsstößen, die von kurzen Intervallen einer geringeren Spannungsproduktion unterbrochen werden. Das auffallendste Merkmal der verschiedenen Frequenzkomponenten des passiven EEG ist die charakteristische Eigenständigkeit in qualitativer Hinsicht, wie sie aus Tabelle 1 ungefähr erkennbar ist.

Da bei einem gleichzeitigen Vergleich der verschiedenen Frequenzen untereinander jeder Synchronismus vermißt wird, dürfen wir wohl mit einer Vielzahl verschiedener spannungserzeugender Elemente rechnen, die in andauernder Tätigkeit sind, und die in einer für sie jeweils charakteristischen Eigenart Potentialschwankungen einer bestimmten Frequenz, einer bestimmten Intensität und rhythmischen Gruppenbildung erzeugen (vergleiche z. B. Abb. 3).

Hz	Frequenz-stabilität	Ampli-tuden-stabilität	Besonderheiten
10	− + +	− +	ausgeprägte regionäre Unterschiede
18	−	− −	charakteristische eruptive Gruppenbildung
20	− − +	− +	der 10-Hz-Schwingung entgegengesetzte deutliche regionäre Unterschiede
22	− +	− −	wie bei 18 Hz; aber öfter und deutlicher
~25	− − −	− − −	indifferentes Kurvenbild
27	− +	− +	verhält sich ganz ähnlich wie 22 Hz
30	− + +	− +	regionäre Unterschiede (Oberwelle von 10 Hz)
~33	− - −	− −	sehr unregelmäßig
40	− − +	− +	regionäre Unterschiede (Oberwelle von 20 Hz)
42	− − +	− +	starke und häufige eruptive Gruppenbildung
47	− +	− +	ganz ähnlich wie 42 Hz
52	− +	− +	ähnlich wie 42 Hz, noch häufiger auftretend
57	− − +	− +	wie 52 Hz
~73	− − −	− − -	vollkommen unregelmäßig
82	+ + +	+ + +	stark ausgeglichenes Kurvenbild
~95	− −	− −	indifferent
107	+ + + +	+ + +	vollkommen beständig Spindelbildung
120	+ + +	+ +	weitgehend konstant.

Tab. 1. Allgemeine Charakteristik der selektiv gefilterten Frequenzen.

Wir haben bei unipolarer Ableitung[10] an allen Punkten der Kopfhaut in quantitativer, wie in qualitativer Hinsicht — mit Ausnahme der α- und β-Wellen nebst deren Oberwellen — *überall ein gleichförmiges frequenzanalytisches Bild ohne*

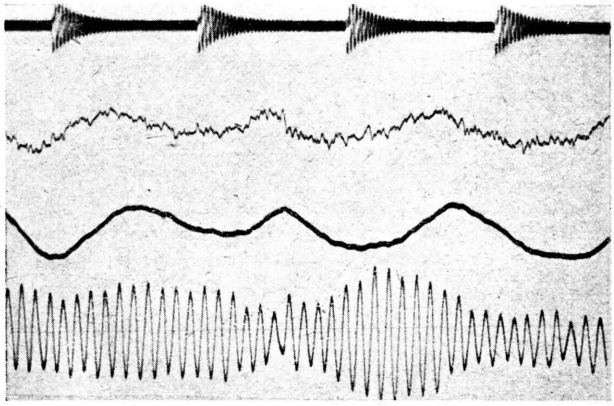


Abb. 3. Oscillogramm einer unipolaren Ableitung von einem temporalen Punkte. Die untere Kurve zeigt bei 112 Hz resonierender Einstellung des Filters die sehr konstanten 107 Hz-Schwingungen mit den charakteristischen Spindelbildungen. Die mittlere Kurve zeigt das bisher übliche normale EEG mit den lediglich stark hervortretenden α-Schwingungen. Die obere Kurve zeigt die frequenzunbeschränkte Kontrollregistrierung, die alle etwaigen Stör- oder Muskelaktionsströme kenntlich macht. Ganz oben die Zeitmarke ($^1/_{10}$ Sek.).

jeden regionären Unterschied. Im Gegensatz zum Hirnaktionsstrom ist also bei den Bedingungen des passiven EEG eine brauchbare bioelektrische örtliche Differenzierung nicht gegeben.

Spektrum des übrigen Körpers

Um zu ergründen, ob etwa doch nur die relativ geringfügige morphologische Unterschiedlichkeit innerhalb der Großhirnrindenstruktur es ist, die keine brauchbare bioelektrische Lokalisierbarkeit zuließe, wurde über den Wirbeldornfortsätzen einer Patientin abgeleitet, die an einer vollkommenen Querschnittslähmung erkrankt war. Unterhalb D_5 hatte sie vollkommenen Sensibilitätsverlust; jede

[10] A. E. Kornmüller u. R. Janzen, Arch. Psychiatrie **109**, 261 [1939].

Motorik war in dem betreffenden Gebiet erloschen. Aber auch in diesem Falle wurde festgestellt, daß bei engem Abgriff der Ableitungen (zwischen D_4 und D_6), wie auch bei weit auseinanderliegenden (zwischen D_2 und D_{10}) keine besonderen Änderungen innerhalb der höheren Frequenzen an den verschiedenen Ableitepunkten wahrzunehmen waren, und daß schließlich *an allen Ableitepunkten des übrigen Körpers prinzipiell die gleichen Frequenzen in der beschriebenen Eigenart abgeleitet werden konnten.*

In einer weiteren Untersuchung bei der Patientin mit der vollkommenen Querschnittslähmung wurde folgende Elektrodenanordnung getroffen: Es wurde am li. Unterschenkel 5 cm oberhalb des

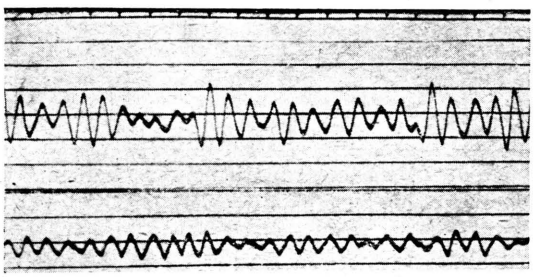


Abb. 4. α-Welle bei bipolarer Ableitung vom Unterschenkel. Die untere Kurve zeigt die beträchtliche α-Wellenreduktion 2 Min. nach Unterbindung der Blutzufuhr des betreffenden Gebietes. Zeitmarke $^1/_{10}$ Sek.

li. Knöchels die eine, 10 cm kniewärts von dieser die andere Elektrode angelegt. (Hierbei handelte es sich um die gebräuchlichen Elektroden mit einer Ableitefläche von etwa 1,0 cm Durchmesser.) Alle von einem Punkte oberhalb der Ableitung durch die Körperoberfläche kommenden Ströme dürften bei unseren mit den Stromlinien in gleicher Richtung befindlichen hintereinander liegenden Elektroden keine Potentialdifferenz, d. h. auch keine registrierbaren Schwingungen erzeugen können. Gefilterte Muskelaktionsströme aus der unmittelbaren Umgebung waren durch die Ausdehnung der motorischen Lähmung ausgeschlossen, durch Nerven in das subcutane Gewebe fortgeleitete Nervenaktionsströme desgleichen; Muskelaktionsstromeinflüsse aus den gesunden oberen Teilen des Körpers verboten sich ebenfalls aus der Anordnung unserer Elektroden. Das einzige, was noch an funktionierender ausgedehnter Substanz vorlag, war in etwa noch der trophisch nervöse Apparat, in ganz geringer Weise die Tiefensensibilität sowie das Blutkreislaufsystem. Unter diesen Bedingungen setzten wir nun unterhalb des li. Kniegelenkes einen zirkulären Druck von 260 mm/Hg.

Schon nach kurzer Zeit des Druckes nahmen die Amplituden aller Frequenzen deutlich an Größe ab. Die α-Wellenreduktion nach einer solchen Blutstauung von etwa 2 Min. sehen wir deutlich in der Abb. 4. — Es war bei allen angestellten Versuchen eine ausgesprochene Amplitudenreduktion festzustellen, und zwar bis zu 50%. Bei Freigabe des Blutkreislaufes durch Wegnahme des zirkulären Druckes gewannen dann die verschiedenen Frequenzen bald wieder ihre ursprüngliche Amplitudengröße zurück.

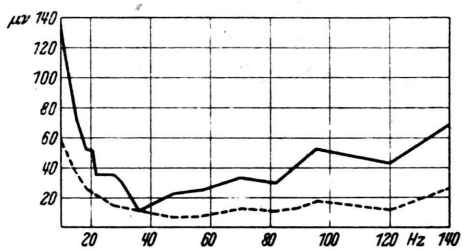


Abb. 5. Intensitätsvergleich der Spannungen des gesamten Frequenzspektrums bei Ableitung von einem occ. Punkte (obere Kurve) mit denen bei Ableitung vom Unterschenkel (gestrichelte Kurve). Die Spannungsintensität der einzelnen Frequenzen wurde aus deren durchschnittlicher Amplitudengröße und dem jeweiligen Verstärkungskoeffizienten ermittelt.

Sehr aufschlußreich ist ferner der Intensitätsvergleich der Spannungen der jeweiligen Frequenzen an verschiedenen Ableitestellen der Körperoberfläche. Die obere Kurve der Abb. 5 zeigt die Spannungen aller gemessenen Frequenzen bei Ableitung von einem occipitalen Punkt, die untere bei einer Ableitung von den Punkten des li. Unterschenkels, die beim letzten Versuch genauer definiert wurden. Die Werte wurden durch Messung der durchschnittlichen Amplitudenhöhe der jeweilichen Frequenzen ermittelt.

Diskussion

Wahrscheinlich steht also, wie unsere Versuche sinnfällig zeigen, das Blutkreislaufsystem in einer gewissen Beziehung zum Auftreten der polyfrequenten Erscheinungen an der Körperoberfläche. Es fragt sich nur, ob diese Beziehung eine nur beiläufige, oder sogar eine ursächliche sei. Beide Möglichkeiten stehen offen und schließen sich durch

unsere bisherigen Versuche noch nicht gegenseitig aus.

Wenn es uns auch wegen der Unkenntnis der spannungserzeugenden Elemente schwer fällt, den eigenartigen Spannungsabfall bis zu einem Minimum und den darauf wieder folgenden Spannungsanstieg im Frequenzspektrum (Abb. 5) zu deuten, so läßt doch die Tatsache des parallelen Spannungsverlaufes die sichere Bestätigung der Auffassung zu, *daß es sich bei den beiden verschieden lokalisierten Ableitungen nicht um wesentlich verschiedene, sondern in der Grundfunktion gleichartige spannungserzeugende Vorgänge handeln müsse.* Während die ja nicht allzugroßen Intensitätsunterschiede dieser Auffassung nicht widersprechen, verbietet sich jedoch eine gegenteilige Behauptung durch die parallele Spannungsintensität innerhalb jeder maßgeblichen Frequenz.

Gewiß, an absoluter Intensität steht die α-Welle allen anderen weit voran. Aber auch nur bei occipitaler Ableitung ist sie dermaßen prominent; bei frontaler Ableitung, wo sie sehr an Ausprägung verliert[11], braucht sie z. B. nicht intensiver aufzutreten, als bei der Ableitung von einem Punkte des Unterschenkels! — Es wundert uns auch jetzt, wo wir z. B. vom Unterschenkel ein Frequenzspektrum aller höherfrequenten Potentialschwankungen registrieren können, das kaum von dem eines EEG unterschieden werden kann, gar nicht, daß *auch* (wie von so vielen Stellen des Körpers) direkt vom Gehirn selbst die gleichen Frequenzen abgeleitet werden können, wie von der darüber liegenden Kopfschwarte. Diese Coinzidenz ist zwar bedeutsam, aber weit davon entfernt, einen Beweis für die Ätiologie der von der Kopfschwarte abgeleiteten höherfrequenten bioelektrischen Erscheinungen des „Passiven EEG" darzustellen.

Die Auffassung, daß wegen der begrenzten „physikalischen Streuung" auf der Kopfhaut die Möglichkeit der bioelektrisch örtlich differenzierbaren Ableitung mittels Analyse der Frequenzen über 20 Hz gegeben sei, ist jedenfalls nur auf intensive Hirnaktionsströme anwendbar, zu denen allerdings auch die „Krampfströme" der Epileptiker, die Effekte direkter Hirnrindenreizung, sowie auch Kornmüllers[12] Feldeigenströme zu rechnen sind.

Ziel aller EEG-Forschung ist ja, elektrofunktionelle Äußerungen zu erforschen, die in einem direkten Zusammenhang mit Zustandsänderungen des Gehirns stehen. Die methodische Betrachtung der α-Welle hat das große Verdienst des ersten richtunggebenden systematischen Schrittes zu diesem Ziel hin[13]. Mit ihrer Hilfe konnten sehr wichtige und grundlegende funktionelle Erscheinungen mit der allgemeinen Hirntätigkeit in Zusammenhang gebracht werden[14]. Mit dem Auftreten speziellerer Fragen, etwa der eingehenderen bioelektrischen Differenzierung der Hirnrinde, zeigten sich aber bald die Grenzen der bisherigen bewährten Methodik, indem nämlich deren Ausdrucksmöglichkeiten in keinem Verhältnis zu den Anforderungen des zu erwartenden vielfältigen Geschehens standen.

Dagegen scheint das Arbeiten mit der frequenzanalytischen Methode, welches eine unvergleichlich größere Subtilität aufweist, zur Klärung differenzierterer Probleme weitaus geeigneter zu sein. So konnte einerseits gezeigt werden, daß unter den üblichen Bedingungen des passiven EEG keine brauchbare bioelektrische Differenzierung mit der Analyse höherfrequenter Potentialschwankungen möglich sei, und deswegen auch der enkephalogene Charakter der höheren Frequenzen des passiven EEG sehr in Frage gestellt werden müsse; andererseits konnte durch eingehende Frequenzanalyse der Entstehungsort von Hirnaktionsströmen eindeutig bezeichnet und somit eine bioelektrische Differenzierung erreicht werden.

Hrn. Dr. med. et ing. W. Holzer sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die wohlwollende Förderung meiner Arbeiten.

[11] E. N. Harvey u. G. A. Hobart, J. Neurophysiol. **1**, 413—430 [1938].

[12] A. E. Kornmüller, Die bioelektrischen Erscheinungen der Hirnrindenfelder, Thieme Leipzig 1937.

[13] W. Holzer, Physikalische Medizin in Diagnostik und Therapie, Maudrich Wien 1944, S. 89 ff.

[14] vergl. dazu den systematisch bibliographischen Anhang bei A. E. Kornmüller, Klinische Elektrenkephalographie, Lehmanns Verlag München-Berlin 1944.

IN MEMORIAM

In Ergänzung zu den in Heft 1 gebrachten Todesnachrichten beklagen wir das Hinscheiden weiterer hervorragender Fachgenossen:

Johannes Abromeit, Karl von Angerer, Ludwig Diels, Gotthilf Haberlandt, Oskar Heinroth, G. Hoppe-Seyler, Martin Moebius, Friedrich Oltmanns, Wilhelm Trendelenburg, Hermann Ulich, Hans Winkler.

Verantwortlich für den Inhalt: H. Friedrich-Freksa und A. Klemm
Druck der Hoffmannschen Buchdruckerei Felix Krais Stuttgart

Der Energie-Impuls-Tensor in einer Fernwirkungsfeldtheorie[1]

Von Fritz Bopp

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, Hechingen

(Z. Naturforschg. **1**, 237—242 [1946]; eingegangen am 13. Februar 1946)

Es wird eine Methode angegeben, die auch im Falle allgemeiner linearer Feldtheorien den Energie-Impuls-Tensor abzuleiten gestattet.

In einer früheren Untersuchung[2] wurden die allgemeinsten linearen Feldgleichungen der Mie-Bornschen Elektrodynamik[3] diskutiert. Dabei wurde wesentlich die Gültigkeit des Energie-Impuls-Satzes vorausgesetzt, ohne daß der Energie-Impuls-Tensor angegeben werden konnte. Eine unmittelbare Übertragung der üblichen Methoden[4] zu seiner Ableitung ist nicht möglich, weil in den Feldgleichungen der allgemeinen Theorie Feldgrößen verschiedener Raum-Zeitpunkte verknüpft werden. Im folgenden wird eine Methode entwickelt, die auch im Falle einer solchen „Fernwirkungs"-Feldtheorie zum Energie-Impuls-Tensor führt. Die aus dem Zusammenhang gelöste Darstellung der Ableitung mag um so eher gerechtfertigt sein, als sie noch in anderen Fällen angewandt werden kann[5].

Um den Formalismus nicht unnötig zu belasten, betrachten wir nur eine lineare einkomponentige Fernwirkungsfeldtheorie. Die Übertragung auf allgemeinere Fälle läßt sich mühelos durchführen. In unserem speziellen Fall leiten sich die Feldgleichungen aus dem Variationsprinzip[6]

$$\delta \mathcal{L}_0 = 0, \quad \bar{\mathcal{L}}_0 = \int \mathcal{L}_0 \, dx \, dx',$$
$$\mathcal{L}_0 = \frac{1}{2} \varphi(x) \, \varepsilon_0(x - x') \, \varphi(x') \qquad (1)$$

ab bei freier Variation der Feldgröße $\varphi(x)$. Die Integration in $\mathcal{L}_0$ ist hinsichtlich der beiden Punkte x und x' über die ganze Raum-Zeit-Mannigfaltigkeit zu erstrecken. Die Feldgleichung lautet

$$(\varepsilon_0, \varphi) = \int \varepsilon_0(x - x') \, \varphi(x') \, dx' = 0 . \qquad (2)$$

Aus Gründen der Lorentz-Invarianz kann ε nur von dem invarianten Ausdruck

$$s = \sqrt{(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}')^2 - c^2 (t - t')^2} \qquad (3)$$

abhängen. Die Existenz des kanonischen Tensors folgt wie bisher aus der Translationsinvarianz von ε, in dem nur die Differenz der Vektoren x und x' vorkommt. Setzen wir speziell

$$\varepsilon_0(x - x') = \Box \, \delta(x - x') - \varkappa^2 \delta(x - x') , \qquad (4)$$

so ergibt sich die Wellengleichung

$$(\Box - \varkappa^2) \varphi(x) = 0 . \qquad (5)$$

Im allgemeinen Fall ist die ebene Welle $\varphi(x) = e^{i k_\mu x_\mu}$ eine Lösung der Feldgleichung (2), wenn

$$\zeta_0(k) = \int \varepsilon_0(x) \, e^{i k_\mu x_\mu} \, dx = 0 \qquad (6)$$

ist, wenn also die zum Ausbreitungsvektor k_μ gehörige Fourier-Komponente $\zeta_0(k)$ der „Fernwirkungsfunktion" $\varepsilon_0(x)$ verschwindet. Da $\zeta_0(k)$ wegen der Lorentz-Invarianz nur von dem Betrag $k = \sqrt{-k_\mu^2}$ abhängt, sind die Lösungen durch die Nullstellen $k = \varkappa_\varrho$ der Funktion $\zeta_0(k)$ gegeben. Es ist

[1] Abdruck einer am 25. Juni 1944 bei der Redaktion der Annalen der Physik eingegangenen, aber bisher noch nicht erschienenen Arbeit, mit Genehmigung der Herausgeber.

[2] F. Bopp, Ann. Physik **42**, 575 [1943].

[3] Betr. Literaturvergleich E. C. G. Stueckelberg, Nature [London] **144**, 118 [1939]; Helv. Phys. Acta **14**, 51 [1941]; **17**, 1 [1944]; F. Bopp, Ann. Physik **38**, 345 [1940]; A. Pais, Physica, im Erscheinen.

[4] W. Pauli, Rev. mod. Physics **13**, 203 [1941]; auch betr. weitere Literatur.

[5] W. Heisenberg, Z. Physik, im Erscheinen.

[6] In den folgenden Gleichungen steht x für den Vierervektor $(x_1 \ldots x_4) = (\mathfrak{r}, ict)$; aber es ist $dx = d\tau \, dt$. Entsprechend sei später $k = (k_1 \ldots k_4) = (\mathfrak{k}, i\omega/c)$ und $dk = d\tau_k \, d\omega$ gesetzt.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

$$k_\mu^2 = \mathfrak{k}^2 - \frac{\omega^2}{c^2} = -\varkappa_0^2 . \tag{7}$$

Jede Nullstelle entspricht also einer Teilchensorte mit bestimmter Masse.

Die äußere Gestalt des Variationsprinzipes in Gl. (1) legt den Gedanken nahe, dieses als ein im R_8 geltendes Prinzip aufzufassen. Allerdings hängen dann die zu variierenden Funktionen von den 8 Koordinaten x und x' ab. Es ist also

$$\varphi = \varphi(x, x'), \quad \varphi' = \varphi(x', x), \tag{8}$$

wenn wir mit einem Strich am Funktionszeichen die Vertauschung der Koordinaten x und x' bezeichnen. Das Variationsprinzip im R_8 ist darum mit dem in Gl. (1) nur identisch, wenn wir die Variation durch die Nebenbedingungen

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x'_\alpha} = 0, \quad \frac{\partial \varphi'}{\partial x_\alpha} = 0 \tag{9}$$

beschränken. Diese können wir nach der Lagrangeschen Parametermethode berücksichtigen. Seien Λ_α die Parameterfunktionen, so lautet die verallgemeinerte Lagrange-Dichte

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}\varphi \varepsilon_0 \varphi' + \frac{1}{2}\left(\Lambda_\alpha \frac{\partial \varphi'}{\partial x_\alpha} + \Lambda'_\alpha \frac{\partial \varphi}{\partial x'_\alpha}\right). \tag{10}$$

Die Feldgleichungen folgen jetzt bei freier Variation der von x und x' abhängigen Funktionen φ und Λ_α. Außer den Nebenbedingungen (4) erhält man die Gleichung

$$\varepsilon_0 \varphi' = \frac{\partial \Lambda'_\alpha}{\partial x'_\alpha} . \tag{11}$$

Durch Integration über den x'-Raum ergibt sich Gl. (2) zur Bestimmung von φ. Die Parameter Λ_α, die nachher in den Energie-Impuls-Tensor eingehen, folgen aus der Differentialgleichung (11) als eine im Unendlichen verschwindende Lösung.

Nach dieser Umformung hat das Variationsprinzip eine Form, die den üblichen Methoden zugänglich ist. Nur spielen sich alle Gleichungen zunächst im Raum $R_8(x, x')$ ab. Insbesondere existiert ein kanonischer Tensor mit 64 Komponenten, die wir folgendermaßen in Gruppen zusammenfassen wollen:

$$\Theta = \begin{Vmatrix} A^0_{\alpha\beta} & B^0_{\alpha\beta'} \\ C^0_{\alpha'\beta} & D^0_{\alpha'\beta'} \end{Vmatrix} . \tag{12}$$

Darin ist für unser spezielles Beispiel

$$A^0_{\alpha\beta} = -\mathcal{L}\delta_{\alpha\beta}, \quad B^0_{\alpha\beta'} = \frac{1}{2}\frac{\partial \varphi}{\partial x_\alpha}\Lambda'_\beta . \tag{13}$$

D^0 und C^0 folgen aus A^0 und B^0 durch Vertauschung von x und x'. An die Stelle der Erhaltungssätze treten die Gleichungen

$$\frac{\partial A^0_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} + \frac{\partial B^0_{\alpha\beta}}{\partial x'_\beta} = -\frac{1}{2}\varphi\varphi'\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial x_\alpha},$$
$$\frac{\partial C^0_{\alpha'\beta}}{\partial x_\beta} + \frac{\partial D^0_{\alpha'\beta'}}{\partial x'_\beta} = -\frac{1}{2}\varphi\varphi'\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial x'_\alpha} . \tag{14}$$

Für den kanonischen Tensor im R_8 gilt kein Erhaltungssatz, weil die Lagrange-Funktion durch ε_0 explizit von den Koordinaten abhängt. Da aber ε_0 translationsinvariant ist, gilt $\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial x_{\alpha'}} = -\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial x_\alpha}$, und aus den Gl. (14) folgt

$$\frac{\partial}{\partial x_\beta}(A^0_{\alpha\beta} + C^0_{\alpha'\beta}) + \frac{\partial}{\partial x'_\beta}(B^0_{\alpha\beta'} + D^0_{\alpha'\beta'}) = 0 . \tag{15}$$

Die Integration über x' liefert den Erhaltungssatz im R_4:

$$\frac{\partial \overline{\Theta}_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} = 0, \quad \overline{\Theta}_{\alpha\beta} = \overline{A}^0_{\alpha\beta} + \overline{C}^0_{\alpha'\beta} \tag{16}$$

(wobei $\overline{A} = \int A\, dx'$ sein soll). Die Integration ergibt $\overline{A}^0_{\alpha\beta} = -\mathcal{L}\delta_{\alpha\beta} = 0$ und

$$\overline{\Theta}_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\int \frac{\partial \varphi'}{\partial x'_\alpha}\Lambda_\beta\, dx' . \tag{17}$$

Als ein einfaches Beispiel zur Erläuterung dieses Ausdrucks betrachten wir die gewöhnliche Wellengleichung $\Box\varphi - \varkappa^2\varphi = 0$, die aus dem Ausdruck $\varepsilon_0 = -\Box\delta(x - x') + \varkappa^2\delta(x - x')$ folgt. Wenn φ eine Lösung dieser Wellengleichung ist, so kann man nach Gl. (11) etwa

$$\Lambda_\beta = -\varphi\frac{\partial \delta}{\partial x_\beta} + \delta\frac{\partial \varphi}{\partial x_\beta} \tag{18}$$

setzen. Gl. (17) liefert dann

$$\overline{\Theta}_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\frac{\partial \varphi}{\partial x_\alpha}\frac{\partial \varphi}{\partial x_\beta} - \frac{1}{2}\varphi\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} . \tag{19}$$

Dieser Tensor unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Energie-Impuls-Tensor $T_{\alpha\beta}$ durch eine vollständige Divergenz. Es ist

$$T_{\alpha\beta} - \overline{\Theta}_{\alpha\beta} = \frac{\partial f_{\alpha\beta\gamma}}{\partial x_\gamma},$$
$$f_{\alpha\beta\gamma} = \frac{1}{2}\varphi\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x_\beta}\delta_{\gamma\alpha} - \frac{\partial \varphi}{\partial x_\gamma}\delta_{\beta\alpha}\right). \tag{20}$$

Der Unterschied entspricht der Erwartung. Tatsächlich ist $\overline{\Theta}$ durch Gl. (11) nur bis auf eine Divergenz bestimmt. Denn mit Λ_α ist auch

$$\Lambda_\alpha + \frac{\partial U_{\alpha\beta}(x, x')}{\partial x_\beta}$$

eine Lösung der Gl. (11), wenn U ein beliebiger schiefsymmetrischer Tensor ist. Die zugehörigen Werte unterscheiden sich um

$$\Delta \overline{\Theta}_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x_\gamma} \int \frac{\partial \varphi(x')}{\partial x'_\alpha} U_{\beta\gamma}(x, x')\, d x'. \quad (21)$$

Allerdings überrascht es zunächst, daß auch der Tensor $\Theta_{\alpha\beta}$ in Gl. (11) symmetrisch ist. Die Eindeutigkeit des Energie-Impuls-Tensors folgt offenbar nur dann aus der Symmetrie-Eigenschaft, wenn man gleichzeitig den Grad der vorkommenden Ableitungen begrenzt[7]. Man erkennt leicht aus Gl. (21), daß sich die Unbestimmtheit nicht auf Gesamtenergie und Gesamtimpuls erstreckt, weil U_{44} verschwindet und U_{k4} nur an den räumlichen Grenzen vorkommt.

Für beliebige Λ_α wird der Tensor in Gl. (17) nicht symmetrisch sein. Doch gibt es einen einfachen Ansatz, der die für die Formulierung des Drehimpulssatzes wünschenswerte Symmetrie mit sich bringt. Wir setzen

$$\Lambda_\alpha = \frac{\partial \psi(x, x')}{\partial x'_\alpha} \quad (22)$$

wobei ψ nach Gl. (10) eine Lösung der Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_\alpha \partial x'_\alpha} = \varepsilon_0(x' - x)\, \varphi(x) \quad (23)$$

sein muß. Mit diesem Ausdruck für Λ_α lautet der Energie-Impuls-Tensor

$$T_{\alpha\beta} = -\frac{1}{2} \int \psi(x, x') \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x'_\alpha \partial x'_\beta}\, d x'. \quad (24)$$

Wir wollen diese Gleichung noch für die Fourier-Komponenten der einzelnen Größen anschreiben, um die Verbindung zu einem von Heisenberg benutzten Ausdruck herzustellen. Es sei

$$\begin{aligned} \varepsilon_0 &= \frac{1}{16\pi^4} \int \zeta_0(k)\, e^{-i k_\mu x_\mu}\, d k, \\ \varphi &= \frac{1}{16\pi^4} \int \Phi(k)\, e^{-i k_\mu x_\mu}\, d k, \\ T_{\alpha\beta} &= \frac{1}{16\pi^4} \int \vartheta_{\alpha\beta}(k)\, e^{-i k_\mu x_\mu}\, d k, \\ \psi &= \left(\frac{1}{16\pi^4}\right)^2 \int \Psi(k, k')\, e^{-i (k_\mu x_\mu + k'_\mu x'_\mu)}\, d k\, d k'. \end{aligned} \quad (25)$$

[7] R. Iskraut, Z. Physik **119**, 659 [1942].

Die Substitution dieser Ausdrücke in die Gleichungen (23) und (24) ergibt

$$-k_\alpha k'_\alpha \Psi(k, k') = \zeta_0(k') \Phi(k + k') \quad (26)$$

und, wenn wir die letzte Gleichung benutzen,

$$\begin{aligned} &\vartheta_{\alpha\beta}(k) \\ &= -\frac{1}{32\pi^4} \int \frac{k'_\alpha k'_\beta}{k_\gamma k'_\gamma} \zeta_0(k') \Phi(k - k') \Phi(k')\, d k', \end{aligned} \quad (27)$$

in Übereinstimmung mit Heisenberg[5]. Verwenden wir diese Gleichung zur Bestimmung des Energie-Impuls-Tensors für den Fall $\Box \varphi - \varkappa^2 \varphi = 0$, so ist

$$\begin{aligned} \Phi(k) &= 8\pi^4 \sum_{\mu,\nu} \delta(k - \varepsilon_\mu k^0), \\ \zeta_0(k) &= k_\varrho^2 + \varkappa^2, \quad (\varepsilon_1 = -1,\ \varepsilon_2 = +1), \end{aligned}$$

also nach Gl. (27)

$$\vartheta_{\alpha\beta} = 2\pi^4 k^0_\alpha k^0_\beta \sum \frac{\varepsilon_\mu^3}{\varepsilon_\mu + \varepsilon_\nu} \delta\left[k - (\varepsilon_\mu + \varepsilon_\nu) k^0\right].$$

Die beiden Summanden $(\varepsilon_\mu, \varepsilon_\nu) = (-1, -1)$ und $(+1, +1)$ liefern periodische Anteile des Energie-Impuls-Tensors, die im Mittel verschwinden. Zur Berechnung der beiden anderen Glieder $(\varepsilon_\mu, \varepsilon_\nu) = (-1, +1)$ und $(+1, -1)$ muß man wegen des verschwindenden Nenners $\varepsilon_\mu + \varepsilon_\nu$, dem eine entsprechende Nullstelle des Zählers gegenübersteht, einen Grenzübergang einschieben. Auf diese Schwierigkeit hat Heisenberg bereits hingewiesen. Das Ergebnis hängt dabei noch von der Art des Grenzübergangs ab. Wir müssen speziell

$$\vartheta_{\alpha\beta}(k) = 2\pi^4 k^0_\alpha k^0_\beta \delta(k) \frac{\varepsilon_2^4 - \varepsilon_1^4}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} = 8\pi^4 k^0_\alpha h^0_\beta \delta(k) \quad (28)$$

setzen, um das zu erwartende Ergebnis zu erhalten.

Es ist nicht ohne weiteres zu sehen, warum man den Grenzübergang gerade in der eben geschilderten Weise durchführen muß. Darum ist es nützlich, für $\vartheta_{\alpha\beta}$ einen sicher konvergenten Ausdruck anzugeben. Unser spezielles Beispiel führt mit dem Ansatz in Gl. (18) für Λ_α zu dem Ausdruck

$$\begin{aligned} &\vartheta_{\alpha\beta}(k) \\ &= -\frac{1}{32\pi^4} \int k'_\alpha (k_\beta - 2 k'_\beta) \Phi(k') \Phi(k - k')\, d k', \end{aligned}$$

der ohne Schwierigkeit das in Gl. (28) angegebene Ergebnis liefert. Die Übertragung auf beliebige Funktionen ε_0 bzw. ζ_0 findet man leicht, wenn man von dem Energiesatz ausgeht. Aus der letzten Gleichung folgt nämlich

$$\vartheta_{\alpha\beta}(k)\,k_\beta$$
$$= -\frac{1}{32\pi^4}\int k_\alpha\,(k_\beta^2 - 2k_\beta k'_\beta)\,\Phi(k')\,\Phi(k-k')\,dk'$$
$$= -\frac{1}{32\pi^4}\int k'_\alpha\,[\zeta_0(k-k') - \zeta_0(k')]\,\Phi(k')\,\Phi(k-k')\,dk'$$

und damit $\vartheta_{\alpha\beta}(k)k_\beta = 0$ wegen $\zeta_0(k)\Phi(k) = 0$. Da die letzte Gleichung für beliebige ζ_0 gilt, kann man daraus $\vartheta_{\alpha\beta}$ für beliebige ζ_0 ableiten. Entwickeln wir die Funktion $\zeta_0(k'-k) = f(k'^2 - 2k'k + k^2)$ nach Potenzen von k gemäß

$$f(k'^2 - 2k\,k' + k^2) = f(k'^2) - k_\alpha\,[(2k'_\alpha - k_\alpha)\,f'(k'^2) + \ldots],$$

so gilt allgemein

$$-32\pi^4\,\vartheta_{\alpha\beta} = \int k'_\alpha\,[(2k'_\beta - k_\beta)\,f'(k'^2) + \ldots]\,\Phi(k')\,\Phi(k-k')\,dk'.$$

Von den Gliedern in der eckigen Klammer liefert nur das erste, das keinen Faktor k enthält, einen nicht verschwindenden Beitrag. Es ist also speziell für die ebene Welle

$$\vartheta_{\alpha\beta} = 8\pi^4 f'(k_2^0)\,k_\alpha^0 k_\beta^0\,\delta(k). \tag{29}$$

In unserem Beispiel ist $f'(k_0^2) = 1$. Der Ansatz $\zeta_0 = k^2\left(1 + \frac{k^2}{\varkappa^2}\right)$ liefert $f'(k_0^2) = +1$ oder -1, je nachdem wir $k_0^2 = 0$ oder $k_0^2 = -\varkappa^2$ setzen, je nachdem sich also das Teilchen photonen- oder mesonenartig verhält.

Wir haben bereits aus dem Beispiel in Gl. (18) gesehen, daß der Energie-Impuls-Tensor durch die Symmetrieforderung allein noch nicht eindeutig bestimmt ist. Weder der Ausdruck in Gl. (18) noch der in Gl. (22) führt in dem Sonderfall $\Box\varphi = 0$ zu dem üblichen Ausdruck für den Energie-Tensor. Nunmehr wollen wir den Übergang vom kanonischen Tensor zum symmetrischen Energie-Impuls-Tensor noch auf eine andere Weise durchführen, die enger mit der bisherigen Ableitung verwandt ist und die sich in üblicher Weise auf die Lorentz-Invarianz der Lagrange-Funktion stützt. Dazu müssen wir jedoch das in Gl. (1) gegebene Problem etwas anders formulieren.

Statt $\varepsilon_0 = \varepsilon_0(x-x')$ benutzen wir im folgenden lieber eine andere Funktion $\varepsilon = \varepsilon(x-x')$, die durch die Gleichung

$$\Box\,\varepsilon(x) = -\varepsilon_0(x) \tag{30}$$

definiert sei. Die Lösung ist eindeutig bestimmt, wenn ε genau so wie ε_0 eine (auch gegen Zeitumkehr) Lorentz-invariante Funktion sein soll, so daß unser Problem durch die Transformation inhaltlich nicht abgeändert wird[8]. Für die Lagrange-Dichte kann man nach der Transformation

$$\mathcal{L}_0 = \frac{1}{2}\frac{\partial\varphi(x)}{\partial x_\alpha}\,\varepsilon(x-x')\,\frac{\partial\varphi(x')}{\partial x'_\alpha} \tag{31}$$

schreiben. Der Übergang zum Variationsproblem im R_8 vollzieht sich genau so wie oben. Die erweiterte Lagrange-Dichte hat die Form

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}\frac{\partial\varphi}{\partial x_\alpha}\,\varepsilon\,\frac{\partial\varphi'}{\partial x'_\alpha} + \frac{1}{2}\left(\Lambda_\alpha\frac{\partial\varphi'}{\partial x_\alpha} + \Lambda'_\alpha\frac{\partial\varphi}{\partial x'_\alpha}\right). \tag{32}$$

Die Feldgleichungen im R_8 lauten analog zu Gl. (11)

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial x_\alpha}\frac{\partial\varphi'}{\partial x'_\alpha} + \frac{\partial\Lambda'_\alpha}{\partial x'_\alpha} = 0. \tag{33}$$

Für die integrierten Feldgleichungen erhält man $\Box(\varepsilon,\varphi) = 0$. Die Komponenten des kanonischen Tensors ergeben sich in üblicher Weise:

$$A^0_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\frac{\partial\varphi}{\partial x_\alpha}\,\varepsilon\,\frac{\partial\varphi'}{\partial x'_\beta} - \mathcal{L}\,\delta_{\alpha\beta},\quad B^0_{\alpha\beta'} = \frac{1}{2}\frac{\partial\varphi}{\partial x_\alpha}\Lambda'_\beta,\ \ldots \text{ usw.}$$

Daraus folgt als Energie-Impuls-Satz im R_8

$$\frac{\partial A^0_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} + \frac{\partial B^0_{\alpha\beta}}{\partial x'_\beta} = -\frac{\partial C^0_{\alpha'\beta}}{\partial x_\beta} - \frac{\partial D^0_{\alpha'\beta'}}{\partial x'_\beta} = -\frac{1}{2}\frac{\partial\varphi}{\partial x_\gamma}\frac{\partial\varphi'}{\partial x'_\gamma}\frac{\partial\varepsilon}{\partial x_\alpha}$$

und als kanonischer Tensor

$$\overline{\Theta}_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\frac{\partial\varphi}{\partial x_\alpha}\frac{\partial\Phi}{\partial x_\beta} - \frac{1}{2}\frac{\partial\varphi}{\partial x_\gamma}\frac{\partial\Phi}{\partial x_\gamma}\delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{2}\int\frac{\partial\varphi'}{\partial x'_\alpha}\Lambda_\beta\,dx'_\beta \text{ mit } \Phi = (\varepsilon,\varphi). \tag{34}$$

[8] Wir sind uns der mit dem Begriff der δ-Funktion zusammenhängenden mathematischen Schwierigkeiten gerade an dieser Stelle wohl bewußt. Es scheint uns aber nicht, daß sie für den physikalischen Inhalt wesentlich sind.

Aus der Lorentz-Invarianz der Lagrange-Funktion folgt nach der infinitesimalen Transformation $\delta x_\alpha = \omega_{\alpha\beta} x_\beta$, $(\omega_{\alpha\beta} + \omega_{\beta\alpha} = 0)$,

$$\delta \mathcal{L} = \omega_{\alpha\beta} \left\{ \frac{\partial \mathcal{L}_0}{\partial \varphi_\alpha} \varphi_\beta + \frac{\partial \mathcal{L}_0}{\partial \varphi_\beta} \varphi_\alpha \right\}, \quad \left(\varphi_\alpha = \frac{\partial \varphi}{\partial x_\alpha} \right),$$

oder nach einigen Umformungen

$$= \omega_{\alpha\beta} \left\{ \frac{\partial}{\partial x_\beta} (x_\alpha A^0_{\beta\gamma} + x'_\alpha C^0_{\beta'\gamma}) + \frac{\partial}{\partial x'_\gamma} (x_\alpha B^0_{\beta\gamma'} + x'_\alpha D^0_{\beta'\gamma'}) \right\} = 0 . \tag{35}$$

Die Integration über x' führt bei Benutzung der aus dem Lorentz-invarianten Charakter von ε folgenden Beziehung

$$x_\alpha \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_\beta} + x'_\alpha \frac{\partial \varepsilon}{\partial x'_\beta} = x_\beta \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_\alpha} + x'_\beta \frac{\partial \varepsilon}{\partial x'_\alpha}$$

zu der Gleichung

$$\frac{\partial m_{\alpha\beta\gamma}}{\partial x_\gamma} = 0; \quad \begin{cases} m_{\alpha\beta\gamma} = & x_\alpha \overline{\Theta}_{\beta\gamma} - x_\beta \overline{\Theta}_{\alpha\gamma} + \sigma_{\alpha\beta\gamma}, \\ \sigma_{\alpha\beta\gamma} = & \overline{(x'_\alpha - x_\alpha, C^0_{\beta'\gamma})} - \overline{(x'_\beta - x_\beta, C^0_{\alpha'\gamma})} . \end{cases} \tag{36}$$

Der Tensor σ läßt sich durch eine Transformation beseitigen, die die Gleichungen (33) und (35) nicht ändert. Eine solche Transformation ist offenbar

$$A_{\alpha\beta} = A^0_{\alpha\beta}, \quad C_{\alpha'\beta} = C^0_{\alpha'\beta} + \frac{\partial f_{\alpha\beta\gamma}}{\partial x_\gamma} \text{ usw.} \tag{37}$$

mit $f_{\alpha\beta\gamma} + f_{\alpha\gamma\beta} = 0$. Durch diese Transformation geht σ in

$$\tilde{\sigma}_{\alpha\beta\gamma} = \sigma_{\alpha\beta\gamma} + \overline{\left(x'_\alpha - x_\alpha, \frac{\partial f_{\beta\gamma\varrho}}{\partial x_\varrho}\right)} - \overline{\left(x'_\beta - x_\beta, \frac{\partial f_{\alpha\beta\varrho}}{\partial x_\varrho}\right)}$$

über. Setzen wir

$$f_{\beta\gamma\varrho} = g_{\beta\gamma\varrho}(x)\, \delta(x - x'),$$

so folgt

$$\tilde{\sigma}_{\alpha\beta\gamma} = \sigma_{\alpha\beta\gamma} + g_{\beta\gamma\alpha} - g_{\alpha\gamma\beta} .$$

Dieser Ausdruck verschwindet, wenn wir

$$g_{\alpha\beta\gamma} = -\frac{1}{2}(\sigma_{\alpha\beta\gamma} - \sigma_{\alpha\gamma\beta} - \sigma_{\beta\gamma\alpha})$$

setzen. Der Energie-Impuls-Tensor lautet also

$$T_{\alpha\beta} = \overline{\Theta}_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x_\gamma} (\sigma_{\alpha\beta\gamma} - \sigma_{\alpha\gamma\beta} - \sigma_{\beta\gamma\alpha}). \tag{38}$$

Darin ist

$$\overline{\Theta}_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \frac{\partial \varphi}{\partial x_\alpha} \frac{\partial \Phi}{\partial x_\beta} - \frac{1}{2} \frac{\partial \varphi}{\partial x_\gamma} \frac{\partial \Phi}{\partial x_\gamma} \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \int \frac{\partial \varphi'}{\partial x'_\alpha} \Lambda_\beta \, dx' \tag{39}$$

und

$$\sigma_{\alpha\beta\gamma} = \frac{1}{2} \int (x'_\alpha - x_\alpha) \frac{\partial \varphi'}{\partial x'_\beta} \Lambda_\gamma \, dx' - \frac{1}{2} \int (x'_\beta - x_\beta) \frac{\partial \varphi'}{\partial x'_\alpha} \Lambda_\gamma \, dx' . \tag{40}$$

Die Wellengleichung $\square \varphi = 0$ liefert z. B. $\varepsilon = \delta$, $\Lambda_\alpha = \varphi_\alpha \delta$ und nach den beiden letzten Gleichungen $\sigma_{\alpha\beta\gamma} = 0$ und

$$\Theta_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \varphi_\alpha \varphi_\beta - \frac{1}{2} \varphi^2_\gamma \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \varphi_\alpha \varphi_\beta , \tag{41}$$

d. i. der Energie-Impuls-Tensor in der gewöhnlichen Form.

Das Ergebnis der vorstehenden Untersuchung, die rein mathematisch-methodisch ist, erzwingt noch eine physikalische Diskussion. Vergleichen wir

$$\zeta_0 = k^{02}_\alpha, \quad \zeta_0 = \frac{k^{02}_\alpha}{1 - k^{02}_\alpha / \varkappa^2}, \tag{42}$$

so stimmen die Lösungen der zugeordneten Wellengleichungen $(\varepsilon_0, \varphi) = 0$ überein und führen nach Gl. (29) auch zur selben Energie. Es fragt sich, wie sich der Unterschied der beiden Ansätze physikalisch äußert. Offenbar geben sie nur für solche Wellen etwas Verschiedenes, für die $k^{02}_\alpha \neq 0$ ist, die also keine Lösung der Wellengleichung darstellen. Diese Wellen spielen eine Rolle, wenn wir die Felder von Punktquellen betrachten. Bekanntlich befriedigt das Coulomb-Potential $\varphi = \frac{1}{r}$ die Wellengleichung $\square \varphi = 0$ nur außerhalb der Singulari-

tät $r=0$. Die Entwicklung von φ nach ebenen Wellen enthält darum hauptsächlich Glieder, für die $k_\alpha^2 \neq 0$ ist. Die aus zahlreichen Untersuchungen bekannten Fourier-Komponenten lauten [mit Faktoren gemäß Gl. (25)]

$$\Phi(\mathfrak{k}, \omega) = \frac{2\pi\delta(\omega)}{\mathfrak{k}^2}. \tag{43}$$

Sämtliche „Wellen" gehören in diesem Fall zu $\omega=0$. Von diesen erfüllt nur $\mathfrak{k}=0$ die Wellengleichung $k_\alpha^{0\,2}=0$. Für beliebige ζ_0 erhält man statt dessen aus der Gleichung $(\varepsilon_0, \varphi) = \delta(\mathfrak{x})$:

$$\Phi(\mathfrak{k}, \omega) = \frac{2\pi\delta(\omega)}{\zeta_0(\mathfrak{k}, o)}, \tag{44}$$

ein Ergebnis, das in der Tat mit ζ_0 variiert. Daraus folgt als statisches Potential

$$\varphi(r) = \frac{1}{2\pi^2 r}\int \frac{\sin kr\, k dk}{\zeta_0(\mathfrak{k}, o)}. \tag{45}$$

Bei der Berechnung der Energie muß man beachten, daß sich der Energie-Impuls-Tensor infolge der Inhomogenität ändert. Für den bisherigen Tensor $\overline{\Theta}^{\text{hom}}_{\alpha\beta}$ erhält man aus

$$(\varepsilon_0, \varphi) = \varrho: \frac{\partial \Lambda'_\alpha}{\partial x'_\alpha} = \varepsilon_0 \varphi' - \varrho'\delta$$

und nach Gl. (17)

$$\frac{\partial \overline{\Theta}^{\text{hom}}_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} = \frac{1}{2}\varphi\frac{\partial \varrho}{\partial x_\alpha} - \frac{1}{2}\varrho\frac{\partial \varphi}{\partial x_\alpha}.$$

Daraus folgt

$$\frac{\partial \overline{\Theta}^{\text{inh}}_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} = -\varrho\frac{\partial \varphi}{\partial x_\alpha};\quad \overline{\Theta}^{\text{inh}}_{\alpha\beta} = \Theta^{\text{hom}}_{\alpha\beta} - \frac{1}{2}\varrho\varphi\delta_{\alpha\beta}, \tag{46}$$

und die Fourier-Zerlegung ergibt

$$\vartheta^{\text{inh}}_{\alpha\beta} = \vartheta^{\text{hom}}_{\alpha\beta} - \frac{1}{32\pi^4}\int \varrho(k')\,\Phi(k-k')\,dk'. \tag{47}$$

Der Ansatz in Gl. (27) für $\vartheta^{\text{hom}}_{\alpha\beta}$ erweist sich wieder als unbestimmt. Setzen wir dagegen ähnlich wie vor Gl. (29)

$$\vartheta^{\text{hom}}_{\alpha\beta} = -\frac{1}{32\pi^4}\int k'_\alpha(k_\beta - 2k'_\beta)\frac{\zeta_0(k-k')-\zeta_0(k')}{(k-k')^2-k'^2}\,\Phi(k')\,\Phi(k-k')\,dk', \tag{48}$$

so zeigt sich, daß $\vartheta^{\text{hom}}_{\alpha\beta}$ keinen Beitrag zur Gesamtenergie liefert. Es ist also

$$E = -\int \Theta^{\text{inh}}_{44}\,d\tau = -\frac{1}{2\pi}\int \vartheta^{\text{inh}}_{44}(0,\omega)\,e^{-i\omega t}\,dr = \frac{1}{2}\int \varrho\varphi\,d\tau \tag{49}$$

oder mit Rücksicht auf Gl. (45)

$$E = \frac{1}{4\pi^2}\int \frac{k^2\,dk}{\zeta_0(\mathfrak{k}, o)} = \frac{1}{4\pi^2}\int \frac{dk}{\zeta(\mathfrak{k}, o)}. \tag{50}$$

Für $\zeta = 1 + \frac{k_\alpha^{0\,2}}{\varkappa^2}$ erhält man danach $E = \frac{\varkappa}{8\pi}$, wie man bei den hier benutzten Einheiten $e = 1/\sqrt{4\pi}$ erwarten muß. Mit Rücksicht auf die Kritik des letzten Beispiels hinsichtlich der negativen Quanten[3] sei bemerkt[9], daß es auch Ansätze gibt, die zu einer endlichen Energie der Punktladung führen bei stets positiver Quantenenergie.

Hrn. Prof. Heisenberg möchte ich für fördernde Diskussionen herzlich danken.

[9] Neuerdings wurde dieser Punkt ausführlich behandelt: F. Bopp, Z. Naturforschg. **1**, 57 [1946].

Absolute Zählrohrmessungen an γ-Strahlen[1]

Von H. MAIER-LEIBNITZ

Aus dem Institut für Physik am Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung, Heidelberg

(Z. Naturforschg. **1**, 243–252 [1946]; eingegangen am 14. Dezember 1945)

Ziel der Arbeit war, die γ-Empfindlichkeit von Zählrohren aus verschiedenen Materialien im Energiegebiet von 0,05 bis 3 eMV zu bestimmen. Dies ist möglich durch Anwendung der Koinzidenzmethode auf die Strahlungen von radioaktiven Körpern mit einfachem Umwandlungsschema. Es werden die Ergebnisse früherer Messungen an solchen Körpern ausgewertet (Abschn. 2) und neue Messungen an radioaktivem Cassiopeium und Ytterbium mitgeteilt (Abschn. 3). Die Messungen anderer Autoren ergänzen und bestätigen die Ergebnisse (Abschn. 5). Aus den Messungen ergeben sich zunächst Resultate, die von der Geometrie der Anordnung abhängen. Daher wurden Hilfsmessungen über die Abhängigkeit der Ansprechwahrscheinlichkeit vom Ort der Strahlenquelle ausgeführt (Abschn. 4). Unter Zuhilfenahme einer einfachen Berechnung werden die gesammelten Daten zu Empfindlichkeitskurven für Zählrohre aus Aluminium, Messing, Zinn und Blei zusammengefaßt (Abschn. 6). Oberhalb 1 eMV sind alle Zählrohre etwa gleich empfindlich. Darunter treten große Unterschiede auf. Die Empfindlichkeit von Aluminiumzählrohren ändert sich stark mit der γ-Energie, die von Bleizählrohren am wenigsten. Ein Zählrohr aus 0,2 mm Blei ist im Bereich von 0,15 bis 1,5 eMV für alle Strahlen praktisch gleich empfindlich; bei einem 2-mm-Messingzählrohr ist die Empfindlichkeit von 0,1 bis 3 eMV nahe proportional der γ-Energie (Abschn. 7).

Bei dem Versuch, quantitative Aussagen über die von Atomkernen ausgehenden Strahlungen zu machen, bildet die Absolutmessung von γ-Strahlen ein besonderes Problem, weil die Empfindlichkeit der Nachweisinstrumente für γ-Strahlen schwer zu bestimmen ist. Für die Messung der γ-Empfindlichkeit von Zählrohren hat sich die Koinzidenzmethode in der zuerst von W. Bothe und H. J. von Baeyer[2] angewandten Form als ein mächtiges Hilfsmittel erwiesen, weil sie ohne die Kenntnis der absoluten Präparatstärke auskommt.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die mit dieser Methode vom Verfasser gewonnenen Ergebnisse zusammenfassend auszuwerten. Zusammen mit einigen Messungen anderer Autoren, insbesondere von G. v. Droste[3] und von F. Norling[4], ergibt sich daraus eine befriedigende Kenntnis der Zählrohrempfindlichkeiten etwa im Bereich von 50 ekV bis 3 eMV.

1. Zur Meßmethodik

Die Empfindlichkeit q eines Zählrohres ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein durch sein Volumen gehender γ-Strahl zu einem Zählstoß führt, und die Nachweiswahrscheinlichkeit P von Zählanordnungen ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein γ-Strahl, der von einer Quelle in festem Abstand vom Zählrohr in beliebiger Richtung ausgeht, zu einem Zählausschlag führt. Gemessen wird P. Aus P wird q durch Berücksichtigung des effektiven Raumwinkels berechnet. Die von mir angegebenen Nachweiswahrscheinlichkeiten beziehen sich auf folgende Standardanordnung:

Die Zählrohre hatten einen Innendurchmesser von 28 mm, eine wirksame, mit einem schmalen β-Strahlenbündel gemessene Länge von 46 mm; die Präparate standen in einem Abstand von 18,5 mm von der inneren Zählrohrwand. Der Gasdruck in den Zählrohren war groß genug, um ein praktisch quantitatives Ansprechen der Zählrohre für β-Strahlen zu gewährleisten, was außerdem besonders geprüft wurde[5].

Das Material der Zählrohrwand hat bei großen γ-Energien wenig Einfluß auf die Empfindlichkeit. Bei weichen γ-Strahlen sind jedoch größte Unter-

[1] Die vorliegende Arbeit war Ende 1944 zur Veröffentlichung in der Z. Physik angenommen worden, ist dort jedoch infolge der Zeitumstände bisher nicht erschienen.

[2] Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Math.-Physik. Kl. (N. F.) **1**, 195 [1935].

[3] Z. Physik **100**, 529 [1936]; **101**, 474 [1937].

[4] Ark. Mat., Astron., Fysik **27** A, Nr. 27 [1941].

[5] H. Maier-Leibnitz, Z. Physik **122**, 233 [1944].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

schiede zu erwarten. Daher wurden verschiedene Zählrohrarten verwendet, deren Daten sich zumeist aus einer speziellen Verwendung ergaben[6]:

1. „*Standardzählrohr*", Wand 0,12 mm Aluminium, meist umgeben mit 0,5 mm Blei. Bei kleineren Energien wurde das Zählrohr ohne Blei verwendet, manchmal auch mit Aluminium statt Blei umgeben; es ist dann als Aluminiumzählrohr zu bezeichnen.

2. „*Bleizählrohr*", Wand 0,12 mm Aluminium, innen mit 0,1 mm Blei ausgekleidet.

3. „*Zinnzählrohr*", außen 0,12 mm Aluminium, innen 0,013 mm Zinn. Dieses Zählrohr war für Messungen bei besonders kleinen γ-Energien gedacht.

4. „*Messingzählrohr*", Wand 0,5 mm Messing.

Die drei ersten Zählrohre hatte alle Standarddimensionen, das Messingzählrohr war kleiner und wurde nur zu einer Relativmessung verwendet.

Die Meßmethode, die zur Bestimmung von Nachweiswahrscheinlichkeiten führt, ist bereits früher besprochen worden[2]. Ein wenig ausgedehntes Präparat eines radioaktiven Körpers steht zwischen einem β- und einem γ-Zählrohr. Es werden außer den Einzelausschlägen Koinzidenzen zwischen den β- und γ-Ausschlägen der Zählrohre gemessen. Wenn im einfachsten Fall jeder β-Strahl mit einem γ-Quant gleichzeitig ausgesandt wird, so ist der Quotient Koinzidenzhäufigkeit durch Häufigkeit der β-Ausschläge gleich der gesuchten Ansprechwahrscheinlichkeit des γ-Zählrohres. Das Präparat muß dabei so klein sein, daß für alle seine Teile die Nachweiswahrscheinlichkeit im γ-Zählrohr dieselbe ist. Die Art und Anordnung des β-Zählrohrs ist im Prinzip gleichgültig.

2. Bisherige Messungen

a) Na^{22}. Positronenstrahlung gekoppelt[5] mit homogener γ-Strahlung[7] von 1,3 eMV. Die Nachweiswahrscheinlichkeit für die γ-Strahlung von 1,3 eMV ergab sich mit dem Standardzählrohr zu

$$P_{St} = 0{,}98 \cdot 10^{-3},$$

mit dem Bleizählrohr, das außen noch mit 0,5 mm Blei umgeben war, zu

$$P_{Pb} = 0{,}84 \cdot 10^{-3}.$$

[6] Durch die Herkunft der Resultate dieser Arbeit aus Untersuchungen mit anderen Zielen sind gewisse Mängel entstanden, deren nachträgliche Beseitigung einen unverhältnismäßig großen Arbeitsaufwand erfordert hätte.

[7] F. Oppenheimer u. E. P. Tomlinson, Physic. Rev. **56**, 858 [1937].

Ferner ergab sich durch Messungen an der Vernichtungsstrahlung mit geringerer Genauigkeit für 0,5 eMV

$$P_{Al} = 0{,}49 \cdot 10^{-3}$$

$$P_{Pb} = 1{,}0_3 \cdot 10^{-3}.$$

b) Mg^{27}. Elektronenstrahlung gekoppelt[8] mit homogener γ-Strahlung von 0,88 eMV[9].

Mit dem Standardzählrohr ergab sich

$$P_{St} = 0{,}72 \cdot 10^{-3}.$$

c) Al^{28}. Nach neuer Messung von Gentner und Maier-Leibnitz (l. c.) ist die γ-Strahlung sicher inhomogen und besteht aus einer starken Komponente von etwa 1,7 eMV und einer schwächeren von etwa 2,4 eMV. Entsprechend ist ein starkes Teilspektrum der β-Strahlen (etwa 94%) mit der γ-Strahlung von 1,7 eMV, der Rest mit 2,4 eMV gekoppelt. Der Grundzustand wird durch β-Strahlung nicht direkt erreicht. Die gemessene Koinzidenzhäufigkeit pro β-Strahl ($1{,}27 \cdot 10^{-3}$ im Standardzählrohr) ist daher im wesentlichen der γ-Energie von 1,7 eMV zuzuschreiben, besser einer mittleren γ-Energie von $1{,}7_7$ eMV. Wir haben also als Ergebnis:

$$P_{St} = 1{,}2_7 \cdot 10^{-3}$$

für die γ-Energie $1{,}7_7$ eMV.

d) Mn^{54}. Dieser Körper sendet nur K- und γ-Strahlen aus; die Energie der γ-Strahlen ist gleich 0,85 eMV[10]. Die Koinzidenzmessung[11]) ergab für die Koinzidenzhäufigkeit pro K-Quant $0{,}72 \cdot 10^{-3}$ mit dem Bleizählrohr. Diese Zahl ist gleich der γ-Nachweiswahrscheinlichkeit, wenn alle K-Strahlen mit γ-Strahlung gekoppelt sind. Wenn außerdem der Grundzustand des Endkerns direkt durch K-Einfang erreicht wird, ist die Nachweiswahrscheinlichkeit größer. Das Ergebnis heißt also für 0,85 eMV

$$P_{Pb} = 0{,}72 \cdot 10^{-3} \text{ oder größer.}$$

Durch eine Vergleichsmessung ergab sich mit dem Standardzählrohr (mit 0,5 mm Pb)

$$P_{St} = 0{,}60 \cdot 10^{-3} \text{ oder größer,}$$

ohne Bleimantel mit zusätzlichem Aluminiumabsorber vor dem Zählrohr:

$$P_{Al} = 0{,}55 \cdot 10^{-3} \text{ oder größer.}$$

e) Co (70^d). Positronenstrahlung gekoppelt[11] mit γ-Strahlung von 0,6 eMV[12]. Es ergab sich

$$P_{St} = 0{,}53 \cdot 10^{-3},$$

ferner durch Vergleichsmessung

$$P_{Pb} = 0{,}70 \cdot 10^{-3}.$$

[8] W. Gentner u. R. Maier-Leibnitz, Z. Physik eingereicht.

[9] J. R. Richardson, Physic. Rev. **53**, 124 [1938].

[10] J. J. Livingood u. G. T. Seaborg, Physic. Rev. **54**, 391 [1938].

[11] H. Maier-Leibnitz u. W. Gentner (unveröffentlicht).

[12] J. J. Livingood u. G. T. Seaborg, Rev. mod. Physics **12**, 30 [1940].

f) Co (270^d). K- und γ-Strahlen. Die Energie der γ-Strahlung ist durch Untersuchung der β-Strahlen aus innerer Umwandlung genau bekannt; es gibt 2 Linien von 0,119 und von 0,132 eMV. Die Koinzidenzmessung[11] ergab, daß die γ-Quanten nicht nacheinander, sondern einzeln ausgesandt werden. Die K-γ-Koinzidenzhäufigkeit pro K-Ausschlag bezieht sich also auf die mittlere γ-Energie von $0{,}12_5$ eMV, wenn nicht auch der Grundzustand direkt, ohne γStrahlung, erreicht wird. Für die Ansprechwahrscheinlichkeit für 0,125 eMV ergibt sich so für das Bleizählrohr

$$P_{Pb} = 0{,}76 \cdot 10^{-3} \text{ oder größer,}$$

für das Standardzählrohr

$$P_{St} = 0{,}60 \cdot 10^{-5} \text{ oder größer,}$$

also ein viel kleinerer Wert, was zum Teil von der Umhüllung des Zählrohrs mit 0,5 mm Blei herrührt. Ohne die Bleihülle ergab sich

$$P_{Al} = 0{,}29 \cdot 10^{-4} \text{ oder größer,}$$

das ist immer noch erheblich weniger als beim Bleizählrohr.

Mit dem Messingzählrohr wurde eine Relativmessung der γ-Strahlung von Co (70^d) und Co (270^d) gemacht. Nimmt man für die Ansprechwahrscheinlichkeit bei 0,6 eMV den aus der später diskutierten Kurve Abb. 6 folgenden Wert, so ergibt sich für 0,125 eMV

$$P_{Mess} = 0{,}10_6 \cdot 10^{-3}.$$

3. Messungen an Cassiopeium und Ytterbium

Auf Anregung von Professor Bothe wurden an den Strahlungen der von ihm eingehend untersuchten[13] seltenen Erden Cp und Yb Koinzidenzmessungen angestellt[14]. Die Ergebnisse dieser Messungen für die Umwandlungsschemata der beteiligten Kerne sind bereits in der Arbeit von Bothe diskutiert worden. Hier sollen daher nur die Versuche selbst und die Ergebnisse über Zählrohrempfindlichkeiten besprochen werden. Die Koinzidenzmessungen wurden sämtlich in der Standardanordnung vorgenommen, nur die Zählrohre wurden nach Bedarf ausgetauscht.

a) *Cp (163^h).* Der Körper sendet nach Bothe[13] dreierlei Strahlungen aus: Elektronen mit einer Maximalenergie von 520 ekV, γ-Strahlen von 200 ekV und schließlich K-Strahlen (Energie 50 ekV). Zunächst wurde untersucht, ob die β-Strahlen mit der γ-Strahlung zusammenhängen. Als β-Zählrohr diente ein Messingzählrohr mit einem 16×60 mm großen Fenster von 6 mg/cm² Cellophan, als γ-Zählrohr das „Bleizählrohr" (innen 0,1 mm Blei, außen Aluminium). Die Einzelausschläge und Koinzidenzen wurden mit und ohne 1 mm Al vor dem β-Zählrohr gemessen. Für die β-γ-Koinzidenzen ergab sich $(0{,}03 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-3}$ Koinzidenzen je β-Ausschlag, das ist nur etwa $1/25$ der Erwartung, wenn alle β-Strahlen mit γ-Strahlen gekoppelt sind. Die β- und γ-Strahlen hängen also nicht zusammen. Auch die K-Strahlung, die ja im γ-Zählrohr ebenfalls mit erheblicher Empfindlichkeit nachgewiesen wird, ist nach diesem Ergebnis nicht merklich mit β-Strahlen gekoppelt. Es liegt dualer Zerfall vor.

Daraufhin wurde nach Koinzidenzen zwischen K- und γ-Strahlen gesucht. Zum Nachweis der K-Strahlen diente das Zinnzählrohr (innen 9,6 mg/cm² Zinn, außen 0,1 mm Al, vor dem Präparat 1 mm Al); die γ-Strahlung wurde wieder im Bleizählrohr nachgewiesen. Eine Schwierigkeit entsteht hier durch die hohe Empfindlichkeit des Zinnzählrohres für weiche Strahlen: γ-Strahlen, die im Bleizählrohr durch Photoeffekt in der K-Schale absorbiert und gezählt wurden, können durch die Blei-K-Strahlung im Zinnzählrohr koinzidierende Ausschläge hervorrufen. Dasselbe ist denkbar durch doppelten Compton-Effekt. Deshalb wurde zwischen Präparat und γ-Zählrohr ein Wolframabsorber von 0,4 mm Dicke gelegt, durch den die weichen Strahlen, insbesondere die K-Strahlung von Blei, stark geschwächt durchgehen, während die 200-ekV-Strahlung noch zu 53% durchging. Die Koinzidenzen wurden mit und ohne 0,3 mm Blei vor dem Zinnzählrohr gemessen. Es ergab sich als Differenz ein positiver Effekt. Die Häufigkeit der Koinzidenzen pro Ausschlag im Bleizählrohr, das ist die Koinzidenzhäufigkeit pro γ-Ausschlag, betrug $(0{,}95 \pm 0{,}24) \cdot 10^{-3}$. Dabei wurden bei der Messung mit Absorber noch 12% der K-Strahlen mitgemessen, wodurch die Koinzidenzhäufigkeit um den Faktor $1 - 0{,}12 = 0{,}88$ zu klein erscheint; die obige Zahl ist also auf $1{,}08 \cdot 10^{-3}$ zu erhöhen.

Das Experiment erweist also, daß die γ-Strahlung mit K-Strahlen gekoppelt ist. Es muß dann wohl angenommen werden, daß *alle* γ-Strahlen zu einem K-Übergang gehören; denn wenn nur ein Teil gekoppelt wäre, wäre die Herkunft des Restes nicht zu verstehen. Die Koinzidenzhäufigkeit pro K-Ausschlag bedeutet also die Nachweiswahrscheinlichkeit für den K-Übergang im Zinnzählrohr. Für die K-Strahlung selbst ist diese jedoch etwas größer, weil infolge des Auger-Effekts die Fluorescenzausbeute beim K-Übergang nicht 1, sondern etwa 0,85 ist. Die Nachweiswahrscheinlichkeit für Strahlung von 50 ekV im Zinnzählrohr ist damit

$$P_{Sn} = \frac{1{,}08 \cdot 10^{-3}}{0{,}85} = 1{,}2_7 \cdot 10^{-3}.$$

b) *Ytterbium (99^h).* Der Strahler zeigt β-, γ- und K-Strahlung. Hier wurde nur untersucht, ob die β- und γ-Strahlen gekoppelt sind. Zum β-Nachweis diente dasselbe Fensterzählrohr wie bei Cassiopeium, zum γ-Nachweis das Bleizählrohr. Koinzidenzen und Einzelausschläge wurden gemessen mit 0,0; 6,8; 19, 2 und 52 mg/cm² Al vor dem β-Zählrohr, wobei die Ausschläge mit dem letzten Absorber als Nulleffekt von den anderen abgezogen wurden. Das Ergebnis zeigt Abb. 1. Es zeigt

[13] W. Bothe, ds. Z. **1**, 173 [1946]. Über Cp s. a. A. Flammersfeld u. J. Mattauch, Naturwiss. **31**, 66 [1943].

[14] Hr. Prof. Bothe hat mir seine Präparate zur Verfügung gestellt und mir durch freundliche Überlassung von Meßergebnissen viel geholfen, wofür ich ihm herzlich danken möchte.

sich, daß nur die weichsten β-Strahlen erheblich mit γ-Strahlen gekoppelt sind. Damit in voller Übereinstimmung ist, daß sich nach Bothe[13] das β-Spektrum in zwei Komponenten von 130 und 500 ekV zerlegen läßt, während die Energie der γ-Strahlung 350 ekV beträgt. Auch die Häufigkeit der Koinzidenzen ist in Übereinstimmung mit dem so gewonnenen Termschema. Zur Bestimmung der Ansprechwahrscheinlichkeit des γ-Zählrohrs ist die Messung allerdings nicht geeignet, weil die Zerlegung eines β-Spektrums fast immer mit erheblichen Fehlern verbunden ist.

c) *Ytterbium* (33^d). Das langlebige Ytterbium sendet nur K- und γ-Strahlen aus und muß also durch K-Einfang zerfallen. Hier wurde dieselbe Koinzidenzmessung ausgeführt wie bei Cassiopeium. Als Koinzidenzhäufig-

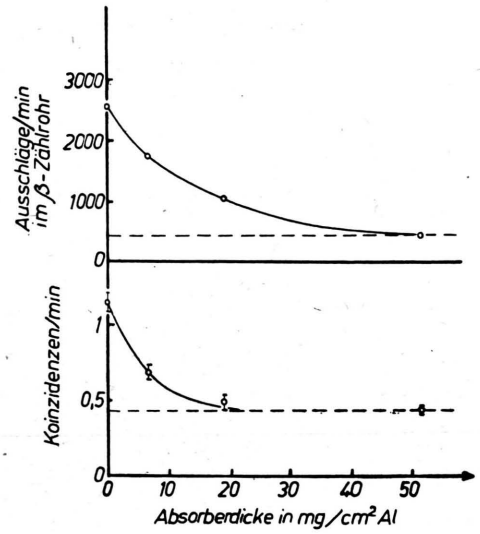


Abb. 1. β,γ-Koinzidenzmessung an Yb (99^h). Oben Ausschläge im β-Zählrohr, Mitte Koinzidenzen, unten Koinzidenzen je β-Ausschlag nach Abzug der Werte bei 52 mg/cm² Al.

keit pro γ-Ausschlag ergab sich der Wert $(1{,}30 \pm 0{,}18) \cdot 10^{-3}$, der wiederum wegen der Fluorescenzausbeute auf $1{,}30 \cdot 10^{-3}/0{,}85 = 1{,}5_3 \cdot 10^{-3}$ zu erhöhen ist, um die Ansprechwahrscheinlichkeit für Strahlen von 50 ekV im Zinnzählrohr zu bedeuten. Die Koinzidenzen pro K-Ausschlag ergaben sich zu $0{,}30_5 \cdot 10^{-3}$. Diese Zahl ist wesentlich kleiner, als die Ansprechwahrscheinlichkeit für γ-Strahlen im Bleizählrohr sein kann, die auf etwa $10{,}0 \cdot 10^{-3}$ geschätzt werden muß (s. später Abb. 7). Man kann daraus schließen, daß nur etwa $^3/_{10}$ der K-Strahlung mit γ-Strahlung gekoppelt sind, während der Rest zu einem direkten Übergang in den Grundzustand gehört.

d) *Nachweiswahrscheinlichkeiten für 50 und 200 ekV für verschiedene Zählrohre.* Als Mittel aus den Messungen bei Cp und Yb ergibt sich für das Zinnzählrohr und 50 ekV

$$P_{Sn} = 1{,}4_0 \cdot 10^{-3}.$$

Das ist der für Fluorescenzausbeute und Absorption im Präparat korrigierte Wert.

Zur Bestimmung der Nachweiswahrscheinlichkeit für andere Zählrohre wurden die Absorptionskurven der γ- und K-Strahlung von Cp ($6{,}8^d$) in Blei aufgenommen, zerlegt und für den Abfall korrigiert. Dabei ergab sich für die Ausschlagszahl ohne Absorber im Bleizählrohr: 50 ekV 148/*min*, 200 ekV 300/*min*, für das Zinnzählrohr: 50 ekV 283/*min*, 200 ekV 170/*min*. Für Aluminium wurde aus Intensitätsgründen keine analoge Messung gemacht; hier konnten jedoch Messungen von Prof. Bothe verwendet werden. Danach ist im Aluminiumzählrohr die Zahl der Ausschläge von 200 ekV gleich 0,78 der von 50 ekV. Ferner ergab eine direkte Messung, daß für die K-Strahlung von Europium ($9{,}4^h$) (ca. 40 ekV) die Empfindlichkeit eines Aluminiumzählrohrs 0,064 von der des Zinnzählrohrs beträgt. Für 50 ekV ergibt sich daraus mit Hilfe der Rechnungen von Abschn. 6 der Wert 0,048, und die Ausschlagszahlen im Standard-Aluminiumzählrohr (ohne Blei) werden: 50 ekV 14,0/*min*, 200 ekV 10,8/*min*. Für die Nachweiswahrscheinlichkeit ergibt sich bei 50 ekV:

$$P_{Pb} = 0{,}9_6 \cdot 10^{-3},$$

$$P_{Al} = 0{,}8_8 \cdot 10^{-4}.$$

Für 200 ekV läßt sich eine untere Grenze angeben dadurch, daß jedenfalls nicht mehr γ-Strahlen als K-Umwandlungen auftreten können, wobei die Zahl der K-Umwandlungen gleich 0,85 der K-Strahlen ist und außerdem berücksichtigt werden muß, daß nur 0,76 der K-Strahlen aus dem Präparat austreten. Damit wird für 200 ekV

$$P_{Pb} \geq 0{,}96 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{0{,}85 \cdot 0{,}76 \cdot 300}{148} = 1{,}25 \cdot 10^{-3},$$

$$P_{Sn} \geq 1{,}40 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{0{,}85 \cdot 0{,}76 \cdot 170}{283} = 0{,}54 \cdot 10^{-3},$$

$$P_{Al} \geq 0{,}88 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{0{,}85 \cdot 0{,}76 \cdot 10{,}8}{14{,}0} = 0{,}44 \cdot 10^{-4}.$$

4. Abhängigkeit der Ansprechwahrscheinlichkeit vom Ort des γ-Strahlers

Die Ausschlagshäufigkeit eines Zählrohrs ist nicht notwendig dem Raumwinkel proportional, den das Zählrohr den γ-Strahlen darbietet. Strahlen, die schief durch die Zählrohrwand durchgehen, werden mit größerer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen als senkrecht durchgehende. Solange sich also die Winkelverteilung bei der Abstandsveränderung wesentlich mitverändert, kann man keine strenge Proportionalität mit dem Raumwinkel erwarten. Die Größe der Abweichung hängt in komplizierter Weise von der Winkelverteilung der Elektronen bei der Auslösung durch die γ-Strahlen und ihrer Veränderung bei der Diffusion durch die Zählrohrwand ab. Norling[3], der die quantitative Behandlung des Problems am gründ-

lichsten durchgeführt hat, unterscheidet 2 Grenzfälle: a) alle Elektronen fliegen in der Richtung der γ-Strahlen weiter; in diesem Fall ist die Ansprechwahrscheinlichkeit genau proportional dem Raumwinkel; b) für die Elektronen ist jede Richtung gleich wahrscheinlich; dann ist die Ausschlagszahl nur bei großen Abständen dem Raumwinkel proportional, bei kleinen wächst sie stärker an. In diesen beiden Fällen läßt sich die relative Ausschlagshäufigkeit als Funktion des Abstands der Strahlenquelle berechnen, wenn man den empfindlichen Bereich des Zählrohrs als einen Cylinder idealisiert. Norling hat auch versucht, das experimentell mit einem kleinen Ra-Em-Präparat bestimmte Abstandsgesetz damit zu vergleichen, doch sind seine Versuche durch die Absorption weicher γ-Strahlen in der Zählrohrwand entstellt. Außerdem ist das wirkliche Zählrohr nicht streng durch einen Cylinder darstellbar. Das Abstandsgesetz ist, besonders bei kurzen Zählrohren, kein geeignetes Mittel, um die Gültigkeit der einen oder der anderen Annahme über die Richtungsverteilung der Elektronen zu prüfen.

Andererseits ist es mit Hilfe des Abstandsgesetzes möglich, die Umrechnung von den gemessenen Ansprechwahrscheinlichkeiten auf Empfindlichkeiten, die unabhängig vom Raumwinkel sind, durchzuführen. Für große Abstände der Strahlenquelle ist nämlich die Ausschlagszahl in jedem Fall proportional dem Raumwinkel ω, und man kann setzen

$$p = \omega q / 4\pi .$$

(p = Ansprechwahrscheinlichkeit, q = Empfindlichkeit). Dies ist eine Definitionsgleichung für die Empfindlichkeit q. Das Präparat muß dabei senkrecht zur Zählrohrachse stehen. Für kleine Abstände setzt man zweckmäßig

$$p = \omega_{\text{eff}} q / 4\pi .$$

ω_{eff} ergibt sich aus dem Abstandsgesetz, indem man q konstant setzt und ω so normiert, daß für große Abstände der aus der Geometrie berechnete Raumwinkel herauskommt. Abb. 2 zeigt eine solche Messung mit dem Standard-Aluminiumzählrohr, wobei als Strahlenquelle ein kleines Na^{22}-Präparat diente, das γ-Strahlen von 1,3 eMV und Vernichtungsstrahlung von 0,5 eMV aussendet. Der effektive Raumwinkel für die Standardanordnung (Abstand 18,5 mm) ist danach $4\pi \cdot 0{,}088$, und die γ-Empfindlichkeiten ergeben sich aus den gemessenen Ansprechwahrscheinlichkeiten durch Division mit 0,088. Das ist übrigens annähernd dasselbe, was man mit Hilfe des geometrischen Raumwinkels erhält. Es scheint, daß sich die Fehler der einfachen Berechnung mit dem Raumwinkel entgegenwirken, so daß sie für praktische Zwecke ausreicht.

Es besteht an sich die Möglichkeit, daß sich für eine andere γ-Energie ein anderer Umrechnungsfaktor ergeben hätte; doch wird man hier höchstens kleine Unterschiede erwarten, die erst bei

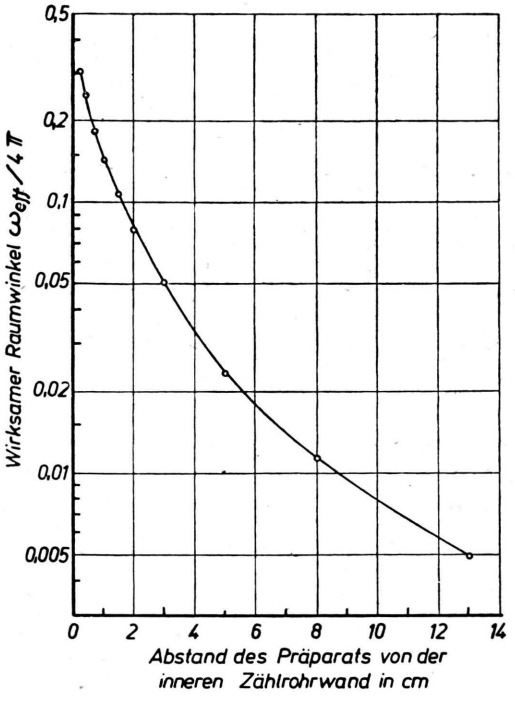


Abb. 2. Ausschlagszahl im Aluminiumzählrohr in Abhängigkeit vom Abstand der γ-Strahlenquelle. Die Ordinaten sind so normiert, daß bei großen Abständen die Kurve den aus den Zählrohrdimensionen berechneten Raumwinkel wiedergibt.

wesentlich feineren Messungen als den hier mitgeteilten ins Gewicht fallen können.

Ein geeigneter Versuch, um zu prüfen, welcher der beiden von Norling behandelten Grenzfälle a) und b) näher erfüllt ist, besteht darin, daß man ein Zählrohr aus größerem Abstand unter verschiedenem Winkel zu seiner Achse bestrahlt. Die Ausschlagszahl ist dann nach Annahme b) konstant bis auf etwaige Absorptionseffekte, nach Annahme a) dagegen ist sie proportional dem Raumwinkel, der sich bei der Drehung stark ändert. Ein solcher Versuch wurde mit Ra-Em-Strahlung gemacht, die stark gefiltert war, um die Absorption im Zählrohr klein zu halten. Das Präparat, etwa

50 m C Ra Em, stand in einem großen Bleipanzer, der nach vorn durch 5 cm Blei verschlossen war. In etwa 2 m Abstand war möglichst frei das Zählrohr (Aluminiumzählrohr mit 0,5 mm Blei umgeben) drehbar aufgestellt. Abb. 3 zeigt das Ergebnis der Messung. Der erwartete Verlauf nach den beiden Annahmen ist mit eingetragen. Man sieht, daß die gemessene Kurve sehr nahe der Annahme gleichmäßig verteilter Elektronen entspricht. Die Abweichung bei Einstrahlung längs der Zählrohrachse läßt sich zwanglos durch Absorption der γ-Strahlen in der Zählrohrwand deuten.

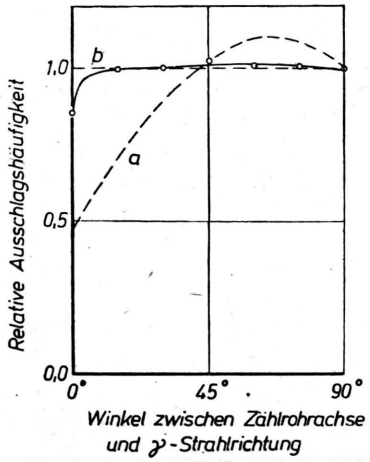


Abb. 3. Ausschlagszahl im Aluminiumzählrohr als Funktion der Richtung der aus großem Abstand kommenden harten γ-Strahlen. Miteingezeichnet ist der erwartete Verlauf, wenn die Sekundärelektronen a) die Richtung der γ-Strahlen haben, oder b) regellos zur γ-Richtung verteilt austreten.

5. Messungen anderer Autoren

Im folgenden sollen die Messungen anderer Autoren zusammengestellt werden, die mit unseren Resultaten vergleichbar sind oder diese ergänzen.

a) G. v. Droste[15] hat an einem Messingzählrohr aus der Absorptionskurve der γ-Strahlung eines Th B + C-Präparats bekannter Stärke die Empfindlichkeit für die Energie 2,64 eMV und 0,24 eMV bestimmt. Er findet die Werte $1{,}61 \cdot 10^{-2}$ und $1{,}55 \cdot 10^{-3}$.

b) Norling[4] hat mit Aluminium-, Messing- und Bleizählrohren gemessen und hat auf quantitatives Arbeiten besonders geachtet. Er hat ebenfalls die Th C″-Strahlung von 2,64 eMV mit einem Präparat bekannter Stärke gemessen. Ferner hat er mit Koinzidenzmessungen die Empfindlichkeit bei 0,9 eMV (Strahler Mn^{56}) und bei 0,44 eMV (Au^{198}) gemessen. Seine Resultate sind:

	2,64 eMV	0,9 eMV	0,44 eMV
Aluminium . .	$2{,}18 \cdot 10^{-2}$	—	—
Messing . . .	$1{,}7_6 \cdot 10^{-2}$	$0{,}40 \cdot 10^{-2}$	—
Blei	$2{,}0_2 \cdot 10^{-2}$	$0{,}58 \cdot 10^{-2}$	$1{,}40 \cdot 10^{-2}$

c) Feather und Dunworth haben sich in einer Anzahl von Arbeiten mit Koinzidenzmessungen beschäftigt, deren Ergebnisse über Zählrohrempfindlichkeiten in einem Bericht von J. V. Dunworth[16] zusammengefaßt sind. Danach ist die Empfindlichkeitskurve für ein Messingzählrohr im Bereich von 0,2—3,0 eMV in Übereinstimmung mit einer Kurve, die v. Droste mit Hilfe seiner Messungen berechnet hat. Die Kurve ist durch zahlreiche Punkte belegt, wobei allerdings Einzelheiten über die Experimente meist fehlen. Dunworth gibt nicht Empfindlichkeiten, sondern nur Ansprechwahrscheinlichkeiten an. Rechnet man mit Hilfe des Raumwinkels auf Empfindlichkeit um, so ergibt sich z. B. für 2,64 eMV $1{,}83 \cdot 10^{-2}$, ein Wert, der gut zu dem von Norling paßt und etwas höher liegt als der von v. Droste.

d) Bei den übrigen Messungen, insbesondere denen von L. M. Langer, A. C. G. Mitchell u. P. W. Daniel[17] ist das Termschema der untersuchten Umwandlungen zu kompliziert, als daß man daraus sichere Empfindlichkeitswerte ableiten könnte. G. J. Sizoo u. H. Willemsen[18]) haben aus der Absorptionskurve der γ-Strahlen von RaB + C eine Empfindlichkeitskurve für Messingzählrohre abgeleitet, die im mittleren Bereich kleinere Werte zeigt als die von v. Droste, während sie bei großen und kleinen Energien übereinstimmt. Wegen der vielen Faktoren, die in ihre komplizierte Auswertung eingehen, möchten wir der von Dunworth bestätigten Kurve von v. Droste den Vorzug geben.

6. Empfindlichkeitskurven für verschiedene Zählrohre

In Tab. 1 sind alle Daten über die γ-Empfindlichkeiten zusammengefaßt, wobei die Umrechnung der gemessenen Ansprechwahrscheinlichkeiten durch Division mit 0,088 geschah. Um bessere Aussagen über den Verlauf der Empfindlichkeitskurven machen zu können, wurden einfache Berechnungen angestellt. Wenn keine Richtungsbeziehungen zwischen γ- und sekundären β-Strahlen wirksam sind, erwartet man[19], daß die Empfindlichkeit bis auf einen Faktor in der Nähe von 1 gleich dem Produkt des Absorptionskoeffizienten für die γ-Strahlen und der mittleren Reichweite der β-Strahlen ist. Da die Bedingung der Richtungsunabhängigkeit nach Abschn. 4 gut erfüllt ist, wird man erwarten, daß eine solche Berechnung den Verlauf der Empfindlichkeit richtig wiedergibt. Abb. 4 gibt die so nach der Formel von v. Droste erhaltenen Kurven für Zählrohre aus Al, Cu, Sn und Pb wieder. Die Kurven gelten für „ideale" Zählrohrwände, die so dünn sind, daß zwar Sätti-

[15] Z. Physik **100**, 529 [1936]; **101**, 474 [1936].
[16] Journ. sci. Instruments **11**, 167 [1940].
[17] Physic. Rev. **56**, 380, 422, 962 [1939].
[18] Physica **5**, 105 [1938].
[19] H. J. v. Baeyer[2]; G. v. Droste[15].

gung für die Elektronen vorliegt, die Absorption der γ-Strahlen jedoch keine Rolle spielt. Für die Reichweite der Elektronen wurde die gut bekannte praktische Reichweite in Aluminium gewählt und für die anderen Elemente Massenproportionalität der Absorption angenommen. Bei allen Zählrohren ist die Wirkung des Compton-Effekts und des Photoeffekts, nötigenfalls für K- und L-Schale getrennt, berücksichtigt. Bei Blei muß in der Nähe der K-Kante auch noch die Wirkung der Auger-Elektronen berücksichtigt werden, die den kleinen Sprung an der Kante erzeugen, außerdem über 1 eMV auch die Paarbildung.

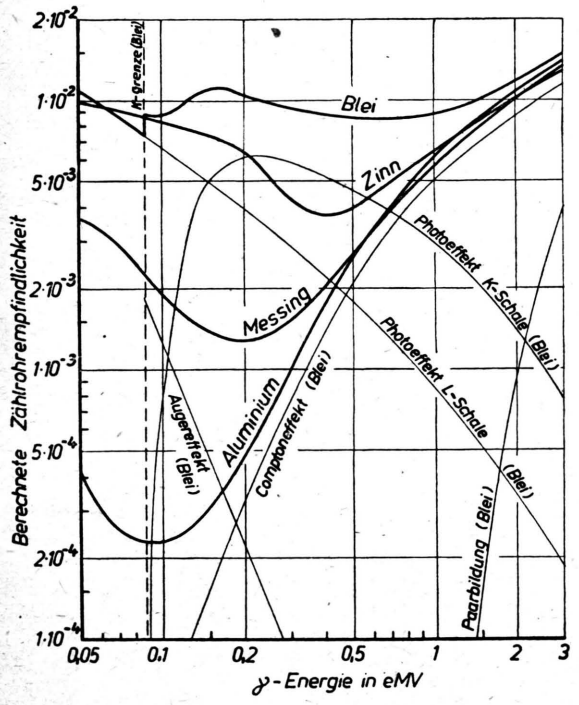


Abb. 4. Nach der Formel von v. Droste berechnete γ-Empfindlichkeiten für ideale Zählrohre.

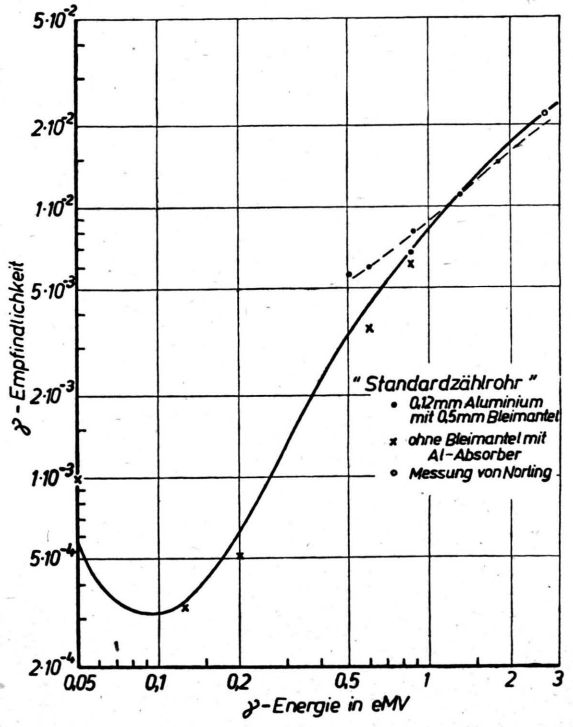


Abb. 5. γ-Empfindlichkeitskurven für Aluminiumzählrohre.

Bei dem nun folgenden Vergleich der berechneten Kurven mit den Erfahrungswerten ist zu berücksichtigen, daß die Zählrohre nicht für alle Energien ideal genannt werden können. Außerdem können sich Mängel der Berechnung zeigen, wohl vor allem durch mangelnde Massenproportionalität der β-Absorption bei den schweren Elementen.

a) *Aluminium.* Die gemessenen Punkte sind in Abb. 5 eingetragen. Bis 200 ekV gelten sie für ein reines Al-Zählrohr, bei den höheren Energien ist das Zählrohr mit Blei umgeben, außer bei dem Wert für 2,64 eMV, der von Norling übernommen ist. Bei Energien über 1 eMV ist also die Empfindlichkeit eines Bleizählrohrs wenig verschieden von der eines Aluminiumzählrohrs. Erst unter 1 eMV ist das Bleizählrohr erheblich empfindlicher, die Meßwerte liegen hier etwas höher als die für ein reines Aluminiumzählrohr. In der Abb. ist unter Zuhilfenahme der theoretischen Kurve der Verlauf eingetragen, den man danach für ein reines Aluminiumzählrohr erwartet. Die theoretische Kurve ist dabei durchweg mit dem Faktor 1,36 multipliziert und nur über 1,3 eMV etwas erhöht, um die Empfindlichkeit für 2,6 eMV richtig wiederzugeben; eine solche Erhöhung läßt sich gut verstehen wegen der großen mittleren Energie der Compton-Elektronen, die in v. Drostes Formel nicht ganz richtig wiedergegeben wird. Die Punkte bei 200 und 125 ekV sowie bei 0,85 eMV liegen gut auf der Kurve; wir schließen daraus, daß bei den betreffenden K-Einfangprozessen die Zahl der γ-Strahlen gleich der der K-Einfangungen ist. Dagegen ist der Meßwert für 50 ekV deutlich höher als der berechnete. Diese Diskrepanz tritt auch beim Blei- und beim Zinnzählrohr auf und muß als ungeklärt betrachtet werden. Es ist

vielleicht möglich, daß beim Zerfall von Yb ein Teil der K-Strahlung durch innere Umwandlung einer energiearmen γ-Komponente entsteht. Dadurch würde die Koinzidenzhäufigkeit je γ-Ausschlag erhöht. Die Meßgenauigkeit bei Cp (etwa 20% statistischer Fehler) ist nicht so groß, daß man hier etwas Ähnliches fordern müßte.

b) *Messingzählrohr.* Die in Abb. 6 eingezeichnete Kurve ist die von v. Droste, erhöht um den

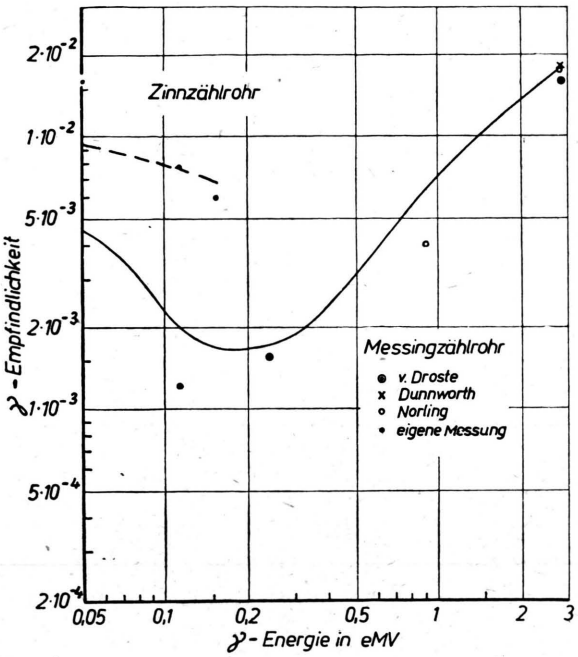


Abb. 6. Unten γ-Empfindlichkeitskurve für ein Messingzählrohr, oben für ein Zinnzählrohr.

Faktor $1{,}1_3$ wegen der Messungen von Norling und Dunworth. Die Meßpunkte von Dunworth, die alle nahe auf der Kurve liegen, sind nicht eingetragen außer dem bei 2,64 eMV. Der einzige von mir gemessene Punkt bei 125 ekV paßt zu der Kurve, wenn man bedenkt, daß er wegen Absorption in der 0,5 mm starken Wand um den Faktor $1{,}2_2$ erhöht werden muß, um für ein ideales Zählrohr zu gelten. Die Messung von Norling an Mangan (0,9 eMV) fällt etwas nach unten heraus.

c) *Zinnzählrohr.* Die Zinnschicht wurde sehr dünn gewählt, weil das Zählrohr bei kleineren Energien verwendet werden sollte, wo seine Empfindlichkeit besonders hoch ist. Daher sind nur die Punkte bei 50 und 125 ekV, allenfalls noch 200 ekV, als für das ideale Zählrohr gültig anzusehen. Die Meßpunkte (Abb. 6) bei 125 und 200 ekV passen zu einer um den Faktor 0,99 verschobenen Kurve, während für 50 ekV der Faktor $1{,}6_2$ betragen müßte. Wir haben also hier dieselbe Diskrepanz wie bei Aluminium. Der kleinere Faktor ist plausibel wegen der gegenüber Messing und Aluminium stärkeren Kernstreuung der β-Strahlen, die die praktische Reichweite verkleinert.

d) *Bleizählrohr.* Bei Blei liegen kompliziertere Verhältnisse vor als bei den anderen Zählrohren. In Abb. 7 sind zunächst die Meßpunkte eingetragen, von denen wieder Norlings Punkt bei 0,9 eMV etwas herausfällt. Der Vergleich mit dem idealen Zählrohr muß für verschiedene Bereiche getrennt erfolgen. Unterhalb der K-Grenze bei 87,8 ekV entstehen Abweichungen vom idealen Zählrohr nur durch Absorption in der Zählrohr-

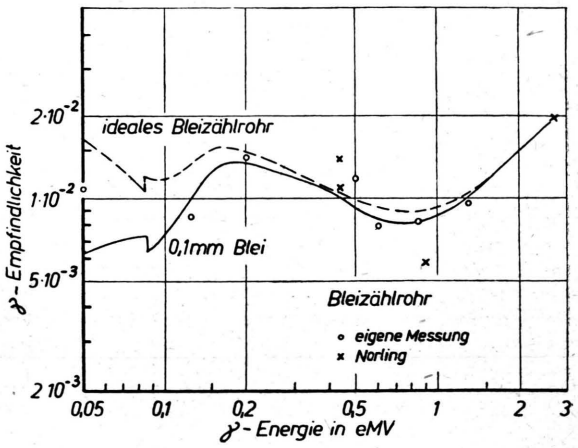


Abb. 7. γ-Empfindlichkeitskurven für Bleizählrohre.

wand. Die 50-ekV-Strahlung wird auf 40% geschwächt. Die Fluorescenzstrahlung aus der L-Schale wird nicht wirksam, weil sie sehr stark absorbiert wird, und der Compton-Effekt ist überhaupt zu klein. Oberhalb der K-Grenze bis etwa 500 ekV ist die Bleischicht von 0,1 mm noch dick genug zur Sättigung für β-Strahlen. Außer der Absorption ist noch sekundäre K-Strahlung zu berücksichtigen, die mit hoher Empfindlichkeit nachgewiesen wird. Sie wirkt wie eine Verringerung der Absorption und wurde daher versuchsweise dadurch berücksichtigt, daß nur der halbe Absorptionskoeffizient eingesetzt wurde.

Oberhalb 0,5 eMV können kleine Korrektionen dadurch auftreten, daß die Bleischicht keine Sättigungsdicke für Photoelektronen mehr hat. Über 1 eMV sollte das keine Rolle mehr spielen wegen

des geringen Unterschieds der Empfindlichkeit von Blei- und Al-Zählrohren. Außerdem ist die Wirkung der gestreuten γ-Strahlen zu berücksichtigen. Bei 2 eMV zum Beispiel haben die meisten gestreuten γ-Quanten wenig mehr als 0,2 eMV Energie, werden also mit großer Empfindlichkeit nachgewiesen. Die Wirkung dieses Effektes ist schwer zu übersehen, aber wohl nicht allzu groß. Durch Angleichen der berechneten Kurve an die gemessenen Punkte mit ihren Korrektionen erhält man wieder eine Kurve für das ideale Bleizählrohr, die in Abb. 7 zugleich mit dem plausiblen Verlauf der Kurve für das wirkliche Zählrohr (innen 0,1 mm Blei) eingetragen ist. Die neue Kurve unterscheidet sich von der berechneten (Abb. 4) bei 1,3 eMV um Faktoren zwischen 1,1 und 1,4. Bei 50 ekV dagegen müßte der Faktor 2,5 betragen. Die Schwierigkeit, die beim Aluminiumzählrohr auftrat, wird damit bestätigt.

7. Folgerungen

Als Ergebnis der vorliegenden Untersuchungen kann man die Empfindlichkeit von Zählrohren aus Aluminium, Messing, Zinn und Blei im Bereich von 50 ekV bis 3 eMV als bekannt betrachten, mit einer Genauigkeit von mindestens 20%. (Eine Ausnahme bildet nur das Gebiet um 50 ekV, wo zwischen der Messung und der Erwartung eine noch ungeklärte Diskrepanz von 40% besteht.) Mit Hilfe dieser Kenntnis ergeben sich neue Möglichkeiten für quantitative γ-Strahlmessungen mit Zählrohren, auf die im folgenden kurz hingewiesen werden soll.

a) Für die Messung der Intensität einer γ-Strahlung bekannter einheitlicher Energie hat man die Strahlenquelle senkrecht zur Zählrohrachse aufzustellen und berechnet die Nachweiswahrscheinlichkeit der Anordnung aus der Empfindlichkeit und dem effektiven Raumwinkel des Zählrohrs, der bei großen Abständen der Strahlenquelle streng, bei kleinen annähernd gleich dem geometrischen Raumwinkel ist.

b) Oberhalb etwa 1 eMV sind alle Zählrohre fast gleich empfindlich. Darunter jedoch zeigen sich sehr erhebliche Unterschiede (das Bleizählrohr ist bei 150 ekV 30-mal empfindlicher als das Aluminiumzählrohr!), die es ermöglichen, für verschiedene Zwecke jeweils das geeignetste Zählrohr zu wählen. Im Bereich von 0,1 bis 1 eMV ist ein Zählrohr, dessen innere Wand aus dünnem Blei (0,05 bis 0,2 mm) besteht, am empfindlichsten; darunter wählt man besser etwa eine dünne Zinnschicht (etwa 0,01 mm). Will man energiereiche γ-Strahlen ohne Störung durch weiche Strahlen untersuchen, so ist Aluminium sehr geeignet, dessen Empfindlichkeit im Bereich von 0,1 bis 1 eMV wesentlich stärker als proportional mit der γ-Energie ansteigt. Sucht man nach γ-Strahlung, ohne über die Energie etwas zu wissen, so wählt man am

γ-Energie	Empfindlichkeit für Standardzählrohr (0,12 mm Al) m. 0,5 mm Pb	Standardzählrohr (0,12 mm Al) ohne Pb	Messingzählrohr	Zinnzählrohr	Bleizählrohr	Autoren
ThC^{11} 2,64 eMV	—	—	$1,6_1 \cdot 10^{-2}$	—	—	v. Droste
	—	$2,18 \cdot 10^{-2}$	$1,76 \cdot 10^{-2}$	—	$2,02 \cdot 10^{-2}$	Norling
	—	—	$1,83 \cdot 10^{-2}$	—	—	Dunworth
Al^{28} 1,7$_7$ eMV	$1,46 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	—	Gentner u. Maier-Leibnitz
Na^{22} 1,3 eMV	$1,11 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	$0,96 \cdot 10^{-2}$	Maier-Leibnitz
Na^{22} 0,5 eMV	$0,56 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	$1,1_7 \cdot 10^{-2}$	Maier-Leibnitz
Mn^{56} 0,9 eMV	—	—	$0,40 \cdot 10^{-2}$	—	$0,58 \cdot 10^{-2}$	Norling
Mg^{27} 0,8$_8$ eMV	$0,82 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	—	Gentner u. Maier-Leibnitz
Mn^{54} 0,8$_5$ eMV	$0,68 \cdot 10^{-2}$	$0,62 \cdot 10^{-2}$	—	—	$0,82 \cdot 10^{-2}$	Maier-Leibnitz u. Gentner
Co (70^d) 0,6 eMV	$0,60 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	$0,80 \cdot 10^{-2}$	Maier-Leibnitz u. Gentner
ThB 0,24 eMV	—	—	$1,55 \cdot 10^{-3}$	—	—	v. Droste
Cp (163^h) 0,2 eMV	—	$0,51 \cdot 10^{-3}$	—	$0,81 \cdot 10^{-2}$	$1,42 \cdot 10^{-2}$	Maier-Leibnitz
Co (270^d) 0,125 eMV	$0,68 \cdot 10^{-4}$	$0,33 \cdot 10^{-3}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$0,78 \cdot 10^{-2}$	$0,86 \cdot 10^{-2}$	Maier-Leibnitz u. Gentner
Cp (163^h), Yb (33^d) 0,05 eMV	—	$1,0 \cdot 10^{-3}$	—	$1,5_9 \cdot 10^{-2}$	$1,0_9 \cdot 10^{-2}$	Maier-Leibnitz

Tab. 1.

besten ein Bleizählrohr von 0,1 mm Wandstärke, außen mit Aluminium umgeben, dessen Empfindlichkeit nur in engen Grenzen schwankt. Bei sehr schwachen γ-Strahlungen von weniger als 1 eMV Energie kann man mit Hilfe einer einfachen Relativmessung mit einem Blei- und einem Aluminiumzählrohr die ungefähre Energie der γ-Strahlung bestimmen.

c) Die Kenntnis der absoluten Nachweiswahrscheinlichkeit macht viele Anwendungen möglich. Z. B. läßt sich bei Positronenstrahlern einfach entscheiden, ob außer der Vernichtungsstrahlung noch γ-Strahlung ausgesandt wird. Bei β-Umwandlung mit γ-Strahlung läßt sich entscheiden, ob die γ-Strahlung die erwartete Häufigkeit hat, oder ob es notwendig ist, mehrfache Übergänge oder andere Prozesse anzunehmen. Bei Koinzidenzmessungen zwischen β- und γ-Strahlen besteht jetzt die Möglichkeit, aus der Koinzidenzhäufigkeit pro β-Ausschlag die mittlere γ-Energie pro β-Strahl zu ermitteln. Man braucht dazu ein γ-Zählrohr, dessen Empfindlichkeit sich stark mit der Energie ändert, also am besten ein Aluminiumzählrohr.

d) Besonders zu erwähnen sind zwei Möglichkeiten, die sich aus den Empfindlichkeitskurven ergeben. Das Bleizählrohr variiert im Bereich von 150 bis 1500 ekV nur wenig in der Empfindlichkeit. Man kann übersehen, daß die Unterschiede nur noch 10—15% vom Mittelwert abweichen werden, wenn man die Bleischicht von 0,1 mm auf 0,2 mm erhöht. In diesem Bereich hat man dann ein Zählrohr konstanter Empfindlichkeit. Ein Zählausschlag entspricht dem Durchgang von 100 γ-Quanten durch das Zählvolumen, unabhängig von der γ-Energie.

Andererseits ist die Empfindlichkeit des Messingzählrohrs im Bereich 0,2 bis 3 eMV bis auf $\pm$ 10% proportional der γ-Energie. Man kann erwarten, daß dieser Bereich noch bis etwa 0,1 eMV ausgedehnt wird, wenn man statt 0,5 mm Messing 2 mm Messing verwendet. Ein solches Zählrohr mißt die durchgegangene γ-Energie. Ein Zählrohrausschlag entspricht 175 eMV durch das Zählrohrvolumen gestrahlter Energie. Damit läßt sich z. B. bei β-Strahlern bei bekannter β-Strahlstärke die γ-Energie pro Zerfall unmittelbar angeben. Durch Kombination der Messung mit Blei- und Messingzählrohr ergibt sich die mittlere Energie einer γ-Strahlung, die sonst mit Zählrohren nicht gemessen werden kann.

Die Phänomenologie zweier Verfahren zur Isotopentrennung

Von Alfred Klemm

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforschg. 1, 252—257 [1946]; eingegangen am 22. März 1946)

1. Wenn ein Isotopengemisch von $x = 0$ aus, wo die Konzentrationen konstant gehalten werden, in den positiven Halbraum hineindiffundiert, dann kann man jenseits x ein Gemisch gewinnen, dessen Trennfaktor Q näherungsweise durch $\ln Q = f \ln q$ gegeben ist, wo $q = D_j/D_k$ und $f = \ln (\nu^0/\nu)$. Dabei sind ν^0 und ν die Mengen pro Flächeneinheit, die 0 und x überschritten haben. 2. An der „wandernden Grenzfläche" stromführender Salze entsteht eine Isotopenanreicherung, wenn die Wanderungsgeschwindigkeiten w_j und w_k der Isotope verschieden sind. Der Trennfaktor ist näherungsweise durch $\ln Q = f \ln q$ gegeben, wo $q = w_j/w_k$ und $f = 2 w^0 t/\sqrt{\pi D t}$. w^0 ist die mittlere Relativgeschwindigkeit von Kat- und Anionen. Die Anreicherung erstreckt sich bis zum Abstand $\sqrt{\pi D t}$ von der Grenzfläche.

Bei den meisten Verfahren zur Isotopentrennung erhält man wegen der Ähnlichkeit des Trennfaktors Q mit einer Potenz des Elementareffektes q und wegen der Kleinheit von $q - 1$ eine gute Näherungsformel für Q, wenn man in der Entwicklung von $\ln Q$ nach Potenzen von $q - 1$ nur das erste Glied berücksichtigt, wenn man also schreibt

$$\ln Q = \pm f \alpha . \qquad (1)$$

Bei dieser Näherung ist es belanglos, ob α gleich $(q - 1)$ oder $\ln q$ oder z. B. 2 $(\sqrt{q} - 1)$ gesetzt wird. Der Elementareffekt q kann die Konstante

besten ein Bleizählrohr von 0,1 mm Wandstärke, außen mit Aluminium umgeben, dessen Empfindlichkeit nur in engen Grenzen schwankt. Bei sehr schwachen γ-Strahlungen von weniger als 1 eMV Energie kann man mit Hilfe einer einfachen Relativmessung mit einem Blei- und einem Aluminiumzählrohr die ungefähre Energie der γ-Strahlung bestimmen.

c) Die Kenntnis der absoluten Nachweiswahrscheinlichkeit macht viele Anwendungen möglich. Z. B. läßt sich bei Positronenstrahlern einfach entscheiden, ob außer der Vernichtungsstrahlung noch γ-Strahlung ausgesandt wird. Bei β-Umwandlung mit γ-Strahlung läßt sich entscheiden, ob die γ-Strahlung die erwartete Häufigkeit hat, oder ob es notwendig ist, mehrfache Übergänge oder andere Prozesse anzunehmen. Bei Koinzidenzmessungen zwischen β- und γ-Strahlen besteht jetzt die Möglichkeit, aus der Koinzidenzhäufigkeit pro β-Ausschlag die mittlere γ-Energie pro β-Strahl zu ermitteln. Man braucht dazu ein γ-Zählrohr, dessen Empfindlichkeit sich stark mit der Energie ändert, also am besten ein Aluminiumzählrohr.

d) Besonders zu erwähnen sind zwei Möglichkeiten, die sich aus den Empfindlichkeitskurven ergeben. Das Bleizählrohr variiert im Bereich von 150 bis 1500 ekV nur wenig in der Empfindlichkeit. Man kann übersehen, daß die Unterschiede nur noch 10—15% vom Mittelwert abweichen werden, wenn man die Bleischicht von 0,1 mm auf 0,2 mm erhöht. In diesem Bereich hat man dann ein Zählrohr konstanter Empfindlichkeit. Ein Zählausschlag entspricht dem Durchgang von 100 γ-Quanten durch das Zählvolumen, unabhängig von der γ-Energie.

Andererseits ist die Empfindlichkeit des Messingzählrohrs im Bereich 0,2 bis 3 eMV bis auf $\pm$ 10% proportional der γ-Energie. Man kann erwarten, daß dieser Bereich noch bis etwa 0,1 eMV ausgedehnt wird, wenn man statt 0,5 mm Messing 2 mm Messing verwendet. Ein solches Zählrohr mißt die durchgegangene γ-Energie. Ein Zählrohrausschlag entspricht 175 eMV durch das Zählrohrvolumen gestrahlter Energie. Damit läßt sich z. B. bei β-Strahlern bei bekannter β-Strahlstärke die γ-Energie pro Zerfall unmittelbar angeben. Durch Kombination der Messung mit Blei- und Messingzählrohr ergibt sich die mittlere Energie einer γ-Strahlung, die sonst mit Zählrohren nicht gemessen werden kann.

Die Phänomenologie zweier Verfahren zur Isotopentrennung

Von Alfred Klemm

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforschg. 1, 252—257 [1946]; eingegangen am 22. März 1946)

1. Wenn ein Isotopengemisch von $x = 0$ aus, wo die Konzentrationen konstant gehalten werden, in den positiven Halbraum hineindiffundiert, dann kann man jenseits x ein Gemisch gewinnen, dessen Trennfaktor Q näherungsweise durch $\ln Q = f \ln q$ gegeben ist, wo $q = D_j/D_k$ und $f = \ln (\nu^0/\nu)$. Dabei sind ν^0 und ν die Mengen pro Flächeneinheit, die 0 und x überschritten haben. 2. An der „wandernden Grenzfläche" stromführender Salze entsteht eine Isotopenanreicherung, wenn die Wanderungsgeschwindigkeiten w_j und w_k der Isotope verschieden sind. Der Trennfaktor ist näherungsweise durch $\ln Q = f \ln q$ gegeben, wo $q = w_j/w_k$ und $f = 2 w^0 t/\sqrt{\pi D t}$. w^0 ist die mittlere Relativgeschwindigkeit von Kat- und Anionen. Die Anreicherung erstreckt sich bis zum Abstand $\sqrt{\pi D t}$ von der Grenzfläche.

Bei den meisten Verfahren zur Isotopentrennung erhält man wegen der Ähnlichkeit des Trennfaktors Q mit einer Potenz des Elementareffektes q und wegen der Kleinheit von $q - 1$ eine gute Näherungsformel für Q, wenn man in der Entwicklung von $\ln Q$ nach Potenzen von $q - 1$ nur das erste Glied berücksichtigt, wenn man also schreibt

$$\ln Q = \pm f \alpha . \qquad (1)$$

Bei dieser Näherung ist es belanglos, ob α gleich $(q - 1)$ oder $\ln q$ oder z. B. 2 $(\sqrt{q} - 1)$ gesetzt wird. Der Elementareffekt q kann die Konstante

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

des Massenwirkungsgesetzes, der Quotient der Diffusionskoeffizienten oder der Quotient der Ionenwanderungsgeschwindigkeiten, α kann der Thermodiffusionsfaktor sein. Der Trennfaktor Q für die Isotope j und k ist

$$Q_{jk} = \gamma_j \gamma'_k/(\gamma_k \gamma'_j) . \tag{2}$$

γ und γ' sind Molenbrüche in den zwei Gemischen, auf die sich der Trennfaktor bezieht. f ist die Vervielfachung. Um Versuchsergebnisse durch Zahlenangaben für q, α oder μ präzis angeben zu können, ist es zweckmäßig, folgende Beziehungen zugrunde zu legen:

$$\alpha_{jk} = \ln q_{jk} = \mu \ln (m_j/m_k) . \tag{3}$$

m Isotopenmasse, μ Masseneffekt. Die Definition (3) hat den Vorteil, daß dem Reziprokwert von q und m_j/m_k der α-Wert mit umgekehrtem Vorzeichen entspricht.

Gewisse Trennverfahren lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Bei den Verfahren erster Art ist die Vervielfachung f eine Funktion der Ausbeute N und der umgesetzten Menge N^0; und zwar gilt ungefähr

$$f = \ln (N^0/N) . \tag{4}$$

Nur wenn die relative Ausbeute N/N^0 sehr klein ist, wird f groß. Bei den Verfahren zweiter Art besteht kein solcher Zusammenhang zwischen f, N und N^0. Man kann diese Verfahren so gestalten, daß die Vervielfachung groß und die relative Ausbeute von der Größenordnung 1 ist. Wir erläutern dies an zwei einfachen Beispielen:

a) *Restverfahren.* Beim Eindampfen einer Flüssigkeit werde der Dampf kontinuierlich abgeführt, aber so langsam, daß an der Grenze zwischen Flüssigkeit und Dampf stets die Gleichgewichtsverteilung gewahrt bleibt. Dann ist der Trennfaktor zwischen der Flüssigkeit und dem entweichenden Dampf

$$q = N_j\, d\, N_k/(N_k\, d\, N_j) . \tag{5}$$

N Flüssigkeitsmenge, $-dN$ pro Zeitelement entwickelte Dampfmenge, q Konstante des Massenwirkungsgesetzes. Die Integration ergibt

$$N^0_k/N_k = (N^0_j/N_j)^q \tag{6}$$

N^0 ursprüngliche Flüssigkeitsmenge. Der Trennfaktor zwischen dem Rest der Flüssigkeit und der ursprünglichen Flüssigkeit ist

$$Q = N_j\, N^0_k/(N_k\, N^0_j) = (N^0_j/N_j)^{q-1} . \tag{7}$$

Es ist

$$\ln Q = f(q-1) , \tag{8}$$

$$f = \ln (N^0_j/N_j) . \tag{9}$$

Das Restverfahren ist also ein Verfahren erster Art.

b) *Gegenstrom.* Bei einer Rektifikationskolonne mit z Kammern sei der Trennfaktor zwischen Flüssigkeit und Gas innerhalb einer Kammer gleich q. Ist die Kolonne im Gleichgewicht, so besitzt das in die nächste Kammer aufsteigende Gas die gleiche Isotopenzusammensetzung wie die von der nächsten Kammer herablaufende Flüssigkeit. Also ist im Gleichgewicht der Trennfaktor zwischen den Flüssigkeiten zweier aufeinander folgender Kammern q und zwischen den Flüssigkeiten der ersten und letzten Kammer

$$Q = q^z . \tag{10}$$

Vergleicht man das gemittelte Mischungsverhältnis in der oberen Hälfte der Säule mit dem in der unteren Hälfte der Säule, so entspricht dem eine von der Zellenzahl abhängige Vervielfachung, wobei die relative Ausbeute von der Größenordnung 1 ist. Also sind Gegenstromverfahren Verfahren zweiter Art.

1. Spitzenverfahren[1]

Ein Isotopengemisch möge von der Ebene $x = 0$ aus in den positiven Halbraum hineindiffundieren. Es sei dafür gesorgt, daß die Konzentrationen bei $x = 0$ konstant bleiben. Dann gilt im Idealfall für jede Isotopenart i die Anfangsbedingung

$$n_i = 0 \text{ für } t = 0 \text{ und } 0 < x < \infty , \tag{11}$$

die Randbedingung

$$n_i = n_i^0 \text{ für } x = 0 \text{ und } 0 < t < \infty \tag{12}$$

und die Differentialgleichung

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 n_i}{\partial x^2} . \tag{13}$$

x Ortskoordinate, t Zeit, n Menge pro Volumeneinheit, D Diffusionskonstante. Die Lösung lautet

$$n_i = n_i^0 [1 - \Phi(\zeta_i)] , \tag{14}$$

$$\zeta_i = \frac{x}{2\sqrt{D_i\, t}} , \tag{15}$$

$$\Phi(\zeta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\zeta} e^{-\zeta^2} d\zeta . \tag{16}$$

[1] A. Klemm, Z. Physik. Chem. **193**, 29 [1943].

Für die Menge pro Flächeneinheit

$$v_i = \int_x^\infty n_i \, dx, \qquad v_i^0 = \int_0^\infty n_i \, dx \quad (17)\ (18)$$

erhält man

$$v_i = n_i^0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D_i t}\ \psi(\zeta_i), \qquad (19)$$

$$v_i^0 = n_i^0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D_i t}, \qquad (20)$$

$$\psi(\zeta) = e^{-\zeta^2} - \sqrt{\pi}\,\zeta\,[1 - \Phi(\zeta)]. \qquad (21)$$

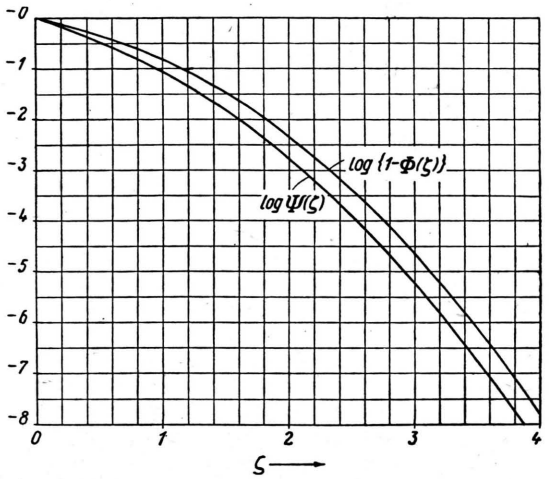


Abb. 1. Zur relativen Ausbeute beim Spitzenverfahren.

Abb. 1 zeigt die Zehnerlogarithmen der Funktionen $[1 - \Phi(\zeta)]$ und $\psi(\zeta)$. Wir definieren zwei Arten von Trennfaktoren durch

$$Q_{jk} = \frac{n_j n_k^0}{n_k n_j^0}, \qquad Q_{jk}^* = \frac{v_j n_k^0}{v_k n_j^0}. \quad (22)\ (23)$$

Einsetzen von (14) und (19) in (22) und (23) ergibt

$$\ln Q_{jk} = \ln[1 - \Phi(\zeta_j)] - \ln[1 - \Phi(\zeta_k)], \qquad (24)$$

$$\ln Q_{jk}^* = \frac{1}{2} \ln D_j/D_k + \ln \psi(\zeta_j) - \ln \psi(\zeta_k). \quad (25)$$

Für $D_j/D_k \to 1$ wird aus (24) und (25) näherungsweise

$$\ln Q_{jk} = \frac{\partial \ln[1 - \Phi]}{\partial \zeta} \frac{\partial \zeta}{\partial D}(D_j - D_k), \qquad (26)$$

$$\ln Q_{jk}^* = \left(\frac{1}{2D} + \frac{\partial \ln \psi}{\partial \zeta} \frac{\partial \zeta}{\partial D}\right)(D_j - D_k). \quad (27)$$

Einsetzen von (15), (16) und (21) in (26) und (27) ergibt

$$\ln Q_{jk} = f a_{jk}, \qquad f = \frac{\zeta \exp(-\zeta^2)}{\sqrt{\pi}\,[1 - \Phi(\zeta)]}, \quad (28)\ (29)$$

$$\ln Q_{jk}^* = f^* a_{jk}, \quad f^* = \frac{\exp(-\zeta^2)}{2\psi(\zeta)}, \qquad (30)\ (31)$$

$$a_{jk} = (D_j - D_k)/D. \qquad (32)$$

Der Elementareffekt ist

$$q_{jk} = D_j/D_k. \qquad (33)$$

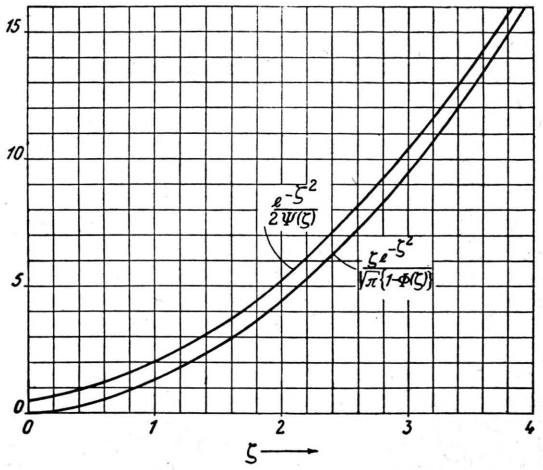


Abb. 2. Die Vervielfachung beim Spitzenverfahren.

Die Vervielfältigung $f(\zeta)$ bzw. $f^*(\zeta)$ gemäß (29) bzw. (31) ist in Abb. 2 dargestellt. Für $\zeta \to \infty$ gilt

$$1 - \Phi(\zeta) = \frac{\exp(-\zeta^2)}{\sqrt{\pi}\,\zeta}, \qquad (34)$$

$$\psi(\zeta) = \frac{\exp(-\zeta^2)}{2\zeta^2}. \qquad (35)$$

Einsetzen von (34) und (35) in (19), (29) und (31) ergibt die für $\zeta \to \infty$ gültigen Beziehungen

$$\ln(\nu^0/\nu) = f = f^* = \zeta^2. \qquad (36)$$

Die relative Ausbeute ν^0/ν ist also logarithmiert für $q_{jk} \to 1$ und $\zeta \to \infty$ gleich der Vervielfachung, d. h. das Spitzenverfahren ist den Verfahren erster Art zuzuordnen. In Tab. 1 sind für $\sqrt{q} = 1{,}1$ und $\alpha = 0{,}2$ Werte für Q und Q^* eingetragen, die nach (24) und (25) bzw. (28) und (30) ausgerechnet worden sind.

Als Beispiel schildern wir einen Versuch, über den schon früher berichtet wurde[1]. Es wurde eine Säule von 5 cm Länge und 2,5 cm Durchmesser her-

ζ_j	Q exakt	Q Näherung	Q* exakt	Q* Näherung
0	1	1	1,1	1,105
1	1,31	1,3	1,52	1,51
2	2,5	2,4	3,0	2,9
3	7,2	6,6	8,6	7,9
4	32	27	38	33

Tab. 1.

gestellt, die auf der einen Seite (1 cm) aus Cu_2S und auf der anderen Seite (4 cm) aus Ag_2S bestand. Diese Säule wurde während 12 Stdn. auf 450° C gehalten. Die Cu- und Ag-Ionen sind in den genannten Salzen bei Zimmertemperatur praktisch unbeweglich, oberhalb des Umwandlungspunktes (91° C bei Cu_2S, 179° C bei Ag_2S) dagegen sehr beweglich. Während der 12 Stdn. trat also eine unvollständige Vermischung der Cu- und Ag-Ionen ein. Nach Abkühlung wurde am Ende des Ag_2S-Teiles ein 1,5 cm dickes Stück abgeschnitten und daraus wurden einige 10 mg Cu gewonnen. Die massenspektrographische Analyse ergab als Trennfaktor dieses Kupfers in bezug auf natürliches Kupfer ungefähr 1,055. Wenn die Isotopenhäufigkeiten beim natürlichen Kupfer 70,1% ^{63}Cu und 29,9% ^{65}Cu sind[2], so enthielt das angereicherte Kupfer ungefähr 71,1% ^{63}Cu und 28,8% ^{65}Cu. Die Theorie für den Halbraum ist bei der gewählten Verkürzung der Anordnung im Vergleich zur Meßgenauigkeit ohne beachtlichen Fehler anwendbar. Die ursprünglich scharfe Grenze zwischen Cu_2S und Ag_2S ist die Ebene $x = 0$. Dort herrscht die zeitlich konstante Cu-Konzentration n^0, die gleich der halben Cu-Konzentration im reinen Cu_2S ist. Die in der Theorie vorkommenden Größen waren beim Experiment:

$D = 1{,}1$ cm²/d, $n^0 = 2{,}25$ g Cu/cm³, ln $(m_2/m_1) = 0{,}031$, $x = 2{,}5$ cm, $t = 0{,}5$ d. Daraus folgt: $\zeta = 1{,}68$, $\psi(\zeta) = 7{,}8 \cdot 10^{-3}$, $\nu = 14{,}6$ mg Cu/cm², $f^* = 4$. Massenspektrographisch wurde gefunden: ln $Q^* = 0{,}055 \pm 0{,}025$. Daraus folgt: ln $(D_1/D_2) = 0{,}0137 \pm 0{,}0062$, $\mu = -0{,}44 \pm 0{,}2$.

2. Stauverfahren[3]

Zur Beschreibung des Stauverfahrens wollen wir uns einen konkreten Fall vorstellen: Der positive Halbraum sei mit geschmolzenem $PbCl_2$ erfüllt, der negative mit geschmolzenem TlCl. Es werde nun ein elektrisches Feld in der x-Richtung angelegt. Dann werden die Kationen im Mittel relativ zu den Chlorionen sehr bald eine stationäre ortsunabhängige Wanderungsgeschwindigkeit w^0 annehmen. Das ist trotz der größeren Leitfähigkeit von $PbCl_2$ gegenüber dem TlCl dadurch möglich, daß sich an der Grenzfläche infolge Abwanderns der Pb-Ionen ein Chlorionenüberschuß und damit eine negative Raumladung bildet, deren Feld sich dem äußeren Feld überlagert. Die dabei entstehenden Konzentrationsänderungen sind vernachlässigbar klein. Die Grenzfläche bleibt bis auf eine geringfügige Diffusionsverbreiterung scharf, weil sich Pb- und Tl-Ionen, die an Stellen gleicher Feldstärke sind, wegen des Unterschiedes ihrer Beweglichkeiten im Sinne einer Verschärfung der Grenzfläche gegeneinander verschieben. Die Ebene $x = 0$ sei für alle Zeiten die Grenzfläche.

Die z Bleiisotope mögen nun die Konzentrationen n_i, die ortsunabhängigen Anfangskonzentrationen n_i^0, die konstanten Diffusionskoeffizienten D_i und an Stellen ohne Konzentrationsgradienten die Wanderungsgeschwindigkeiten w_i relativ zu den Chlorionen besitzen. Die $(z-1)$ Elementareffekte

$$q_{jk} = w_j/w_k \tag{37}$$

seien konstant. Die w_i sind wegen der durch Raumladungen entstehenden Ortsabhängigkeit der Feldstärke Funktionen von x und t. Die Summe der Teilchenströme ist null:

$$\sum_{i=1}^{i=z}\left[(w_i - w^0)\, n_i - D_i \frac{\partial n_i}{\partial x}\right] = 0\,. \tag{38}$$

Es gelten die z Differentialgleichungen

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -(w_i - w^0)\frac{\partial n_i}{\partial x} - n_i \frac{\partial w_i}{\partial x} + D_i \frac{\partial^2 n_i}{\partial x^2}\,. \tag{39}$$

Die z Anfangsbedingungen lauten

$$n_i = n_i^0 \text{ für } t = 0 \text{ und } 0 < x < \infty\,, \tag{40}$$

und die z Randbedingungen

$$(w_i - w^0)\, n_i - D_i \frac{\partial n_i}{\partial x} = 0 \text{ für } x = 0 \text{ und } 0 < t < \infty. \tag{41}$$

Da die vollständige Integration dieses Gleichungssystems zu schwierig ist, machen wir die Annahme, daß außer einem häufigen Isotop nur Isotope beteiligt sind, deren Konzentrationen zu jeder Zeit sehr klein sind. Dann ist die Leitfähigkeit und deshalb die Feldstärke und deshalb w_i

[2] H. Ewald, Z. Physik **122**, 487 [1944].
[3] A. Klemm, Naturwiss. **32**, 69 [1944]; Z. Physik **123**, 10 [1944].

konstant, und wir haben z unabhängige Differentialgleichungen

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -(w_i - w^0)\frac{\partial n_i}{\partial x} + D_i \frac{\partial^2 n_i}{\partial x^2} \qquad (42)$$

und z unabhängige Randbedingungen (41). Die Lösung kann man einer Arbeit von M. Mason und W. Weaver[4] entnehmen. Sie lautet

$$n_i = n_i^0\, \Omega(\zeta_i, \vartheta_i), \qquad (43)$$

$$\Omega(\zeta, \vartheta) = -\frac{2}{\sqrt{\pi}}\vartheta\, e^{-(\vartheta-\zeta)^2} + \frac{1}{2}[1 - \Phi(\vartheta - \zeta)]$$
$$+ \frac{1}{2}[1 + 4\vartheta(\vartheta+\zeta)][1 - \Phi(\vartheta+\zeta)]\, e^{4\zeta\vartheta}, \qquad (44)$$

$$\zeta_i = \frac{x}{2\sqrt{D_i t}}, \quad \vartheta_i = \frac{w_i - w^0}{2}\sqrt{\frac{t}{D_i}}. \qquad (45)\ (46)$$

Ist j eines der seltenen und k das häufige Isotop, so ist der Trennfaktor

$$Q_{jk} = n_j n_k^0 / (n_k n_j^0) \qquad (47)$$

gegeben durch

$$Q_{jk} = \Omega(\zeta_j, \vartheta_j) \qquad (48)$$

und es ist

$$w_j - w^0 = w_j - w_k\,. \qquad (49)$$

Ist j das häufige und k eines der seltenen Isotope, so hat man

$$Q_{jk} = 1/\Omega(\zeta_k, \vartheta_k) \qquad (50)$$

und

$$w_k - w^0 = -(w_j - w_k)\,. \qquad (51)$$

Allgemein gilt

$$\ln Q_{jk} = \ln\Omega(\zeta_j, \vartheta_j) - \ln\Omega(\zeta_k, \vartheta_k), \qquad (52)$$

und näherungsweise für

$$D_j/D_k \to 1 \text{ und } w_j/w_k \to 1:$$

$$\ln Q_{jk} = \frac{\partial \ln\Omega}{\partial\zeta}\frac{\partial\zeta}{\partial D}(D_j - D_k)$$
$$+ \frac{\partial\ln\Omega}{\partial\vartheta}\left[\frac{\partial\vartheta}{\partial D}(D_j - D_k) + \frac{\partial\vartheta}{\partial w}(w_j - w_k)\right]. \qquad (53)$$

Da in (53) $\partial\vartheta/\partial D$ sowie $\partial\vartheta/\partial w$ für $w_j = w_k = w^0$ und $\partial \ln\Omega/\partial\zeta$ sowie $\partial\ln\Omega/\partial\vartheta$ für $\vartheta = 0$ zu bilden ist, reduziert sich (53) zu

$$\ln Q_{jk} = \left(\frac{\partial\Omega}{\partial\vartheta}\right)_{\vartheta=0}\frac{1}{2}\sqrt{\frac{t}{D}}\,(w_j - w_k)\,. \qquad (54)$$

[4] Physic. Rev. **23**, 424 [1924].

Durch Einsetzen von (44) in (54) ergibt sich

$$\ln Q_{jk} = -f\,\alpha_{jk}, \qquad (55)$$

$$f = (2\,w^0\,t/\sqrt{\pi\,D\,t})\,\psi(\zeta), \qquad (56)$$

$$\alpha_{jk} = (w_j - w_k)/w^0\,. \qquad (57)$$

$\psi(\zeta)$ ist durch (21) definiert. In Abb. 3 ist Q_{jk} für $x = 0$ als Funktion von $\frac{1}{2}(w_j - w_k)\sqrt{t/D}$ nach

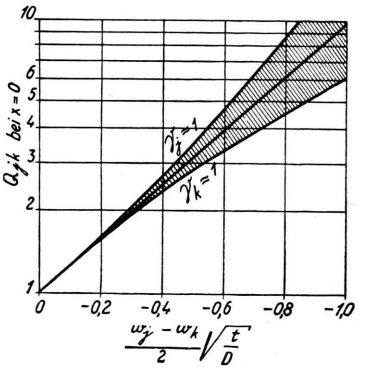


Abb. 3. Der Trennfaktor an der stauenden Grenzfläche.

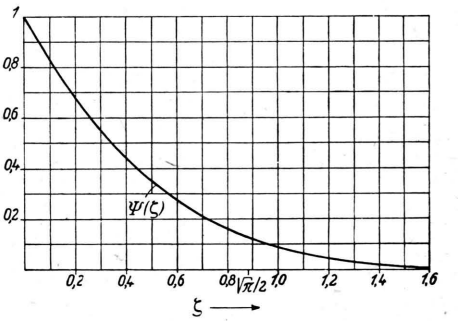


Abb. 4. Der räumliche Verlauf des Trennfaktors beim Stauverfahren.

(48), (50) und (55) eingetragen. In dem schraffierten Gebiet der Abb. 3 müssen alle Q_{jk} für $x = 0$ und beliebige Isotopenmischungen (w_i = konstant) liegen. Die Näherung (55) ist am Anfang des Stauvorganges für beliebige Mischungen brauchbar und zeigt, daß das Stauverfahren ein Verfahren zweiter Art ist.

In Abb. 4 ist $\psi(\zeta)$ nach (21) als Funktion von ζ aufgetragen. $\psi(\zeta)$ läßt sich schematisieren durch eine Funktion $\psi'(\zeta)$, die definiert ist durch

$$\left.\begin{aligned} &\psi'(\zeta) = 1 - 2\zeta/\sqrt{\pi} \quad \text{für } 0 < \zeta < \sqrt{\pi}/2, \\ &\psi'(\zeta) = 0 \qquad\qquad\quad \text{für } \sqrt{\pi}/2 < \zeta < \infty. \end{aligned}\right\} \qquad (58)$$

$\psi(\zeta)$ ähnelt $\psi'(\zeta)$, denn die Ableitungen beider Funktionen sind $\leqslant 0$, $\psi(0) = \psi'(0) = 1$ und

$$\int_0^\infty \psi(\zeta)\, d\zeta = \int_0^\infty \psi'(\zeta)\, d\zeta = \frac{\sqrt{\pi}}{4}. \tag{59}$$

Die praktische Reichweite der Anreicherung ist derjenige Abstand x von der Grenzfläche, bei dem $\psi'(\zeta)$ verschwindet, also

$$x = \sqrt{\pi D t}. \tag{60}$$

Die Näherungslösung (55) erhält man auch, wenn man (39) und (41) in für den Anfang des Stauvorganges zulässiger Weise ändert. Man schreibe nämlich (39) und (41) in der Form

$$\frac{\partial \ln n_i}{\partial t} = -(w_i - w^0)\frac{\partial \ln n_i}{\partial x} - \frac{\partial w_i}{\partial x} + D_i\left(\frac{\partial \ln n_i}{\partial x}\right)^2 + D_i \frac{\partial^2 \ln n_i}{\partial x^2}, \tag{61}$$

$$(w_i - w^0) - D_i \frac{\partial \ln n_i}{\partial x} = 0 \text{ bei } x = 0, \tag{62}$$

setze $w_i =$ konstant und streiche in (61) die Glieder mit $\partial \ln n_i/\partial x$, weil aus (62) zusammen mit der Anfangsbedingung (40) folgt, daß $\partial^2 \ln n_i/\partial x^2$ für $t = 0$ bei $x = 0$ unendlich groß ist. Man hat dann statt (61)

$$\frac{\partial \ln n_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 \ln n_i}{\partial x^2}. \tag{63}$$

Die Lösung von (63) für (62) und (40) lautet

$$\ln(n_i/n_i^0) = -(4/\sqrt{\pi})\,\vartheta_i\,\psi(\zeta_i). \tag{64}$$

Sie führt, in (53) statt $\ln \Omega(\zeta_i, \vartheta_i)$ eingesetzt, zu (55).

Zum Schluß bringen wir eine Überlegung, die bei der praktischen Bestimmung des Elementareffektes nützlich sein kann: Wir denken uns einen mit $PbCl_2$ gefüllten Behälter mit den Molinhalten N_i, der zwei Öffnungen für den Ein- und Austritt des Stromes besitzt. In Öffnung 1 befinde sich die stauende Grenzfläche. Öffnung 2 (Querschnitt S) möge genügend weit von Öffnung 1 entfernt sein, so daß die Konzentrationen n_i in und in der Umgebung der Öffnung 2 während der Versuchsdauer konstant bleiben. Dann ist ein Molinhalt des Behälters nach der Zeit t:

$$N_i = N_i^0 - S\, n_i^0 \frac{w_i - w^0}{w^0} \int_0^t w^0\, dt. \tag{65}$$

Nun ist die durch Öffnung 2 getretene Ladungsmenge Q:

$$Q = S\, F\, n_{Cl}^0 \int_0^t w^0\, dt. \tag{66}$$

F Faraday-Konstante. Einsetzen von (66) in (65) ergibt

$$\frac{w_i - w^0}{w^0} = \frac{N_i^0 - N_i}{N_i^0}\,\frac{F N_{Cl}^0}{Q}, \tag{67}$$

und für zwei Isotope j und k:

$$\frac{w_j - w_k}{w^0} = -\left(\frac{N_j}{N_j^0} - \frac{N_k}{N_k^0}\right)\frac{F N_{Cl}^0}{Q}. \tag{68}$$

Die Benützung von (68) zur Bestimmung des Elementareffektes hat den Vorteil, daß man den Diffusionskoeffizienten nicht zu kennen braucht und daß Konvektion im Behälter zulässig ist, solange kein angereichertes Gemisch bis zur Öffnung 2 gelangt.

Theorie des Sperrschicht-Photoeffekts

Von Kurt Lehovec

(Z. Naturforschg. 1, 258—263, [1946]; eingegangen am 11. Februar 1946)

Es wird eine Theorie des Sperrschicht-Photoeffekts gegeben, die sich auf die folgenden Annahmen stützt:

1. Der Halbleiter ist ein Störstellen-Halbleiter.
2. Durch die Übertrittsarbeit Metall/Halbleiter ist eine bestimmte Konzentration der Elektronen und Defektelektronen im Halbleiter an der Metallgrenze festgelegt, die sich bei Belichtung nicht ändert.
3. Durch Lichtabsorption werden im Grundgitter Paare von Elektronen und Defektelektronen ausgelöst.

Es werden Differentialgleichungen aufgestellt, die den Zusammenhang zwischen Photo-Strom und -Spannung, Beleuchtungsstärke, Lichtfrequenz und den Eigenschaften von Halbleiter und Elektrode enthalten. Bei Defekthalbleitern, wie z. B. Selen und Kupferoxydul, fließen die durch Lichteinstrahlung in der Sperrschicht ausgelösten Elektronen stets zur Elektrode, und die Defektelektronen im Fall der Leerlaufspannung ebenfalls zur Elektrode, im Fall des Kurzschlußstroms in den Halbleiter. Praktisch ausschließliche Überschußhalbleitung oder praktisch ausschließliche Defekthalbleitung und Bildung von Elektronen und Defektelektronen durch Lichtabsorption sind notwendige Bedingungen für einen nennenswerten Sperrschicht-Photoeffekt.

In der vorliegenden Arbeit werden die Vorgänge bei Belichtung der Sperrschicht diskutiert und die Grundlagen zur mathematischen Behandlung der Eigenschaften der Sperrschicht-Photozelle gegeben. Dadurch wird, wie wir in einer folgenden Arbeit zeigen werden, die Berechnung von Photo-Spannung und -Strom in Abhängigkeit von Belichtungsstärke, Lichtfrequenz, spezifischen Eigenschaften von Halbleiter und Metallelektrode und vom Widerstand im äußern Stromkreis ermöglicht.

Der prinzipielle Aufbau einer Sperrschicht-Photozelle ist der folgende: Auf einer Metallelektrode M_1 befindet sich eine passende Halbleiterschicht, auf welcher eine lichtdurchlässige Metallelektrode M_2 aufgebracht ist. Die „Sperrschicht", d. i. eine Schicht mit spannungs- und richtungsabhängigem Widerstand, bildet sich in dem unmittelbar an M_2 angrenzenden Teil des Halbleiters aus und ist abhängig von M_2 und der Vorbehandlung des Halbleiters. Auch die Aufbringungsart von M_2 ist von Bedeutung. Die Ausbildung einer Sperrschicht bei M_1 läßt sich durch geeignete Wahl des Elektrodenmetalls weitgehend unterdrücken. Die Sperrschicht hat einen geringen Widerstand bei Stromdurchgang in der einen Richtung („Flußrichtung"), dagegen einen hohen Widerstand bei Stromdurchgang in der entgegengesetzten Richtung („Sperrichtung"). Daher findet die im Prinzip gleiche Anordnung zur Gleichrichtung von Wechselströmen weit verbreitete Anwendung (Sperrschicht-Gleichrichter). Bei Belichtung des Halbleiters durch M_2 hindurch entsteht zwischen M_1 und M_2 eine Spannung, die „Photospannung". Bei leitender Verbindung von M_1 und M_2 fließt ein Strom, der „Photostrom".

Da eine Sperrschicht-Photozelle sozusagen ein belichteter Gleichrichter ist, muß eine umfassende Theorie der Sperrschicht-Photozelle die Theorie des Sperrschicht-Gleichrichters als Spezialfall für fehlende Lichtintensität enthalten. Die Wirkungsweise der Sperrschicht-Gleichrichter wurde früher vorwiegend auf gitterfremde Zwischenschichten, „chemische Sperrschichten", zurückgeführt. In neueren Untersuchungen[1,2] ist jedoch die „physikalische Sperrschicht", welche auf den besonderen Energieverhältnissen der Metallelektrode und der angrenzenden Halbleiterschicht beruht, in den Vordergrund getreten. Die älteren Theorien über den

[1] N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. [London] (Ser. A) **171**, 27 [1939].

[2] W. Schottky, Z. Physik **113**, 367 [1939]; **118**, 534 [1942]; W. Schottky u. E. Spenke, Wiss. Veröff. Siemens-Werke XVIII.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Sperrschicht-Photoeffekt haben angenommen, daß die lichtelektrisch im Halbleiter ausgelösten Ladungsträger überthermische Energie besitzen und über zahlreiche „freie Weglängen" beibehalten, so daß sie eine (chemische) „Sperrschicht" durchdringen können[3]. Demgegenüber ist Mott davon ausgegangen, daß die Energieverteilung der lichtelektrisch ausgelösten Ladungsträger die gleiche ist wie die der thermisch ausgelösten, und ist im Anschluß an seine Arbeit über den Kupferoxydul-Gleichrichter[4] zu einer qualitativen Deutung der wichtigsten Eigenschaften der Kupferoxydul-Photozelle gelangt[4]. Als Grundlage quantitativer Vergleiche mit den Experimenten ist es jedoch notwendig, die von Mott benützten Vorstellungen weiter auszubauen und quantitative Beziehungen (Differentialgleichungen) aufzustellen. Dies wird in der vorliegenden Arbeit durchgeführt. Bezüglich der quantitativen Auswertung (Integration) der Grundgleichungen wird auf eine folgende Arbeit verwiesen.

I. Qualitatives über Dunkel- und Photo-Leitfähigkeit und über die Sperrschicht bei Kupferoxydul und Selen

Kupferoxydul verdankt seine *Dunkelleitfähigkeit* überschüssig eingebauten Sauerstoff-Atomen („Störstellen"). Auch Selen der hexagonalen Modifikation gehört zu den „Störstellen-Halbleitern"[5], obzwar die Natur der Störstellen bisher noch nicht vollständig geklärt werden konnte (vermutlich fehlgeordnete Selen-Atome bzw. -Ionen). Das Vorzeichen von Hall-Effekt und Thermospannung deutet bei Kupferoxydul und bei Selen auf überwiegende Leitung durch „Elektronenlöcher" (Defektelektronen) hin. Die Elektronenlöcher entstehen dadurch, daß sich ein Teil der Elektronen aus dem obersten, beim absoluten Nullpunkt vollbesetzten Energieband bei höheren Temperaturen an Störstellen anlagert. Die Elektronenlöcher verhalten sich wie positiv geladene Korpuskeln von ungefähr Elektronenmasse.

Die Leitfähigkeit von Kupferoxydul und Selen steigt bei *Belichtung* (vorwiegend im sichtbaren Spektralbereich). An Sperrschicht-Photozellen wurden Lichtausbeuten von der Größenordnung 1 Elektron je absorbiertes Lichtquant beobachtet[6]. Die Lichtabsorption im benutzten Spektralbereich erfolgt bereits am (störstellenfreien) Halbleiter-Gitter. Wir haben uns also vorzustellen, daß ein Lichtquant ausreichender Energie ein Elektron aus dem obersten, beim absoluten Nullpunkt vollbesetzten Gitterenergieband in das nächst höhere, leere Gitterenergieband befördert und im unteren Band eine Elektronenlücke (Defektelektron) zurückläßt[7]. Die lichtelektrisch ausgelösten Elektronen und Defektelektronen werden ihre überschüssige Energie sehr bald durch Zusammenstöße mit dem Gitter einbüßen und können daher wie die thermisch ausgelösten behandelt werden. Dies wird durch Experimente Engelhards[8] am Kupferoxydul bestätigt, welcher fand, daß die Beweglichkeit (Produkt aus Hall-Konstante und Leitfähigkeit) der lichtelektrisch ausgelösten Elektronen gleich derjenigen der bereits im Dunkeln vorhandenen ist.

Wir können uns die Ausbildung der (physikalischen) *Sperrschicht* am besten klarmachen, indem wir die Vorgänge bei Berührung von Metall und Halbleiter verfolgen. Vor der Berührung ist der gesamte Halbleiter elektrisch neutral. Aus dem obersten, beim absoluten Nullpunkt vollbesetzten Elektronenband haben sich Elektronen an Haftstellen angelagert und Elektronenlücken zurückgelassen. Das tiefste der beim absoluten Nullpunkt völlig leeren Elektronenbänder ist bei Defekthalbleitern auch bei höheren Temperaturen praktisch leer und trägt nicht zur Leitfähigkeit bei. Berührt der Halbleiter ein Metall, in welchem die freie Energie der Elektronen größer ist als im Halblei-

[3] Vergl. insbesondere Arbeiten von G. Liandrat, z. B. Ann. physique (11) **6**, 391 [1936].

[4] N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. [London] (Ser. A) **171**, 281 [1939].

[5] F. Eckart und A. Kittel (Naturwiss. **29**, 371 (Nr. 24/25) [1941]) haben aus Hall-Spannung und Leitfähigkeit einer Selen-Probe eine Beweglichkeit von ca. 1 cm²/Volt sec und eine Konzentration der freien Ladungsträger von ca. 10^{16} cm^{-3} bei Raumtemperatur bestimmt. Die relativ geringe Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit und die geringe Konzentration der Ladungsträger lassen auf Störstellen-Halbleitung schließen.

[6] Z. B. A. Schroeppel, Erlanger Berichte **70**, 87 [1938].

[7] Die Annahme einer Abspaltung der Photoelektronen an diskret im Gitter verteilten Zentren würde mit der Annahme eines Energiewanderungsprozesses der am Gitter absorbierten Lichtquanten zu diesen Zentren gleichbedeutend sein. Der von C. Brown entdeckte „transmitted"-Effekt, der zunächst in diesem Sinn gedeutet werden könnte, hat eine triviale Aufklärung gefunden (H. Frank, Dissertat. Prag 1942, unveröffentlicht).

[8] Engelhard, Ann. physique **17**, 539 [1933].

ter, so werden Elektronen aus dem Metall in den Halbleiter bzw. Defektelektronen aus dem Halbleiter in das Metall strömen. Daher werden sich in der Randschicht des Halbleiters Raumladungen und ein elektrisches Potential ausbilden. Die Verhältnisse nach Einstellung des Gleichgewichts sind in Abb. 1 dargestellt. Die Verarmung der Defektelektronen in der Halbleiter-Randschicht hat die praktisch vollständige Dissoziation der Störstellen zur Folge. Das in der Randschicht ausgebildete elektrische und chemische Potential bewirkt, daß die freie Energie der Elektronen im Halbleiter und im Metall dieselbe ist. Um ein Mol Defektelektronen vom Metall in den Halbleiter zu bringen, ist eine

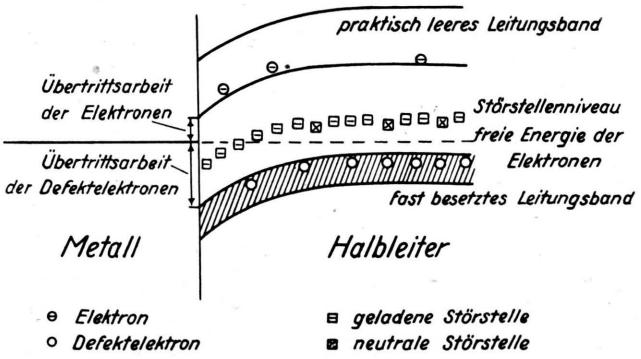


Abb. 1. Grenze Metall—Halbleiter im Gleichgewicht. Ordinate: Summe der inneren und elektrischen Energie der Elektronen.

Austrittsarbeit aufzuwenden, die durch eine Konzentrationsarbeit kompensiert wird. Desgleichen wird bei Verschiebung eines Mols Defektelektronen in der Sperrschicht zwar elektrische Arbeit gewonnen, dafür geht aber der gleiche Betrag an Konzentrationsarbeit verloren.

II. Aufstellung der Grundgleichungen[9]

Die folgenden Überlegungen werden für Störstellenhalbleiter mit Defektelektronenleitung aufgestellt, können jedoch in entsprechender Weise für solche mit Elektronenleitung durchgeführt werden.

Da die Konzentration der Leitungselektronen klein im Vergleich zu der der Defektelektronen angenommen wird, lautet die Gleichgewichtsbedingung (Massenwirkungsgesetz) für die Dissoziation der Störstellen:

$$^{-}C\,{}^{+}c/{}^{\times}C = K. \tag{1}$$

${}^{\times}C$, ${}^{-}C$ und ${}^{+}c$ sind die Konzentrationen der neutralen Störstellen, der dissoziierten Störstellen und der Defektelektronen in Mol/cm³.

Das thermodynamische Gleichgewicht bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ist allgemein durch die Konstanz der freien Enthalpie gekennzeichnet. Da Volumenänderungen bei dem betrachteten System keine Rolle spielen, kann auch die Konstanz der freien Energie als Gleichgewichtsbedingung angesehen werden. Die freie Energie ist die Summe aus der chemischen Energie μ und der elektrischen Energie. Die Gleichgewichtsbedingung lautet also

$$\frac{d}{dx}\left({}^{\pm}\mu \pm FV\right) = 0\,. \tag{2a,b}$$

Die Indices $^{+}$ und $^{-}$ bezeichnen Defektelektronen und Elektronen. Bei doppelten Vorzeichen bezieht sich das obere auf Defektelektronen. F ist die Faraday-Konstante, V das elektrische Potential und x die vom Metall zum Halbleiter gerichtete Ortskoordinate. An der Grenze Metall—Halbleiter sei $x = 0$. Alle Größen sind auf das Mol bezogen. Die chemische Energie ist allgemein gegeben durch

$${}^{\pm}\mu = {}^{\pm}U - T\,{}^{\pm}S\,. \tag{3a,b}$$

U innere Energie, T abs. Temperatur, S Entropie. Im folgenden bedeuten die Indices M, R und I Metall, Halbleiter bei $x = 0$ und Halbleiter für große x. Größen irgendwo im Halbleiter lassen wir ohne Index.

Im Metall sind μ_M und V_M ortsunabhängig und es ist

$${}^{+}\mu_M + {}^{-}\mu_M = 0\,. \tag{4}$$

Im Halbleiter ist ${}^{\pm}U$ die ortsunabhängige Energie des unteren Randes des Leitungsbandes der Defektelektronen bzw. Elektronen. ${}^{\pm}S$ ist wegen der geringen Dichte der Defektelektronen bzw. Elektronen gleich der Entropie eines idealen Gases:

$${}^{\pm}S = R\left[\ln\left(\Gamma\,{}^{\pm}M^{3/2}\,T^{3/2}\right) - \ln {}^{\pm}c\right]. \tag{5a,b}$$

Es bedeuten: R Gaskonstante, ${}^{\pm}M$ effektive Molmasse der Defektelektronen bzw. Elektronen. Γ ist

[9] Für die freundliche Überlassung einer noch unveröffentlichten Arbeit über die Energieverhältnisse in der Sperrschicht bin ich Hrn. Prof. W. Schottky großen Dank schuldig.

der von $\pm M$ unabhängige Anteil der chemischen Konstanten und beträgt

$$\Gamma = 2\,\frac{e^{5/2}\,(2\,\pi\,k)^{3/2}}{h^3\,L^{5/2}}\,. \qquad (6)$$

k Boltzmann-Konstante, h Wirkungsquantum, L Loschmidtsche Zahl, $e = 2{,}71\ldots$ Der Faktor 2 rührt vom Spin der Elektronen her. $^{\pm}S$ ist bei Zimmertemperatur im betrachteten Konzentrationsgebiet ($^{-}c \ll {}^{+}c \ll 10^{-4}$ Mol cm^{-3}) positiv. Die Gleichgewichtsbedingung kann nach (2 a, b) und (3 a, b) auch folgendermaßen formuliert werden:

$$^{\pm}\mu_M \pm F V_M = {}^{\pm}U - T\,{}^{\pm}S \pm F V. \qquad (7\,a,b)$$

(Vergl. Abb. 2.) Durch Einführung von

$$^{\pm}\psi = {}^{\pm}U - {}^{\pm}\mu_M \pm F(V - V_M) = T\,{}^{\pm}S \qquad (8\,a,b)$$

erhält man aus (5 a, b):

$$^{\pm}c = \Gamma\,{}^{\pm}M^{3/2}\,T^{3/2}\exp\left(-\frac{^{\pm}\psi}{R\,T}\right). \qquad (9\,a,b)$$

Die Paarbildungsenergie ist nach (4) und (8 a, b):

$$B = {}^{+}\psi + {}^{-}\psi = {}^{+}U + {}^{-}U. \qquad (10)$$

Da

$$^{+}c\,{}^{-}c = \Gamma^2\,({}^{+}M\,{}^{-}M)^{3/2}\,T^3\exp\left(-\frac{B}{R\,T}\right) \qquad (11)$$

ortsunabhängig ist, kann der Sperrschichteffekt, welcher eine starke Ortsabhängigkeit von $^{+}c + {}^{-}c$ zur Voraussetzung hat, nur auftreten, wenn $^{+}c_I$ und $^{-}c_I$ von ungleicher Größenordnung sind. Letzteres ist nur bei Störstellenhalbleitern möglich.

Speziell für $x = 0$ gilt

$$^{\pm}\psi_R = {}^{\pm}U - {}^{\pm}\mu_M \pm F(V_R - V_M) = T\,{}^{\pm}S_R \qquad (12\,a,b)$$

und

$$^{\pm}c_R = \Gamma\,{}^{\pm}M^{3/2}\,T^{3/2}\exp\left(-\frac{^{\pm}\psi_R}{R\,T}\right). \qquad (13\,a,b)$$

Die Übertrittsarbeit $^{\pm}\psi$ vom Metall in den Halbleiter ist also gleich der Konzentrationsarbeit $T\,{}^{\pm}S_R$ (vergl. Abb. 1). $V_R - V_M = \chi$ ist der elektrische Potentialsprung an der Grenzfläche infolge von Dipolschichten. Aus (8 a, b) und (9 a, b) folgt

$$^{\pm}c_R / {}^{\pm}c_I = \exp\left(\frac{\mp F(V_R - V_I)}{R\,T}\right). \qquad (14\,a,b)$$

Wir stellen nun noch einige Beziehungen auf, die auch bei gestörtem Gleichgewicht gelten. Für das elektrische Potential im Halbleiter gilt

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = -\frac{4\,\pi\,F}{\varepsilon}\,({}^{+}c - {}^{-}c - {}^{-}C). \qquad (15)$$

Als Randbedingungen für das Potential hat man in einem beliebigen Punkt im Inneren des Halbleiters:

$$V_I = 0; \qquad dV_I/dx = -I/{}^{+}c_I\,F\,{}^{+}b. \qquad (16)\ (17)$$

^{+}b ist die Beweglichkeit der Defektelektronen und

$$I = {}^{+}i + {}^{-}i \qquad (17)$$

die Stromdichte. Es ist

$$^{\pm}i = -\,{}^{\pm}c\,F\,{}^{\pm}b\,dV/dx \mp {}^{\pm}D\,F\,d\,{}^{\pm}c/dx\,. \qquad (18\,a,b)$$

D Diffusionskonstante. Nach Einsteins Beziehung ist $D = RTb/F$. Im stationären Zustand ist sowohl die Dichte der Defektelektronen als auch die Dichte der Elektronen zeitlich konstant:

$$Z^{h\nu} - R\,({}^{+}c,\ {}^{-}c) \mp e^{-1}\,d\,{}^{\pm}i/dx = 0\,. \qquad (19\,a,b)$$

Dabei ist $Z^{h\nu}$ [cm^{-3} sec^{-1}] die Zahl der durch Licht ausgelösten Paare, R $({}^{+}c,\ {}^{-}c)$ [cm^{-3} sec^{-1}] die Zahl der rekombinierenden Paare und e die Elementarladung. Da das Licht von $x = 0$ aus in den Halbleiter eindringt, ist

$$Z^{h\nu} = \frac{J}{h\nu}\,\frac{1}{x_0}\exp\left(-\frac{x}{x_0}\right). \qquad (20)$$

J [erg cm^{-2} sec^{-1}] ist die Beleuchtungsstärke, $h\nu$ [erg] die Energie der Lichtquanten und x_0 die Absorptionslänge. Für große x verschwindet $Z^{h\nu}$. Daher gilt für große x gemäß (1)

$$^{+}c_I = \sqrt{K(N - {}^{+}c_I)}\,; \qquad {}^{-}c_I = 0\,, \qquad (21\,a,b)$$

sowie gemäß (18 a, b)

$$^{+}i_I = -\,{}^{+}c_I\,F\,{}^{+}b\,dV/dx\,; \qquad {}^{-}i_I = 0\,. \qquad (22\,a,b)$$

N (Mol cm^{-3}) ist die Dichte der neutralen *und* dissoziierten Störstellen.

III. Diskussion der Grundgleichungen

1. Es erweist sich als richtig, anzunehmen, daß die Relaxationszeit der Gleichgewichtseinstellung an der Grenze Metall/Halbleiter unendlich kurz ist. Die Dichten der Defektelektronen und Elektronen

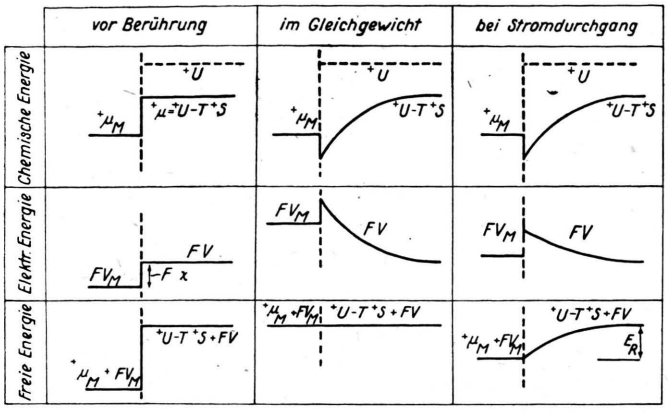


Abb. 2. Energien der Defektelektronen an der Grenze Metall—Halbleiter.

am Rand und weit im Inneren des Halbleiters ändern sich also weder bei Belichtung noch bei Stromdurchgang, sie sind vielmehr durch (13 a, b) und (21 a, b) festgelegt.

2. Bei Dunkelheit ist die Dichte und die Stromdichte der Elektronen vernachlässigbar. Fließt bei Dunkelheit infolge einer äußeren (Klemmen-) Spannung E_R ein Strom durch die Sperrschicht, so ändert sich $V_R - V_I$, nicht aber das Diffusionspotential der Defektelektronen. Es ist (vergl. Abb. 2)

$$E_R = (V_R - V_I) - \frac{RT}{F} \ln \frac{{}^{+}c_I}{{}^{+}c_R}. \qquad (23)$$

Die Ventilwirkung der Sperrschicht beruht darauf, daß die Defektelektronen-Dichte in der Sperrschicht (mit Ausnahme der Stelle $x = 0$) größer ist als im Gleichgewicht, wenn der Strom vom Halbleiter zur Elektrode fließt, und umgekehrt.

3. In der Sperrschicht wird die Dichte der Defektelektronen durch die angrenzende Metallelektrode niedrig gehalten; die Rekombination spielt daher in der Sperrschicht keine Rolle, sondern die durch Lichtabsorption gebildeten Elektronen und Defektelektronen werden durch Elektronen- und Defektelektronen-Ströme fortgeleitet. Daher rühren die mit Sperrschichten erreichten hohen Ausbeuten von nahezu 1 Elektron pro Lichtquant. (19 a, b) kann also für den Bereich der Sperrschicht durch

$$Z^{h\nu} \mp e^{-1} d^{\pm} i/dx = 0 \qquad (24\,\text{a, b})$$

ersetzt werden.

4. Aus (24 a, b) kann die Bewegungsrichtung der durch Lichteinstrahlung in der Sperrschicht ausgelösten Elektronen und Defektelektronen hergeleitet werden. Bei Defekthalbleitung ist der Stromanteil der Elektronen in hinreichender Entfernung von der Elektrode stets gleich Null, und deshalb ist nach (24 b) $-i$ in der gesamten Sperrschicht positiv. Alle lichtelektrisch in der Sperrschicht ausgelösten Elektronen fließen also — unabhängig vom Widerstand im äußeren Stromkreis — zur Elektrode, wobei das Potential der Elektrode relativ zum Inneren des Halbleiters um die Photospannung sinkt. Die Photospannung reguliert sich bei Leerlauf so ein, daß auch alle durch Licht erzeugten Defektelektronen zur Elektrode abfließen. Bei Kurzschluß ist die Ausbildung der Photospannung weitgehend unterdrückt, und die Photo-Defektelektronen fließen über den Weg des geringsten Widerstandes, d. h. über das Innere des Halbleiters, ab[10]. Für die beiden Grenzfälle, „Leerlauf" und „Kurzschluß", ergeben sich die in Abb. 3 angedeuteten Verteilungen des Defektelektronen- und Elektronen-Stroms.

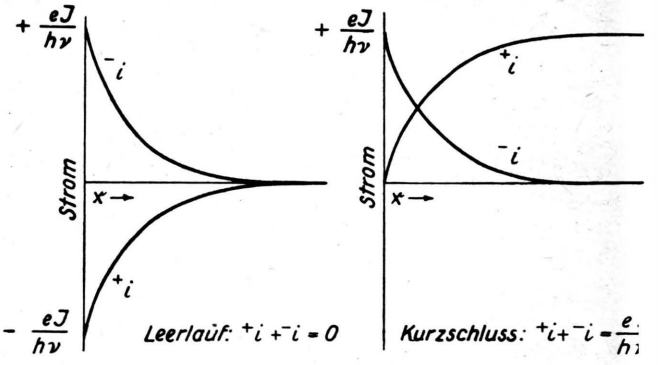


Abb. 3. Stromverteilung in der belichteten Sperrschicht.

5. Die Eigenschaften der Sperrschicht werden im wesentlichen durch die Verhältnisse unmittelbar am Metallrand, wo sich die Schichten höchsten Widerstands befinden, bestimmt. Ordnen wir einem

[10] Eigentlich sollte man nicht vom Weg *eines* Elektrons oder Defektelektrons sprechen; auch die „Bewegung der lichtelektrisch ausgelösten Elektronen oder Defektelektronen" ist nicht wörtlich zu verstehen. Es handelt sich hierbei um eine anschauliche Beschreibung statistischer Gesetzmäßigkeiten.

Strom in Flußrichtung durch die unbelichtete Sperrschicht einen solchen Photostrom zu, daß der Defektelektronen-Strom an der Grenze Metall/Halbleiter in beiden Fällen gleich ist, so werden sich die betreffenden Spannungen annähernd entsprechen. Daher besteht zwischen der Photokennlinie und der Dunkelkennlinie in Flußrichtung der in Abb. 4 dargelegte näherungsweise Zusammenhang. Ein entsprechender Zusammenhang ist für den Fall der Leerlaufspannung bereits von Mott[5] angegeben worden.

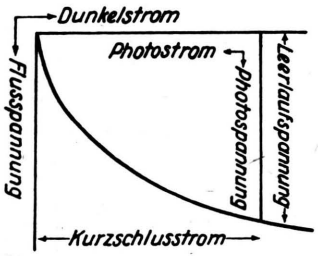


Abb. 4. Näherungsweiser Zusammenhang zwischen der Kennlinie der unbelichteten Sperrschicht und der Photokennlinie.

6. Wir haben bereits erwähnt, daß für die Ausbildung einer nennenswerten Sperrschicht Störstellen-Halbleitung, und zwar entweder praktisch ausschließliche Überschußhalbleitung oder praktisch ausschließliche Defekthalbleitung, notwendig ist. Für das Auftreten des Sperrschicht-Photoeffekts kommt die Forderung hinzu, daß durch Lichtabsorption Elektronen *und* Defektelektronen ausgelöst werden. Würden nämlich durch Lichtabsorption ortsfeste Zentren (z. B. Verunreinigungen) ionisiert, so müßten sich im stationären Zustand lichtelektrische Dissoziation und Rekombination an jeder Stelle (auch in der Sperrschicht!) entsprechen, und es könnten sich keine ortsabhängigen Ströme ausbilden. Diese sind aber gerade für den Sperrschicht-Photoeffekt wesentlich! Die Einstellung des stationären Zustands bei Belichtung erfolgt in so einem Fall in der Weise, daß durch Lichtabsorption zunächst so viele Zentren ionisiert werden, und die Zahl der nicht ionisierten Zentren so lange abnimmt, bis die dadurch verminderte Absorption der geringen Rekombination in der Sperrschicht entspricht.

Über den Zerfall übersättigter Magnesium-Mischkristalle

Von Walter Bulian und Eberhard Fahrenhorst

Aus dem Metall-Laboratorium der Wintershall A.-G. in Heringen/Werra

(Z. Naturforschg. **1**, 263—267 [1946]; eingegangen am 8. April 1946)

Die beim Zerfall von Magnesium-Aluminium-Mischkristallen entstehenden Entmischungsgefüge Eutektoid und gerichtete Ausscheidungen besitzen ihrer Entstehungstemperatur nach keine scharfe Temperaturgrenze. Mg-Mischkristalle mit 8 anderen Legierungskomponenten zerfallen beim Anlassen unter Bildung gerichteter Ausscheidungen, die bei niedrigen Anlaßtemperaturen allein auf der Basis, bei höheren auch auf anderen möglichen Ausscheidungsebenen des Mg-Kristalls liegen. Eutektoid wurde niemals bei ihnen beobachtet. Die „gerichteten Ausscheidungen" und das „Eutektoid" entsprechen den mikroskopisch homogenen und mikroskopisch inhomogenen Ausscheidungen.

Übersättigte Magnesium-Aluminium-Mischkristalle mit mehr als 4% Al zerfallen beim Erwärmen auf etwa 200° oder auch beim langsamen Abkühlen erstarrter Schmelzen in das schon mehrfach beschriebene eutektoidähnliche Gefüge[1,2], für das wir in[1] die Bezeichnung „Eutektoid" benutzten[3]. H. Vosskühler[4] weist mit Recht darauf hin, daß diese Bezeichnung denn doch echtem Eutektoid vorbehalten bleiben soll, und schlägt statt dessen die Bezeichnung: Entmischungsgefüge, Anlaßgefüge oder sekundäre Ausscheidungen vor. Von diesen scheint uns nun der erste Ausdruck der beste zu sein, wenn man nicht die Ausscheidungslamellen allein, sondern diese zusammen mit den

[1] W. Bulian u. E. Fahrenhorst, Metallographie des Magnesiums, Springer-Verlag, Berlin 1942, S. 19 ff.

[2] W. Bulian u. E. Fahrenhorst, Z. Metallkunde **34**, 285 [1942].

[3] Über den Unterschied zwischen der besprochenen Ausscheidungsform und echtem Eutektoid siehe besonders unter [2].

[4] Aluminium **24**, 407 [1942].

Strom in Flußrichtung durch die unbelichtete Sperrschicht einen solchen Photostrom zu, daß der Defektelektronen-Strom an der Grenze Metall/Halbleiter in beiden Fällen gleich ist, so werden sich die betreffenden Spannungen annähernd entsprechen. Daher besteht zwischen der Photokennlinie und der Dunkelkennlinie in Flußrichtung der in Abb. 4 dargelegte näherungsweise Zusammenhang. Ein entsprechender Zusammenhang ist für den Fall der Leerlaufspannung bereits von Mott[5] angegeben worden.

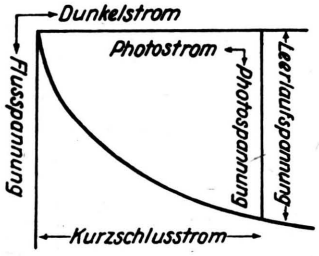


Abb. 4. Näherungsweiser Zusammenhang zwischen der Kennlinie der unbelichteten Sperrschicht und der Photokennlinie.

6. Wir haben bereits erwähnt, daß für die Ausbildung einer nennenswerten Sperrschicht Störstellen-Halbleitung, und zwar entweder praktisch ausschließliche Überschußhalbleitung oder praktisch ausschließliche Defekthalbleitung, notwendig ist. Für das Auftreten des Sperrschicht-Photoeffekts kommt die Forderung hinzu, daß durch Lichtabsorption Elektronen *und* Defektelektronen ausgelöst werden. Würden nämlich durch Lichtabsorption ortsfeste Zentren (z. B. Verunreinigungen) ionisiert, so müßten sich im stationären Zustand lichtelektrische Dissoziation und Rekombination an jeder Stelle (auch in der Sperrschicht!) entsprechen, und es könnten sich keine ortsabhängigen Ströme ausbilden. Diese sind aber gerade für den Sperrschicht-Photoeffekt wesentlich! Die Einstellung des stationären Zustands bei Belichtung erfolgt in so einem Fall in der Weise, daß durch Lichtabsorption zunächst so viele Zentren ionisiert werden, und die Zahl der nicht ionisierten Zentren so lange abnimmt, bis die dadurch verminderte Absorption der geringen Rekombination in der Sperrschicht entspricht.

Über den Zerfall übersättigter Magnesium-Mischkristalle

Von Walter Bulian und Eberhard Fahrenhorst

Aus dem Metall-Laboratorium der Wintershall A.-G. in Heringen/Werra

(Z. Naturforschg. **1**, 263—267 [1946]; eingegangen am 8. April 1946)

Die beim Zerfall von Magnesium-Aluminium-Mischkristallen entstehenden Entmischungsgefüge Eutektoid und gerichtete Ausscheidungen besitzen ihrer Entstehungstemperatur nach keine scharfe Temperaturgrenze. Mg-Mischkristalle mit 8 anderen Legierungskomponenten zerfallen beim Anlassen unter Bildung gerichteter Ausscheidungen, die bei niedrigen Anlaßtemperaturen allein auf der Basis, bei höheren auch auf anderen möglichen Ausscheidungsebenen des Mg-Kristalls liegen. Eutektoid wurde niemals bei ihnen beobachtet. Die „gerichteten Ausscheidungen" und das „Eutektoid" entsprechen den mikroskopisch homogenen und mikroskopisch inhomogenen Ausscheidungen.

Übersättigte Magnesium-Aluminium-Mischkristalle mit mehr als 4% Al zerfallen beim Erwärmen auf etwa 200° oder auch beim langsamen Abkühlen erstarrter Schmelzen in das schon mehrfach beschriebene eutektoidähnliche Gefüge[1, 2], für das wir in[1] die Bezeichnung „Eutektoid" benutzten[3]. H. Vosskühler[4] weist mit Recht darauf hin, daß diese Bezeichnung denn doch echtem Eutektoid vorbehalten bleiben soll, und schlägt statt dessen die Bezeichnung: Entmischungsgefüge, Anlaßgefüge oder sekundäre Ausscheidungen vor. Von diesen scheint uns nun der erste Ausdruck der beste zu sein, wenn man nicht die Ausscheidungslamellen allein, sondern diese zusammen mit den

[1] W. Bulian u. E. Fahrenhorst, Metallographie des Magnesiums, Springer-Verlag, Berlin 1942, S. 19 ff.
[2] W. Bulian u. E. Fahrenhorst, Z. Metallkunde **34**, 285 [1942].
[3] Über den Unterschied zwischen der besprochenen Ausscheidungsform und echtem Eutektoid siehe besonders unter [2].
[4] Aluminium **24**, 407 [1942].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

zwischen ihnen liegenden α-Mischkristallen, also die gesamte perlitartige Struktur, als welche sie auch schon[5] bezeichnet worden ist, benennen will. Nun gilt er aber auch für die bei höheren Anlaßtemperaturen entstehenden Gefügearten (Abb. 2) mit gerichteten Ausscheidungen. Um also die Unterscheidung dieser Gefügebilder beizubehalten, die neuerdings bestätigt wurde[6], der Ausdruck „Perlit" aber wohl doch dem entsprechenden Gefüge des Eisen-Kohlenstoff-Systems vorbehalten bleiben soll, wollen wir im folgenden trotz der oben geäußerten Bedenken bei dem Ausdruck „Eutektoid" für das ungerichtete, lamellare, perlitartige Entmischungsgefüge des Systems Magnesium-Aluminium bleiben.

Auf die Bezeichnungsschwierigkeiten bei charakteristischen Gefügearten bei NE-Legierungen ist schon einmal hingewiesen worden[7]. Es war der Vorschlag gemacht worden, für derartige Gefügeausbildungen, wie sie besonders (wie im vorliegenden Fall) bei Wärmebehandlung auftreten, Forschernamen analog dem Vorgang beim Eisen zu verwenden. Auch wir halten diesen Weg für den besten, möchten aber dahingehende Einzelvorschläge berufenerem Munde überlassen.

Weitere Versuche im System Magnesium-Aluminium

Wie schon gezeigt worden war[2], erfolgen bei höheren Anlaßtemperaturen die Ausscheidungen aus den übersättigten Magnesium-Aluminium-Mischkristallen in gerichteter Anordnung. Es war nun noch zu untersuchen, ob zwischen dieser und der eutektoiden Ausscheidungsform eine eindeutige Temperaturgrenze besteht.

Die Versuche mit etwa 7-proz. Mg-Al-Legierungen, die etwa 8 Tage bei 420° homogenisiert worden waren und damit nach[8] völlig homogen waren, erbrachten den Nachweis, daß das Eutektoid oberhalb 280° nicht mehr auftritt. Die bei noch höheren Temperaturen allein vorkommenden gerichteten Ausscheidungen treten hingegen neben dem Eutektoid bis herab zu 140° auf, und zwar derart, daß zwischen 140° und 300° vorzugsweise — und im unteren Temperaturbereich allein — parallele Ausscheidungen auf der Basis des Mg-Kristalls auftreten, während oberhalb 300° auch andere Ausscheidungsebenen, vorzugsweise Prismen und Pyramidenflächen, benutzt werden, wie früher[2] genauer ausgeführt worden ist.

Die von M. A. Fox[6] mit etwa 200° als obere Grenze für die Entstehung des Eutektoids angegebene Temperatur ist also noch erheblich zu niedrig gegriffen.

Das Bild 1 zeigt das Entmischungsgefüge einer 6,5-proz. Mg-Al-Legierung, die 50 Stdn. bei 140° angelassen worden war. Die abgebildete Stelle des Schliffes zeigt rein parallele Ausscheidungen mit Ausnahme einer kleinen Stelle in der Mitte, an der sich von den Korngrenzen ausgehend etwas Eutektoid bildete. Im übrigen war das Versuchsstück an anderen Stellen auch mit größeren Eutektoidgebieten durchsetzt; diese beiden Ausscheidungsformen kommen also bei dieser Temperatur zusammen vor. Demnach existiert zwischen den beiden Entmischungsgefügen keine scharfe zweiseitige Temperaturgrenze.

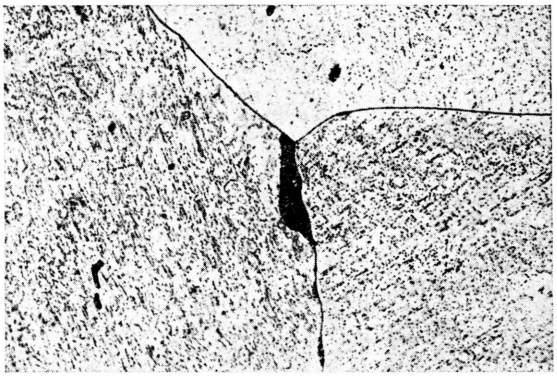


Abb. 1. Mg + 6,5% Al, 50 Stdn. bei 140° angelassen, in der Mitte Eutektoid, sonst gerichtete Ausscheidungen. Vergr. 300/1.

Es entstehen also bei der Entmischung von übersättigten Mg-Al-Mischkristallen die Gefügearten: Eutektoid, gerichtete Ausscheidungen in paralleler Streifenanordnung und stäbchenförmige Ausscheidungen, die unter Winkeln von 60 und 90° zueinander liegen (l. c.[2], Abb. 6 u. 10), und zwar entstehen die beiden ersten bei tiefen, die letztere allein bei höheren Anlaßtemperaturen.

Ausgehend von einem weiter unten ausführlicher besprochenen Hinweis von U. Dehlinger wurde noch untersucht, wieweit die beiden Hauptgruppen der Ausscheidungsformen (Eutektoid und gerichtete Ausscheidungen) vom Grad der Übersättigung

[5] K. R. Meissner, J. Inst. Metals **38**, 195 [1927].
[6] M. A. Fox, Ind. **1944**, 114.
[7] Metal. Ind. [London] **1942**, 202.
[8] W. Bulian u. E. Fahrenhorst, Z. Metallkunde **36**, 20 [1944].

des Mischkristalls abhängen. Es zeigte sich, daß bei geringer Übersättigung (4% Al) ausschließlich gerichtete Ausscheidungen auftraten, während bei größerer Al-Konzentration (6% Al) bei 220° neben diesen auch Eutektoid auftrat. Zur Eutektoidentstehung gehört also eine größere Übersättigung. Das steht in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß es bei nicht homogenisiertem Material, bei dem also bei selbst sehr niedrigem Gesamt-Al-Gehalt (> 3,5%) örtlich hohe Konzentrationen vorkommen können, so leicht auftritt.

Bekanntlich ist die Geschwindigkeit der Entmischung stark vergrößert, wenn ihr eine plastische Verformung vorangeht. Das äußert sich (l. c. [1], S. 81, Abb. 71) bei Magnesium-Aluminium-Legierungen darin, daß hierbei entstandene Zwillinge äußerst leicht Ausscheidungen zeigen. Es gelang uns nun nicht, Richtungen, auf denen die pünktchenförmigen Ausscheidungen von Al_2Mg_3 innerhalb der Zwillinge angeordnet sein könnten, mikroskopisch festzustellen. Sicher gehört diese Ausscheidungsform aber nicht zu der Art des Eutektoids, zumal sie im ganzen Zwillingskristall auf einmal sichtbar wird und ein Wachsen der Entmischungszonen, wie es für das Eutektoid typisch ist, nicht beobachtet wurde.

Die Ausscheidungsformen bei Mg-Mischkristallen mit anderen Legierungskomponenten

Es wurden nun weiter die Entmischungsvorgänge an Magnesium-Mischkristallen mit einer Reihe von Metallen als Legierungskomponenten untersucht, die alle eine mehr oder weniger starke Abhängigkeit ihrer Löslichkeit im Magnesium von der Temperatur aufwiesen. Es waren dies, nach fallender Löslichkeit (in AT% geordnet) *Thallium, Blei, Zink, Silber, Zinn, Calcium, Wismut* und *Mangan*. Dabei war von besonderem Interesse die Frage, ob die Mischkristalle des Magnesiums mit diesen Komponenten beim Zerfall ebenfalls wie bei Mg-Al zwei Arten von Ausscheidungen, Eutektoid und gerichtete Ausscheidungen, bilden. Es wurde so vorgegangen, daß Legierungen mit verhältnismäßig hoher Mischkristall-Konzentration zur leichteren Entmischbarkeit im Gußzustand nur kurz homogenisiert und dann langsam im Ofen gekühlt wurden. Außerdem wurden auch stark warmverformte Proben in gleicher Weise behandelt und schließlich wurden alle Proben noch einer langzeitigen Homogenisierungsglühung dicht unter der Temperatur der jeweiligen Eutektikalen sowie anschließend einer Wärmebehandlung bei 180°, 200° und 300° unterzogen. Als Ergebnis sei vorweggenommen, daß diese unterschiedlichen Versuchsbedingungen im Gegensatz zu den Verhältnissen im System Mg-Al keine Unterschiede im Aussehen

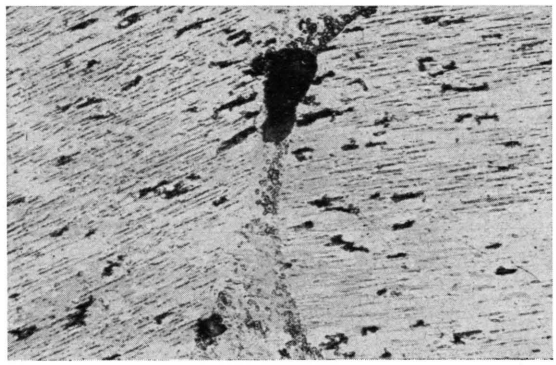


Abb. 2. Mg + 60% Tl, 2 Tage bei 200° angelassen. Vergr. 250/1.

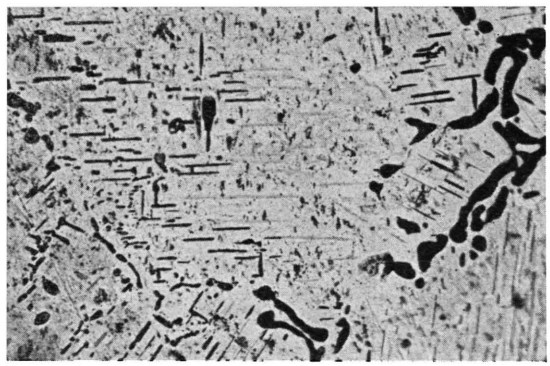


Abb. 3. Mg + 40% Pb, 24 Stdn. bei 300° angelassen. Vergr. 350/1.

der Entmischungsgefüge erbrachte. Die Abb. 2—5 bringen das Ergebnis der Untersuchung.

Magnesium-Mischkristalle mit *Thallium* zeigen bei einer Anlaßbehandlung das in Abb. 2 wiedergegebene Gefüge. Man erhält parallel liegende Ausscheidungen von Mg_3Tl_2, Eutektoid wurde nie beobachtet. Bei höherer Anlaßtemperatur treten außerdem andere Ausscheidungsrichtungen hinzu, die unter Winkeln von 60 und 90° zueinander stehen. Nicht in Übereinstimmung hiermit steht die Behauptung von W. Hume-Rothery und G. V. Raynor[9], wonach die Magnesium-Thallium-

[9] J. Inst. Metals **63**, 225 [1938].

Legierungen beim Zerfall homogener Legierungen keine „Widmannstätten-Struktur" zeigen.

Abb. 3 gibt das zerfallene Gefüge von Magnesium-Mischkristallen mit *Blei* wieder. Die Ausscheidungen von Mg_2Pb liegen bei dem bei niederen Temperaturen angelassenen Stück nur parallel zueinander, während bei höheren Anlaßtemperaturen auch wie schon früher bei Mg-Al (a. a. O.) Aus-

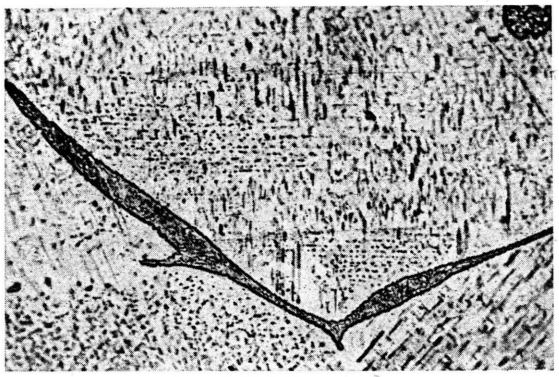


Abb. 4. Mg + 12% Zn, bei 300° angelassen. Vergr. 600/1.

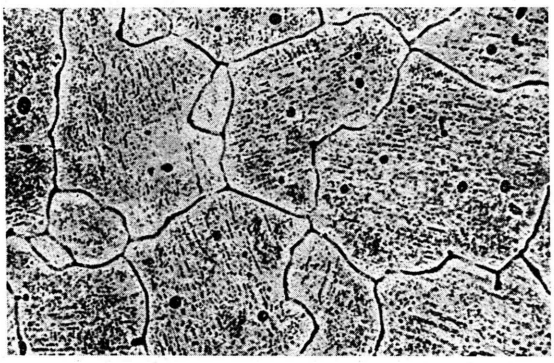


Abb. 5. Mg + 0,9 % Ca, bei 200° angelassen. Vergr. 175/1.

scheidungsrichtungen beobachtet werden können, die einen Winkel von 90° zueinander bilden.

Zink-Ausscheidungen sind verhältnismäßig schwierig zu erhalten. Das Zink geht in Magnesium sehr leicht in feste Lösung und scheidet sich bei den in technischen Legierungen vorhandenen Mengen bis zu 4% überhaupt nicht aus. Abb. 4 zeigt Ausscheidungen von MgZn, die großenteils parallel zueinander, zum Teil aber auch senkrecht zur Hauptausscheidungsrichtung liegen.

Auch *Silber* zeigt nur gerichtete Ausscheidungen von Mg_3Ag, Eutektoid wurde auch bei ihm unter keinen Versuchsbedingungen gefunden. Ebenfalls rein parallel zueinander liegen die Ausscheidungen von Mg_2Sn aus Magnesium-*Zinn*-Mischkristallen. Abb. 5 gibt eine Legierung mit knapp 1% *Calcium* wieder. Die Ausscheidungen aus den Mischkristallen erfolgen auch hier wieder alle gerichtet, und zwar wie immer bei Vorliegen nur einer Richtung auf der Basisebene des Magnesiumkristalls. Die Wärmebehandlung bestand in einem 7-tägigen Anlassen bei 180°, Eutektoid wurde niemals beobachtet.

Auch das *Wismut* bietet nichts Neues, die Ausscheidungen von Mg_3Bi_2 liegen wie immer bei tieferen Anlaßtemperaturen nur parallel zueinander, bei höheren treten außerdem unter 60° zueinander liegende Ausscheidungsrichtungen auf.

Es war schon früher (l. c. [1], S. 41) darauf hingewiesen worden, daß *Mangan* sich immer auf der Basis des Magnesiumkristalls abscheidet. Bei sehr hohen Mangankonzentrationen (> 4%) werden ebenfalls zusätzlich neue Ausscheidungsrichtungen beobachtet, die wieder wie im vorher besprochenen Fall unter einem Winkel von 60° zueinander liegen.

Diskussion der Ergebnisse

Während also, wie im Abschnitt Mg-Al gezeigt wurde, das Aluminium sich aus dem Magnesium in 3 verschiedenen Entmischungsgefügen ausscheidet, besitzen die im vergangenen Abschnitt behandelten Legierungskomponenten bei der Ausscheidung aus dem Magnesium-Mischkristall nur 2 Arten von Ausscheidungsformen; in keinem einzigen Fall wurde die beim Aluminium so stark vorherrschende Form des Eutektoids mit ungerichteten lamellaren Ausscheidungen gefunden.

Man kann beim Zerfall übersättigter Magnesiumkristalle demnach folgende Ausscheidungsarten unterscheiden:

1. a) gerichtete Ausscheidungen als parallele Basisstreife,
   b) gerichtete Ausscheidungen mit zusätzlichen Ausscheidungsebenen auf Prismen- und Pyramidenflächen;

2. Eutektoid.

Hierbei verläuft die zweite Art, wie früher gezeigt wurde[1, 2] so, daß sie an den Korngrenzen beginnend beim weiteren Zerfall fortschreitet, während die erste Art, worunter 1 a) und 1 b) verstanden sein soll, gleichzeitig über ganze Kornflächen pünktchenförmig auftretend, sozusagen auf ein-

Mikroskopisches Bild	Entstehende Temperatur	Übersättigungsgrad	Gehört zur Gruppe der	Entsteht im System Mg-
1. a) parallel gerichtete Ausscheidungen	niedrig	niedrig	mikroskopisch homogenen Ausscheidungen	Tl, Al, Pb, Zn, Ag, Sn, Ca, Bi
b) gerichtete Ausscheidungen unter Winkeln von 60° und 90°	hoch	hoch		
2. Eutektoid	niedrig bis max. 280°	hoch	mikroskopisch inhomogenen Ausscheidungen	Al

Tab. 1. Überblick über die Versuchsergebnisse.

mal erscheint und im weiteren Verlauf des Zerfallvorganges sich nur noch durch Zusammenballung vergröbert. Diese beiden Ausscheidungsarten sind von W. Gerlach[10] und U. Dehlinger[11] als mikroskopisch homogene und mikroskopisch inhomogene Ausscheidung bezeichnet worden. Dabei ist für die mikroskopisch inhomogene Ausscheidung — in unserem Fall das Eutektoid — das Wachstum des zerfallenden Gebietes, also die Lokalisierung des Ausscheidungsvorganges auf das Randgebiet charakteristisch, was U. Dehlinger mit einer autokatalytischen Beschleunigung erklärt, während nach dem gleichen Autor die erste Art sich durch die Bildung eines zunächst hochdispersen Gemenges, welches über den ganzen Kristall hinweg gleichmäßig vorliegt, erklärt.

Wie im Falle des Mg-Al gezeigt wurde, lassen sich die Ausscheidungen innerhalb von stark verformten Bereichen, wie Zwillingskristalle, nicht in die Gruppen „gerichtete Ausscheidungen" und „Eutektoid" einreihen. Trotzdem muß auch diese Ausscheidungsart zur Gruppe der mikroskopisch homogenen Ausscheidungen gerechnet werden, da für sie das Charakteristikum des Eutektoids, das Wachsen, nicht zutrifft, vielmehr ebenso wie bei mikroskopisch homogenen Ausscheidungen das gesamte Gebiet, sowie eine Entmischung mikroskopisch merkbar wird, von Ausscheidungen durchsetzt wird. Die Ausscheidungen in den Zwillingen sind also mikroskopisch homogene Ausscheidungen, die nach U. Dehlinger[10] und W. Gerlach[11] uneinheitlicher geworden sind, aber noch immer nicht mit mikroskopisch inhomogenen Ausscheidungen zu verwechseln sind.

Nach den vorliegenden Ergebnissen zeigt sich also die zweite Art der Ausscheidungsformen in der oben gegebenen Zusammenstellung nur beim Zerfall übersättigter Magnesium-Aluminium-Mischkristalle, während die erste Art bei Mg-Al und allen anderen untersuchten Legierungspartnern vorkommt[12]. Das Eutektoid ist demnach als Zerfallsgefüge ein auf das Al beschränkter einmaliger Sonderfall[13]. Tab. 1 gibt einen Überblick über die Versuchsergebnisse in Verbindung mit der Einteilung von U. Dehlinger.

Eine Erklärung für diese Einmaligkeit kann aus dem vorliegenden Versuchsmaterial noch nicht gefunden werden. Insbesondere hängt die Eutektoidentstehung nicht, wie nach den Untersuchungen über den Einfluß des Übersättigungsgrades zu vermuten wäre, von der Höhe der Übersättigung, d. h. also vom Verlauf der Löslichkeitslinie ab. Die Löslichkeitslinie des Al im Mg liegt, in Atom-% aufgetragen, zwischen denen des noch stärker löslichen Thalliums und des Bleis, die beide, zusammen mit den noch beträchtlich löslichen Zn und Ag, bei ähnlich starker Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur erhebliche Übersättigungen bei sowohl mehr als auch weniger gelöster Gesamtmenge zulassen, ohne daß es jemals zu mikroskopisch inhomogenen Ausscheidungen käme.

[10] W. Gerlach, Z. Metallkunde **29**, 102, 124, 145 [1937].

[11] U. Dehlinger, Chemische Physik d. Metalle u. Legierungen, Leipzig 1939, S. 111 ff.

[12] W. Hume-Rothery u. G. V. Raynor, J. Inst. Metals **63**, 219 [1938], fanden bei Mg-In ebenfalls nur gerichtete Ausscheidungen.

[13] E. Schulz u. G. Wassermann, Z. Metallkunde **32**, 415 [1940], finden beim Zerfall übersättigter *Aluminium*-Mischkristalle mit Ausnahme eines möglichen Sonderfalls auch nur mikroskopisch homogene Ausscheidungen.

Über eine langperiodische Struktur der Cellulosemoleküle und der aus Cellulose aufgebauten Pflanzenfasern

Von G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Rostock und der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. **1**, 268—280 [1946]; eingegangen am 28. März 1946)

Cellulose aus Pflanzenfasern (Baumwolle, Ramie) besteht aus linearen Kettenmolekülen, welche etwa 3200 in β-glucosidischer Bindung verknüpfte Glucosereste enthalten. Fraktionierversuche an nativer Cellulose zeigen, daß deren Moleküle (ganz oder annähernd) gleiche Länge besitzen. Die Molekülgrößen in abgebauten Cellulosen sind sehr viel einheitlicher als zu erwarten wäre, wenn alle Bindungen in der Kette gleichartig wären. Eine genaue Untersuchung der Molekülgrößenverteilung ergibt, daß in regelmäßigen Abständen von etwa 500 Glucoseresten leichter aufspaltbare Bindungen in der Kette vorhanden sind. Zum gleichen Ergebnis führt eine reaktionskinetische Analyse der Abbauvorgänge. — Übermikroskopische Aufnahmen von nach einer neuen Methode präparierten Naturfasern zeigen, daß sich die Periodizität der Moleküle in eine Periodizität des Faseraufbaus fortsetzt. Künstliche Fasern besitzen diese Periodizität nicht. — Aus dem Befund ergeben sich Konsequenzen über die Entstehung der makromolekularen Stoffe im Organismus.

Während der tierische Organismus seinen Körper aus Bauelementen zusammensetzt, deren Grundsubstanzen die Faserproteine sind (Kollagen, Myosin usw.), erhält der pflanzliche Organismus die Festigkeit seiner Gestalt vorwiegend durch Polysaccharide, deren Hauptvertreter die Cellulose ist. Nun ergaben in den letzten Jahren die Arbeiten einer Reihe von Forschern, daß die Moleküle der Eiweißstoffe nach periodischen Gesetzmäßigkeiten aufgebaut sind. Der chemischen Analyse zufolge bestehen ganzzahlige stöchiometrische Verhältnisse zwischen den einzelnen, ein bestimmtes Proteinmolekül aufbauenden Aminosäuren[1]. Andrerseits haben röntgenographische Untersuchungen amerikanischer[2], englischer[3] und deutscher[4] Forscher ergeben, daß Faserproteine zahlreiche Interferenzen zeigen, aus denen Gitterebenen mit sehr großen Abständen (bis zu 642 Å)[4] errechnet werden können. Schließlich ist es gelungen, diese morphologischen Befunde mit den Ergebnissen der chemischen Analyse derart in Übereinstimmung zu bringen, daß man den aus den Interferenzen errechneten Abständen mit hoher Wahrscheinlichkeit bestimmte Aminosäuren zuordnen konnte[4].

[1] M. Bergmann und C. Niemann, J. biol. Chem. **115**, 77 [1936]; u. a. Publikationen.
[2] R. W. G. Wyckoff und R. B. Corey, Science [New York] **81**, 749 [1934]; J. biol. Chem. **114**, 407 [1936]; u. a. Publikationen.

Demgegenüber scheinen die Polysaccharide einen sehr viel eintönigeren Aufbau zu besitzen. Beispielsweise ist der einzige bisher nachgewiesene Baustein der Cellulose die Glucose; und speziell die Cellulose der eigentlichen Faserstoffe (Baumwolle, Ramie u. a.) besteht aus langen Kettenmolekülen, in welchen etwa 3000 Glucosereste in linearer Anordnung β-glucosidisch miteinander verknüpft sind.

Wir fanden in einer Reihe von Untersuchungen, daß auch in den Cellulosemolekülen Perioden von allerdings sehr großer Länge vorkommen. Das ergibt sich einmal daraus, daß das Cellulosemolekül, wenn man es einem hydrolytischen oder oxydativen Abbau unterwirft und diesen in bestimmten Stadien unterbricht, in Bruchstücke von gleicher Länge zerfällt. Dieses könnte nicht der Fall sein, wenn alle Glucosereste in der Kette gleichartig miteinander verknüpft wären; denn dann müßte der Abbau ein Gemisch verschiedener Bruchstücke ergeben, deren Kettenlänge über einen sehr großen Bereich statistisch schwankt. Aus der Länge der aufgefundenen Bruchstücke ergibt sich, daß in regelmäßigen Abständen von ungefähr 500 Glucoseresten rascher spaltbare Bindungen in das Cellulosemolekül eingebaut sind (Abschnitt I).

[3] J. D. Bernal u. D. Crowfoot, Nature [London] **133**, 749 [1934]; Crowfoot, ebenda **135**, 591 [1935].
[4] O. Kratky u. A. Sekora, J. makromol. Chem. **1**, 113 [1943].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Die leichter angreifbaren Bindungen machen sich ferner bemerkbar, wenn man den Abbau reaktionskinetisch verfolgt. Dieser geht am Anfang der Reaktion sehr viel rascher vor sich als in den späteren Stadien, und aus einer quantitativen Untersuchung dieser Verhältnisse lassen sich die reaktionskinetischen Konstanten der verschiedenen Bindungen ermitteln. Auf Grund der so erhaltenen Zahlenwerte kann man dann versuchen, ein chemisches Modell für die Sondergruppen aufzustellen (Abschnitt II).

Die periodische Struktur der Einzelmoleküle setzt sich in übermolekulare Perioden fort, die beim Aufbau der Fasern eine Rolle spielen. Für eine röntgenographische Analyse sind diese Perioden allerdings bei den heutigen experimentellen Hilfsmitteln zu groß. Jedoch ist es gelungen, sie mit dem Übermikroskop sichtbar zu machen, wobei sich eine zahlenmäßige Übereinstimmung des morphologischen und des chemischen Befundes ergab (Abschnitt III).

Im Abschnitt IV versuchen wir, aus unseren Ergebnissen einige Schlußfolgerungen über die Entstehung der makromolekularen Stoffe im Organismus im Zusammenhang mit dessen submikroskopischer Struktur zu ziehen.

Wir geben in diesem Bericht einen Überblick über eine Reihe von Arbeiten, die wir mit mehreren Mitarbeitern in den letzten 6 Jahren über dieses Gebiet ausgeführt haben. Wegen der äußeren Umstände konnte bisher nur ein Teil von ihnen publiziert werden.

I. Nachweis der Perioden

a) Charakterisierung des Ausgangsmaterials

Als Ausgangsmaterial dienten uns *Baumwolle* und *Ramie*. Die Baumwolle war vollständig unbehandelt, die Ramie leider schon einem leichten Bleichprozeß unterworfen. Wir orientierten uns zunächst über den molekularen Aufbau der Ausgangsprodukte, indem wir deren mittleren Polymerisationsgrad bestimmten und dann durch Zerlegung in Fraktionen durch fraktionierte Fällung prüften, wieweit die Stoffe molekular einheitlich oder uneinheitlich waren. Die Molekulargewichtsbestimmungen geschahen auf viscosimetrischem Wege, nachdem wir vorher durch größere Versuchsreihen die Beziehung zwischen Viscositätszahl und osmotisch bestimmtem Molekulargewicht ermittelt hatten[5].

Fraktion	%	$\bar{P}$	Fraktion	%	$\bar{P}$
		1. Baumwolle[6]			
1	1,0	470	4	35,9	3140
2	17,0	1200	5	14,5	3200
3	30,0	2940	—	—	—
		2. Ramie[7]			
1	3,20	nicht meßbar	6	15,95	1790
2	10,64	600	7	9,57	2220
3	5,32	926	8	12,24	2530
4	14,36	1140	9	11,70	3100
5	9,57	1550	10	7,45	3180

Tab. 1. Fraktionierung von Fasercellulosen.

Der mittlere Polymerisationsgrad $\bar{P}$ der Baumwoll-Cellulose war 2600, der Ramie-Cellulose 2000. Zerlegt man die beiden Cellulosen durch fraktionierte Fällung[6], so erhält man das in Tab. 1 dargestellte Resultat. Man sieht, daß die Baumwoll-Cellulose zu etwa 80% aus Molekülen mit einem Polymerisationsgrad über 3000, die Ramie-Cellulose zu nur etwa 25% aus so großen Molekülen besteht. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die nativen Moleküle gleichartige Ketten mit einem Polymerisationsgrad von etwa 3200 sind, und daß durch die nachfolgende Behandlung ein Teil der Moleküle chemisch abgebaut worden ist. Für die Beurteilung der hier geschilderten Versuchsergebnisse ist es wichtig, daß in beiden Ausgangsprodukten der Polymerisationsgrad der überwiegenden Hauptmenge weit über 1000 liegt.

Später fand Gralén[8] im Svedbergschen Institut mit der Ultrazentrifuge sehr viel höhere Teilchengewichte für Cellulosen. Die Diskrepanz mit unseren Ergebnissen dürfte in folgendem liegen: Bei unseren Versuchen wurde durch vorherige alkalische Behandlung (unter Stickstoff) alles Pektin und alle ligninhaltigen Bestandteile aus den Fasern ausgewaschen (ebenso die Fette und Wachse), während Gralén keine Reinigung vor der Auflösung vornahm. Nun ist es sehr wahrscheinlich, daß das Lignin und andere „Kittsubstanzen" im Holz — und damit wohl auch in der Baumwolle — mit der Cellulose chemisch verbunden sind. Durch eine derartige „Kittsubstanz" könnten in der Baumwolle Elementarketten der Cellulose vom Polymerisationsgrad 3200 zu höhermolekularen Aggregaten verknüpft sein, welche bei der von uns angewandten Behandlung mit Alkali auseinanderfallen. Dafür spricht auch, daß die Gralénsche Cellulose im Gegensatz zu unserer außerordentlich uneinheitlich ist.

[5] E. Husemann u. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **52**, 1 [1942].
[6] G. V. Schulz u. E. Husemann, ebenda S. 23.
[7] E. Husemann, unveröffentlicht.
[8] Nils Gralén, Dissertat. Uppsala 1944.

Der Nachweis für die hauptvalenzmäßige Verknüpfung der Glucosereste im Cellulosemolekül war bekanntlich früher von Staudinger und Daumiller[9] erbracht worden.

b) Die Verteilung der Kettenlängen in abgebauten Cellulosen

Unterwirft man die Cellulose einem hydrolytischen oder oxydativen Abbau, dann sind zwei Dinge zu erwarten:

1. daß die mittlere Kettenlänge abnimmt;
2. daß die Uneinheitlichkeit des Materials immer mehr zunimmt, falls nämlich alle Bindungen in der Kette die gleiche Spaltungswahrscheinlichkeit haben.

Wir untersuchten dieses, indem wir den Abbau nach verschiedenen Zeiten unterbrachen und die mehr oder weniger stark abgebaute Cellulose quantitativ in Fraktionen zerlegten[10, 11].

$\overline{P}=960$ Präparat 3		$\overline{P}=425$ Präparat 6		$\overline{P}=147$ Präparat 15	
%	$\overline{P}$	%	$\overline{P}$	%	$\overline{P}$
6,7	136	1,0	25	7,0	40
6,4	518	4,5	99	8,6	107
8,0	835	4,3	185	14,4	155
14,4	990	17,3	290	28,1	220
9,0	1360	13,3	400	7,7	276
8,4	1510	9,2	470	17,3	328
17,1	1720	15,1	490	7,7	450
14,3	2100	14,6	580	9,2	560
10,5	2490	4,8	760		
5,2	2900	15,9	900		

Tab. 2. Fraktionierung von 3 Abbaustadien von Cellulose aus Ramiefasern (Hydrolyse mit $KHSO_4$).

Tab. 2 zeigt solche Untersuchungen an 3 Abbaustadien von Ramie aus einer größeren Untersuchungsreihe des einen von uns[12]. Man sieht schon aus dieser Fraktioniertabelle, daß die Uneinheitlichkeit zunächst zunimmt (Präp. 3), dann aber wieder stark abnimmt, denn das Präp. 6 zeigt eine deutliche Anreicherung der Polymerisationsgrade in der Umgebung von 500. Bei weiterem Abbau (Präp. 15) nimmt die Uneinheitlichkeit wieder zu.

Noch deutlicher erkennt man das, wenn man aus den Fraktioniertabellen die Verteilungskurven der untersuchten Stoffe ausrechnet. Die Verteilungskurve stellt graphisch dar, wie groß der Gewichtsanteil m_P jedes einzelnen Polymerisationsgrades P im Gemisch ist. Sie kann nach einem von dem einen von uns angegebenen Verfahren aus der Fraktio-

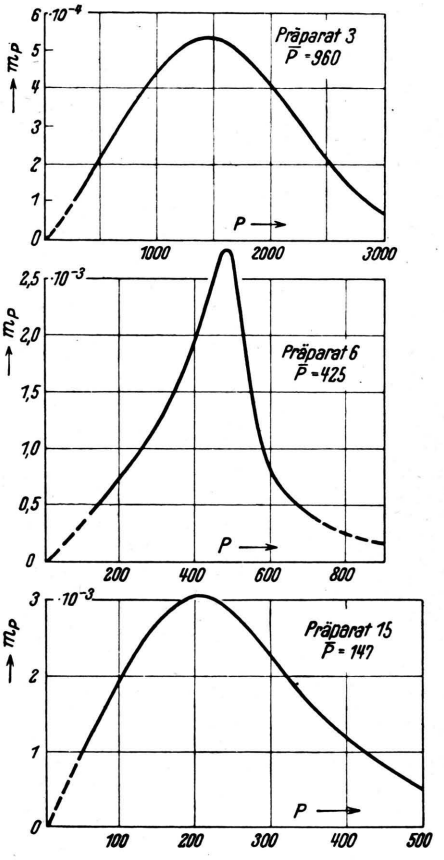


Abb. 1. Verteilungskurven verschieden stark abgebauter Ramie-Cellulose.

niertabelle berechnet werden[13]. In Abb. 1 sind die so ermittelten Verteilungskurven der drei Präparate aus Tab. 2 dargestellt. Man sieht jetzt unmittelbar, wie im Präp. 6 der Polymerisationsgrad 500 außerordentlich stark angereichert ist. Das weiter abgebaute Präp. 15 ist wieder sehr viel uneinheitlicher.

Wären alle Bindungen im Cellulosemolekül gleich, so müßte in den Verteilungskurven ein gleichmäßiger Übergang vom Präp. 3 zum Präp. 15

[9] H. Staudinger u. G. Daumiller, Lieb. Ann. Chem. **529**, 219 [1937].

[10] Über die Methode vergl. G. V. Schulz u. E. Husemann, Zitat 6.

[11] Da Cellulose selbst sehr schwer fraktionierbar ist, wurde das Material unter Aufrechterhaltung des Polymerisationsgrades (polymeranalog) nitriert, und dann die weiteren Versuche an den Cellulosenitraten unternommen. Über polymeranaloge Nitrierung vergl. H. Staudinger u. R. Mohr, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2269 [1937].

[12] E. Husemann, unveröffentlichte Versuche.

[13] G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **47**, 155 [1940].

auftreten. Die sehr viel größere Einheitlichkeit des Präp. 6 mit dem ausgeprägten Maximum beim Polymerisationsgrad 500 zeigt, daß in regelmäßigen Abständen von etwa 500 Glucoseresten schneller spaltende Gruppen in die Cellulosekette eingebaut sind.

c) Der Gang der Uneinheitlichkeit bei zunehmendem Abbau

Noch besser und etwas weniger umständlich als mit der Fraktioniermethode kann man die Uneinheitlichkeit bei fortschreitendem Abbau nach einer Methode verfolgen, die eine Maßzahl für die Uneinheitlichkeit der Präparate direkt zu bestimmen erlaubt. Diese Methode beruht auf folgender Überlegung:

Die Cellulosen und ihre Derivate gehorchen sehr genau dem Staudingerschen Viscositätsgesetz[5, 14]

$$Z_\eta = K_m \cdot P. \qquad (1)$$

Hierbei ist P der Polymerisationsgrad, Z_η die Viscositätszahl und K_m eine experimentelle Konstante. Die Viscositätszahl ist definitionsgemäß

$$Z_\eta \equiv \left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c=0}, \qquad (2)$$

worin η_{sp} die spezifische Viscosität* einer Lösung der Konzentration c (in g/l) bedeutet. Gleichung (1) gilt jedoch nur, wenn die Substanz einheitlich ist. Das liegt daran, daß bei der osmotischen Messung ein anderer Durchschnittswert $\bar{P}$ für den Polymerisationsgrad herauskommt als bei der viscosimetrischen Messung (P_η)[15]. Wie W. Kern[16] nachwies, ist bei einheitlichen Stoffen $P_\eta/\bar{P} = 1$, dagegen bei uneinheitlichen Stoffen $P_\eta/\bar{P} > 1$. Als Maß der Uneinheitlichkeit können wir daher den Ausdruck

$$U = \frac{P_\eta}{\bar{P}} - 1 \qquad (3a)$$

verwenden, der bei einheitlichen Stoffen gleich 0 ist, sonst aber endliche Werte (im allgemeinen zwischen 0 und 1,5) annimmt.

Zur Bestimmung von U haben wir also eine osmotische und eine viscosimetrische Messung miteinander zu vergleichen, was folgendermaßen geschieht. Aus dem viscosimetrisch bestimmten Z_η und dem osmotisch bestimmten $\bar{P}$ rechnet man nach (1) einen K_m-Wert aus. Wegen der verschiedenen Mittelung der beiden Meßmethoden ist dieser K_m-Wert umso höher, je uneinheitlicher der Stoff ist. Bezeichnen wir den an einem beliebigen Stoff bestimmten Wert als K_m, dagegen den einer einheitlichen Substanz als k_m, so gilt offenbar $K_m/k_m = P_\eta/\bar{P}$, was in (3a) eingesetzt

$$U = \frac{K_m}{k_m} - 1 \qquad (3b)$$

ergibt. Die für jede polymerhomologe Reihe charakteristische k_m-Konstante bestimmt man an sorgfältig hergestellten Fraktionen unter Verwendung eines Korrekturfaktors von 4%[15].

Wir wollen uns nun zunächst darüber orientieren, welchen Gang von U man mit steigendem Abbaugrad unter verschiedenen Voraussetzungen zu erwarten hat. Hierzu hat man zunächst die Verteilungsfunktion (d.h. das zu jedem P gehörige m_P) unter definierten Bedingungen auszurechnen. Ist diese bekannt, so kann man die obigen Summenausdrücke bilden, aus welchen sich bestimmte Werte für U ergeben. Geht man von einem molekular einheitlichen Stoff aus, so wächst U mit steigendem Abbaugrad β vom Anfangswert 0 auf einen bestimmten endlichen Wert an. Als Abbaugrad β bezeichnen wir den Quotienten aus dem ursprünglichen Polymerisationsgrad P_0 und dem des abgebauten Produktes $\bar{P}$

$$\beta = P_0/\bar{P}. \qquad (4)$$

Sind alle Bindungen im Kettenmolekül gleich, so steigt U, wie man berechnen kann[17], entsprechend der Kurve I in Abb. 2 vom Wert 0 bis auf den Wert 1 an. Sind schneller spaltende Bindungen *in regelmäßigen Abständen* in das Molekül eingebaut, so geht die U-Kurve durch ein Minimum, um sich erst bei sehr hohen Abbaugraden wieder dem

[14] G. V. Schulz, J. makromol. Chem. **1**, 146 [1943].

* Die spezifische Viscosität ist

$$\eta_{sp} = \frac{\eta\,(\text{Lösung}) - \eta\,(\text{Lösungsmittel})}{\eta\,(\text{Lösungsmittel})}.$$

[15] Wie an anderer Stelle ausgeführt worden ist, ist $\bar{P} = 1/\sum_{P=1}^{P=\infty}(m_P/P)$, dagegen $P_\eta = \sum_{P=1}^{P=\infty} P\,m_P$, wobei m_P^* die Masse (in g) des Polymeren vom Polymerisationsgrad P in 1 g des Ausgangsgemisches ist. Bei Kenntnis der Verteilungsfunktion kann man P_η und $\bar{P}$ berechnen, indem man die Summation ausführt. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **32**, 27 [1936]; **47**, 155 [1940]; sowie Zitat[14].

[16] Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1439 [1935].

[17] G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **51**, 127 [1942].

Wert 1 zu nähern. Das Minimum in dieser Kurve ist (wie schon qualitativ verständlich) um so tiefer, je größer der Unterschied der Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_b der beiden Sorten von Bindungen ist. In Abb. 2 sind die Kurven für verschiedene

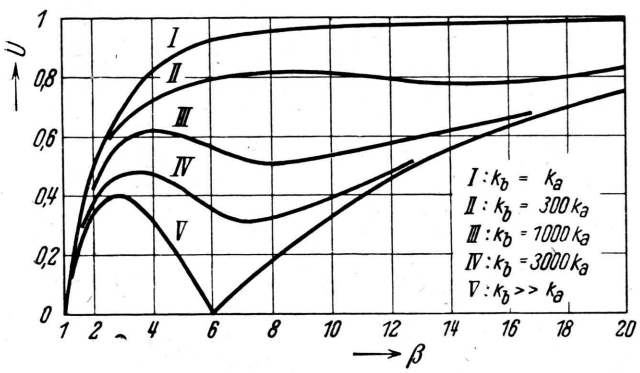


Abb. 2. Uneinheitlichkeit U in Abhängigkeit vom Abbaugrad β bei verschiedenen Verhältnissen der beiden Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_b (berechnet).

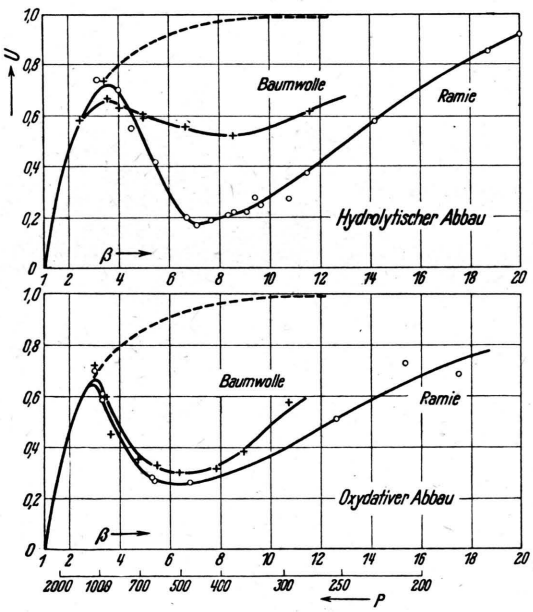


Abb. 3. Uneinheitlichkeit in Abhängigkeit vom Abbaugrad, (experimentell).

Werte des Verhältnisses der beiden Geschwindigkeitskonstanten berechnet, und zwar unter der Annahme, daß $P_0 = 3000$ ist und der Abstand der schneller spaltenden Gruppen (mit der Geschwindigkeitskonstante k_b) 500 Glucosereste beträgt[18].

In dieser Weise wurde die Uneinheitlichkeit bei wachsendem Abbaugrad an der in Tab. 1 bereits

[18] G. V. Schulz, ebenda **52**, 50 [1942].

Nr. des Präparates	$\overline{P}$ (osmot.)	β	Z_η	$K_m \cdot 10^4$ nach (1)	U nach (3)
3	960	3,3	1,31	13,65	0,75
4	755	4,25	1,00	13,25	0,70
5	552	5,8	0,61	11,05	0,42
6	425	7,5	0,38	8,95	0,15
7	390	6,2	0,355	9,25	0,19
8	358	8,95	0,35	9,50	0,22
9	332	9,6	0,315	9,50	0,22
10	313	10,2	0,305	9,75	0,25
11	280	11,4	0,28	10,0	0,28
12	260	12,3	0,27	10,76	0,38
13	212	15,1	0,26	12,3	0,58
14	160	20,0	0,23	14,4	0,85
15	147	21,8	0,22	14,97	0,92
16	129	27,2	0,196	15,9	0,95

Tab. 3. Bestimmung der Uneinheitlichkeit an einer Reihe hydrolytisch abgebauter Ramie-Cellulosen ($P_0 = 3200$; $k_m = 7{,}8 \cdot 10^{-4}$)

vorgeführten Ramie-Cellulose bestimmt; das Ergebnis gibt Tab. 3 wieder[19]. Man erkennt, daß U bei Präp. 6 ($\beta = 7{,}5$) durch ein ausgeprägtes Minimum geht. Es ist dasselbe Präparat, dessen Verteilungskurve in Abb. 1 gezeigt wurde.

Dieses Ergebnis ist neben 3 anderen in Abb. 3 graphisch aufgetragen. Man sieht in allen Fällen ein starkes Minimum in der Gegend des Abbaugrades $\beta = 6$. Links vom Minimum, also bei höheren Polymerisationsgraden steigt die Uneinheitlichkeit etwas stärker an, als auf Grund der theoretischen Kurven (Abb. 2) zu erwarten ist. Das liegt wahrscheinlich daran, daß die Anfangsbedingungen des Abbaus schwer exakt zu gestalten sind (es wäre etwa denkbar, daß beim Beginn des Abbaus einzelne Faserpartien schneller angegriffen werden als andere). Interessant ist, daß Baumwoll- und Ramie-Cellulose sich gegenüber hydrolytischen Agenzien ziemlich stark unterscheiden, jedoch beim oxydativen Abbau innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen.

Aus einem Vergleich der Abbildungen 2 und 3 ergibt sich, daß der Abstand der „Lockerstellen" etwa 500 Glucosereste beträgt. Genaue Fraktionierungen ergaben, daß die Länge dieser Abschnitte 510 ± 25 Glucosereste beträgt[6]; eine Cellulosekette vom Polymerisationsgrad 3200 ist dadurch in 6 Abschnitte unterteilt. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_a/k_b ist beim sauren Abbau für Baumwoll-Cellulose etwa 10^3, für Ramie-Cellulose etwa 10^4; beim oxydativen Abbau beträgt für beide Cellulosearten k_a/k_b etwa $5 \cdot 10^5$.

[19] E. Husemann, unveröffentlichte Versuche.

Diese Versuche zeigen, daß das Cellulosemolekül nicht so eintönig gebaut ist, wie man nach den früheren Arbeiten annehmen konnte. Es besitzt eine Architektur, welche sich in den großen Perioden zeigt. Das Ziel weiterer Versuche ist es nun, die chemische Natur der „Lockerstellen" näher aufzuklären und ferner zu untersuchen, ob die in jedem einzelnen Molekül auftretenden Perioden auch im biologischen Zusammenhang, d. h. beim Aufbau der Fasern, eine Rolle spielen.

II. Reaktionskinetische Charakterisierung der schneller spaltenden Bindungen

a) Fragestellung

Auf Grund der im vorigen Abschnitt besprochenen Versuche sind in einem Cellulosemolekül 0,2% der Bindungen chemisch von der Hauptmenge der β-glucosidischen Bindungen verschieden. Der Versuch, einen so geringen Anteil durch chemische Analyse zu charakterisieren, stößt auf außerordentliche Schwierigkeiten, jedoch ist es möglich, hier auf einem indirekten Weg weiterzukommen. Diese Bindungen müßten sich nämlich bemerkbar machen, wenn man die Geschwindigkeit des Abbaus reaktionskinetisch verfolgt, da dieser — grob gesagt — zuerst rasch, dann nach Aufspaltung der „Lockerstellen" langsamer verlaufen muß. Ermittelt man nun die Geschwindigkeit des Abbaus unter verschiedenen Bedingungen (unter Umständen nach chemischen Eingriffen), so müßte man durch Vergleich mit Modellsubstanzen zu einer chemisch immer engeren Charakterisierung dieser Gruppen kommen können.

Diese Methode ist zuerst von Freudenberg[20] und W. Kuhn[21] angewandt worden. Diese Forscher bestimmten die Geschwindigkeit, mit welcher die bei der Spaltung neu auftretenden aldehydischen Endgruppen entstanden. Sie konnten so durch systematische Versuche zeigen, daß die Hauptmasse aller Bindungen β-glucosidischer Natur ist. Dieser Methode ist durch die Analysengenauigkeit eine Grenze gesetzt, so daß wenige Sondergruppen mit abweichender Geschwindigkeitskonstante durch sie nicht mehr erfaßt werden. Ist der Analysenfehler beispielsweise 1% — tatsächlich wird er etwas größer sein —, so werden 1% schneller spaltende Bindungen nicht mehr erfaßt; das sind aber etwa 30 Bindungsstellen im Gesamtmolekül, die so der Analyse entgehen.

Das Anfangsstadium des Abbaus kann man sehr viel besser verfolgen, indem man die Abbaugeschwindigkeit an Hand der Abnahme des Polymerisationsgrades mißt, wie es als erster Ekenstamm[22] getan hat. Dieser Forscher bestimmte die Abbaugeschwindigkeit in Phosphorsäure, worin sich Cellulose homogen löst. Nach einigen Verbesserungen der Ekenstammschen Methode konnten G. V. Schulz und Hj. Löhmann[23] auf diese Weise nachweisen, daß ungefähr 99,8% aller Bindungen gleichartig, also β-glucosidischer Natur sind. Es bleiben hiernach noch ungefähr 5—10 Bindungen unbestimmt, also gerade diejenigen Bindungen, welche auf Grund der im vorigen Abschnitt beschriebenen Versuche einen abweichenden Charakter haben müssen.

Durch eine weitere Verfeinerung der Versuchstechnik gelang es dann dem einen von uns gemeinsam mit G. Sing[24], eine vollständige reaktionskinetische Analyse des Celluloseabbaus durchzuführen, und zwar zunächst für den oxydativen Abbau. Wir wollen auf die Methode etwas näher eingehen.

b) Experimentelle und rechnerische Grundlagen

Gereinigte Baumwollcellulose wurde unter strengstem Sauerstoffausschluß in Schweizers Reagens aufgelöst. Der Polymerisationsgrad bleibt hierbei erhalten. Durch diese Lösung wird dann ein kräftiger und konstanter, mit NH_3 gesättigter Luft- oder Sauerstoffstrom hindurchgeleitet (bei konstanter Temperatur), wobei ein allmählicher Abbau eintritt. Nach bestimmten Zeiten wird eine Probe aus dem Reaktionsgefäß herauspipettiert und in CuCl-haltige Schweizer-Lösung eingegossen, wodurch die Reaktion sofort unterbrochen wird. Der Polymerisationsgrad dieser Probe wird bestimmt. Die Messung geschieht viscosimetrisch, nachdem man sich vorher durch vergleichende viscosimetrische und osmotische Messungen die Kenntnis der Beziehung zwischen Viscositätszahl und mittlerem Polymerisationsgrad in dem gesamten durchmessenen Bereich verschafft hat.

[20] K. Freudenberg und Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1510 [1930].
[21] W. Kuhn, ebenda **63**, 1503 [1930].
[22] A. af Ekenstamm, ebenda **69**, 549 [1936]; Über Celluloselösungen in Mineralsäuren, Lund 1936.
[23] G. V. Schulz u. Hj. Löhmann, J. prakt. Chem. **157**, 238 [1941].
[24] G. V. Schulz u. G. Sing, unveröffentlichte Versuche.

Um aus dem zeitlichen Gang des Polymerisationsgrades die Geschwindigkeitskonstante des Abbaus zu berechnen, muß man eine Annahme über die Reaktionsordnung machen. Da es sich um eine Reaktion zwischen Cellulose und Sauerstoff handelt,wobei die Sauerstoffkonzentration während der ganzen Reaktionszeit konstant gehalten wird, nimmt man im allgemeinen an, daß die Reaktion nach der ersten Ordnung verlaufen müßte. Wir werden jedoch sehen, daß auch die nullte Ordnung auftreten kann. Ist letzteres der Fall, so ist die Geschwindigkeitskonstante durch die Gleichung

$$k_0 = \frac{c_g}{t}\left(\frac{1}{\bar{P}_t} - \frac{1}{\bar{P}_0}\right) \tag{5}$$

zu berechnen. Hierbei bedeutet c_g die Cellulosekonzentration in Mol Glucoseeinheiten pro l, P_0 den Anfangspolymerisationsgrad und $\bar{P}_t$ den mittleren Polymerisationsgrad zur Zeit t.

Verläuft die Reaktion nach der ersten Ordnung, so ist die Geschwindigkeitskonstante

$$k_I = \frac{1}{t} ln \frac{1 - 1/P_0}{1 - 1/\bar{P}_t}. \tag{6}$$

Entwickelt man den Logarithmus in eine Reihe und vernachlässigt die höheren Glieder, so erhält man

$$k_I = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{\bar{P}_t} - \frac{1}{P_0}\right). \tag{6a}$$

Diese Gleichung wurde bereits von Ekenstamm[22] benutzt. Über ihre Genauigkeit vergl. G. V. Schulz und Hj. Löhmann[23].

Die Gleichungen (5) und (6) kommen folgendermaßen zustande. Es seien im Liter n Mole spaltbarer Bindungen enthalten. Werden diese nach einem Geschwindigkeitsgesetz der nullten Ordnung gespalten, so gilt

$$dn/dt = -k_0, \tag{7}$$

wobei k_0 von den Reaktionsbedingungen (Temperatur, Konzentration der Kupferionen, des Sauerstoffs, Ammoniaks usw.) abhängt. — Verläuft die Reaktion nach der ersten Ordnung, so ist

$$dn/dt = -k_I n, \tag{8}$$

wobei für k_I das gleiche gilt wie für k_0.

Allgemein gilt

$$\frac{d\bar{P}}{dt} = \frac{d\bar{P}}{dn}\frac{dn}{dt}. \tag{9}$$

Da jedes Cellulosemolekül einen Glucoserest mehr als glucosidische Bindungen enthält, sind im Liter $c_g - n$ Mole makromolekularer Substanz. Andrerseits ist dieselbe Molzahl gleich $c_g/\bar{P}$. Aus beidem ergibt sich

$$c_g - n = c_g/\bar{P}, \tag{10}$$

und weiter

$$d\bar{P}/dn = \bar{P}^2/c_g. \tag{11}$$

Setzt man nun (11) in (7) und (9) ein, so erhält man Gl. (5). Setzt man dagegen (11) in (8) und (9) ein, so erhält man (6) bzw. (6a).

Sind nur Bindungen einer Art im Cellulosemolekül vorhanden, so muß k_0 oder k_I während des ganzen Abbauvorganges konstant sein. Schneller spaltende Bindungen wirken sich so aus, daß die Konstante während der Reaktion abfällt. Es sei noch bemerkt, daß man durch Geschwindigkeitsmessungen zwar Art und Zahl der reaktionsfähigen Gruppen ermitteln kann, jedoch keinen Aufschluß über deren Anordnung in der Kette erhält. Letzteres erfährt man durch die im Abschnitt I beschriebenen Versuche.

c) Ergebnisse der reaktionskinetischen Analyse

Wir geben nachfolgend nur einen Teil aus einem größeren Versuchsmaterial wieder, welches wir baldmöglichst an anderer Stelle ausführlich publizieren wollen. Hier soll nur das Grundsätzliche der Methode und der mit ihr erhaltenen Ergebnisse gebracht werden.

In Tab. 4 ist der Reaktionsverlauf des Sauerstoffabbaus für 4 Konzentrationen dargestellt, und die Geschwindigkeitskonstanten k_0 und k_I nach den Gleichungen (5) und (6) berechnet. Wie zu erwarten, sind die für die „Konstanten" erhaltenen Werte zeitabhängig: Der Abbau verläuft zu Beginn der Reaktion schneller und erreicht erst nach längerer Reaktionsdauer einen Grenzwert der Geschwindigkeit. Die schneller spaltenden Gruppen zeigen sich also auch im Geschwindigkeitsverlauf.

Eine genauere Betrachtung der gewonnenen Meßreihe zeigt allerdings, daß die Verhältnisse noch etwas komplizierter sind, als auf Grund der im vorigen Abschnitt beschriebenen Versuche erwartet werden konnte (vergl. Abb. 4). Zunächst einmal konnte aus den oben angeführten Gründen erwartet werden, daß die Reaktion mit Hilfe einer Geschwindigkeitsgleichung der ersten Ordnung beschrieben werden kann. Dann müßte k_I unabhängig von der Cellulosekonzentration sein. Das ist offensichtlich nicht der Fall: Je höher c ist, um so stärker fällt k_I ab. Ferner zeigen die Kurven eine kleine Ausbuchtung nach mittleren Reaktionszeiten.

Der ersterwähnte Befund läßt sich dadurch erklären, daß die beiden Arten von Bindungen nach verschiedenen Geschwindigkeitsgesetzen spalten, wie man aus folgendem erkennt: Betrachten wir

Zeit min.	$\overline{P}$	$k_o \cdot 10^7$ nach (5)	$k_I \cdot 10^5$ nach (6)
	$c_g = 0{,}62 \cdot 10^{-2}$ (1,0 g/l)		
0	3200	—	—
4,5	1060	8,9	14,4
9	700	7,8	12,6
18	405	7,5	12,1
27,5	245	8,5	13,8
47	160	7,85	12,7
	$c_g = 1{,}24 \cdot 10^{-2}$ (2,0 g/l)		
0	3200	—	—
4,5	1170	15,1	12,2
9	770	13,7	11,1
18	480	12,2	9,9
47	189	13,1	10,3
96	116	10,8	8,7
	$c_g = 2{,}45 \cdot 10^{-2}$ (4,0 g/l)		
0	3200	—	—
4,5	1070	34,8	14,1
9	845	24,2	9,8
18	602	18,7	7,6
47	335	14,1	5,8
145	139	11,7	4,73
596	61	6,7	2,7
	$c_g = 3{,}7 \cdot 10^{-2}$ (6,0 g/l)		
0	3200	—	—
4,5	1060	50,5	14,4
9	925	31,0	8,4
28	640	16,3	4,4
97,5	340	10,0	2,7
247	166	8,6	2,3
596	100	6,0	1,5

Tab. 4. Zeitlicher Verlauf des oxydativen Celluloseabbaus (Ausgangsmaterial Baumwoll-Cellulose vom Polymerisationsgrad 3200; Abbau mit Sauerstoff bei 0° C).

die Anfangswerte in Tab. 4, so sehen wir, daß diese in 4 Meßreihen für k_I ziemlich gut übereinstimmen, während die Anfangswerte von k_0 sehr stark von der Cellulosekonzentration abhängen. Betrachten wir jedoch die Endwerte, so stimmen diese wieder für k_0 sehr viel besser als für k_I überein. Da nun die Reaktionsgeschwindigkeit am Anfang hauptsächlich von den „schnellen" Gruppen, am Ende von den „langsamen" Gruppen bestimmt wird, müssen wir aus unserem Befund schließen, daß die „schnellen" Gruppen nach der ersten und die „langsamen" Gruppen nach der nullten Ordnung reagieren.

Der Sachverhalt wird noch deutlicher bei Betrachtung der aus einem größeren Versuchsmaterial in Tab. 5 zusammengestellten Werte. Man sieht, daß unter ganz verschiedenen Bedingungen

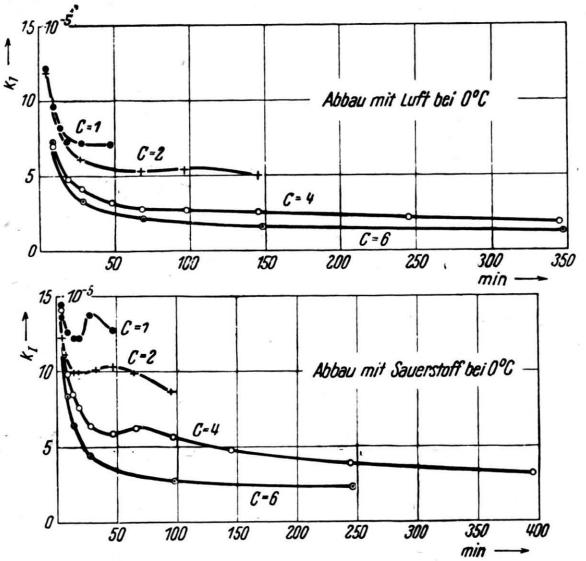


Abb. 4. Zeitlicher Gang der nach der ersten Ordnung berechneten Geschwindigkeitskonstanten (Konzentration c in g/l).

immer k_I für die Anfangswerte und k_0 für die Endwerte gut übereinstimmt. Also die „schnellen" und die „langsamen" Bindungen unterscheiden sich nicht nur in der Geschwindigkeit, sondern auch im Mechanismus, nach welchem sie gespalten werden. Indem wir die Versuchsbedingungen noch nach verschiedenen Richtungen variierten und genauere Geschwindigkeitsgleichungen aufstellten, konnten wir die beiden Arten von Bindungen in folgender Weise reaktionskinetisch charakterisieren:

1. Die Hauptmasse der Bindungen (β-glucosidisch) spaltet in bezug auf die Cellulosekonzentra-

$c_g \cdot 10^2$	$k_o \cdot 10^7$ Anfang	$k_o \cdot 10^7$ Ende		$k_I \cdot 10^5$ Anfang		$k_I \cdot 10^5$ Ende
	Abbau mit Luft bei 0° C					
0,62	7,5	4,4	4,9	9,7	8,5	7,2
1,24	14,8	6,4		10,0		5,2
2,45	17,4	4,8		7,0		1,9
3,70	27,5	4,0		7,2		1,2
	Abbau mit Sauerstoff bei 0° C					
0,62	8,9	8,2	8,7	12,6	13,1	13,2
1,24	15,1	11,5		12,2		9,3
2,45	34,8	7,2		14,1		2,9
3,70	50,5	7,8		13,6		1,9
	Abbau mit Luft bei 20° C					
1,24	19,4	27,6	27,2	17,7	17,6	22,3
3,70	64,5	26,7		17,4		7,1

Tab. 5. Anfangs- und Endwerte der Geschwindigkeitskonstanten bei Variation der Cellulosekonzentration.

tion nach der nullten Ordnung. Die Spaltung ist proportional der Wurzel aus der Sauerstoffionen-Konzentration und unabhängig von der Kupferionen-Konzentration. Sie hat eine Aktivierungsenergie von 19,6 kcal/Mol.

2. In geringer Zahl vorhandene Bindungen spalten nach der 1. Ordnung mit einer wesentlich höheren Geschwindigkeit. Auch bei diesen ist die Geschwindigkeitskonstante der Wurzel aus der Sauerstoffkonzentration proportional und unabhängig von der Kupferionen-Konzentration. Ihre Aktivierungsenergie beträgt 8,6 kcal/Mol.

Formal lassen sich diese Verhältnisse dadurch erklären, daß die Cellulose nicht direkt mit dem Sauerstoff reagiert, sondern daß hierbei ein Katalysator wirksam ist (wahrscheinlich Hydroxylionen). Bei den „schnelleren" Bindungen bildet der Katalysator mit dem einen Reaktionspartner einen Arrheniusschen, im anderen Falle einen van t'Hoffschen Zwischenkörper. — Wegen der verschiedenen Reaktionsordnung der beiden Bindungen hängt ihr Geschwindigkeitsverhältnis übrigens von der Cellulosekonzentration ab.

Die Ausbuchtung in den Geschwindigkeitskurven schließlich kann man dadurch erklären, daß eine zweite Art schnell spaltender Gruppen in der Cellulose enthalten ist, welche nach einem 2-stufigen Mechanismus reagieren, wobei der Zerfall der Kette erst in oder unmittelbar nach der 2. Reaktionsstufe eintritt.

Es ist hier nicht der Platz, um das ganze Material, das wir für die Begründung unserer Auffassung besitzen, auszubreiten; das soll baldmöglichst an anderer Stelle geschehen. Jedoch wollen wir noch kurz auf die Frage nach der chemischen Natur der verschiedenen Gruppen eingehen. Nach einer Arbeit von Staudinger und Roos[25] geht der oxydative Abbau in 3 faßbaren Oxydationsstufen vor sich, wobei der Übergang zur ersten langsam, von dieser zur zweiten schneller und schließlich der zur dritten noch schneller geht. Es liegt nahe, anzunehmen, daß die beiden schneller spaltenden Gruppen die erste und die zweite Oxydationsstufe darstellen. Hierdurch wäre der ein- und der zweistufige Mechanismus der beiden schneller spaltenden Gruppen gut verständlich.

[25] E. Roos, Dissertat. Freiburg 1941.

[26] Wir nahmen früher an (vergl. Zitat 6), daß Carboxylgruppen oder Xylosegruppen für die raschere Spaltung verantwortlich sind. Gemeinsame Versuche mit K. Maurer u. Drehfahl zeigten indessen, daß für die oxydativ spaltenden Gruppen diese Annahme nicht zutrifft.

Für die β-glucosidischen Bindungen dagegen ist der sehr viel langsamere Vorgang, der zur ersten Oxydationsstufe führt, geschwindigkeitsbestimmend. Wie Staudinger und Roos zeigten, kann man durch Einwirkung bestimmter Reagenzien die anoxydierten Gruppen blockieren und damit ihre Spaltung verhindern. Indem man solche Eingriffe vornimmt und anschließend Geschwindigkeitsmessungen macht, kann man schließlich zu einer indirekten, aber recht sicheren chemischen Charakterisierung der verschiedenen Gruppen kommen[26]. Wir hoffen, bald in dieser Richtung weitere Ergebnisse zu erhalten.

III. Die Lagerung der Lockerstellen im Faserverband

Falls die pflanzlichen Fasern analog den in der Einleitung erwähnten tierischen Fasern aufgebaut sind, ist zu erwarten, daß die „Lockerstellen" in senkrecht zur Faserachse liegenden Ebenen angeordnet sind. Diese müßten Abstände von etwa 2500 Å haben, entsprechend 500 Glucoseresten zu je 5 Å. Für einen röntgenographischen Nachweis sind diese Abstände noch zu groß, jedoch können sie, wie wir nachfolgend zeigen, bei geeigneter Präparationsmethode mit dem Elektronenmikroskop sichtbar gemacht werden.

Um in den submikroskopischen Aufbau pflanzlicher Fasern einzudringen, hat man sie schon mehrfach nach einer mechanischen Vorbehandlung im Elektronenmikroskop untersucht[27]. Im allgemeinen fanden jedoch dabei starke Deformierungen statt. Mahlt man jedoch Fasern naß in einer Kugelmühle, so werden sie in feine, glatte Fibrillen aufgeteilt, wie der eine von uns mit A. Carnap zeigte[28]. Ein Beispiel hierfür zeigt Abb. 5 A. Man ist versucht, nach dem Vorgang von Hess und Wergin[29] anzunehmen, daß diese Fibrillen vorgebildete Elemente einer Biostruktur seien. Das ist aber nicht der Fall, denn Kunstfasern, die durch starke Streckung orientiert sind, können in fast derselben Weise in derartige Fibrillen zerfallen, wie Abb. 5 B zeigt[28a]. Auf einer der älteren Aufnahmen[27] erschien bereits eine gewisse periodische Unterteilung der Fibrillen; jedoch konnte dieser Effekt nicht reproduziert werden.

[27] K. Heß, H. Kiessig u. J. Gundermann, Z. physik. Chemie. (B) **49**, 64 [1941].

[28] E. Husemann, Cellulosechemie 1944, 132, und unveröffentlichte Versuche mit A. Carnap.

[28a] E. Husemann. Cellulosechemie 1944, 132.

[29] W. Wergin, Kolloid-Z. **98**, 132 [1942].

Auf Grund der oben beschriebenen Versuchsergebnisse sollte die erwartete periodische Struktur dann zutage treten, wenn man durch vorherige *chemische* Behandlung der Fasern die Lockerstellen durchtrennt. Falls diese in Ebenen angeordnet sind, müßten die Fibrillen, in welche die Fasern bei mechanischer Behandlung zerfallen, senkrecht durchschnitten werden und somit in kleinere Abschnitte mit einer der chemischen Periodizität entsprechenden Länge zerfallen. Diese Annahme wurde in folgender Weise nachgeprüft[30]:

An nativen Fasern wurde durch Behandlung mit Wasserstoffionen ein chemischer Abbau bis zu einem Polymerisationsgrad von etwa 150 bis 50 durchgeführt. Um die Lockerstellen quantitativ aufzuspalten, muß man stärker als bis zum Polymerisationsgrad 500 abbauen; sonst bleibt ein Teil der „schnelleren" Gruppen ungespalten, da auch immer ein gewisser Bruchteil der „normalen" Bindungen durchtrennt wird. Derart chemisch vorbehandelte Naturfasern zerfallen bereits bei schwacher Quetschung unter einem Deckgläschen in außerordentlich feine kleinere Einheiten. Unter dem Übermikroskop erhält man dann Bilder wie die in Abb. 5 D, E und F gezeigten. Bemerkenswert ist die außerordentliche Ähnlichkeit so verschiedener Fasern wie Baumwolle, Ramie und Arundo donax. Kunstfasern dagegen zeigen nicht diesen Zerfall. Sie geben zunächst fibrilläre Unterteilungen, die dann bei wachsendem chemischem Abbau unscharfe Ränder bekommen und schließlich verschmieren*.

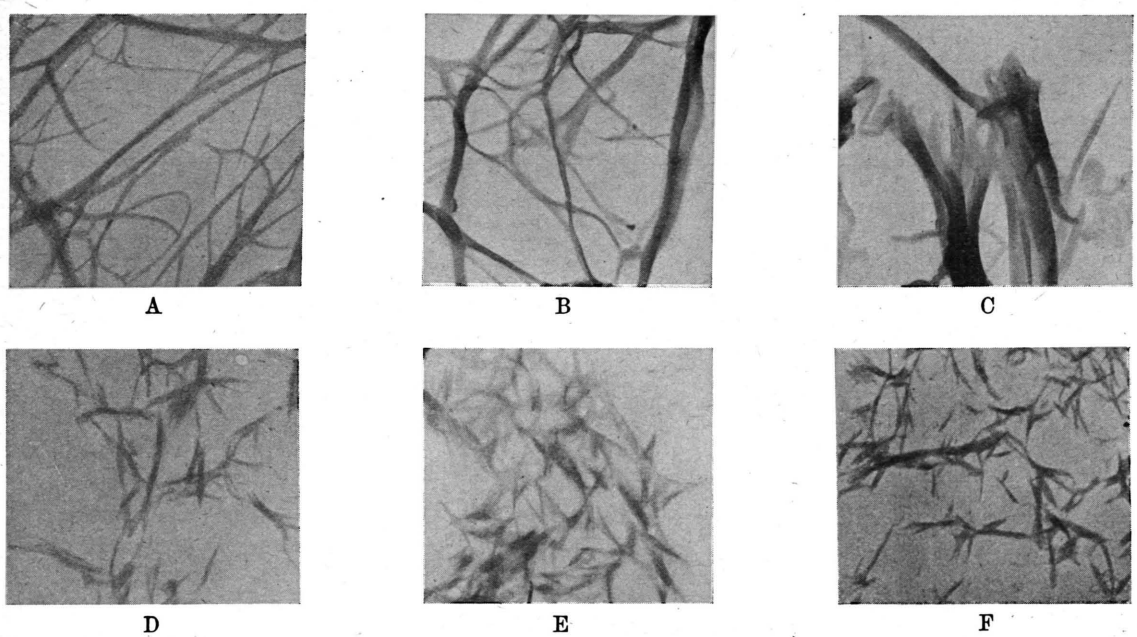


Abb. 5. Übermikroskopische Aufnahmen verschieden vorbehandelter Fasern. Vergr. 1/15 000.

A. Baumwolle, naß gemahlen.
B. Gestreckte Acetylseide, verseift (Rodiaseta), naß gemahlen.
C. Dasselbe, mit HCl abgebaut ($\overline{P} = 50$).
D. Baumwolle, hydrolytisch abgebaut ($\overline{P} = 80$) und gequetscht.
E. Ramie, ebenso behandelt ($\overline{P} = 85$).
F. Arundo donax, ebenso behandelt ($\overline{P} = 150$).

Quetscht man die Präparate etwas stärker, so zerfallen die in Abb. 5 D bis F gezeigten spindelartigen Körperchen in noch feinere stäbchenförmige Partikel, die besonders dann gut gesehen werden, wenn man die Substanz stark verdünnt. Leider lassen sich diese wegen ihrer Feinheit sehr schlecht reproduzieren, so daß wir in den Abbildungen nur die an konzentrierterem Material erhaltenen Aufnahmen wiedergeben. Immerhin sind in Abb. 5 F solche elementaren Einheiten zu erkennen.

[30] E. Husemann und A. Carnap, J. makromol. Chem. **1**, 16 [1943].

* Dieses Verhalten zeigen nur Fasern, die im Fällungsbad gestreckt sind. Vergl. A. Sippel, Z. Elektrochem. **50** [1944].

Die Länge dieser Einheiten wurde an einem größeren Material genauer vermessen. Hierzu wurden von jedem Faserpräparat Aufnahmen bei höherer Verdünnung in größerer Anzahl gemacht, und dann die Länge jeder erkennbaren, frei liegenden Partikel gemessen. Hatte man für ein bestimmtes Präparat etwa 150 derartige Meßwerte, so wurde der prozentuale Anteil der Längen von 500 zu 500 Å ausgerechnet und graphisch aufgetragen. Um bei der Auswertung unabhängig von zufälligen Versuchsbedingungen zu werden, wurde auch der Abbaugrad variiert. Die auf diese Weise erhaltenen Kurven sind in Abb. 6 und 7 dargestellt[31]. Man erkennt in allen Fällen ein scharfes Maximum für Partikellängen zwischen 2000 und 2500 Å. Diese Länge ist innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmend mit der Länge der chemischen Perioden. Sie ist ferner unabhängig vom Polymerisationsgrad, bis zu welchem abgebaut wurde, und völlig identisch bei Baumwolle und Ramie.

Die mittlere Länge der Partikel scheint etwas kleiner zu sein (etwa 10%) als die Länge der chemischen Molekülabschnitte. Das ist aber wahrscheinlich dadurch bedingt, daß sich die Enden der Teilchen nicht völlig scharf abbilden. Eine Reihe ganz verschiedenartiger Einflüsse könnte einen solchen Effekt herbeiführen, z. B. ein etwas bevorzugter Abbau vom Ende her[23] oder eine Unschärfe der Enden, dadurch hervorgerufen, daß die Ketten sich dort etwas voneinander abspreizen.

Eine weitere Frage ist die, warum die auftretenden Partikel nicht alle gleich groß sind. Daß größere Partikel auftreten, liegt wahrscheinlich daran, daß nicht alle ausgemessenen Teilchen völlig einzeln lagen. Bei ihrer z. Tl. außerordentlichen Feinheit kann es leicht vorkommen, daß gelegentlich ein für einfach gehaltenes Teilchen aus mehreren elementaren Partikeln besteht. Schwerer zu erklären ist das Auftreten kleinerer Partikel. Hier deutet manches darauf hin, daß außer der Hauptperiode noch kürzere Perioden existieren. Vielleicht ist hierauf das schwache Maximum bei der halben Länge der Hauptperiode zurückzuführen. Einige weitere Versuche legen die Vermutung nahe, daß die hydrolytisch spaltenden Sondergruppen von den oxydativ spaltenden verschieden sind und auch in verschiedenen Netzebenen liegen. Versuche, die hierüber in Gang waren, sind leider durch die Zerstörung des Laboratoriums und des Übermikroskops unterbrochen worden.

Die übermikroskopisch gefundenen Faserabschnitte sind nicht identisch mit den röntgenographisch aufgefundenen Mizellen. Diese haben eine Länge von im Mittel 700 Å, sind also ungefähr 3mal kleiner als unsere Teilchen[32]. Die Dicke der Teil-

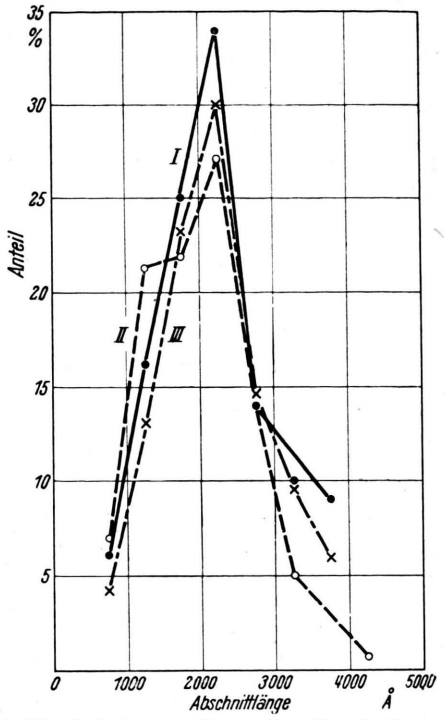


Abb. 6. Häufigkeitsverteilung der Partikellängen von hydrolytisch abgebauten Baumwollfasern.
I: $\overline{P}$ 150 II: $\overline{P}$ 70 III: $\overline{P}$ 90

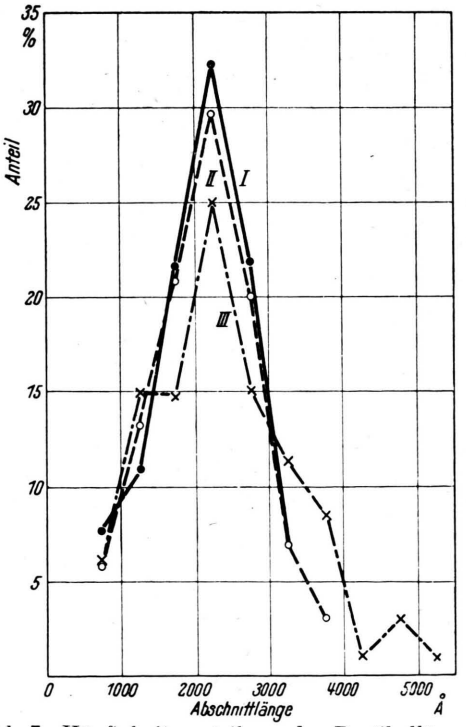


Abb. 7. Häufigkeitsverteilung der Partikellängen von hydrolytisch abgebauten Ramiefasern.
I: $\overline{P}$ 180 II: $\overline{P}$ 130 III: $\overline{P}$ 80

[31] E. Husemann u. A. Carnap, Naturwiss. **1944**, 79.
[32] Vergl. O. Kratky, Kolloid. Z. **96**, 301 [1940].

chen wurde maximal zu etwa 300 Å gefunden. Nach unten zu ist sie nicht begrenzt; die feinsten Teilchen liegen hart an der Auflösungsgrenze, d. h. sie haben Durchmesser von etwa 50 Å. Man kann ohne weiteres annehmen, daß auch noch feinere Teilchen vorhanden sind, die aber nicht mehr sichtbar gemacht werden können. Die wichtigste Aufgabe weiterer Untersuchungen ist es nun, die Lage der von uns aufgefundenen Elementarteilchen in der Faser aufzuklären.

Die hier beschriebene Forschungsrichtung setzt es sich zum Ziel, in möglichst vollständiger Weise den Zusammenhang der mikroskopischen Strukturen mit dem chemischen Aufbau der Organismen aufzuklären. Methodisch ist das Bindeglied zwischen diesen beiden Größenbereichen die Röntgenmethode und die Übermikroskopie. Heute erscheint es nicht mehr als ausgeschlossen, daß man durch Entwickelung entsprechender Methoden den submikroskopischen Bereich so weit in die Hand bekommt, daß man ein Bild der Organismen gewinnen kann, welches die biologischen Strukturen bis in die feinsten Einzelheiten, nämlich bis in die Lagerung der Moleküle und Atome hinein, zu überblicken erlaubt.

IV. Zur Entstehung der makromolekularen Stoffe im Organismus

Versucht man, sich eine Vorstellung darüber zu machen, in welcher Weise die Cellulose in der Pflanze entsteht, so stößt man auf folgende Schwierigkeit. Nimmt man etwa an, daß die Pflanze in einem gleichmäßig fortlaufenden Prozeß 500 Glucosereste aneinanderreiht, um dann regelmäßig eine andere Bindung einzuschieben, so müßte man voraussetzen, daß die Pflanze bis 500 zählen kann. Da dieses sehr unwahrscheinlich ist, steht nur einer der beiden folgenden Wege offen:

1. Die Abschnitte bestehen ziemlich genau aus $2^9 = 512$ Glucoseresten. Man könnte sich nun eine gekoppelte Reihe von Fermenten denken, welche suczessiv Ketten von 2, 4, 8, 16 usw. bis 512 Glucoseeinheiten aufbauen. Bei der bekannten Spezifität der Fermente wäre jeder derartige Schritt als ein chemisch besonderer Vorgang aufzufassen.

2. Der andere Weg wäre der, daß die Kettenlänge der Moleküle und ihr periodischer Aufbau durch vorgegebene biologische Strukturen gesteuert werden. Bei synthetischen Operationen im Laboratorium ist das Reaktionsgefäß stets groß gegen die Molekküldimensionen; daher ist die Größe von Makromolekülen, die wir durch Polymerisation oder Kondensation herstellen, immer nur durch einen statistischen Mittelwert gegeben, um welchen die wirklichen Molekülgrößen in einem weiten Bereich streuen. In den Organismen jedoch sind submikroskopische Strukturen in der Größe der Makromoleküle bereits vorgebildet, die unter geeigneten Umständen deren Bildungsprozesse bis in die Einzelheiten hinein lenken könnten.

Nachdem wir jetzt erfahren haben, daß sich die Struktur der Makromoleküle in übermolekulare Zellstrukturen fortsetzt, gewinnt die zweite Möglichkeit sehr an Wahrscheinlichkeit. Schon früher hatten Staudinger und Signer[33] vermutet, daß die Cellulose nicht im Protoplasma gebildet wird, um dann in den Fasern abgelagert zu werden, sondern daß die Kondensation der Glucosemoleküle zur Cellulose an der Oberfläche der Fasern vor sich geht, so daß die Cellulose bereits während ihrer Entstehung in das Gitter eingeordnet ist.

Hiernach erscheint die biologische Struktur als das Primäre gegenüber dem chemischen Vorgang[34]. Um bei unserem obigen Bild zu bleiben: In der Biochemie ist das Reaktionsgefäß, d. h. im weitesten Sinne das Milieu, in welchem sich die Reaktionen abspielen, diejenige Seite der Vorgänge, die das eigentlich Biologische und damit auch Biochemische ausmacht. Diese Auffassung erscheint als besonders naturgemäß, wenn man es als wichtigstes Kennzeichen lebender Organismen ansieht, daß diese in ihrer charakteristischen Gestalt fremde Substanz assimilieren und dadurch wachsen und sich vermehren.

Das Ziel der bisher in der Biochemie vorwiegend ausgeübten Forschungsrichtung ist es, die Lebensvorgänge als eine Summe chemischer Reaktionen aufzufassen, welche sich — wenigstens prinzipiell — auch getrennt vom Organismus in vitro abspielen können. Jetzt scheint es aber, als ob die mit dem Wachstum zusammenhängenden chemischen Reaktionen, also gerade die für den Lebensprozeß fundamentalen, an das ordnende Milieu des leben-

[33] H. Staudinger u. R. Signer, Lieb. Ann. Chem. **474**, 267 [1929].

[34] Diese Auffassung wird heute wohl am schärfsten von Frey-Wyssling vertreten, dessen Formulierung „structura omnis e structura" hierfür charakteristisch ist (vergl. etwa „Submikroskopische Struktur des Protoplasmas und seiner Derivate", Bornträger, Berlin 1938, S. 287).

den Organismus mit seiner vorgegebenen Feinstruktur gebunden sind. Indessen wird hierdurch die Bedeutung der ersterwähnten Forschungsrichtung nicht vermindert; indem man sie mit äußerster Konsequenz weiterverfolgt, wird man um so genauer erkennen, an welcher Stelle ihr etwa eine Grenze gesetzt ist.

Allerdings ist nach allen bisherigen Erfahrungen nicht anzunehmen, daß sich eine derartige Grenze in der Durchbrechung irgendwelcher grundlegender physikalisch-chemischer Gesetze (etwa der Hauptsätze der Thermodynamik und ihrer Folgerungen) äußert. Nirgends scheint das Leben diesen Gesetzen zu widersprechen, aber es erscheint von ihnen aus gesehen als etwas äußerst Unwahrscheinliches. Ein Symptom hierfür ist die praktisch unendliche Mannigfaltigkeit möglicher Molekülformen auf makromolekularem Gebiet[35] und demgegenüber die Beschränkung dieser Möglichkeiten bei den biologisch wichtigen Stoffen im Sinne bestimmter Normen, die sich z. B. in der Svedbergschen Regel über die Molekulargewichte der Proteine, den periodischen Strukturen der tierischen und pflanzlichen Faserstoffe und auch in anderen biologischen „Gesetzen" zeigen[36]. Schon das Auftreten einheitlicher makromolekularer Stoffe ist in diesem Sinne etwas Unwahrscheinliches.

An dieser Stelle erhebt sich die Frage: Sind diese Regeln Folgerungen rein physikalisch-chemischer Gesetzmäßigkeiten (etwa durch geometrische Bedingungen oder solche der Stabilität von Makromolekülen oder überhaupt makromolekularer Systeme hervorgerufen), oder handelt es sich bei ihnen um Ausflüsse spezifisch biologischer Notwendigkeiten? Im letzten Fall wären sie, ohne mit physikalisch-chemischen Gesetzen in Widerspruch zu stehen, doch nicht aus ihnen zu erklären. Sie wären dann als ein System von Bedingungen aufzufassen, die den speziellen Ablauf chemisch-physikalischer Vorgänge in ganz bestimmte Bahnen lenken, während ihre Herkunft als etwas „historisch" Gegebenes anzusehen ist. Nach dieser Herkunft zu fragen, wäre erst dann sinngemäß, wenn man das Wechselspiel der Bedingungen, ihren inneren Zusammenhang und schließlich ihre Zusammenfassung in der Einheit des lebenden Organismus übersieht.

Wir sind noch weit entfernt von einer bündigen Antwort auf diese Fragen. Aber eine wichtige Voraussetzung dafür, sie in präziser Weise stellen und beantworten zu können, wird zweifellos dadurch geschaffen, daß man den Aufbau der Organismen bis hinab zu den molekularen und atomaren Strukturen erforscht und so — zunächst rein beschreibend — ein vollständig zusammenhängendes Bild von dem chemischen Aufbau über die submikroskopischen Strukturen bis hinauf zu den lebenden Gestalten der Organismen zu gewinnen sucht. Wir hoffen, durch unsere hier beschriebenen Untersuchungen einen Beitrag zur Lösung dieser Fragen liefern zu können.

[35] Vergl. G. V. Schulz, J. makromol. Chem. **1**, 36 [1943].

[36] Vergl. L. v. Bertalanffy, Theoretische Biologie, Bornträger, Berlin 1932 und 1941.

Über Salze des fünfwertigen Mangans

Von Hermann Lux

Aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. **1**, 281—283 [1946]; eingegangen am 11. Februar 1946)

Beim Eintragen von MnO_2 und Na_2O in eine $NaNO_2$-Schmelze entsteht eine intensive Blaufärbung, die von einer Verbindung des 5-wertigen Mangans herrührt. Aus konz. Natronlauge kristallisiert das Hydrat $Na_3MnO_4 + 10\,H_2O$ in Form hellblauer Prismen, die sich in konz. Natronlauge schwer, in konz. Kalilauge leicht lösen. Die Bildung von Mischkristallen mit Natriumphosphat, -arsenat und -vanadat wird beobachtet.

Beim Verdünnen oder Erwärmen der Lösung erfolgt Disproportionierung in Manganat(VI) und MnO_2; in stärker alkalischer Lösung besteht das Gleichgewicht: $Na_2MnO_4 + MnO_2 + 4\,NaOH \rightleftharpoons 2\,Na_3MnO_4 + 2\,H_2O$.

Die Darstellung von Manganat(V)-hydrat gelingt in einfacher Weise durch Reduktion von Manganat(VII) oder Manganat(VI) mit Na_2SO_3 in stark alkalischer Lösung; auch zahlreiche andere Reduktionsmittel führen zur 5-wertigen Stufe des Mangans, sofern man nur in stark alkalischer Lösung und in der Kälte arbeitet.

Wenn man geschmolzenes $NaNO_2$ bei etwa 500° mit MnO_2 und etwas Na_2O oder Na_2O_2 versetzt, zeigt sich in kurzer Zeit eine kräftige, *rein blaue* Färbung der Schmelze, die so lange bestehen bleibt, als noch überwiegend unzersetztes $NaNO_2$ vorhanden ist. In dem Maße, in dem sich der Übergang in $NaNO_3$ vollzieht, wird die Farbe grünstichiger und entspricht schließlich der bekannten tiefgrünen Manganatfärbung, wie sie bei Verwendung von $NaNO_3$ oder KNO_3 sogleich entsteht.

Diese Beobachtung machte ich schon bei den allerersten Vorversuchen, als ich mir die Frage vorlegte, welche Beziehungen zwischen der Alkalität und der Manganatfärbung einer Schmelze bei Gegenwart von MnO_2 als Bodenkörper bestehen. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen wird zusammen mit R. Frey an anderer Stelle berichtet werden.

Da die Blaufärbung der $NaNO_2$-Schmelzen ungefähr die gleiche Intensität aufwies wie die Grünfärbung der $NaNO_3$-Schmelzen, schien der Farbunterschied mit der Anwesenheit von NO zusammenzuhängen. Als sich jedoch verschiedentlich nach dem Abkühlen blauer Schmelzen eine intensiv blaue Kruste an der Wand des Tiegels vorfand, entschloß ich mich zu systematischen Versuchen, die bald zeigten, daß man Schmelzkuchen erhalten konnte, die namentlich in einer mittleren Schicht reichlich dunkelblaue Körner neben farblosem $NaNO_2$, $NaNO_3$ und Na_2O enthielten. Man schmolz hierzu $NaNO_2$ bei 500—550° im Silbertiegel ein, trug pulverisiertes $KMnO_4$, dann Na_2O_2 unter Umrühren ein und ließ nach etwa 10 Min. im Ofen abkühlen.

Die Untersuchung der blauen Substanz ergab nun folgendes[1]:

Beim Zusammenbringen mit Wasser entstand sofort tiefgrünes Manganat, gleichzeitig schied sich reichlich MnO_2 ab. Verdünnte Natronlauge oder konzentrierte Ammoniaklösung wirkten ebenso. Über Calciumchlorid blieb jedoch die feste Substanz tagelang unverändert, selbst wenn sie schon etwas Wasser angezogen hatte. In Übereinstimmung damit trat mit *konzentrierter* Natronlauge (1 + 1) keine Veränderung ein; die blaue Substanz blieb zum größten Teil ungelöst, die schwach blau gefärbte Lauge hielt sich bei Ausschluß von CO_2 und H_2O beliebig lange. Sehr viel größer war die Löslichkeit in konz. Kalilauge (1 + 1); beim Verdünnen der kräftig blauen, wie *konz. $CuSO_4$-Lösung aussehenden* Lösung in Kalilauge entstand MnO_2 und grünes Manganat. Auch beim Erwärmen vollzog sich die gleiche Reaktion; hier entstand zunächst eine leuchtend grüne, klare Lösung, die sich rasch durch Ausscheidung von MnO_2 trübte.

Um festzustellen, in welchem Verhältnis MnO_4^{-2} und MnO_2 entstanden, wurde die blaue Substanz in der Kälte zunächst mit Natronlauge (1 + 1) verrieben, durch Filtration von dem in Lösung gegangenen grünen Manganat getrennt und auf dem Filter mit Kalilauge (1 + 1) gelöst, wobei etwas MnO_2 zurückblieb. Dann verdünnte man auf das Vierfache und filtrierte das ausgeschiedene MnO_2 nach 10—30 Min. ab. Die colorimetrische Bestimmung

[1] Sämtliche Angaben beziehen sich auf eine Arbeitstemperatur von 2—5°.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

des Mangans lieferte Werte, die dem Molverhältnis 1 : 1 sehr nahe kamen, z. B. $MnO_4^{-2} : MnO_2 = 0{,}94 : 1$ und 0,96 : 1. Genauere Übereinstimmung konnte nicht erwartet werden, da die Lösung auch $NaNO_2$ enthielt, das bei der angewandten Verdünnung der Lauge schon langsam mit MnO_4^{-2} reagierte. Ein weiterer Grund, warum sich nicht genau das Verhältnis 1 : 1 ergeben konnte, wird später zu nennen sein.

Die beschriebenen Versuche zeigten klar, daß es sich bei der blauen Substanz nicht etwa um eine NO-haltige Verbindung handelte, sondern *daß vielmehr eine Verbindung des fünfwertigen Mangans vorliegen mußte, die beim Verdünnen der stark alkalischen Lösung unter Disproportionierung in Manganat(VI) und MnO_2 zerfiel.*

Ließ man die blaue Substanz mit Natronlauge (1 + 1) über Nacht im Exsiccator stehen, so trat meist Kristallisation ein. Bei Anwendung von Natronlauge (1 + 2,5) entstanden *meist schon nach wenigen Sekunden gut ausgebildete hellblaue rechteckige Stäbchen*, die ersichtlich weniger löslich waren als das wasserfreie Ausgangsprodukt. Wie noch gezeigt werden wird, handelt es sich dabei um ein wasserreiches Hydrat. Ließ man das auskristallisierte Hydrat mit der Lauge im Exsiccator über Ätznatron stehen, so bildeten sich offenbar wasserärmere, tiefer blaue Kristalle von eigentümlicher, kometenähnlicher Form. Kristallisierte Kaliumsalze wurden bisher nicht beobachtet.

Wenn es sich wirklich um fünfwertiges Mangan handelte, war zu vermuten, daß das krist. Hydrat in seiner Zusammensetzung den entsprechenden Hydraten des fünfwertigen Phosphors, Arsens oder Vanadiums ähnlich und vielleicht mit diesen isomorph war. Kristallisationsversuche sprechen dafür, daß diese Annahme zutrifft. Natriumphosphat, -arsenat und -vanadat kristallisieren aus Natronlauge gleicher Konzentration ebenfalls in Form rechteckiger Stäbchen. Läßt man Manganat(V) und Arsenat, Phosphat oder Vanadat nebeneinander kristallisieren, so beobachtet man unter dem Mikroskop eine Zone, in welcher der Grad der Anfärbung mit blauem Manganat(V) in stetiger Weise zunimmt.

Da Manganat(V) etwas weniger intensiv farbig ist als das tiefgrüne Manganat(VI), ist es neben diesem nur schwer zu erkennen. Dies dürfte auch der Grund sein, warum es sich bis heute der Beobachtung entzogen hat. Die eingehende Durchsicht der Literatur zeigte jedoch, daß V. Auger[2] schon 1910 ein kristallines Produkt von bläulich grünem Aussehen beschrieben hat, das er durch Erhitzen von Manganat(VII) mit Ätznatron erhielt. Die Analyse des unreinen Salzes deutete auf die Formel $3\,Na_2O \cdot MnO_2 \cdot MnO_3 \cdot x\,H_2O$. Er betrachtete es wegen seines leichten Zerfalls als Doppelsalz mit 4- und 6-wertigem Mangan und bezeichnete es daher als Manganimanganat. Diese Auffassung wurde gestützt durch eine Arbeit von O. Sackur[3], nach welcher in geschmolzenen Alkalicarbonaten oder -hydroxyden weitgehend unabhängig von der Temperatur und den Mengenverhältnissen Verbindungen der Zusammensetzung $8\,K_2O \cdot 2\,MnO_2 \cdot 3\,MnO_3$ und $4\,Na_2O \cdot MnO_2 \cdot MnO_3$ entstehen. G. Just und Y. Kauko[4] schlossen aus ihren Versuchen über die Reduktion von $KMnO_4$ mit H_2 oder CO, daß 5-wertiges Mangan als instabile Zwischenstufe auftreten müsse. Zum gleichen Schluß kam J. Holluta[5]. Er nahm zur Erklärung der Kinetik der Reaktion zwischen Permanganat und Formiat ein Anion mit 5-wertigem Mangan als Zwischenstufe an und konnte später sogar feststellen, daß das Maximum der bei dieser Reaktion in stark alkalischer Lösung vorübergehend beobachteten Blaufärbung mit dem Erreichen des 5-wertigen Zustandes beim Mangan zusammenfiel. Gegen die Auffassung, daß die Blaufärbung von einem Manganimanganat-Komplex herrühre, führt Holluta an, daß es ihm nicht gelungen sei, aus hydratischem Braunstein und Manganat(VI) blaugefärbte Lösungen zu erhalten.

Die geringe Löslichkeit und das gute Kristallisationsvermögen des beschriebenen Manganat(V)-hydrats ermöglichen es, Manganat(V) neben dem äußerst leicht löslichen Manganat(VI) zu erkennen. Es gelang so zu beweisen, daß die fünfwertige Stufe des Mangans keineswegs den Charakter einer instabilen Zwischenstufe hat, sondern im Gleichgewicht mit Manganat(VI) und MnO_2 in stark alkalischem Medium *völlig stabil ist. Bringt man nämlich reaktionsfähiges MnO_2 mit Manganat(VI) bei genügender NaOH-Konzentration zusammen, so bilden sich in kurzer Zeit die charakteristischen blauen Stäbchen des schwer löslichen Manganat(V)-hydrats.* Man löst dazu $MnSO_4$ in ganz wenig Wasser, fällt mit Natronlauge (1 + 2,5) und oxydiert mit Manganat(VI)-Lösung gleicher Laugenkonzentration, bis eine schwache Grünfärbung bestehen bleibt. Bringt man dieses frisch hergestellte MnO_2 auf dem Objektträger mit überschüssiger Manganat(VI)-Lauge zusammen, so treten meist schon nach wenigen Minuten die Manganat(V)-Stächen auf. Man kann dabei deutlich beobachten, wie der Braunstein besonders stark in der Umgebung der wachsenden Kristalle aufgezehrt wird. Mit käuflichem MnO_2 gelingt die Reaktion nicht.

[2] C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **150**, 470 [1910].
[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 777 [1911].
[4] Z. physik. Chem. **76**, 638 [1911]; **82**, 71 [1913].
[5] Z. physik. Chem. **106**, 324 [1923].

Zwischen Manganat(VI) und MnO_2 einerseits und Manganat(V) andererseits besteht somit ein Gleichgewicht

$$\overset{+6}{Na_2MnO_4} + \overset{+4}{MnO_2} + 4NaOH \rightleftharpoons 2\overset{+5}{Na_3MnO_4} + 2H_2O,$$

das dem Massenwirkungsgesetz entsprechend bei hoher NaOH-Konzentration so weit nach rechts verschoben ist, daß die Löslichkeit des Manganat(V)-hydrats überschritten wird. Die genauere Festlegung der Gleichgewichte und der zugehörigen Redoxpotentiale in Abhängigkeit von NaOH-Konzentration und Temperatur bleibt einer späteren Mitteilung vorbehalten.

Die *Darstellung von Manganat(V)-hydrat* gelingt sehr einfach: Mit einer Lösung von 2 g feinst pulverisiertem $KMnO_4$ in 50 ccm Natronlauge (1 + 2,5) werden 3,5 g fein zerriebenes $Na_2SO_3 + 7H_2O$ bei 0° etwa 10 Min. verrührt, bis das Ganze einheitlich hellblau geworden ist. Dann saugt man scharf ab und wäscht mit Natronlauge (1 + 2,5) nach.

Lösungen von Manganat(VII) oder Manganat (VI) in Natronlauge (1 + 2,5) werden in der Kälte durch Na_2SO_3, NaOOCH oder $Na_2S_2O_3$ quantitativ bis zur 5-wertigen Stufe reduziert. Bei mehreren anderen Reduktionsmitteln tritt blaues Manganat(V) nur vorübergehend als Zwischenstufe auf. Besonders hübsch sieht die Reaktion von $KMnO_4$ mit $NaBO_2 \cdot H_2O_2$ aus; hier zeigen sich innerhalb von 1—2 Min. alle vier Wertigkeitsstufen des Mangans (rotviolett — tiefgrün — himmelblau — braungelb). Eingehende Versuche haben gezeigt, daß die fünfwertige Stufe des Mangans etwa ebenso häufig auftritt wie andere Wertigkeitsstufen, sofern man nur in stark alkalischer Lösung und in der Kälte arbeitet.

In dem dargestellten Manganat(V)-hydrat waren SO_4^{-2} und K^+ nicht enthalten. Die jodometrische Bestimmung des Oxydationswertes ergab 3,01 val/g-atom Mn entspr. der Wertigkeitsstufe 5,01. Zur Analyse wurde Mangan durch Ammoniak und Brom abgetrennt; Mangan wurde als $MnSO_4$, Natrium als Na_2SO_4 gewogen. Bei zwei verschiedenen Präparaten ergaben sich folgende Werte:

	Na_2O	Mn_2O_5	H_2O (Differenz)
I.	23,50	16,14	60,36 Gew.-%
II.	23,78	16,41	59,81 Gew.-%.

Beiden Präparaten haftete Natronlauge an, deren Gehalt zu 20,88 Gew.-% Na_2O bestimmt wurde. Die gefundenen Analysenwerte müssen, in ein Koordinatensystem eingetragen, auf einer Geraden liegen, welche die Punkte der Zusammensetzungen von Natronlauge und gesuchtem Hydrat miteinander verbindet. Beide Analysenwerte liegen nun recht genau auf der Verbindungslinie zum Punkt $Na_3MnO_4 + 10H_2O$; theoretische Werte sind z. B. 23,7% Na_2O, 16,2% Mn_2O_5, 60,1% H_2O. Für das 12-Hydrat, dessen Vorliegen zunächst vermutet worden war, sollte bei gleichem Mangangehalt gefunden werden: 22,4% Na_2O, 16,2% Mn_2O_5, 61,4% H_2O. Wie man erwarten darf, scheint somit das 5-wertige Mangan dem 5-wertigen Vanadium besonders ähnlich zu sein, das ebenfalls Hydrate mit 10 H_2O bildet. Über die Mischkristallbildung zwischen Natriummanganat(V) einerseits und tertiärem Natriumarsenat, -phosphat und -vanadat andererseits sowie über die Hydratstufen sind noch eingehendere Untersuchungen erforderlich.

Zur Biochemie der Schilddrüsenfunktion, III. Mitteilung[1]: Die entgiftende Wirkung des Vitamins C gegenüber kropferzeugenden Substanzen

Von Friedrich Hüter

Aus dem Institut für Chemotherapie „Georg-Speyer-Haus", Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. **1**, 283—287 [1946]; eingegangen am 8. April 1946)

Der Schilddrüsenreizstoff des Weißkohles erzeugt im lebenden Organismus einen relativen C-Vitaminmangel. Die Ascorbinsäure wirkt hinsichtlich strumigener Substanzen kropfhemmend. Das rasche Entstehen einer mehrfach vergrößerten, basedowähnlichen Schilddrüse durch eine pflanzliche Noxe plus Allylthioharnstoff wird beschrieben.

Marine und Mitarbeiter[2] berichten über einen kropfhemmenden Pflanzenwirkstoff und nehmen an, das Vitamin C übe vielleicht diese antagonistische Wirkung aus; sie bringen aber dafür keine experimentellen Beweise. Nach ihren Befunden führt gedämpfter und abgepreßter Kohl zu einer stärkeren Schilddrüsenwucherung als frischer. Wir prüften mit handelsüblichem Weißkraut

[1] I. Mitteilg.: Th. Wagner-Jauregg u. E. Schreiber, Biochem. Z. **317**, 21 [1944]; II. Mitteilg.: Th. Wagner-Jauregg u. J. Koch, unveröffentl.

[2] Marine, Baumann, Webster u. Cipra, J. exp. Medicine **57**, 121 [1933]; ferner J. biol. Chemistry **89**, 213 [1930].

Zwischen Manganat(VI) und MnO_2 einerseits und Manganat(V) andererseits besteht somit ein Gleichgewicht

$$\overset{+6}{Na_2MnO_4} + \overset{+4}{MnO_2} + 4NaOH \rightleftharpoons 2\overset{+5}{Na_3MnO_4} + 2H_2O,$$

das dem Massenwirkungsgesetz entsprechend bei hoher NaOH-Konzentration so weit nach rechts verschoben ist, daß die Löslichkeit des Manganat(V)-hydrats überschritten wird. Die genauere Festlegung der Gleichgewichte und der zugehörigen Redoxpotentiale in Abhängigkeit von NaOH-Konzentration und Temperatur bleibt einer späteren Mitteilung vorbehalten.

Die *Darstellung von Manganat(V)-hydrat* gelingt sehr einfach: Mit einer Lösung von 2 g feinst pulverisiertem $KMnO_4$ in 50 ccm Natronlauge (1 + 2,5) werden 3,5 g fein zerriebenes $Na_2SO_3 + 7H_2O$ bei 0° etwa 10 Min. verrührt, bis das Ganze einheitlich hellblau geworden ist. Dann saugt man scharf ab und wäscht mit Natronlauge (1 + 2,5) nach.

Lösungen von Manganat(VII) oder Manganat (VI) in Natronlauge (1 + 2,5) werden in der Kälte durch Na_2SO_3, NaOOCH oder $Na_2S_2O_3$ quantitativ bis zur 5-wertigen Stufe reduziert. Bei mehreren anderen Reduktionsmitteln tritt blaues Manganat(V) nur vorübergehend als Zwischenstufe auf. Besonders hübsch sieht die Reaktion von $KMnO_4$ mit $NaBO_2 \cdot H_2O_2$ aus; hier zeigen sich innerhalb von 1—2 Min. alle vier Wertigkeitsstufen des Mangans (rotviolett — tiefgrün — himmelblau — braungelb). Eingehende Versuche haben gezeigt, daß die fünfwertige Stufe des Mangans etwa ebenso häufig auftritt wie andere Wertigkeitsstufen, sofern man nur in stark alkalischer Lösung und in der Kälte arbeitet.

In dem dargestellten Manganat(V)-hydrat waren SO_4^{-2} und K^+ nicht enthalten. Die jodometrische Bestimmung des Oxydationswertes ergab 3,01 val/g-atom Mn entspr. der Wertigkeitsstufe 5,01. Zur Analyse wurde Mangan durch Ammoniak und Brom abgetrennt; Mangan wurde als $MnSO_4$, Natrium als Na_2SO_4 gewogen. Bei zwei verschiedenen Präparaten ergaben sich folgende Werte:

	Na_2O	Mn_2O_5	H_2O (Differenz)
I.	23,50	16,14	60,36 Gew.-%
II.	23,78	16,41	59,81 Gew.-%.

Beiden Präparaten haftete Natronlauge an, deren Gehalt zu 20,88 Gew.-% Na_2O bestimmt wurde. Die gefundenen Analysenwerte müssen, in ein Koordinatensystem eingetragen, auf einer Geraden liegen, welche die Punkte der Zusammensetzungen von Natronlauge und gesuchtem Hydrat miteinander verbindet. Beide Analysenwerte liegen nun recht genau auf der Verbindungslinie zum Punkt $Na_3MnO_4 + 10H_2O$; theoretische Werte sind z. B. 23,7% Na_2O, 16,2% Mn_2O_5, 60,1% H_2O. Für das 12-Hydrat, dessen Vorliegen zunächst vermutet worden war, sollte bei gleichem Mangangehalt gefunden werden: 22,4% Na_2O, 16,2% Mn_2O_5, 61,4% H_2O. Wie man erwarten darf, scheint somit das 5-wertige Mangan dem 5-wertigen Vanadium besonders ähnlich zu sein, das ebenfalls Hydrate mit 10 H_2O bildet. Über die Mischkristallbildung zwischen Natriummanganat(V) einerseits und tertiärem Natriumarsenat, -phosphat und -vanadat andererseits sowie über die Hydratstufen sind noch eingehendere Untersuchungen erforderlich.

Zur Biochemie der Schilddrüsenfunktion, III. Mitteilung[1]: Die entgiftende Wirkung des Vitamins C gegenüber kropferzeugenden Substanzen

Von Friedrich Hüter

Aus dem Institut für Chemotherapie „Georg-Speyer-Haus", Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. **1**, 283—287 [1946]; eingegangen am 8. April 1946)

Der Schilddrüsenreizstoff des Weißkohles erzeugt im lebenden Organismus einen relativen C-Vitaminmangel. Die Ascorbinsäure wirkt hinsichtlich strumigener Substanzen kropfhemmend. Das rasche Entstehen einer mehrfach vergrößerten, basedowähnlichen Schilddrüse durch eine pflanzliche Noxe plus Allylthioharnstoff wird beschrieben.

Marine und Mitarbeiter[2] berichten über einen kropfhemmenden Pflanzenwirkstoff und nehmen an, das Vitamin C übe vielleicht diese antagonistische Wirkung aus; sie bringen aber dafür keine experimentellen Beweise. Nach ihren Befunden führt gedämpfter und abgepreßter Kohl zu einer stärkeren Schilddrüsenwucherung als frischer. Wir prüften mit handelsüblichem Weißkraut

[1] I. Mitteilg.: Th. Wagner-Jauregg u. E. Schreiber, Biochem. Z. **317**, 21 [1944]; II. Mitteilg.: Th. Wagner-Jauregg u. J. Koch, unveröffentl.

[2] Marine, Baumann, Webster u. Cipra, J. exp. Medicine **57**, 121 [1933]; ferner J. biol. Chemistry **89**, 213 [1930].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

dieses Ergebnis nach und stellten Versuche mit *Trockenweißkraut* (TrWK.) an. F. Blum[3] erwähnt eine Neutralisationskost, die Kohlkropfnahrung ausgleicht. Sie besteht aus Endiviensalat (*Cichorium endivia L.*), der mit Weißkohl im Verhältnis 1 : 1 verfüttert wird. Das biologisch wirksame, antistrumigene Prinzip des Salates besteht nach unserer Ansicht aus Jodalkali und Ascorbinsäure. Der Vitamin-C-Gehalt der Crucifere und der Composite zusammengenommen, reicht für die Entgiftung der Noxe aus, deshalb tritt kein Schilddrüsenschaden auf.

Bei Stepp, Kühnau u. Schroeder[4] ist der Vitamin-C-Gehalt in 100 g Endivie durch die Grenzwerte

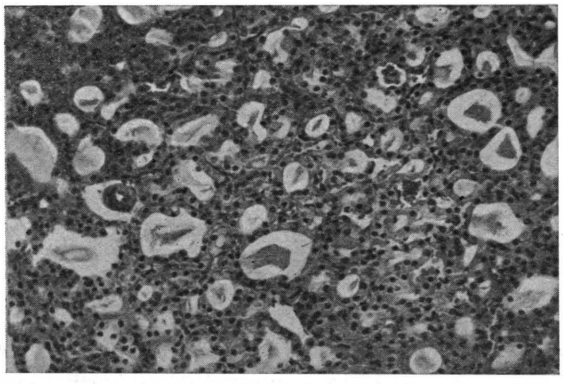


Abb. 1. Schilddrüsenschnitt von Kaninchen Nr. 460; Trockenweißkrauttier; Struma diffusa parenchymatosa. Vergr. 150/1.

3—10 mg und den Mittelwert 5 mg tabellarisch festgelegt. Die Ascorbinsäuremenge in 100 g gekochtem Weißkohlgemüse soll einen Wert von 5—10 mg erreichen. Nach Vajic[5] beträgt der Vitamin-C-Gehalt in 1 kg frischem Weißkraut 20—50 mg; durch das Kochen tritt ein Vitaminverlust von 50% ein; Lagerung beeinträchtigt den Ascorbinsäuregehalt des Krautes in geringem Maße.

Es ist bekannt, daß die pflanzliche Kropfnoxe — aller Wahrscheinlichkeit nach ein bislang noch unbekanntes Thioglykosid — durch den einstündigen Kochvorgang nicht zerstört und nur der Ascorbinsäurewert vermindert wird. Die kropferzeugende Substanz übersteht das Kochen vermutlich besser als der neutralisierende Wirkstoff. Eine Ascorbinsäuremenge, wie sie neben dem schwefelhaltigen Reizstoff in der Krautnahrung vorkommt, genügt offenbar nicht, um die Noxe zu entgiften.

[3] Schweiz. med. Wschr. **73**, 1046 [1943].
[4] Siehe Leitfaden „Die Vitamine und ihre klinische Anwendung", 6. Aufl. 1944, S. 468.
[5] B. Vajic, Biochem. Z. **309**, 343 [1941].

Es liegt demnach wahrscheinlich ein *unterschwelliger* Wert des Vitamins C vor. Auch im TrWK. ist wohl der Wirkstoffgehalt unzureichend. So vermögen also Weißkraut wie auch Trockenkraut bei längerer einseitiger Verabreichung am Kaninchen eine Präbasedow-Thyreoidea zu erzeugen. Aus den unten beschriebenen Versuchen erhellt, daß der *Kohlkropf* durch hohe Vitamin-C-Zulage zum Weißkrautfutter *verhütet* wird. Synthetischer *Allylthioharnstoff*[6], $H_2C:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$, wurde wegen seiner Fähigkeit, histologisch basedowartige Schilddrüsen zu erzeugen[1] außer dem natürlichen, kropferzeugenden Agens bei unseren Untersuchungen verwandt. Eine bestimmte Ascor-

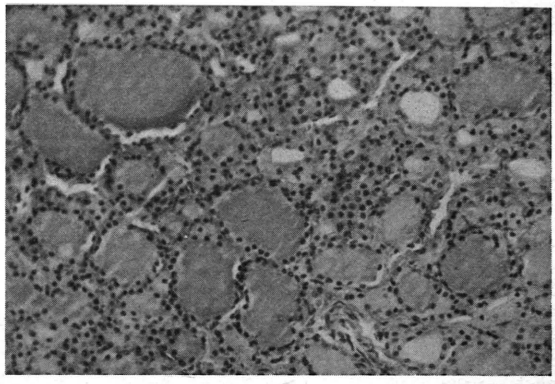


Abb. 2. Schnitt einer angenähert normalen Kaninchenschilddrüse Nr. 457; mit Vitamin C behandeltes Trockenweißkrauttier. Vergr. 150/1.

binsäuremenge als Futterbeilage bremst die schilddrüsenschädigende Wirkung des ungesättigten Thioharnstoffes, den man Kaninchen parenteral zuführt. Es wird schließlich noch gezeigt, wie das strumigene Agens von verfüttertem TrWK. und von gleichzeitig injiciertem Sinamin (Allylthioharnstoff) zu einer *verstärkten* Verkropfung führen.

Wir fütterten ein französisches Silberkaninchen (Tab. 1, Nr. 435) 50 Tage hindurch mit frischem, 1 Stde. gekochtem Weißkraut. Man fand bei dem Sezieren eine etwas vergrößerte, jodfreie Schilddrüse (SD.). Sie wies, mikroskopisch gesehen, ein Präbasedow-Stadium[7] auf. Ein Bild, ähnlich einer Struma diffusa parenchymatosa des Menschen[8], zeigte das Chinchillatier Nr. 460, welches

[6] Darstellungsweise in Beilsteins Handbuch d. Organ. Chemie, Bd. IV, S. 211.
[7] F. Blum, Endokrinologie **19**, 19 [1937].
[8] C. Wegelin in Henke-Lubarsch, Handbuch d. spez. pathologischen Anatomie u. Histologie, Bd. VIII, S. 156, Springer-Verlag, Berlin 1926.

Tier Nr.	Geschlecht	Rasse	Insges. verabreichte natürl. bzw. chem. Noxe in Tagen	Gewicht bei Versuchsanfang in g	Gew.-Zunahme während des Versuchs in g	Gewicht bei Versuchsende in g	Leber				Schilddrüse				Histologischer SD.-Befund
							Aussehen	Frischgewicht in g	% des Körpergewichts	gef. % Glykogen	Aussehen	Frischgewicht in g	red. SD-gew. in mg[18]	gef. mg % Jod	
435	♂	Französ. Silberkaninchen	50 kg frisches gekochtes Weißkraut, 50 Tage (10. 8.—29. 9. 1944)	1540	680	2220	normal	91,5	4,1	13,83	rot	0,18	82	0	stark gewuchertes Epithel; fast völliger Kolloidschwund. Praebasedow; vergl. E. Maschmann[10], Abb. 4.
460	♂	Klein-Chinchilla[15]	7,28 kg Trockenweißkraut[16], 91 Tage (29. 8.—28. 11. 1945)	1720	880	2600	hellbraun	106	4,08	10,42	rot — sattrot	0,21	80	0	Drüse in Läppchen gefeldert; epitheliale Zellvermehrung; Bläschen mit Kolloidschollen; diffus parenchymatöse Struma; vergl. Abb. 1.
461	♀	Klein-Chinchilla[15]	7,28 kg Trockenweißkraut, 1,925 g Vit. C, 91 Tage (29. 8.—28. 11. 1945)	1690	980	2670	graubraun	112	4,2	11,62	blaß mit roten Spitzen	0,15	56	6,56	z. Tl. kleinfollikuläre Hyperplasie; sonst natürlicher Zellaufbau.
457	♀	Klein-Chinchilla	9,6 kg Trockenweißkraut, 2,575 g Vit. C[17], 120 Tage (30. 5.—28. 8. 1945)	2500	150	2650	normal	75,5	2,92	6,58	blaßrot	0,12	46	9,28	mit eosinophilem Kolloid gefüllte, große Follikel; ziemlich normale SD. Abb. 2.
463	♂	Blauer Wiener	7,8 g Allylthioharnstoff (subcutan), 1,3 g Vit. C (per os) 91 Tage (5. 9.—5. 12. 1945)	2240	380	2620	schokoladenbraun	85,5	3,26	4,24	blaßrot	0,21	80	0	hyperämisch; deformierte Zellen; interfollikuläre, weite Bahnen; Kolloidspeicherung. Vielleicht beginnende, aber noch wenig ausgesprochene Ausschwemmung.
453	♂	hellblaugrau Fehkan.	5,2 g Allylthioharnst. (subcutan), 1,5 kg Trockenweißkraut (peroral), 60 Tage (13.1.—14. 3. 1945)	2350	40	2390	dunkelbraun — schwärzlich	70,55	2,95	0,60	rot	1,64	686	0	kolloidfreie, regellos geformte Follikel; hohe wabige Epithelzellen; sehr aktive SD. Abb. 3.

Tab. 1. Versuchskaninchen.

Tägliches Grundfutter: 10 g Hafer, etwas Heu und bidestilliertes Wasser nach Belieben; Kaninchen Nr. 463 fraß außerdem Dickwurz und Kartoffelschalen (Normalkost). — Glykogenbestimmung nach Pflüger; Jodanalyse-Verfahren nach Blum[14].

[14] Schweiz. med. Wschr. **71**, 841 [1941].
[15] Geschwistertiere, von Häsin Nr. 457 geworfen.
[16] Herstellende Firma: Helvetia, Konservenfabrik Groß-Gerau.
[17] Natriumsalz der *l*-Ascorbinsäure (jodfrei); Merck-Präparat.
[18] Das auf 1 kg Körpergewicht reduzierte Schilddrüsengewicht normaler, noxenfrei ernährter Kaninchen beträgt bei unserem Tiermaterial etwa 40 bis 60 mg.

über 3 Monate ein 4 Jahre altes Trockenweißkraut als Futter erhielt (Abb. 1). Dieser Tierversuch ergab, daß selbst eine Lagerung von 4 Jahren den kropfhervorrufenden Stoff nicht zerstörte. Durch eine chemische Methode wurde nachgewiesen, daß auch noch Vitamin C im benutzten TrWK. vorhanden war, und zwar wurden 16,5 mg Vitamin C in 100 g Trockensubstanz gefunden[9]. Die quantitative Vitamin-C-Bestimmung bestätigte für das TrWK. die Ansicht von Vajic[4], wonach das C-Vitamin im Weißkraut sehr stabil ist. Unsere beiden vorher erwähnten Versuche sehen wir als Beweis dafür an, daß der Ascorbinsäuregehalt des gekochten Weißkrautes wie des TrKW. zu klein ist, um die Wirkung des vermuteten Thioglykosids aufzuheben. Zwei weitere Kaninchenversuche wurden mit Trockenkraut und Vitamin-C-Beilage ausgeführt. Man tränkte täglich die Krautration, 80 g, mit 1 ccm einer 2,5-proz. wäßrigen

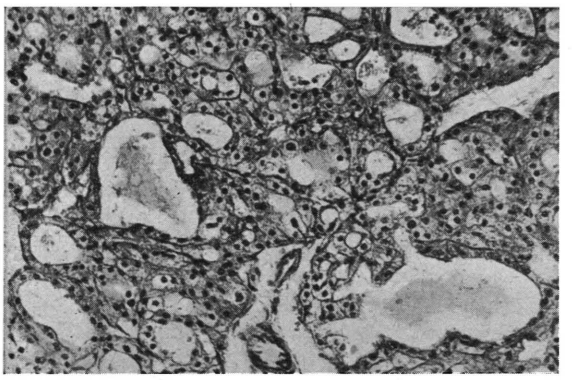


Abb. 3. Histologischer Schnitt der basedowähnlich entarteten Schilddrüse von Kaninchen Nr. 453; mit Allylthioharnstoff injiciertes Trockenweißkrauttier. Vergr. 150/1.

Vitamin-C-Natriumsalz-Lösung. Das Jungtier Nr. 461 besaß nach 91 Versuchstagen eine Schilddrüse, deren Größe und Jodgehalt der Norm entsprach (red. SD.-Gewicht[18] 56 mg). Der histologische Schnitt bot kleine Follikel und teilweise Epithelwucherung. Sonst traten keine Unterschiede der SD. zu der des Muttertieres Nr. 457 auf. Dieses ausgewachsene Kaninchen hatte nach mehrmonatiger Verfütterung von 9,6 kg TrWK. unter Zugabe von 2,575 g Vitamin C eine SD. mit normalem Strukturbild[10] (Abb. 2).

An einem Blauen Wiener (Tab. 1, Nr. 463) wurde die Hemmung der strumigenen Kraft von Allylthioharnstoff durch Vitamin C geprüft. Er bekam sechsmal pro Woche 100 mg chemisch reines Sinamin, in 1 ccm Wasser aufgelöst, subcutan zugeführt und erhielt täglich 25 mg Ascorbinsäure (Na-Salz) dem Körnerfutter zugesetzt. 1/4 Jahr später stellten wir eine schwach vergrößerte und blutreiche Kaninchenschilddrüse (red. SD.-Gewicht 80 mg) fest. Jod war in ihr analytisch nicht nachweisbar. Zwischen den deformierten Follikeln waren Spalten zu sehen. Nach Th. Wagner-Jauregg und J. Koch[11] beträgt das reduzierte Schilddrüsengewicht von Versuchskaninchen, die mit der gleichen Allylthioharnstoffdosis behandelt waren, 140—160 mg. Die hier eben noch vorliegende Hypertrophie ist vielleicht dem ungenügenden Ascorbinsäureangebot zuzuschreiben, so daß die Entgiftung nicht quantitativ war.

Das Zusammenwirken verschiedener SD.-Schädigungsfaktoren zeigt sich deutlich in folgendem Experiment. Es wurde einem täglich 80 g *Trockenweißkraut* fressenden Tier pro die 100 mg *Allylthioharnstoff* injiciert. Auf diese Weise konnte die Entartung der SD. nicht nur verhindert, sondern noch gesteigert werden. Die Sektion des Kaninchens Nr. 453 (Tab. 1) zeigte nach 7 1/2-wöchiger Versuchsdauer eine durch Vergrößerung und Hyperämie ausgezeichnete SD. Ihr histologisches Aussehen ist durch Abb. 3 wiedergegeben. Das reduzierte Schilddrüsengewicht betrug 686 mg, demnach mehr als das 10-fache der Norm. Die pflanzliche Noxe im TrWK. und das synthetische Sinamin, beide gleichzeitig peroral bzw. subcutan verabreicht, wirkten also mit erhöhter Macht kropferzeugend. Die dunkelbraune bis schwärzliche Farbe der Leber und ihr geringer Glykogengehalt (0,6%) deuteten eine Leberschädigung an, wie dies schon früher in einem Fall von Allylthioharnstoff-Injektion beobachtet worden war[1]. Der Gewichtssturz, der fast immer bei den mit Allylthioharnstoff gespritzten Tieren auftrat[11], wurde durch das bekömmliche Trockenweißkrautfutter vermieden.

Wie hat man sich wohl den Entgiftungsverlauf kropferregender Substanzen im tierischen Organismus vorzustellen? Die aus dem Pflanzenreich stammenden sowie die chemischen Reizstoffe schädigen u. a. die Leber. Der Vitamin-C-Vorrat dieses Organs wird durch die Noxeneinwirkung verbraucht, es tritt zumindest eine Verarmung an diesem Wirkstoff auf. Durch zusätzliche Vitamin-C-Applikation wird die Leber entlastet, mit neuem C-Faktor aufgefüllt, aktiviert und wieder in den Normalzustand versetzt. Außerdem haben wir von dem Antagonismus der *l*-Ascorbinsäure gegenüber dem Glykogenabbau in der Leber, der unter Umständen durch Reizstoffe gesteigert werden kann, Kenntnis erhalten[12].

Man kann hinsichtlich unserer aufgezeigten Befunde die Ascorbinsäure als einen Leberschutzstoff betrachten, da sie zum Abschwächen SD.-schädigender Mittel benutzt wird. Ob aber durch die einseitige Kohlkropfkost eine allgemeine rela-

[9] Für die Analyse danke ich bestens Hrn. Prof. Dr. Dr. W. Diemair, Direktor des Universitätsinstituts f. Nahrungsmittelchemie, Frankfurt a. M.

[10] Nähere Beschreibung der normalen Drüse bei E. Maschmann, Naturwiss. **30**, 262 [1942].

[11] Unveröffentlichte Versuche aus der Biochem. Abtlg. des „Georg-Speyer"-Hauses.

[12] Vergl. S. Thaddea u. H. J. Runne, Z. exp. Medizin **103**, 283 [1938].

tive Avitaminose[13] erzeugt wird, das werden spätere Untersuchungen klären.

Zum Schluß sei auf folgendes aufmerksam gemacht: Kohlgemüse ist ein Bestandteil der menschlichen Nahrung und könnte bei zu reichlichem Genuß als Kropfnoxe dann eine Rolle spielen, wenn die kropferregende Substanz weder durch eine Vitamin C enthaltende Kost noch durch ein Ascorbinsäure-Präparat entgiftet wird. Bei der absichtlichen Erzeugung von experimentellen Schilddrüsenveränderungen ist es wichtig, zu beachten, daß mit dem Futter nicht übermäßig C-Vitamin, im Hinblick auf dessen antistrumigenen Eigenschaften, verabreicht werden sollte. Sicherlich wirkt auch vitamin-C-reiche Kost bei Mensch und Tier prophylaktisch gegen Kohlkropf. Eine Prophylaxe mit Ascorbinsäure ist in diesem Falle der mit Alkalijodid (wegen der Gefahr der Basedow-Entwicklung) vorzuziehen. Das Suchen nach Strumen hemmenden und erregenden Stoffen wird fortgesetzt, um in kropfartige Krankheitsvorgänge einen besseren Einblick als bisher zu bekommen.

[13] Über die Deutung des Begriffes s. Klaus Schwarz, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **281**, 101 [1944].

Hrn. Prof. Dr. A. Dietrich, Stuttgart, danken wir herzlich für die Beurteilung einiger histologischer Präparate. Frl. E. Schreiber war an der Durchführung der Versuche mitbeteiligt. Hr. Maas führte die mikrophotographischen Aufnahmen aus.

Zur Entwicklungsphysiologie der Selbststerilität von Petunia

Von Josef Straub

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biologie, Abtlg. von Wettstein, Hechingen-Boll

(Z. Naturforschg. **1**, 287—291 [1946]; eingegangen am 22. März 1946)

Die Vorstellung Yasudas über die Selbststerilität bei *Petunia*, wonach ein „Hemmstoff" vom Fruchtknoten nach oben in das Griffelgewebe diffundiere und die Wachstumsverlangsamung der eigenen Pollenschläuche hervorrufe, ist nicht zutreffend. Durch Bestäubungen in verschiedenen Höhen des Griffels wird bewiesen, das *alle Teile* des Griffel-Leitgewebes die Wachstumsreaktion mit den Pollenschläuchen in gleicher Weise auszuüben vermögen. Das Wachstum der Pollenschläuche nach Selbstung hört stets nach 15—20 mm auf, ganz gleich, wo und in welcher Richtung diese Strecke im Griffel zurückgelegt wird. Die Wirkung des Mechanismus, welcher die Unterschiede im Schlauchwachstum nach Selbstung und Fremdung bedingt, kann in vitro reproduziert werden. Läßt man nämlich aus dem abgeschnittenen Ende eines zuvor bestäubten Griffels die Pollenschläuche in einen Tropfen White-Lösung treten, so wachsen sie nach Zusatz fremden Leitgewebes besser als nach Zusatz von eigenem.

Die Versuche wurden im Sommer und Herbst 1945 durchgeführt.

Die vorliegenden Untersuchungen an *Petunia* gehen auf einen Befund zurück, den wir bei *Antirrhinum*-Wildarten machten. Das diploide *Antirrhinum glutinosum* Wildsippe *orgiva* ist streng selbststeril. Die daraus ausgelösten Tetraploiden erwiesen sich als selbstfertil[1]. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den Diploiden wachsen die Pollenschläuche der Tetraploiden bis zu den Eizellen durch, wo es zur Befruchtung und normalen Samenbildung kommt. Da das Wachstum des Pollenschlauches nicht selbständig, sondern vom Leitgewebe des Griffels abhängig ist, können Änderungen in seiner Intensität auf Änderungen der Pollenkonstitution oder solchen des Griffelgewebes beruhen. Wenn also diploide Pollenkörner in tetraploiden Griffeln besser wachsen als haploide Pollenkörner derselben Pflanze in den dazugehörigen diploiden Griffeln, so können dafür zwei bzw. drei verschiedene Ursachen angenommen werden. Entweder reagieren die diploiden Pollenkörner auf die gleichgebliebene Wachstumskomponente des Leitgewebes anders als die haploiden Körner, oder die Wachstumskomponente des Griffels hat sich verändert. Schließlich ist an eine Kombination beider Möglichkeiten zu denken. Zur Entscheidung ist es notwendig, von den selbststerilen Pflanzen homozygote Formen herzustellen und an ihnen entsprechende Kreuzungsexperimente durchzuführen. Diese Experimente sind im Gange. Daneben versuchen wir, *die Wachstumsbedingungen der Pollenschläuche zu erfassen.* Für diesen Zweck sind *Antirrhinum*-Arten aus verschiedenen Gründen ungeeignet. Günstiger erscheint *Petunia*. Auch bei

[1] J. Straub, Ber. dtsch. bot. Ges. **59**, 296 [1941].

tive Avitaminose[13] erzeugt wird, das werden spätere Untersuchungen klären.

Zum Schluß sei auf folgendes aufmerksam gemacht: Kohlgemüse ist ein Bestandteil der menschlichen Nahrung und könnte bei zu reichlichem Genuß als Kropfnoxe dann eine Rolle spielen, wenn die kropferregende Substanz weder durch eine Vitamin C enthaltende Kost noch durch ein Ascorbinsäure-Präparat entgiftet wird. Bei der absichtlichen Erzeugung von experimentellen Schilddrüsenveränderungen ist es wichtig, zu beachten, daß mit dem Futter nicht übermäßig C-Vitamin, im Hinblick auf dessen antistrumigenen Eigenschaften, verabreicht werden sollte. Sicherlich wirkt auch vitamin-C-reiche Kost bei Mensch und Tier prophylaktisch gegen Kohlkropf. Eine Prophylaxe mit Ascorbinsäure ist in diesem Falle der mit Alkalijodid (wegen der Gefahr der Basedow-Entwicklung) vorzuziehen. Das Suchen nach Strumen hemmenden und erregenden Stoffen wird fortgesetzt, um in kropfartige Krankheitsvorgänge einen besseren Einblick als bisher zu bekommen.

[13] Über die Deutung des Begriffes s. Klaus Schwarz, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **281**, 101 [1944].

Hrn. Prof. Dr. A. Dietrich, Stuttgart, danken wir herzlich für die Beurteilung einiger histologischer Präparate. Frl. E. Schreiber war an der Durchführung der Versuche mitbeteiligt. Hr. Maas führte die mikrophotographischen Aufnahmen aus.

Zur Entwicklungsphysiologie der Selbststerilität von Petunia

Von Josef Straub

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biologie, Abtlg. von Wettstein, Hechingen-Boll

(Z. Naturforschg. **1**, 287—291 [1946]; eingegangen am 22. März 1946)

Die Vorstellung Yasudas über die Selbststerilität bei *Petunia*, wonach ein „Hemmstoff" vom Fruchtknoten nach oben in das Griffelgewebe diffundiere und die Wachstumsverlangsamung der eigenen Pollenschläuche hervorrufe, ist nicht zutreffend. Durch Bestäubungen in verschiedenen Höhen des Griffels wird bewiesen, das *alle Teile* des Griffel-Leitgewebes die Wachstumsreaktion mit den Pollenschläuchen in gleicher Weise auszuüben vermögen. Das Wachstum der Pollenschläuche nach Selbstung hört stets nach 15—20 mm auf, ganz gleich, wo und in welcher Richtung diese Strecke im Griffel zurückgelegt wird. Die Wirkung des Mechanismus, welcher die Unterschiede im Schlauchwachstum nach Selbstung und Fremdung bedingt, kann in vitro reproduziert werden. Läßt man nämlich aus dem abgeschnittenen Ende eines zuvor bestäubten Griffels die Pollenschläuche in einen Tropfen White-Lösung treten, so wachsen sie nach Zusatz fremden Leitgewebes besser als nach Zusatz von eigenem.

Die Versuche wurden im Sommer und Herbst 1945 durchgeführt.

Die vorliegenden Untersuchungen an *Petunia* gehen auf einen Befund zurück, den wir bei *Antirrhinum*-Wildarten machten. Das diploide *Antirrhinum glutinosum* Wildsippe *orgiva* ist streng selbststeril. Die daraus ausgelösten Tetraploiden erwiesen sich als selbstfertil[1]. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den Diploiden wachsen die Pollenschläuche der Tetraploiden bis zu den Eizellen durch, wo es zur Befruchtung und normalen Samenbildung kommt. Da das Wachstum des Pollenschlauches nicht selbständig, sondern vom Leitgewebe des Griffels abhängig ist, können Änderungen in seiner Intensität auf Änderungen der Pollenkonstitution oder solchen des Griffelgewebes beruhen. Wenn also diploide Pollenkörner in tetraploiden Griffeln besser wachsen als haploide Pollenkörner derselben Pflanze in den dazugehörigen diploiden Griffeln, so können dafür zwei bzw. drei verschiedene Ursachen angenommen werden. Entweder reagieren die diploiden Pollenkörner auf die gleichgebliebene Wachstumskomponente des Leitgewebes anders als die haploiden Körner, oder die Wachstumskomponente des Griffels hat sich verändert. Schließlich ist an eine Kombination beider Möglichkeiten zu denken. Zur Entscheidung ist es notwendig, von den selbststerilen Pflanzen homozygote Formen herzustellen und an ihnen entsprechende Kreuzungsexperimente durchzuführen. Diese Experimente sind im Gange. Daneben versuchen wir, *die Wachstumsbedingungen der Pollenschläuche zu erfassen.* Für diesen Zweck sind *Antirrhinum*-Arten aus verschiedenen Gründen ungeeignet. Günstiger erscheint *Petunia*. Auch bei

[1] J. Straub, Ber. dtsch. bot. Ges. **59**, 296 [1941].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

ihr sind, wie Stout und Chandler[2] unabhängig von uns nachwiesen, Tetraploide aus selbststerilen Formen selbstfertil. Im Hinblick auf unsere entwicklungsphysiologische Fragestellung lockte *Petunia* insofern ganz besonders, als Yasuda[3,4] bei ihr mit der Analyse der Wachstumskomponente im Griffelgewebe bereits begonnen hatte, wobei sich für unsere Fragestellung günstige Ansatzpunkte zeigten.

Yasuda läßt die Pollenkörner einer selbststerilen *Petunia violacea* in Rohrzuckerlösung keimen. Die Schläuche bleiben ganz klein, wenn man der Kulturlösung einen Extrakt von Griffeln derselben Pflanze zusetzt, sie wachsen bei Zusatz fremden Griffelgewebes normal aus. Yasuda führt dies auf die Wirkung eines im Griffel vorhandenen Hemmstoffes zurück, der nur auf Schläuche von Pollen derselben Pflanze einwirkt. *Da Blütenknospen nach Selbstung ansetzen, die Pollenschläuche im Griffel reifer Blüten* (ebenfalls nach Selbstung) *ihr Wachstum in der unteren Griffelhälfte* aber einstellen, folgert Yasuda, daß der Hemmstoff gegen die Blütenreife hin im Fruchtknoten gebildet wird und von dort auch in den Griffel emporsteigt. In seinem Pollenkeimungsversuch weist Yasuda den Hemmstoff denn auch als vorwiegend in der unteren Griffelhälfte und im Fruchtknoten vorkommend nach.

Das von uns verwendete Material stammt aus Samenproben verschiedener Samenhandlungen und botanischer Gärten *(Petunia hybrida)*. Unter 28 Herkünften waren 2 nahezu, 1 einzige vollständig selbststeril. Diese, mit der Saatnummer W 166, diente als Versuchsmaterial.

1. Kultur keimender Pollen mit Zusatz von Griffelgewebe oder Griffelgewebe-Extrakt

In 10-proz. Rohrzuckerlösung, der man 0,01% Borsäure zusetzt, keimt frischer, weißer *Petunia*-Pollen zu 95 % aus. Die Schläuche erreichen bis 6 mm Länge. In Übereinstimmung mit Yasuda fanden wir, daß der Zusatz von ausgepreßtem Griffelsaft derselben Pflanze oder der Zusatz von zerquetschtem bzw. fein zerschnittenem Griffelgewebe derselben Pflanze eine starke Hemmung des Schlauchwachstums, vor allem aber frühzeitiges Platzen der Pollen oder Pollenschläuche bewirkt. Dasselbe tritt jedoch — also im Gegensatz zu den Befunden Yasudas — in der Kontrolle ein, wo andere, d. h. kreuzungsfertile Pflanzen als Griffelspender dienen. Etwa 1200 Versuche, die hinsichtlich der Konzentration der Zuckerlösung, der verwendeten Griffelmenge und Zubereitung des Griffelgewebezusatzes variierten, ergaben das gleiche: *Die Wirkung des Zusatzes von Griffelgewebe derselben Pflanze ist unspezifisch.* Sie ist wohl die Wirkung von Stoffen, die durch das Absterben von Zellen entstehen. Wir kamen damit an unserem Material zu anderen Ergebnissen als Yasuda. Da uns die Einsichtnahme in die Originalarbeiten von Yasuda derzeit nicht möglich ist, möchten wir die Erklärung für die Ursache der verschiedenen Resultate zurückstellen.

Die Wachstumsunterschiede, welche die Pollenschläuche in eigenem Griffelgewebe gegenüber denen im fremden Griffelgewebe zeigen, lassen sich also an Kulturen keimenden Pollens unter Zusatz von eigenem bzw. fremdem Griffelgewebe nicht reproduzieren. Es bliebe vielleicht noch die Möglichkeit, daß das den Unterschied bedingende Prinzip erst während des Wachstums der Schläuche im Griffelgewebe gebildet wird, und dann an keimenden Pollen nachweisbar wäre. Entsprechende Versuche, in denen wir Griffel geselbsteter bzw. gefremdeter Blüten in bestimmten Zeitabständen von der Bestäubung als Gewebespender benutzten und zu Pollenkulturen zusetzten, schlugen jedoch fehl. Daß es recht unwahrscheinlich ist, den Wachstumsunterschied an Kulturen keimender Pollen überhaupt nachweisen zu können, zeigt die genaue Verfolgung des Pollenschlauch-Wachstums im Griffelgewebe nach Selbstung und Fremdung.

2. Die Wachstumskurve der Pollenschläuche bei Fremdungen und Selbstungen

Die Blüten werden nach Fremdung und Selbstung bei konstant 24° ± 1° gehalten. An je 15 Blüten stellen wir dann im Abstand von je 2 Stdn. fest, wo sich die Spitzen der größten Schläuche (mindestens jeweils 5 Spitzen) befinden.

Die beiden Wachstumskurven (Abb. 1) unterscheiden sich während der ersten 6 Stdn. nicht. Dann steigt die Fremdungskurve gleichmäßig weiter, während die Selbstungskurve zuerst ganz wenig, von 10 Stdn. an aber immer stärker zurückbleibt, um nach 30 Stdn. horizontal zu verlaufen. Die Mehrzahl der Schläuche aus einer Selbstung

[2] Science (New York) **94**, 118 [1941].
[3] Botanic. Mag. Tokyo **43**, 156 [1929].
[4] Bull. Imp. Coll. agr. forest. Morioka Nr. 20, 1 [1934].

stellt bei 15—20 mm Narbenentfernung das Wachstum ein, über 20 mm findet man nur noch einzelne. Es tritt also nicht eine plötzliche Hemmung ein, sondern die Wachstumsgeschwindigkeit nimmt langsam und stetig ab.

Die Aufnahme der Wachstumskurven ist in doppelter Hinsicht aufschlußreich. Es erscheint da-

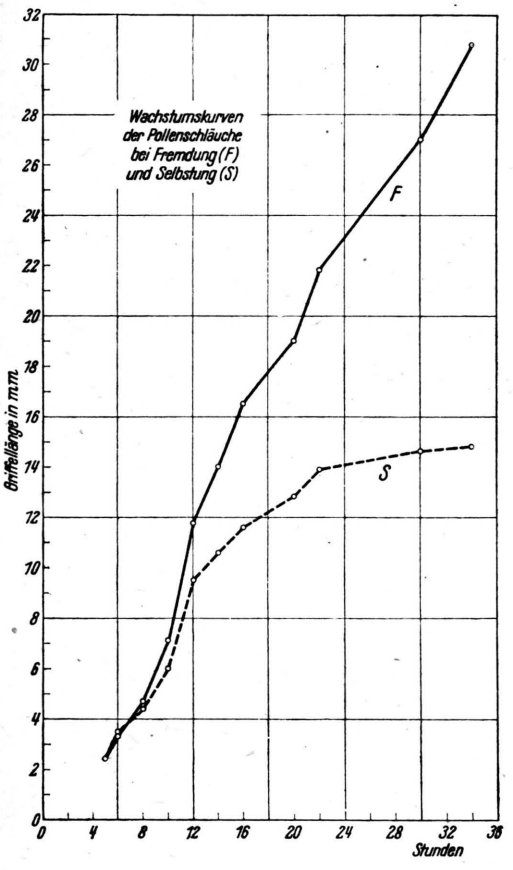


Abb. 1. Pollenschlauchwachstum nach Fremdung (F) und Selbstung (S) im Griffel von *Petunia*.

nach unmöglich, den Wachstumsunterschied der Pollenschläuche bei Selbstung und Fremdung in Kulturen keimender Pollen reproduzieren zu können, denn die ersten Millimeter des Wachstums verlaufen in beiden Fällen identisch. Nur wenn man annimmt, daß der Mechanismus, welcher die Wachstumsunterschiede bestimmt, in dieser obersten Zone überhaupt nicht vorhanden ist, kann man es für möglich halten, daß der Zusatz von Gewebe aus der unteren Hälfte eigener bzw. fremder Griffel auch Unterschiede an solchen Pollenschlauchkulturen ergeben könnte. Andererseits ist im Hinblick auf die Anschauung Yasudas über den Ort der „Hemmstoff"-Bildung wesentlich, daß die Wachstumsverlangsamung im eigenen Griffel *immer schon ab 5—6 mm Narbenentfernung*, also nicht erst in der unteren Griffelhälfte, zu beobachten ist. So veranlaßten uns die Wachstumskurven der Pollenschläuche dazu, Experimente zu unternehmen, die über den *Wirkungsbereich* des Mechanismus, welcher die Wachstumsunterschiede der Pollenschläuche bedingt, Aufschluß geben können. Wir führten zu diesem Zweck Bestäubungen auf verschiedenen Höhen des Griffels durch.

3. Die Verteilung des den Wachstumsunterschied bedingenden Mechanismus im Griffel

Die Griffel der Versuchs-*Petunien* sind im Durchschnitt 32 mm lang. Sie bestehen aus einem parenchymatischen festigenden *Mantelgewebe* und einem langzellig-parenchymatischen, locker aufgebauten *Leitgewebe*, das als Strang zentral liegt. Die Pollenschläuche wachsen zwischen den Zellen des Leitgewebes. Diese sind leicht trennbar. An reifen Blüten findet man zwischen ihnen eine Flüssigkeit, die auch die wachsenden Schläuche umgibt. Man kann das Mantelgewebe mit einer Nadel durchstoßen und Pollenkörner auf jeder Griffelhöhe an und in das Leitgewebe schieben. Die Pollenkörner wachsen bei dieser Art der Bestäubung wie auf der Narbe aus. Wir machten Selbstungen, bei denen in 5, 10, 15 und 20 mm Abstand von der Narbe seitlich bestäubt wurde. Wir verfolgten dann das Wachstum. *In allen Fällen wurden die Schläuche etwa 15 mm lang.* So kam es *bei Selbstungen*, die im Abstand von 20 mm von der Narbe, also in der unteren Griffelhälfte ausgeführt wurden, *zum Ansatz*. Dies beweist, daß in der unteren Griffelhälfte keine größere Hemmung eintritt als in der oberen. Bestäubt man seitlich, dann wachsen Pollenschläuche auch von der Bestäubungsstelle nach oben, also gegen die Narbe hin. Diese Schläuche wachsen nicht stärker als jene, deren Wachstum nach unten gerichtet ist. *Das Schlauchwachstum wird vom Griffelgewebe immer in gleicher Weise beeinflußt*, nach 15—20 mm hört es auf. In welchem Teil des Leitgewebes die Strecke von 15—20 mm durchwachsen wird, ist gleichgültig. Unter Verwendung dieser Erkenntnis läßt sich eine interessante reziproke Verschiedenheit in der Kreuzbarkeit erzielen. Man kann selbststerile Pflanzen eines Klons durch verschiedene äußere Bedingungen zur Bil-

dung von großen und kleinen Blüten mit entsprechend verschieden langen Griffeln veranlassen. Bestäubt man dann solche, die extrem kleine, etwa 20 mm lange Griffel besitzen, mit großgriffligen, dann tritt schwacher Ansatz ein, umgekehrt nie.

Die hier für *Petunia* gefundene Tatsache, daß alle Teile des Griffelleitgewebes in gleicher Weise das Schlauchwachstum nach Selbstung beeinflussen, steht in bester Übereinstimmung mit den Befunden, die in jüngerer Zeit Emerson[5] an selbststeriler *Oenothera organensis* erhielt.

4. Der Nachweis des Wachstumsunterschiedes in wäßriger Lösung

Die Ergebnisse aus 2. und 3. ermöglichten es, die Wachstumsunterschiede, welche die Pollenschläuche nach Selbstung und Fremdung zeigen,

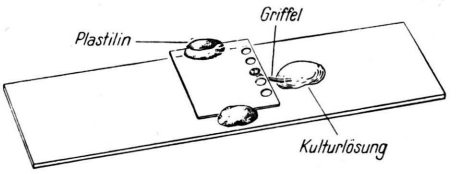


Abb. 2. Darstellung unserer Methode zur Beobachtung des Pollenschlauchwachstums.

so in vitro nachzuweisen, daß ihre Identität mit den unter den Bedingungen des lebenden Griffels auftretenden nicht zu bezweifeln ist. Es war dazu aber noch notwendig, eine besondere Technik zur Beobachtung und Messung des Pollenschlauchwachstums auszuarbeiten. Auf einem Objektträger wird ein Cellophanplättchen mit Plastilinklötzchen kippbar aufgebaut (Abb. 2). An einer Seite des Plättchens befinden sich Durchbohrungen von 0,7 mm Durchmesser. Man bestäubt und bringt die Blüten in den Thermostaten mit 24° ± 1°. Nach 5 Stdn. wird ein Stück von 4 mm am oberen Griffelende abgeschnitten. Dieses Stück setzt man durch die Cellophanbohrung schief auf den Objektträger und träufelt auf das Schnittende einen Tropfen „*White*"-Lösung mit 10% Rohrzucker und 0,01% Borsäure (White I nach Gautheret[6]). Bald danach wachsen die Schläuche in die Lösung hinein und darin weiter (Abb. 3). Beim Zusetzen von vorsichtig auspräpariertem Leitgewebe kann man Unterschiede messen, je nachdem ob eigenes oder fremdes Leitgewebe verwendet wurde. Am besten drückt sich dies in den endgültig erreichten Längen der Schläuche aus. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

[5] Bot. Gaz. **101**, 890 [1940].

Wir wählten diese Versuchsanordnung, um die Unterschiede im Schlauchwachstum dort zu fassen, wo sie auch in vivo zuerst in Erscheinung treten. Die Unterschiede der Mittelwerte sind nicht groß und statistisch nur in den beiden ersten Fällen gesichert. Auch dieser Umstand scheint uns für die Identität der gemessenen Unterschiede mit denen, die in vivo auftreten, zu sprechen.

In zwei weiteren Versuchsreihen verwendeten wir Leitgewebe von der oberen und der unteren Griffelhälfte getrennt als Zusätze. Die beiden Ver-

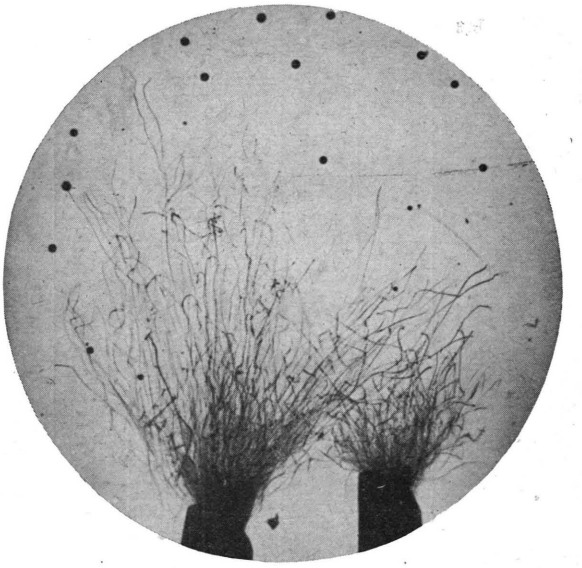


Abb. 3. Aus zwei abgeschnittenen Griffelstücken auswachsende Pollenschläuche. Vergr. 13/1.

suche ergaben keinerlei Unterschiede und bewiesen erneut die Ergebnisse von Tl. 3.

Es drängt sich naturgemäß die Frage auf, ob das geringere Wachstum der Pollenschläuche nach Selbstung bzw. in *White*-Lösung unter Zusatz von eigenem Leitgewebe als Wirkung hemmender Stoffe oder als Fehlen der Wirkung fördernder Stoffe, die nur zusammen mit fremden Schläuchen fördern können, aufzufassen ist. Im Griffel-Schlauch-Wachstumsversuch, den wir zum Nachweis der Wachstumsunterschiede oben verwendeten, fördert sowohl der Zusatz des eigenen wie des fremden Leitgewebes gegenüber der reinen *White*-Lösung. Wir konnten daher noch keine Entscheidung über die beiden Möglichkeiten treffen. Sie wird in einwandfreier Form wohl erst möglich sein, wenn die stoffliche Natur des die Wachstumsunterschiede

[6] R. J. Gautheret, Manuel technique de culture des tissus végétaux. Mason & Cie., Paris 1942.

Versuchsdatum	20. 9. 45.		13. 10. 45.		22. 10. 45.	
Pollenpflanzen	166 K	166 K	166 K	166 K	166 K	166 K
Griffelpflanzen	166 K	166 H	166 K	166 H	166 K	166 H
Leitgewebezusatz von . . .	166 K = eign.	166 H = fremd.	166 K = eign.	166 H = fremd.	166 K = eign.	166 H = fremd.
M des größten Wachstums ± 3 m in mm	2,5 ± 0,5	4,4 ± 1,2	1,53 ± 0,36	3,87 ± 1,86	1,83 ± 0,37	3,83 ± 2,20

Tab. 1. Ergebnisse von drei Pollenschlauch-Wachstumsversuchen unter Verwendung von White-Lösung. 166 K und 166 H sind die Kennzeichen der benützten kreuzungsfertilen Petunien.

bedingenden Prinzips aufgefunden werden kann. Auf die Versuche, die an anderen Objekten zur Entscheidung der Frage „Hemmungsmechanismus oder Förderungsmechanismus" durchgeführt wurden, soll in einer ausführlichen Mitteilung eingegangen werden.

Selektiv-Filterung des Elektrenkephalogramms

Von Johannes Prast und Bruno Franek[1]

(Z. Naturforschg. **1**, 291—297 [1946]; eingegangen am 18. März 1946)

Gegenüber den bisherigen Versuchen einer nachträglichen Frequenzanalyse des aufgenommenen EEG wird in dem beschriebenen Verfahren durch selektive, elektrische Filterung jede Einzelfrequenz für sich isoliert und dann aufgezeichnet. Auf diese Weise konnten mehrere, verschiedene Frequenzen ihren quantitativen wie qualitativen Eigenschaften nach unterschieden, und frequenzisolierte, zeitlich und örtlich in Zusammenhang mit dem Reiz stehende Hirnaktionsschwingungen betrachtet werden. Mit der Erschließung höherfrequenter Bereiche für die analytische Forschung werden die Feinheiten des EEG erst der Möglichkeit einer Deutung zugeführt.

Die von der Kopfhaut abgeleiteten elektrischen Potentialschwankungen sind heute soweit bekannt, daß sie nicht nur wertvolle Hinweise bei der Erforschung der Vorgänge im Zentralnervensystem bieten, sondern auch schon für die klinische Untersuchung von Hirnschädigungen herangezogen werden[2]. In beiden Anwendungen sind noch wesentliche Fortschritte durch weitere gründliche Erforschung der Feinheiten und Einzelheiten des Elektrenkephalogramms (EEG) und durch Einsatz leistungsfähiger Meßverfahren zu erwarten.

Seit den ersten graphischen Registrierungen der Potentialschwankungen des Gehirns bestanden zwei Hauptschwierigkeiten; 1. war die Aufgabe einer möglichst wirklichkeitsgetreuen graphischen Wiedergabe zu lösen, was dank ausgezeichneter technisch-physikalischer Methoden im Laufe der Zeit weitgehend gelang; 2. die Frage einer geeigneten Interpretation des erhaltenen Kurvenbildes[3].

Ein unter den üblichen Bedingungen aufgenommenes EEG zeigt einen recht unübersichtlichen Kurvenverlauf. Bei der Auswertung wurde im allgemeinen nur auf den zeitlichen Ablauf der deutlichsten Schwankungen und deren krasseste Veränderungen geachtet. Die Frequenz wurde durch Auszählung der Nulldurchgänge oder der positiven bzw. negativen Spitzen ermittelt. Dabei zeigte sich, daß die größten und am häufigsten auftretenden Schwankungen etwa einer Frequenz von 10 Hz entsprechen (α-Wellen, Berger[4]). In Zeiten, die weitgehend von α-Wellen frei sind, kann man außerdem Schwankungen einer Frequenz von 20 Hz auszählen. (β-Wellen. — Wir bezeichnen mit Kornmüller nur die 20-Hz-Schwingungen als β-Wellen, alle höherfrequenten Schwingungen werden direkt durch ihre Frequenz gekennzeichnet.)

Neben den α- und β-Wellen enthält das EEG noch viele Schwingungen höherer Frequenzen. Diese sind den

[1] Die Untersuchungen wurden von B. Franek 1942/43 in der Physiologischen Abteilung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Hirnforschung und 1944/45 in der Neurophysiologischen Abteilung der Universitäts-Nervenklinik Wien nach einer 1942 von J. Prast entwickelten Methodik durchgeführt.

[2] Die Literatur hierzu bei: A. E. Kornmüller, Klinische Elektrenkephalographie, München-Berlin J. F. Lehmann 1944.

[3] Hierzu s. z. B.: A. E. Kornmüller u. R. Janzen, Arch. Psychiatrie **110**, 237 [1939].

[4] Nova acta Leopoldina, N. F. **6**, 191 [1938]; **6**, 296.

Versuchsdatum	20. 9. 45.		13. 10. 45.		22. 10. 45.	
Pollenpflanzen	166 K	166 K	166 K	166 K	166 K	166 K
Griffelpflanzen	166 K	166 H	166 K	166 H	166 K	166 H
Leitgewebezusatz von . . .	166 K = eign.	166 H = fremd.	166 K = eign.	166 H = fremd.	166 K = eign.	166 H = fremd.
M des größten Wachstums ± 3 m in mm	2,5 ± 0,5	4,4 ± 1,2	1,53 ± 0,36	3,87 ± 1,86	1,83 ± 0,37	3,83 ± 2,20

Tab. 1. Ergebnisse von drei Pollenschlauch-Wachstumsversuchen unter Verwendung von White-Lösung. 166 K und 166 H sind die Kennzeichen der benützten kreuzungsfertilen Petunien.

bedingenden Prinzips aufgefunden werden kann. Auf die Versuche, die an anderen Objekten zur Entscheidung der Frage „Hemmungsmechanismus oder Förderungsmechanismus" durchgeführt wurden, soll in einer ausführlichen Mitteilung eingegangen werden.

Selektiv-Filterung des Elektrenkephalogramms

Von Johannes Prast und Bruno Franek[1]

(Z. Naturforschg. **1**, 291—297 [1946]; eingegangen am 18. März 1946)

Gegenüber den bisherigen Versuchen einer nachträglichen Frequenzanalyse des aufgenommenen EEG wird in dem beschriebenen Verfahren durch selektive, elektrische Filterung jede Einzelfrequenz für sich isoliert und dann aufgezeichnet. Auf diese Weise konnten mehrere, verschiedene Frequenzen ihren quantitativen wie qualitativen Eigenschaften nach unterschieden, und frequenzisolierte, zeitlich und örtlich in Zusammenhang mit dem Reiz stehende Hirnaktionsschwingungen betrachtet werden. Mit der Erschließung höherfrequenter Bereiche für die analytische Forschung werden die Feinheiten des EEG erst der Möglichkeit einer Deutung zugeführt.

Die von der Kopfhaut abgeleiteten elektrischen Potentialschwankungen sind heute soweit bekannt, daß sie nicht nur wertvolle Hinweise bei der Erforschung der Vorgänge im Zentralnervensystem bieten, sondern auch schon für die klinische Untersuchung von Hirnschädigungen herangezogen werden[2]. In beiden Anwendungen sind noch wesentliche Fortschritte durch weitere gründliche Erforschung der Feinheiten und Einzelheiten des Elektrenkephalogramms (EEG) und durch Einsatz leistungsfähiger Meßverfahren zu erwarten.

Seit den ersten graphischen Registrierungen der Potentialschwankungen des Gehirns bestanden zwei Hauptschwierigkeiten; 1. war die Aufgabe einer möglichst wirklichkeitsgetreuen graphischen Wiedergabe zu lösen, was dank ausgezeichneter technisch-physikalischer Methoden im Laufe der Zeit weitgehend gelang; 2. die Frage einer geeigneten Interpretation des erhaltenen Kurvenbildes[3].

Ein unter den üblichen Bedingungen aufgenommenes EEG zeigt einen recht unübersichtlichen Kurvenverlauf. Bei der Auswertung wurde im allgemeinen nur auf den zeitlichen Ablauf der deutlichsten Schwankungen und deren krasseste Veränderungen geachtet. Die Frequenz wurde durch Auszählung der Nulldurchgänge oder der positiven bzw. negativen Spitzen ermittelt. Dabei zeigte sich, daß die größten und am häufigsten auftretenden Schwankungen etwa einer Frequenz von 10 Hz entsprechen (α-Wellen, Berger[4]). In Zeiten, die weitgehend von α-Wellen frei sind, kann man außerdem Schwankungen einer Frequenz von 20 Hz auszählen. (β-Wellen. — Wir bezeichnen mit Kornmüller nur die 20-Hz-Schwingungen als β-Wellen, alle höherfrequenten Schwingungen werden direkt durch ihre Frequenz gekennzeichnet.)

Neben den α- und β-Wellen enthält das EEG noch viele Schwingungen höherer Frequenzen. Diese sind den

[1] Die Untersuchungen wurden von B. Franek 1942/43 in der Physiologischen Abteilung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Hirnforschung und 1944/45 in der Neurophysiologischen Abteilung der Universitäts-Nervenklinik Wien nach einer 1942 von J. Prast entwickelten Methodik durchgeführt.

[2] Die Literatur hierzu bei: A. E. Kornmüller, Klinische Elektrenkephalographie, München-Berlin J. F. Lehmann 1944.

[3] Hierzu s. z. B.: A. E. Kornmüller u. R. Janzen, Arch. Psychiatrie **110**, 237 [1939].

[4] Nova acta Leopoldina, N. F. **6**, 191 [1938]; **6**, 296.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

α- und β-Wellen überlagert, von kleiner Amplitude und, ebenso wie die β-Wellen in Zeiten starker α-Wellenproduktion, meist nicht ohne weiteres auszuzählen und zu erkennen.

Das EEG ist eine zusammengesetzte Kurve, die Resultierende verschiedener Einzelschwingungen. Es ist bekannt, daß eine Anzahl völlig regelmäßig verlaufender Einzelvorgänge in der Superposition ein verwirrendes, unregelmäßiges Bild geben können, in dem man die einzelnen Komponenten meist nicht mehr erkennen kann. Aus diesem Grund wird beispielsweise in der Akustik ein Vokal nicht etwa durch den komplizierten Ablauf des entstehenden Schalldruckes, sondern durch die Einzelschwingungen, aus denen er sich aufbaut, beschrieben[5].

Die bisherige Erforschung des EEG war im wesentlichen eine Erforschung der hervortretenden α-Welle, während über die überlagerten höherfrequenten Komponenten und ihre biologische Bedeutung bisher wenig ausgesagt wurde. Wenn wir nicht der Gefahr verfallen wollen, nur einen kleinen Teil dessen zu betrachten, was uns das EEG darbietet, so müssen wir uns mehr dessen bewußt werden, daß wir eine zusammengesetzte Schwingung aufnehmen, deren Einzelkomponenten für sich nicht ohne weiteres erfaßt werden. Wir müssen *nachträglich* aus diesem Frequenzgemisch die Einzelschwingungen isolieren. Möglich ist eine solche Isolierung für alle Einzelschwingungen, die mit verschiedenen Frequenzen auftreten. Den Hauptnutzen eines solchen Vorgehens erwarten wir nicht von der dadurch möglichen Aufstellung eines Frequenz-Spektrums, sondern von der isolierten Darstellung und Betrachtung der Einzelschwingungen, von der Feststellung ihres unterschiedlichen Verhaltens gegenüber der α-Welle und untereinander, von den Zusammenhängen der *Einzelschwingungen* mit Sinnesvorgängen und äußeren Beeinflussungen. Durch gleichzeitige Erfassung mehrerer verschiedener Einzelschwingungen können Komponenten mit spezifischem Verhalten leicht von solchen unterschieden werden, die mathematisch und biologisch nur eine „Oberwelle", nur eine verzerrende Begleiterscheinung der Grundwelle darstellen.

Methoden

Methodisch stehen zwei Wege zur Erfassung der Einzelschwingungen zur Verfügung: Entweder wird ein normales EEG in üblicher Weise aufgezeichnet, das *nachträglich* rechnerisch oder mit Hilfe geeigneter Apparate in seine Einzelschwingungen zerlegt wird, oder die Einzelschwingungen werden *zuvor* durch geeignete Filter isoliert und dann jede für sich aufgezeichnet.

Zu der ersten Gruppe gehört z. B. der Versuch einer rechnerischen Fourier-Analyse einer EEG-Schwingung durch G. Dietsch 1932[6]. Dietsch setzte als Grundkomponente 10 Hz (bzw. 7 und 5 Hz in pathologischen Fällen) und konnte deshalb Schwingungen mit einer, ein geradzahliges Vielfaches der angenommenen Grundkomponente bildenden Frequenz berechnen. Unter dieser Annahme konnte er aber nicht das tatsächliche Spektrum des EEG bilden, das auch Komponenten enthält, die unharmonisch zu der angenommenen Grundwelle von 10 Hz liegen. H. Rohracher berichtet über weitere Fourier-Analysen des EEG[7], wobei aber die Komponenten höherer Frequenz durch Umzeichnen von vornherein ausgeschaltet wurden, so daß eine Diskussion der Ergebnisse nicht im Rahmen dieser Arbeit liegt. L. J. Franke und L. J. Koopmann[8] haben ebenfalls Fourier-Analysen des EEG in ähnlicher Weise wie Dietsch durchgeführt. Über Fourier-Analysen der EEG von Tieren berichtet M. N. Livanow[9]. — Zur Durchführung einer einwandfreien Fourier-Analyse des EEG darf die Grundkomponente mit maximal 1 Hz angesetzt werden. Zur Erfassung des Bereiches bis 100 Hz wären also 100 Oberwellen zu berechnen. Eine rechnerische Fourier-Analyse einer einzelnen Schwingungsperiode bis zur 10. Oberwelle beansprucht einen geübten Mathematiker etwa einen halben Tag[10], eine Analyse bis zur 100. Oberwelle ist praktisch kaum durchführbar. Mit dem nötigen immensen Arbeitsaufwand würde ja auch weiter nichts erreicht werden als eine mathematisch exakt in Zahlen ausgedrückte Aussage über die Form einer einzigen Schwingungsperiode, die als typisch hingestellt wird. Erkenntnisfördernde Aufschlüsse versprechen wir uns nicht davon, sondern von dem Studium isolierter Einzelschwingungen in all ihren Veränderungen.

Zu den Verfahren der ersten Gruppe gehört ferner die Arbeitsmethode von A. M. Grass und F. A. Gibbs, die ihr EEG zu einer Schattenkurve auf einem Film präparieren. Diesen Film lassen sie zwischen einer Lichtquelle und einer Photozelle durchlaufen, so daß eine Modulation des Lichtstromes im Sinne des EEG entsteht. Die an der Photozelle entstehenden Potentialschwankungen werden auf ein Filter gegeben, das jeweils nur eine

[5] Klangspektren von Vokalen bei: F. Trendelenburg, Klänge und Geräusche, Berlin Springer 1935, S. 82.

[6] Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen, Tiere **230**, 106 [1932].

[7] Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen, Tiere **238**, 535 [1937]; **240**, 191 [1938].

[8] Z. Neurol. Psychiatrie **162**, 278 [1938].

[9] Ref. in Zbl. ges. Neurol. u. Psychiatrie **92**, 118 [1939].

[10] F. Trendelenburg u. E. Franz, Z. techn. Physik **16**, 513 [1935]. Über Durchführung von Fourier-Analysen z. B.: G. Joos u. Th. Kaluza, Höhere Mathematik für Praktiker, Leipzig Johann Ambrosius Barth 1942, oder Handb. d. Physik, Bd. VIII. Berlin Springer, oder bei G. Dietsch, Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen, Tiere **230**, 106 [1932].

Frequenz überträgt[11]. Ähnliche Apparaturen wurden 1924 von C. F. Sicia[12] und 1932 von Dietsch und Fricke[13] angegeben. Voraussetzung für einwandfreie Ergebnisse bei dieser Methodik ist, daß bei der Umwandlung in Lichtmodulation und Rückwandlung in Spannungsschwankungen an der Photozelle keine Verzerrungen auftreten. Verzerrungen, die vor dem Filter entstehen, bedeuten Hinzutreten neuer Oberwellen und damit Falschmessung. Diese Gefahr ist übrigens mit allen Verfahren verbunden, bei denen zuerst ein EEG aufgezeichnet und danach zerlegt wird. Gewisse kleine Verzerrungen bei der Aufzeichnung lassen sich nicht vermeiden. Diese Fehler kommen aber leicht in die Größenordnung der im EEG enthaltenen höherfrequenten Komponenten. Fehler dieser Größenordnung sind schon wegen der endlichen Strichstärke der aufgezeichneten Kurve nicht zu vermeiden. Über Frequenz-Analysen des EEG mittels des von A. E. Douglas angegebenen Cycloskops berichtet R. Cohn[14].

Bei Verfahren der zweiten Art, bei denen das EEG vor der Aufzeichnung in seine Einzelschwingungen zerlegt wird, können derartige Fehler bei der Auswertung schwacher Komponenten nicht entstehen. Alle Verzerrungen, die nach dem Auseinanderfiltern der Einzelschwingungen entstehen, können an der einmal festgestellten Verteilung der Komponenten im Spektrum nichts mehr ändern. Aus diesem Grunde wird man das Filter auch möglichst weit an den Verstärkereingang legen. Auch besonders schwache Komponenten können dann nach Durchlaufen des Filters entsprechend verstärkt und sichtbar gemacht werden. Die ersten Aufnahmen nach einem derartigen Verfahren dürfte Z. Drohocki 1938 durchgeführt haben[15].

Weitere hierher gehörige EEG-Aufnahmen unter Verwendung elektrischer oder mechanischer Resonanzsysteme bei der Verstärkung oder Aufzeichnung wurden von Davis, Davis, Loomis, Harvey, Hobart[16] und von Parr und Walter[17] mitgeteilt. In einem von W. G. Walter beschriebenen Gerät werden nicht die einzelnen Schwingungen als Kurve aufgezeichnet, sondern die Amplituden der Einzelschwingungen werden nacheinander in einem 10 sec dauernden Zyklus gemessen und als Striche entsprechender Länge auf vorbeilaufendem Papier markiert[18]. Das Gerät wurde für den Bereich von 2 bis 22 Hz entwickelt. Die Brauchbarkeit dieses Verfahrens wird durch die Langsamkeit des Meß- und Aufzeichnungszyklus in Frage gestellt. Viele Komponenten, wie z. B. die 22-Hz-Schwingung, zeigen schon in einem Zeitraum von 0,2 sec starke Amplitudenveränderungen; innerhalb einer Zeit von 10 sec kann wohl kaum jemals mit konstant bleibenden Verhältnissen gerechnet werden. Walter analysiert also die 22-Hz-Komponente einer Schwingung, die gar nicht mehr die gleiche ist wie die, von der die 2-Hz-Komponente ermittelt wurde.

Die Ausnutzung der Resonanz mechanischer Biegeschwingungen einseitig eingespannter Blattfedern hat gegenüber normalen elektrischen Schwingungskreisen den Nachteil der kleineren Frequenzeindeutigkeit. Solche Resonanzsysteme haben, ebenso wie die in der Ultrakurzwellentechnik verwendeten abgestimmten Leitungen, nicht nur eine, sondern mehrere Resonanzfrequenzen, die sich zur tiefsten, erregbaren Resonanzfrequenz 3 : 1, 5 : 1, 7 : 1, 9 : 1, 11 : 1 usw. verhalten. Durch möglichst punktförmige Konzentrierung der Masse am freien, schwingenden Federende treten die höheren Resonanzfrequenzen zurück; praktisch bleibt die Frequenzeindeutigkeit aber immer unter der eines elektrischen Schwingungskreises mit konzentrierten Kapazitäten und Induktivitäten. Die „Bandbreite" einer schwingenden Feder ist von Natur aus allerdings kleiner, muß aber aus Gründen der Anschwingzeit künstlich durch Dämpfung auf größere Werte gebracht werden. Da auch die Betriebssicherheit von Geräten, die mechanische Bewegungen vermeiden, stets größer ist, dürfte die Aussiebung mittels elektrischer Filter das sauberste Vorgehen darstellen.

Wir konnten eine Reihe regelmäßig wiederkehrender Eigentümlichkeiten der höherfrequenten Komponenten feststellen und eine gewisse wohlgeordnete Gliederung dieses Frequenzbereichs ermitteln. Das bei diesen Untersuchungen verwendete einfache und genau arbeitende Verfahren zur Isolierung der Einzelschwingungen, das eine Bearbeitung umfangreichen Materials ermöglicht, und mit dem neben quantitativen Vergleichen auch qualitative Eigentümlichkeiten erkannt werden können, ist folgendes:

[11] J. Neurophysiol. **1**, 521 [1938].
[12] Journ. opt. Soc. America **9**, 487 [1924].
[13] Elektr. Nachr. Techn. **9**, 9 [1932].
[14] Ref. in Zbl. ges. Neurol. Psychiatrie **104**, 531 [1943].
[15] C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées **129**, 889 [1938]; Klin. Wschr. **18**, 536 [1939].
[16] J. Neurophysiol. **1**, 24 [1938], Aussiebung der 3,10 und 14 Hz-Komponente bei Schlaf.
[17] Electronic Engineering **XV**, 456 [1943]; **XV**, 519 [1943].
[18] Electronic Engineering **XVI**, 9 [1943]. Für einen speziellen Zweck hat Kornmüller mit Fa. DTW. ein Gerät zur laufenden Signalisierung einiger langsamer Schwingungen durch mechanische Resonanzsysteme entwickelt (unveröffentlicht).

Selektivfilter-Verfahren

Durch ein zwischengeschaltetes abstimmbares Filter wird der normale Übertragungsbereich des zur Aufnahme benutzten Gerätes so eingegrenzt, daß von den vielen Einzelschwingungen, aus denen sich das EEG zusammensetzt, jeweils nur eine, der Einstellung des Filters entsprechende Schwingung durchgelassen wird. Da die Einstellung des Filters sich über das ganze Spektrum verändern läßt, kann ohne weiteres jede Einzelschwingung nachgewiesen und untersucht werden. Das Filter besteht aus einem frequenzunabhängigen Längswiderstand und einem Querwiderstand, der bei der *Resonanzfrequenz* ein Maximum des Widerstandswertes be-

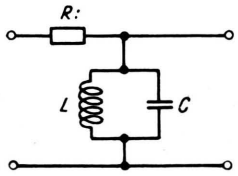


Abb. 1. Ersatzschaltbild des Filters.

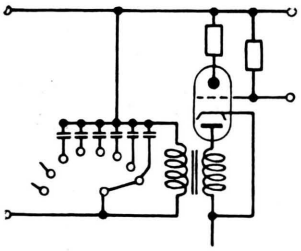


Abb. 2. Schaltung.

sitzt. Der Längswiderstand *Ri* ist durch den Innenwiderstand einer Elektronenröhre gebildet, der Querwiderstand ist ein Schwingkreis, welcher aus der Induktivität L und der parallel geschalteten Kapazität C gebildet ist (Abb. 1 u. 2). Bei der Resonanzfrequenz $\frac{1}{2\pi\sqrt{L \cdot C}}$ hat der Schwingkreiswiderstand den maximalen Wert $\Re = \frac{L}{r \cdot C}$ (r = Ohmscher Widerstand der Schwingkreisspule). Unter der Bedingung, daß *Ri* sehr groß gegen $\Re$ ist, was bei Verwendung einer Röhre mit Schirmgitter gegeben ist, hat die Ausgangsspannung als Funktion der Frequenz denselben Verlauf wie der Schwingkreiswiderstand. Das Filter überträgt die Resonanzfrequenz gut und unterdrückt die Nachbarfrequenzen entsprechend.

Die Bandbreite des Filters ist veränderlich. An sich ist aus Selektivitätsgründen eine extrem kleine Bandbreite erwünscht. Andererseits setzt die Natur hier Grenzen durch die Einschwingzeit. Eine plötzliche Veränderung der Schwingung wird nämlich nur dann naturgetreu übertragen, wenn die Bandbreite unendlich groß ist. Bei endlicher Bandbreite schwingt das Übertragungssystem, also das Filter, erst allmählich von dem ursprünglichen in den geänderten Zustand ein. Die dazu benötigte Zeit, die sogenannte Einschwingzeit, beträgt $T = 1/\Delta f$[19] (Δf = Halbwertsbreite). Die kleinste einstellbare Bandbreite ist bestimmt durch das Verhältnis des Ohmschen Widerstandes der Schwingkreisspule zur Induktivität derselben: $\frac{r}{2\pi \cdot L}$. Es kommt also darauf an, das Verhältnis L/r, die sogenannte Zeitkonstante der Spule, groß zu machen, was durch Verwendung großer Querschnitte für den Eisenkern zu erreichen ist. In einer gegenüber Abb. 2 etwas abgeänderten Schaltung können Eisenbleche mit großer Anfangspermeabilität (Permalloy, Megaperm, Permenorm u. a.) verwendet werden. In diesem Fall ist die kleinste gebräuchliche Kerngröße M 42 (42 × 42 × 18 mm) ausreichend. Bei höheren Frequenzen wird die Bandbreite noch durch den dämpfenden Einfluß der Eisenverluste vergrößert. Diese lassen sich durch Verwendung dünner Bleche klein halten. Eine Vergrößerung der Bandbreite wird erreicht durch Einschaltung zusätzlicher Widerstände in Reihe zur Schwingkreisspule. Bandbreiten unter etwa 1 Hz sind für die hier diskutierten Zwecke unbrauchbar, da Anschwingzeiten von mehr als 1 sec im allgemeinen das Kurvenbild zu stark verfälschen. Wir haben allgemein mit einer Bandbreite von etwa 2 Hz gearbeitet. Für die Form des Übertragungsbandes ist erwünscht, daß ein schmales Band gleichmäßig gut übertragen wird und beidseitig davon überhaupt nichts, d. h. die Übertragungskurve soll rechteckförmig verlaufen. Diese Bedingung ist bei den ersten ausgeführten Filtern nur grob angenähert erfüllt. Es ging bei diesen Geräten darum, eine Bedienung durch elektrotechnisch nicht vorgebildete Kräfte und größtmögliche Betriebssicherheit zu erreichen. Mit entsprechend größerem Aufwand lassen sich ohne weiteres Filter erstellen, die mehr der Rechteckbedingung nahe kommen[20]. Es wurde jedoch davon Abstand genommen, da größerer Aufwand im allgemeinen Vergrößerung der Fehlerquellen bedeutet und der Einschwingvorgang eines rechteckförmigen Übertragungssystemes komplizierter verläuft[21]. Die „Verstärkung" des Filters ist für die einzelnen Frequenz-Einstellungen proportional dem Quadrat der Frequenz. Das ergibt sich, wenn die Schwingkreiskapazität umgeschaltet wird und die Induktivität konstant bleibt. In diesem Fall ist bei Schwingkreisen bis etwa 50 Hz auch für alle Frequenz-Einstellungen die Bandbreite konstant. Bei der Einstellung auf 10 Hz ist die Verstärkung zu etwa 1 gewählt worden[22].

Beim normalen EEG macht sich bei der Aufnahme sehr schwacher EEG oft schon das Eigenrauschen störend bemerkbar. Es könnte angenommen werden, daß bei Aufnahme höherfrequenter Komponenten, die mit einer Amplitude von nur wenigen Prozent der Grundschwin-

[19] K. Küpfmüller, Elektr. Nachr.-Techn. **5**, 18 [1928].

[20] Hierüber s. z. B.: R. Feldtkeller, Einführung in die Theorie der Rundfunk-Siebschaltungen u. R. Feldtkeller, Einführung in die Siebschaltungstheorie. Leipzig Hirzel 1940, 1942.

[21] F. Strecker, Elektr. Nachr.-Techn. **17**, 17 [1934], u. O. Erhardt, Elektr. Nachr.-Techn. **11**, 267 [1934].

[22] Die Amplitude der Einzelkomponenten fällt bis etwa 50 Hz stark, eine mit der Frequenz größer werdende Verstärkung erspart in diesem Frequenzbereich Nachregeln der Aufnahmeverstärkung bei Umschalten der Filterfrequenz.

gung auftreten, das Rauschen entsprechend mehr stört. Eine Unterdrückung solcher Einzelschwingungen sehr kleiner Intensität durch die Rauschspannung der Anfangsstufe ist jedoch nicht zu fürchten, da die Rauschamplitude neben der Dimensionierung der Anfangsstufe durch die Bandbreite bestimmt wird. Die Größe des Funkeleffekts, der in dem interessierenden Frequenzgebiet praktisch das gesamte Rauschen bestimmt, verläuft etwa proportional dem Reziprokwert der Frequenz.

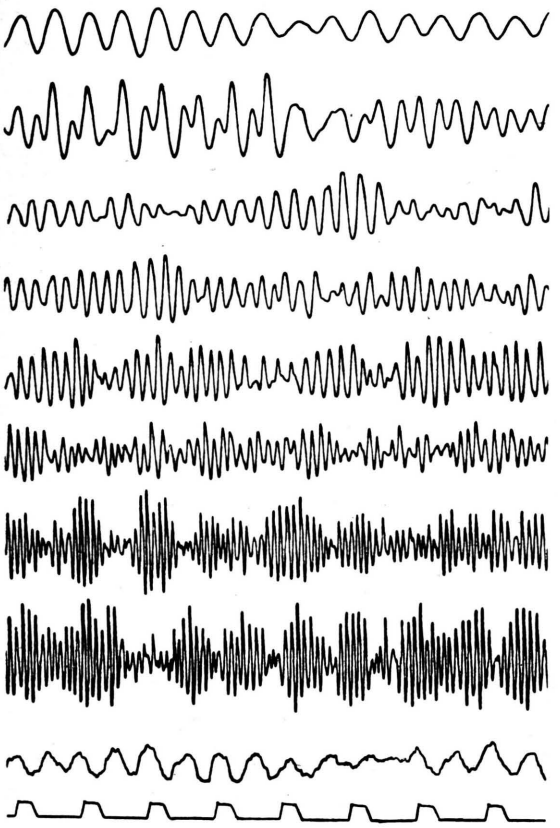


Abb. 3. Übersicht über einen Teil der selektiv gefilterten Frequenzen, wie sie im normalen EEG (unterste Kurve) enthalten sind. Zeitmarke: $^1/_5$ Sek.

Bei Übertragung eines schmalen Frequenzbandes verkleinert sich die Rauschamplitude, da die Anteile entfallen, die von den unterdrückten Frequenzen geliefert werden. Die Rauschamplitude wird um so kleiner, je mehr das Übertragungsband nach höheren Frequenzen verlegt wird, wo ja die Amplituden der Einzelschwingungen des EEG schwach werden[23].

Anwendung

Der Wert eines Selektivfilter-Verfahrens für die analytische Forschung dürfte außer Frage stehen, soweit es die quantitative Bestimmung der Einzelkomponenten angeht. Wir konnten derart folgende Hauptschwingungen isoliert zur Darstellung bringen[24] (vergl. Abb. 3 u. 4):

10 Hz	27 Hz	47 Hz	88 Hz
18 Hz	30 Hz	52 Hz	92—98 Hz
20 Hz	33—36 Hz	57 Hz	107 Hz
22 Hz	40 Hz	69—79 Hz	120 Hz
~ 25 Hz	42 Hz	82 Hz	

Eine ebenfalls gefundene 50-Hz-Schwingung wurde wegen der Gefahr der Verwechslung mit eingestreutem technischem Wechselstrom von vornherein aus der Diskussion herausgenommen. In dem von Drohocki untersuchten Frequenzbereich stimmen die von uns gefundenen Frequenzen etwa mit seinen Werten überein.

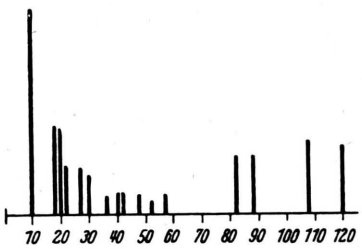


Abb. 4. Frequenzspektrum eines EEG.

Hinsichtlich der Art ihres Auftretens lassen sich die gefundenen Einzelschwingungen in drei Hauptgruppen einteilen:

Gruppe A	Gruppe B	Gruppe C
10 Hz	18 Hz	um 25 Hz
20 Hz	22 Hz	33—36 Hz
30 Hz	27 Hz	69—79 Hz
40 Hz	42 Hz	92—98 Hz
	47 Hz	
	52 Hz	
	57 Hz	
	107 Hz	

Die Schwingungen der *Gruppe A* zeichnen sich durch eindeutige, regionäre Unterschiede aus. Die bekannte Erscheinung, daß die 10-Hz-Schwingung occipital am stärksten auftritt und nach frontal zu an Amplitude und Regelmäßigkeit abnimmt[25], konnten wir mit gefilterten 10-Hz-Schwingungen eindeutig bestätigen.

Die 30-Hz-Schwingung verhält sich gleichartig. Die 20-Hz-Schwingung und in gleicher Weise die

[23] Über Störungen durch das Eigenrauschen: H. Rothe u. W. Kleen, Elektronenröhren als Anfangsstufen-Verstärker. Leipzig Becker & Erler 1944.

[24] B. Franek, Über eine Frequenzanalyse des Elektrenkephalogramms, Dissertat. Berlin 1944, u. B. Franek, Frequenzanalyse bioelektrischer Potentialschwankungen (diese Z. **1**, 231 [1946]).

[25] A. E. Kornmüller u. R. Janzen, Arch. Psychiatrie **166**, 224 [1939]; R. Jung, Nervenarzt **12**, 577 [1939].

40-Hz-Komponente zeigen ein polar dazu gegensätzliches Verhalten, d. h. treten frontal am stärksten und regelmäßigsten auf, nach occipital zu immer schwächer und indifferenter[26]. Der 40-Hz-Komponente kommt sicher keine eigene biologische Bedeutung zu, sie stellt als tatsächliche „Oberwelle" nur eine verzerrende Begleiterscheinung der 20-Hz-Schwingung dar, durch die ausgesagt wird, daß diese eben keine reine Sinusschwingung ist. Das Gleiche gilt für die 30-Hz-Komponente bezüglich der 10-Hz-Schwingung.

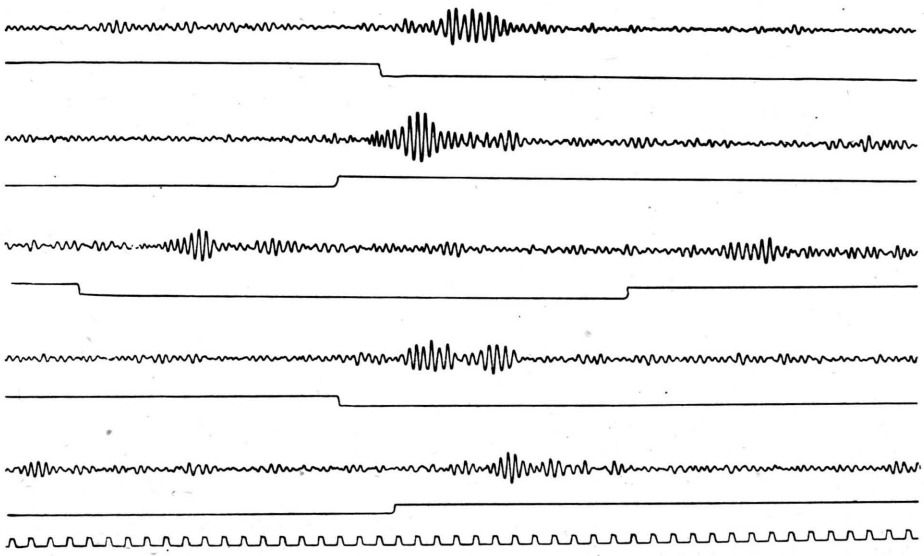


Abb. 5. Gefilterte α-Aktionsströme, die bei starker Augenbelichtung von einer eng umschriebenen occipitalen Stelle der Kopfhaut in zeitlicher Übereinstimmung abgeleitet wurden. Das Heruntergehen der Reizmarke zeigt den Beginn, das Heraufgehen das Ende der Augenbelichtung an. Zeitmarke: $^1/_5$ Sek.

Die *Gruppe B* umfaßt Schwingungen, bei denen keinerlei regionäre Unterschiede festgestellt werden konnten. Sie treten eruptiv, ohne jeden allmählichen Übergang beim Einsetzen und Ausklingen auf, erscheinen plötzlich in einer Schwingungsgruppe sehr konstanter Frequenz mit einer Amplitude, die die vorausgehende indifferente Kurve bei weitem überragt. Nach 0,2—0,5 sec verschwindet diese eindeutige klare Schwingungsgruppe wieder schroff. Die Häufigkeit, mit der diese Schwingungsgruppen auftreten, nimmt mit höheren Frequenzen zu, ihre Länge und die Länge der indifferenten Zwischenstücke im gleichen Sinne ab. Die Frequenzstabilität und die Amplitudenkonstanz innerhalb der Schwingungsgruppe steigt mit höheren Frequenzen.

[26] Hierüber auch: A. L. Loomis, E. N. Harvey u. G. A. Hobart, J. Neurophysiol. **1**, 413 [1938].

Die *Gruppe C* umfaßt Schwingungen, bei denen weder von einer Stabilität der Frequenz noch der Amplitude die Rede sein kann. Diese Schwingungen traten auch bei weitem nicht so sinusförmig wie die oben beschriebenen auf.

Abgesehen von der Gruppe C, die in ihrem ganz indifferenten Verhalten eine Sonderstellung einnimmt, sind beim Vergleich zahlreicher Frequenzspektren der gleichen Versuchsperson keinerlei Frequenzschwankungen festzustellen. — Beim Vergleich zahlreicher Frequenzspektren verschiedener Versuchspersonen untereinander sind in etwa 70 % der untersuchten Fälle ebenfalls keine nennenswerten Frequenzschwankungen festzustellen. Bei den übrigen Vp. betrugen die Abweichungen der Frequenzen gegenüber dem Normaltyp bis zu ± 2 Hz.

Rückschlüsse hinsichtlich der Zuordnung der einzelnen Gruppen zu verschiedenen biologischen Vorgängen halten wir für verfrüht. *Wahrscheinlich werden einige Schwingungen nicht das elektrische Bild von Hirnvorgängen darstellen. — In der Möglichkeit diskreter Erfassung und damit der Ausscheidung von „Störkomponenten" liegt gerade eine der Hauptstärken einer Aufnahme des EEG über Filter.* Ein eindringliches Beispiel für die Leistungsfähigkeit des Verfahrens stellt die Isolierung und Beschreibung zweier so dicht beieinanderliegender Komponenten wie 20 und 22 Hz dar, die sich sowohl in der Form ihres Auftretens, wie auch bezüglich regionärer Unterschiede klar und eindeutig unterscheiden. Eine weitere wichtige Feststellung, die durch Selektivfilterung des EEG ermöglicht wurde, war die *Auffindung eindeutiger Aktionsschwingungen auf Augenbelichtung beim Menschen* (vergl. Abb. 5). Diese äußern sich in einem An- und Endeffekt, ähnlich wie sie Kornmüller bei Ableitung von freigelegten Tiergehirnen fand[27]. Bei Aufnahme

[27] A. E. Kornmüller, Die bioelektrischen Erschei-

der α-Komponente über Filter sieht man klare und eindeutige Schwingungsgruppen als An- und Endeffekt, die sich hinsichtlich Intensität und Dauer in so hohem Maße gleichen, daß man glaubt, im Endeffekt ein Spiegelbild des zugehörigen Aneffektes zu sehen. Diese klaren, frappierenden Bilder ergeben sich nur bei Aufnahmen mit Selektivfilterung. Im ungefilterten EEG ist nämlich der eindeutigen α-Aktionsschwingung eine 20-Hz-Aktionsschwingung überlagert, die wohl ebenfalls eine eindeutige Antwort auf das Ein- und Aussetzen der Augenbelichtung darstellt, aber nicht so regelmäßig und charakteristisch wie die α-Aktionsschwingung auftritt. Die Superposition der charakteristischen α-Aktionsschwingung, der unregelmäßigen 20-Hz-Aktionsschwingung und der völlig unbeeinflußten Schwingungen der Gruppe B ergibt ein Kurvenbild, ähnlich den von Kornmüller aufgenommenen Aktionsschwingungen bei Tieren, nur noch weniger ins Auge fallend. Die Aktionsschwingungen waren nur von einem eng umgrenzten Feld abzuleiten.

Bei der Betrachtung der fast ideal sinusförmigen Schwingungen, nicht nur der α-Welle, sondern auch vieler anderer Komponenten, könnten dem, der an das ungefilterte EEG gewöhnt ist, Bedenken kommen, ob das Filter nicht die wirklichen Verhältnisse vergewaltigt, ob es nicht selbst Schwingungen erzeugt und zusetzt. Diese Befürchtungen werden sich verstärken wegen der großen Zahl der Einzelschwingungen, die das EEG enthält. Elektrisch so einfache Gebilde wie die verwendeten Filter sind übersichtlich genug, als daß sie irgendwelche unkontrollierbaren „wilden Schwingungen" erzeugen könnten. Wohl wird es manchen stutzig machen, daß eine solche Filterschaltung auf rechteckige Spannungsstöße mit einwandfreien Sinusspannungen antwortet. Diese Sinusschwingungen sind aber Bestandteile des rechteckigen Spannungsstoßes, dessen Frequenzspektrum aus dicht beieinander liegenden Komponenten besteht. Aus diesem Spektrum wird mit dem Filter die Resonanzfrequenz desselben herausgesiebt[28]. Das „Anstoßen eines Schwingungskreises zu gedämpften Schwingungen" ist nur eine andere, etwas unglückliche Bezeichnung für den gleichen physikalischen Vorgang[29].

Freilich kann nicht jede von der Kopfhaut über dem Gehirn aufgenommene und aus dieser Kurve herausgefilterte Einzelschwingung als ein Substrat der Hirntätigkeit angesehen werden. Es wäre z. B. naheliegend, bei den Aktionsschwingungen auf Augenbelichtung daran zu denken, daß Schaltstöße auf Schleichwegen über den Verstärker auf das Filter gekommen sind. Die Versuchsbedingungen waren aber derart, daß die Lichtquelle gar nicht abgeschaltet, sondern nur abgedeckt wurde. Im übrigen kann man aus den erhaltenen Kurven selbst Rückschlüsse auf die erregende Ursache ziehen. Technische Schaltstöße liefern bei Siebung mit einem Selektiv-Filter in allen Einstellungen gedämpft abklingende Sinusschwingungen (Maximalamplitude beim Einsetzen und Abklingen nach einer Exponentialfunktion). Derartige Kurvenbilder sind bei gefilterten EEG-Aufnahmen überhaupt nicht zur Darstellung gekommen. Bei vielen der höher frequenten Komponenten wurden Schwingungen aufgezeichnet, die nicht der Resonanzfrequenz entsprachen; z. B. 60 Hz bei Einstellung des Filters auf 56 Hz, 88 Hz bei Einstellung auf 77 Hz und 107 Hz bei Einstellung auf 112 Hz.

Neben der bereits mehrfach erwähnten Ausschaltung der Störkomponenten ergibt sich noch eine weitere praktische Nutzanwendung bei der bisher üblichen ungefilterten Aufnahme des EEG. Diese betraf bisher im wesentlichen das Verhalten der α-Welle, α-Aktivierung, α-Reduzierung, regionäre α-Unterschiede, welche gefiltert wesentlich klarer und unverfälschter zutage treten.

Nachdem ein gewisser Überblick über die interessierenden Frequenzen vorhanden ist, werden Filter mit andersartigen Übertragungsbereichen noch eine wichtige Rolle spielen können. Eine Brummsperre, deren sonst lineares Übertragungsband bei 50 Hz einen Sperrbereich hat, wird die Schwierigkeiten wesentlich verringern, die durch die Einstreuung des Netzbrumm entstehen. Ähnliche Filter zur Unterdrückung der Hauptfrequenzen der Muskelaktionsströme werden ebenfalls erhebliche Erleichterungen bei der EEG-Aufnahme bringen können. Wesentliche Fortschritte für die EEG-Forschung versprechen wir uns, wenn erst allgemein das EEG über einen „Hochpaß" aufgenommen wird, der nur die Frequenzen oberhalb 10 Hz überträgt. Je nach der Fragestellung wird man auch mit Tiefpässen[30] oder Filtern arbeiten, die bei 10 Hz einen Sperrbereich haben. Wenn so die blendende α-Schwingung unterdrückt wird, werden die übrigen Bestandteile des EEG für die Forschung freigelegt werden und uns sicher noch viele wichtige Aufschlüsse liefern.

nungen der Hirnrindenfelder, Leipzig Thieme 1937, S. 36.

[28] Interessante Oszillogramme hierzu: W. Bürck u. H. Lichte, Elektr. Nachr.-Techn. **15**, 78 [1938]. Über Frequenzspektren von Spannungsstößen: J. Wallot, Einführung in die Theorie der Schwachstromtechnik, Berlin, Springer 1943, S. 383.

[29] Man betrachte zum Vergleich Oszillogramme des Vokals „a" und seiner Komponenten, die durchaus ähnliche Verhältnisse wie beim EEG ergeben. F. Trendelenburg, Klänge und Geräusche, Berlin Springer 1935, S. 84.

[30] B. Franek u. J. Prast, Elektrische Narkoseüberwachung, Klinik u. Praxis **1**, 112 [1946].

Zur Deutung der Höhenstrahlung[1]

Von PASCUAL JORDAN

z. Zt. in Göttingen

(Z. Naturforschg. 1, 301—304 [1946]; eingegangen am 31. Oktober 1945)

Es wird die Möglichkeit erörtert, die Höhenstrahlung zu deuten als eine „schwarze" Strahlung sehr hoher Temperatur ($\approx 10^{12}$ Grad), emittiert von gewissen sehr heißen Sternen (Supernovastadium). Man hat dann das empirische Spektrum der Höhenstrahlung als Sonderfall eines schwarzen Spektrums anzusehen, und benötigt eine diesen Fall mit umfassende Verallgemeinerung der Planckschen Formel. Eine derartige Verallgemeinerung wird angegeben und ihre Folgerungen werden besprochen: Insbesondere ergibt sich die Existenz einer nicht erreichbaren oberen Grenztemperatur.

Im Zusammenhange kosmologisch-astrophysikalischer Überlegungen[2] habe ich einerseits über die *Höhenstrahlung*, andererseits über die *thermodynamische Rolle der Elementarlänge* $l \approx 2 \cdot 10^{-13}$ cm einige Bemerkungen vorgetragen, die mir heute nicht mehr befriedigend scheinen. Eine veränderte Beurteilung der Sachlage soll im folgenden dargelegt werden.

§ 1. Das kosmische Ruhesystem. Obwohl uns die spezielle Relativitätstheorie gelehrt hat, daß alle physikalischen Naturgesetze unabhängig von der Wahl des Inertialsystems sind, so ist doch in jener speziellen Lösung der physikalischen Grundgleichungen, als welche wir den tatsächlichen Zustand des Kosmos aufzufassen haben, ein bestimmtes Koordinatensystem Σ_0 gegenüber allen anderen ausgezeichnet, nämlich dasjenige, in welchem sowohl der Schwerpunkt der in Nähe der Milchstraße befindlichen Spiralnebel als auch der Schwerpunkt aller bislang teleskopisch erfaßten Spiralnebel *ruht*. Man kann Σ_0 auch als dasjenige Koordinatensystem kennzeichnen; in welchem das Strahlungsfeld der Höhenstrahlung *isotrop* ist.

Für das Ziel unserer Überlegungen ist die Frage wichtig, ob dieses „*kosmische Ruhesystem*" Σ_0 auch in physikalischen Elementargesetzen eine Rolle spielen kann; und eine Bejahung wird nur dann erlaubt sein, wenn eine Entscheidung über den Zustand der Ruhe oder Bewegung gegenüber diesem Koordinatensystem Σ_0 grundsätzlich auch *ohne* Bezugnahme auf das System der Spiralnebel oder die Höhenstrahlung, durch terrestrische Experimente, möglich wäre. Die Diracsche Idee, daß die *Gravitationskonstante* $\varkappa$ in Wahrheit nicht konstant sei, sondern umgekehrt proportional dem Weltalter abnehme, bietet hierfür eine Möglichkeit. Nach dieser Vorstellung ist $\varkappa$ eine *skalare Feldgröße* $\varkappa = \varkappa\,(x, y, z, t)$, welche gerade im Koordinatensystem Σ_0 die Gestalt

$$\varkappa\,(x, y, z, t) = \frac{\text{const}}{t} \tag{1}$$

annimmt, aber in jedem gegen Σ_0 *bewegten Koordinatensystem* nicht nur zeitlich, sondern auch räumlich inkonstant ist. Der *Vierervektor* grad $\varkappa$ hat also in Σ_0 Komponenten $\left(0, 0, 0, \frac{\text{Const}}{t^2}\right)$; und es gibt einen Vierervektor, der in Σ_0 eine *konstante* Zeitkomponente hat:

$$\frac{\operatorname{grad}\varkappa}{\varkappa^2} = \left(0, 0, 0, \frac{\dot{\varkappa}}{c\,\varkappa^2}\right), \qquad \frac{\dot{\varkappa}}{c\,\varkappa^2} = \frac{h}{c\,l^3}\,z\,;\ z \approx 1\,. \tag{2}$$

Wir dürfen es deshalb als erlaubt ansehen, in physikalischen Grundgesetzen der Lichtquantentheorie nicht nur die vom Koordinatensystem abhängige Frequenz ν eines Lichtquants auftreten zu lassen, sondern auch denjenigen Wert ν^*, welchen ν

[1] Eine vorläufige Mitteilung zu dieser Arbeit erschien in den Göttinger Nachrichten.

[2] Physik Z. **45**, 183, 233 [1944].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

im System Σ_0 annimmt: Denn ν^* ist der Wert der *relativistischen Invarianten*

$$\nu^* = \frac{l^3}{z\,h\,\varkappa^2} \cdot \nu \cdot \left(\mathfrak{s}\,\mathrm{grad}\,\varkappa - \frac{1}{c}\frac{\partial \varkappa}{\partial t} \right), \tag{3}$$

wo der Einheitssektor $\mathfrak{s}$ die Flugrichtung des Lichtquants bezeichnet.

Im folgenden beziehen wir uns *stets* auf das Koordinatensystem Σ_0, und schreiben dann einfach ν statt ν^*.

§ 2. Die Eulersche Formel. Die primäre Höhenstrahlung, wie sie von außen in die Atmosphäre eindringt — auf ihre Zusammensetzung aus Protonen oder Elektronen und Lichtquanten usw. gehen wir nicht näher ein — zeigt eine *Energiedichte* $\varrho_\nu\, d\nu$ für das Frequenzintervall $\nu, \nu + d\nu$, welche in einem weiten Bereiche durch die *Eulersche Formel*

$$\varrho_\nu = \frac{\text{const}}{\nu^s}; \quad s \cong 1{,}85 \tag{4}$$

beschrieben wird. Diese Formel gilt für Werte $h\nu$ zwischen 10^9 oder 10^{10} bis mindestens 10^{16} Elektronvolt.

Wir sind durch diese Formel vor ein sehr eigentümliches Problem gestellt, dessen Schwierigkeit übrigens in keiner Weise verringert würde, wenn wir den Entstehungsvorgang der Höhenstrahlung in eine ferne Vorzeit zurückverlegen wollten. Bei genauerer Prüfung scheint es aussichtslos, die Höhenstrahlung auf etwas *anderes* zurückführen zu wollen, als auf Vorgänge, bei denen sehr *hohe Temperaturen* aufgetreten sind. Die Gültigkeit der Eulerschen Formel bis $h\nu \geqq 10^{16}$ Elektronvolt macht es aber unmöglich, bei Aufrechterhaltung der gewohnten Boltzmannschen Statistik mit Temperaturen auszukommen, deren kT merklich *kleiner* als 10^{16} Elektronvolt wäre. Aber eine solche Temperatur $T \geqq 10^{20}$ Grad würde, wenn sie irgendwann einmal verwirklicht gewesen wäre, ungeheure Beträge auch an langwelligerer Strahlung hinterlassen haben, die tatsächlich keineswegs vorhanden sind.

Es scheint deshalb die Folgerung unausweichlich, daß bei den hohen Temperaturen, welche für die Entstehung der Höhenstrahlung verantwortlich zu machen sind, die bekannten thermodynamisch-statistischen Gesetze versagen, und daß insbesondere eine *Abänderung der Planckschen Strahlungsformel*

$$\varrho_\nu = \frac{\text{const}\,\nu^3}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \tag{5}$$

erforderlich ist. Wir wollen also die Eulersche Formel (4) so deuten, daß sie — analog der Planckschen Formel (5) — das Spektrum eines gewissen Falles *schwarzer Strahlung* darstellt, und zwar einer Strahlung sehr *hoher* Temperatur, während sich die Gültigkeit der Planckschen Formel auf wesentlich *tiefere* Temperaturen (z. B. $T < 10^8$ Grad) beschränkt. Der Zahlwert $s \cong 1{,}85$ legt die Vermutung nahe, daß es sich hier um einen speziellen Zahlwert für eine *Veränderliche*, also eine Funktion der *Temperatur* handele.

Es entsteht also die Aufgabe, durch *Interpolation* eine neue, umfassendere Formel zu bestimmen, welche sowohl die Plancksche als auch die Eulersche als Grenzfälle in sich enthält. Dafür gibt es nun eine bestimmte Möglichkeit, die durch ihre Einfachheit als *eindeutige* Lösung der gestellten Aufgabe gekennzeichnet scheint:

$$\varrho_\nu = \frac{\text{const}\,\nu^3}{(1 + \nu/\nu_m)^\Theta \mp 1}; \tag{6}$$

$$\text{dabei soll} \quad \nu_m\, l = c; \quad \frac{h\nu_m}{k T_m} = 1; \quad \Theta = \frac{T_m}{T} \tag{7}$$

sein. Wir haben ± 1 geschrieben, um in (6) auch gleich den Fall einer Strahlung von Teilchen mit halbzahligem Spin zu berücksichtigen. Die *Ruhmasse* der fraglichen Teilchen soll aber in (6) ausdrücklich $= 0$ vorausgesetzt werden; den Fall ± 0 besprechen wir später gesondert.

§ 3. Folgerungen. Wir sehen jetzt (6), (7) als gegeben an und betrachten die sich ergebenden Folgerungen.

Für $T \to 0$ wird, wie der III. Hauptsatz es verlangt, $\varrho_\nu \to 0$. Mit wachsendem T nimmt ϱ_ν (bei festem ν) monoton zu. Bei festem T verschwindet ϱ_ν für $\nu = 0$, wächst dann bis zu einem Maximum und nimmt danach monoton asymptotisch zu Null ab.

Ist $\nu \ll \nu_m$, so wird bei *großem* Θ (also bei $T \ll T_m$):

$$\left(1 + \frac{\nu}{\nu_m}\right)^\Theta \to \exp\left(\frac{\nu}{\nu_m}\,\Theta\right) = \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right); \tag{8}$$

es ergibt sich also für ϱ_ν die Plancksche Formel. Ist $\nu \gg \nu_m$, so wird aus (6) die Eulersche Formel:

$$\varrho_\nu = \frac{\text{const}}{\nu^{\Theta - 3}}. \tag{9}$$

Hier ergibt sich eine grundsätzliche Folgerung: Damit

$$u = \int_0^\infty \varrho_\nu\, d\nu \tag{10}$$

endlich bleibt, muß $\Theta > 4$ sein. Somit ergibt sich aus (6) als Folgerung jenes neue thermodynamische Prinzip, welches in früheren Betrachtungen (a.a.O.) vermutungsweise ausgesprochen wurde:

Es gibt eine endliche Höchsttemperatur, die ebenso unerreichbar ist, wie andererseits $T = 0$. Ihr Wert ist gegeben durch $\Theta > 4$ oder

$$T < \frac{1}{4} T_m . \tag{11}$$

Während aber bei $T \to \frac{1}{4} T_m$ nach (9) die Energiedichte u unendlich wird, bleibt die Gesamtzahl n der im cm³ vorhandenen Teilchen *endlich;* sie nähert sich einem Grenzwert

$$n_m = \int_0^\infty \frac{\text{const} \cdot \nu^2 \, d\nu}{\left(1 + \frac{\nu}{\nu_m}\right)^4 \mp 1} \lesssim \text{const}\, l^{-3}. \tag{12}$$

Offenbar können also (im Koordinatensystem Σ_0) größenordnungsmäßig *nicht mehr als 1 Elementarteilchen in einem Elementarvolum l^3* zusammengedrängt werden. Dieses sehr anschauliche Ergebnis ist auch in Einklang mit der Heisenbergschen Vorstellung[3], daß die Wirkungsquerschnitte aller Elementarteilchen (im Schwerpunkt-Koordinatensystem des jeweiligen Stoßvorganges) bei großen Energieumsätzen gegen l^2 konvergieren.

§ 4. Entropie. Aus ϱ_ν und ν kann man die relativistisch invariante Größe ϱ_ν/ν^3 bilden; Division mit einem geeigneten Zahlfaktor ergibt dann die mittlere *Anzahl* n_ν von Strahlungsteilchen für die in Nähe von ν liegenden Eigenfrequenzen des Strahlungshohlraums:

$$n_\nu = \frac{1}{\left(1 + \frac{\nu}{\nu_m}\right)^\Theta \mp 1} . \tag{13}$$

Die zugehörigen *Entropie* $s_\nu = s\,(n_\nu)$ berechnet sich aus der Bedingung, daß

$$\frac{d s_\nu}{d n_\nu} = \frac{h\nu}{T} \tag{14}$$

werden muß. Die Berechnung ist ganz analog der bisherigen Theorie und ergibt

$$s_\nu = \frac{\frac{\nu}{\nu_m}}{ln\left(1 + \frac{\nu}{\nu_m}\right)} \left\{ \pm (1 + n_\nu)\, ln\, n_\nu - n_\nu\, ln\, n\nu \right\}; \tag{15}$$

für $\nu \ll \nu_m$ wird der Faktor vor der Klammer gleich 1, und wir kommen zu den gewohnten Formeln zurück.

[3] W. Heisenberg, Z. Physik **120**, 513 [1943].

Die gesamte räumliche Entropiedichte wird

$$s = \text{const} \int_0^\infty \nu^2 s_\nu \, d\nu ; \tag{16}$$

für $T \to \frac{1}{4} T_m$ geht s nach ∞.

Wir erwähnen noch das *mittlere Schwankungsquadrat*

$$\overline{(\Delta n_\nu)^2} = \frac{k T^2}{h\nu} \cdot \frac{d n_\nu}{d T} , \tag{17}$$

für das wir aus (13) das Ergebnis

$$\overline{(\Delta n_\nu)^2} = \frac{ln\left(1 + \frac{\nu}{\nu_m}\right)}{\frac{\nu}{\nu_m}} n_\nu (1 \pm n_\nu) \tag{18}$$

finden, was sich ebenfalls nur durch den vorderen Faktor von der bisherigen Formel $n_\nu (1 \pm n_\nu)$ unterscheidet.

Bislang haben wir die *Ruhmassen* der betrachteten Teilchen als verschwindend vorausgesetzt. Haben wir es jedoch mit Teilchen endlicher Ruhmasse m_0 zu tun, so ist einerseits der Faktor ν^2 im Integral (16) und in

$$n = \text{const} \int_0^\infty \nu^2 n_\nu \, d\nu \tag{19}$$

in bekannter Weise durch einen allgemeineren zu ersetzen — hierauf braucht nicht näher eingegangen zu werden. Außerdem aber müssen wir dann ν in (15) ersetzen durch $\nu - m_0 c^2/h$. Denn wir müssen ja den von ν abhängigen Faktor in s_ν gleich 1 machen, sobald die *kinetische Energie* $h\nu - m_0 c^2$ klein gegen $h\nu_m$ wird.

Wir haben also jetzt statt (15) die allgemeinere Formel

$$s_\nu = \frac{\frac{\nu - m_0 c^2/h}{\nu_m}}{ln\left(1 + \frac{\nu - m_0 c^2/h}{\nu_m}\right)} \left\{ \pm (1 \pm n_\nu)\, ln(1 \pm n_\nu) - n_\nu\, ln\, n_\nu \right\}; \tag{20}$$

und daraus ergibt sich statt (13) die etwas kompliziertere Formel

$$n_\nu = \frac{1}{\left(1 + \frac{\nu - m_0 c^2/h}{\nu_m}\right) \exp\left(\frac{\nu\,\Theta}{\nu - m_0 c^2/h}\right) \mp 1} . \tag{21}$$

§ 5. Kinetik. Bekanntlich ist das thermodynamische Gleichgewicht in einem Gemisch von quan-

tenstatistischen Gasen auch an Hand einfacher kinetischer Betrachtungen zu erweisen, welche aus den ursprünglichen Einsteinschen Überlegungen durch verschiedene Verfasser entwickelt sind[4].

Bei einem Elementarvorgang

$$\mathfrak{T}_1 + \mathfrak{T}_2 + \ldots \rightarrow \mathfrak{T}'_1 + \mathfrak{T}'_2 + \ldots \qquad (22)$$

mögen Teilchen $\mathfrak{T}_1$, $\mathfrak{T}_2, \ldots$, welche die Energien $h\nu_1$, $h\nu_2, \ldots$ und die Ruhmassen m_1, $m_2, \ldots$ besitzen, *ursprünglich* vorhanden sein; die Teilchen $\mathfrak{T}_1'$, $\mathfrak{T}_2', \ldots$ seien im *Ergebnis* des Elementarvorgangs vorhanden. Dann ist die *invariante Häufigkeit* dieses Elementarvorgangs nach der bisherigen Theorie proportional mit

$$\overrightarrow{W} = n_1 n_2 \ldots (1 \pm n'_1)(1 \pm n'_2) \ldots , \qquad (23)$$

und die geforderte Übereinstimmung mit der entsprechenden Häufigkeit W für den *inversen* Vorgang verlangt

$$\left(\frac{1}{n_1} \pm 1\right)\left(\frac{1}{n_2} \pm 1\right) \ldots = \left(\frac{1}{n'_1} \pm 1\right)\left(\frac{1}{n'_2} \pm 1\right) \ldots \qquad (24)$$

oder

$$\exp\left(\frac{h\nu_1}{kT}\right)\exp\left(\frac{h\nu_2}{kT}\right)\ldots = \exp\left(\frac{h\nu'_1}{kT}\right)\exp\left(\frac{h\nu'_2}{kT}\right)\ldots , \qquad (25)$$

was wegen des Energiesatzes

$$h\nu_1 + h\nu_2 + \ldots = h\nu'_1 + h\nu'_2 + \ldots \qquad (26)$$

zutreffend ist.

Es ist aber wichtig, zu betonen, daß die *Beteiligung* eines Teilchens an einem Elementarvorgang nicht notwendigerweise voraussetzt, daß eine tatsächliche Energie-Impulsänderung dieses Teilchens eintritt. Es könnten in (22) auch gewisse Teilchen in stiller (oder „katalytischer") Weise beteiligt sein, derart, daß z. B. $\mathfrak{T}_1'$ das *unbeeinflußte Teilchen* $\mathfrak{T}_1$ ist. Wir dürfen deshalb (23) erweitern zu

$$\left.\begin{aligned}\overrightarrow{W} = {}_1n^{1+\alpha_1}(1 \pm n_1)^{\alpha_1} \cdot n_2{}^{1+\alpha_2}(1 \pm n_2)^{\alpha_2}\ldots \\ (1 \pm n'_1)^{1+\alpha'_1} n'_1{}^{\alpha'_1} \cdot (1 \pm n'_2)^{1+\alpha'_2} n'_2{}^{\alpha'_2} \ldots .\end{aligned}\right\} \qquad (27)$$

[4] W. Pauli jr., Z. Physik **18**, 272 [1923]; A. Einstein u. P. Ehrenfest, Z. Physik **19**, 301 [1923]; P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. [London] (A) **106**, 581 [1924]; Jordan, Z. Physik **33**, 649 [1925]; **41**, 711 [1927]); W. Bothe, Z. Physik **46**, 327 [1927].

Nunmehr haben wir (23), (27) so abzuändern, daß statt der bisherigen die neuen Spektralformeln thermodynamisch stationär werden. Dabei gebrauchen wir die Abkürzungen

$$\left.\begin{aligned}\nu_j - m_j c^2/h = \bar{\nu}_j ;\ \nu'_j - m'_j c^2/h = \bar{\nu}'_j ; \\ L(\nu) = \frac{\dfrac{\nu}{\nu_m}}{ln\left(1 + \dfrac{\nu}{\nu_m}\right)} .\end{aligned}\right\} \qquad (28)$$

Wir verallgemeinern (23) zu

$$\left(\overrightarrow{W}\right)^L = n_1{}^{L(\bar{\nu}_1)} n_2{}^{(L\bar{\nu}_2)} \ldots (1 \pm n'_1)^{L(\bar{\nu}'_1)} (1 \pm n'_2)^{L(\bar{\nu}'_2)} \ldots \qquad (29)$$

mit einem noch offen gelassenen Wert L. Die entsprechende Verallgemeinerung kann an (27) ausgeführt werden; das Aufschreiben der entstehenden etwas umfangreichen Formel darf unterlassen werden. In jedem Falle gibt die Forderung $\overrightarrow{W} = \overleftarrow{W}$ bei einer Verteilung (21) wieder die erfüllte Gleichung (25), (26).

Empirisch prüfbar sind nur solche Fälle, bei denen ein einzelnes energiereiches Teilchen (Energie $h\nu_1$) mit einem langsamen Teilchen etwa der Luft oder in einer Pb-Platte (Energie $h\nu_2$) zusammenstößt, wonach irgendwelche Teilchen $h\nu_1'$, $h\nu_2', \ldots$ auftreten. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist proportional $n_1, n_2, \ldots$, und wir haben uns zu überzeugen, daß das im Rahmen unserer Ansätze möglich ist. In der Tat erhalten wir das Gewünschte durch den Ansatz

$$\left.\begin{aligned}\left(\overrightarrow{W}\right)^L = n_1 n_2 (1 \pm n_1)^{L - L(\bar{\nu}_1)} (1 \pm n_2)^{L - L(\bar{\nu}_2)} \cdot \\ \cdot (1 \pm n'_1)^{L(\bar{\nu}'_1)} (1 \pm n'_2)^{L(\bar{\nu}'_2)} \ldots .\end{aligned}\right\} \qquad (30)$$

Diese Betrachtungen werden zwar erst dann voll befriedigen können, wenn ihre deduktive Herleitung aus allgemeinen Prinzipien gelungen sein wird. Immerhin zeigen sie bereits, daß der hier in Erwägung gezogene Gedanke mit den heute vorhandenen Erfahrungstatsachen lückenlos harmoniert.

Theorie der Hochstrombogensäule

Von KARL-HEINZ HÖCKER* und WOLFGANG FINKELNBURG**

(Z. Naturforschg. **1**, 305—310 [1946]; eingegangen am 1. März 1946)

Es wird die Elenbaas-Hellersche Energiebilanz der Lichtbogensäule über die Rompe-Schulzsche Erweiterung (Energietransport infolge Ionisation der Gasmoleküle) hinaus durch ein neues Glied ergänzt, das dem Energietransport infolge der Dissoziation der Moleküle im Innern der Entladung Rechnung trägt. Die verschiedenen Anteile am Energietransport werden berechnet. Die Energiebilanz kann im Fall des Hochstrombogens durch eine Bessel-Funktion integriert werden. Es ergibt sich eine Mittelpunktstemperatur von $\sim 11\,000^0$ K.

Der eine von uns hat in einer Reihe von Arbeiten gezeigt[1], daß der Kohlelichtbogen bei hohen Stromstärken Eigenschaften annimmt, die sich von denen des Lichtbogens mäßiger Belastung grundsätzlich unterscheiden. Dementsprechend ist eine getrennte theoretische Behandlung des Nieder- und Hochstrombogens angezeigt. Wir sehen in der vorliegenden Arbeit von der Untersuchung der elektrodischen Vorgänge ab und betrachten nur die Bogensäule. In der Niederstromsäule beträgt die Stromstärke etwa 10 Amp., die Leistung 150 Watt/cm und die Feldstärke 15 Volt/cm. Der Hochstrombogen entsteht in Luft beim Überschreiten von 100 Amp.; dabei bildet sich die Säule zu einem „kontrahierten" Entladungsschlauch um. Bei den von uns meist untersuchten 200-Amp.-Bogen herrscht in der Säule eine Stromdichte von 2000 bis 3000 Amp./cm². Es wird bei einer Säulenfeldstärke von 10 Volt/cm eine Leistung von etwa 2000 Watt/cm umgesetzt. Während die zahlreichen Bestimmungen verschiedener Autoren für die Achsentemperatur der Niederstromsäule einen recht gesicherten Wert von etwas über 6000° K ergeben haben, deuteten eigene spektroskopische Abschätzungen für die Temperatur der Hochstrom-Säule auf einen Mindestwert von 10 000° K.

Die vorliegende Arbeit bringt die Theorie und den aus ihr folgenden radialen Verlauf der Temperatur und der Elektronendichte der Hochstrombogensäule. Wir gehen, wie frühere Autoren, von der Energiebilanz der Säule aus, nach der die je cm Säulenlänge verbrauchte elektrische Energie durch Strahlung und radiale Wärmeleitung abgeführt wird. Da beim Lichtbogen in Luft die Energieabgabe durch Strahlung verhältnismäßig gering ist, können wir uns auf die Berechnung des Wärmeleitvermögens beschränken. Es ergibt sich, daß bei der Hochstromsäule die Wärmeleitung der freien Elektronen allein entscheidend ist. Deshalb ist die Theorie der kontrahierten Säule einfacher zu behandeln als die der Niederstromsäule. Untersuchungen über die letztere werden später veröffentlicht werden.

Im folgenden bringen wir in Abschnitt 1 die allgemeine Differentialgleichung der Lichtbogensäule, im Abschnitt 2 die Berechnung der für die Hochstromsäule wesentlichen Anteile des Wärmeleitungskoeffizienten und in Abschnitt 3 die Integration der Differentialgleichung für den Fall der Hochstromsäule und die Ergebnisse.

1. Die Differentialgleichung

Die Tatsache, daß im stationären Zustand der Energieinhalt der Volumeneinheit konstant bleibt, drücken wir aus durch die Differentialgleichung

$$-\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(rK\frac{dT}{dr}\right) = ebnE^2 - S. \qquad (1)$$

Es sind r die radiale Koordinate der Säule, T die Temperatur, e die Elementarladung, b_e und b_i die Beweglichkeit der Elektronen und Ionen ($b = b_e + b_i$), n die Elektronendichte, die gleich der Ionendichte ist, E die Feldstärke und S die ausgestrahlte Energie pro cm³ und sec. K ist der „voll-

* Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, Hechingen.
** z. Zt. Nördlingen.

[1] W. Finkelnburg u. Mitarbeiter, Z. Physik **112**, 305; **113**, 562; **114**, 734; **116**, 214; **117**, 344; **119**, 206; **122**, 714 [1939—1944]. W. Finkelnburg, Physik und Technik des Hochstromkohlebogens. Akad. Verlags-Ges. Leipzig 1944.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

ständige" Wärmeleitungskoeffizient, der sich folgendermaßen zusammensetzt:

$$K = \varkappa_a + \varkappa_e + \varkappa_i + \varkappa_d . \qquad (1a)$$

Dabei entsprechen $\varkappa_a$ bzw. $\varkappa_e$ dem Transport von Translationsenergie durch Moleküle, Atome und Ionen bzw. durch Elektronen. Bei starker Ionisierung ist $\varkappa_e \gg \varkappa_a$; $\varkappa_i$ und $\varkappa_d$ tragen der Tatsache Rechnung, daß ein radial gerichteter Strom ionisierter und dissoziierter Teilchen vorhanden ist, die im Innern der Entladung entstanden sind und außen wieder rekombinieren. Dadurch wird die zur Ionisation und zur Dissoziation benötigte Energie transportiert. Es ist

$$\varkappa_i = e\, U_i\, D_a\, dn/dT \qquad (2a)$$

und

$$\varkappa_d = \frac{1}{2} e\, U_d^N\, D_i\, dn_N/dT + \frac{1}{2} e\, U_d^O\, D_i\, dn_O/dT . \qquad (2b)$$

Es ist U_i (Volt) die Ionisierungsenergie des Trägergases, D_a der Koeffizient der ambipolaren Diffusion ($D_i < D_a < D_e$), D_i und D_e der Diffusionskoeffizient von Ionen und Atomen und von Elektronen, U_d^N (Volt) und U_d^O (Volt) die Dissoziationsenergie von Stickstoff- und Sauerstoffmolekülen.

Elenbaas und Heller berücksichtigen in ihren Theorien nur $\varkappa_a$[2], Rompe und Schulz[3] nehmen $\varkappa_i$ hinzu, führen aber $\varkappa_d$ und $\varkappa_e$ nicht ein, das erstere, weil sie meistens an Quecksilberdampf als Trägergas denken, das zweite, weil sie sich auf den Niederstrombogen beschränken. Der Transport der Dissoziationsenergie ist, wenn auch in anderer Form, erstmals durch R. Mannkopff[4] berücksichtigt worden.

2. Grundlagen für die Berechnung des erweiterten Wärmeleitungskoeffizienten

Für die Wärmeleitungskoeffizienten $\varkappa_a$ und $\varkappa_e$ gilt nach der kinetischen Gastheorie

$$\varkappa_a = \frac{k^{3/2}\, T^{1/2} f}{3\, \pi^{3/2}\, M^{1/2}\, \delta^2} \qquad (3a)$$

$$\varkappa_e = \frac{4\sqrt{2}\, k^{3/2}\, T^{1/2}}{\pi^{3/2}\, m^{1/2}\, \delta^2} \cdot \frac{n}{N-n} . \qquad (3b)$$

Es bedeuten k die Boltzmannsche Konstante, f die Zahl der Freiheitsgrade, m die Elektronenmasse, $M = M\,(T)$ die mittlere Masse der bei der Temperatur T vorhandenen Moleküle, Atome und Ionen, $\pi/4 \cdot \delta^2 = \pi/4 \cdot \delta^2\,(T)$ den mittleren Querschnitt der schweren Teilchen, der eine Funktion der Temperatur ist, 1. wegen der mit T variierenden Gaszusammensetzung und 2. gemäß der Sutherlandschen Theorie. Der prozentuale Anteil der verschiedenen Atome und Moleküle in Luft ist aus Abb. 1 zu berechnen.

Die Temperaturabhängigkeit der Elektronendichte n ist durch die Saha-Eggertsche Theorie

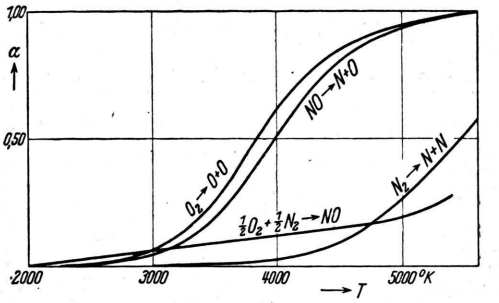


Abb. 1. Dissoziationsgrad α von O_2, N_2 und NO als Funktion der Temperatur.

der thermischen Ionisation gegeben. Wir berechnen sie nach

$$\log\left(\frac{n}{N-2n} \cdot P_e\right) = -U_i \cdot \frac{5040}{T} + \frac{5}{2}\log T - 0{,}48 + \log\frac{2\,u_1}{u_0} . \qquad (4)$$

$P_e = nkT$ ist der Partialdruck der freien Elektronen in bar; der Gesamtdruck beträgt 1 Atm. Das Glied $\log 2\,u_1/u_0$ berücksichtigt die statistischen Gewichte der verschiedenen Quantenzustände[5]. Es ist für Stickstoff $u_0 = 4$, $u_1 = 9$, für Sauerstoff $u_0 = 9$, $u_1 = 4$. Die in Abb. 2 für verschiedene Ionisierungsspannungen wiedergegebenen Kurven $n\,(T)$ sind sehr leicht aufzuzeichnen mit Hilfe des von Unsöld angegebenen Nomogramms der Saha-Gleichung[6]. $n\,(T)$ dürfte für Temperaturen oberhalb 6000°, wo die Moleküle vollkommen dissoziiert sind, mit den Ionisierungsspannungen der Atome $U_i^N = 14{,}5\ V$ und $U_i^O = 13{,}5\ V$ zu berechnen sein.

[2] W. Elenbaas, Physica **1**, 673 [1934]; G. Heller, Physica **6**, 389 [1935].

[3] R. Rompe und P. Schulze, Z. Physik **113**, 10 [1939]; R. Rompe, W. Thouret u. W. Weizel, Z. Physik **122**, 1 [1944].

[4] Z. Physik **120**, 228 [1943].

[5] Vergl. Unsöld, Physik der Sternatmosphären, Springer, Berlin 1938, S. 62 ff.

[6] A. Unsöld, Z. techn. Physik **16**, 460 [1935]; Physik der Sternatmosphären, S. 868.

Wir untersuchen nun $\varkappa_i$. Die Werte des ambipolaren Diffusionskoeffizienten

$$D_a = \frac{b_i D_e + b_e D_i}{b_i + b_e} \tag{5}$$

mit

$$b = \frac{e\lambda}{2mv} \tag{6}$$

sind aus Tab. 1, dn/dT aus Abb. 2 zu entnehmen. λ bedeutet dabei die freie Weglänge. $\varkappa_i$ ist mit den

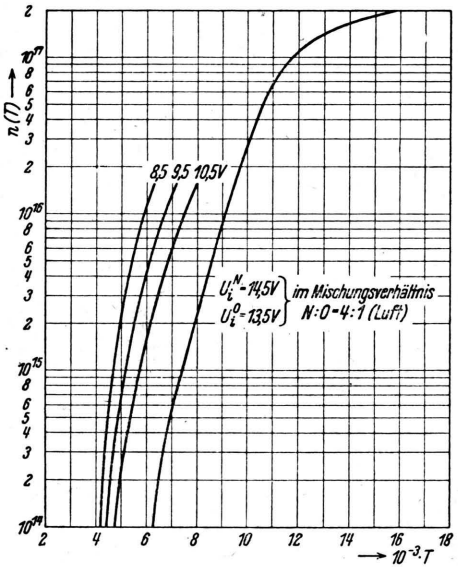


Abb. 2. Elektronendichte $n(T)$ für eine mittlere Ionisierungsspannung von 8,5; 9,5 und 10,5 V und von 13,5 bzw. 14,5 V für O- und N-Atome im Mischungsverhältnis 1 : 4 (Luft).

anderen Wärmeleitungskoeffizienten nur vergleichbar im Gebiet hoher Ionisierung. Daher ist bei dessen Berechnung für $n(T)$ nur die Kurve $U_i^N = 14{,}5\ V$ und $U_i^O = 13{,}5\ V$ zugrunde zu legen.

Für die Berechnung von $\varkappa_d$ benötigen wir außer den Konstanten $U_d^N = 7{,}35\ V$ und $U_d^O = 5{,}09\ V$ die

T	12000	11200	8000	6800	5000		
λ_i	24,0	20,8	13,0	10,8	7,9	$\cdot 10^{-4}$	cm
λ_e	14,6	12,6	7,9	6,1	4,5	$\cdot 10^{-3}$	cm
v_i	4,4	4,2	3,6	3,2	2,9	$\cdot 10^5$	$cm\,sec^{-1}$
v_e	7,4	7,1	6,1	5,4	4,8	$\cdot 10^7$	$cm\,sec^{-1}$
b_i	5,2	4,9	3,4	3,1	2,7	$\cdot 10^4$	cgs-Einh.
b_e	4,9	4,5	3,3	2,9	2,5	$\cdot 10^7$	cgs-Einh.
D_i	3,6	2,9	1,6	1,2	0,78	$\cdot 10^2$	$cm^2\,sec^{-1}$
D_e	3,1	3,0	1,6	1,1	0,72	$\cdot 10^5$	$cm^2\,sec^{-1}$
D_a	7,1	5,8	3,3	2,3	1,4	$\cdot 10^2$	$cm^2\,sec^{-1}$

Tab. 1. Zahlenwerte für die Lichtbogen in Luft.

Temperaturabhängigkeit von D_i und die Ableitungen dn_N/dT und dn_O/dT. Die letzteren sind aus Abb. 1 zu berechnen. Bildung und Dissoziation von NO spielen hier keine Rolle. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten $D_i(T)$ im Dissoziationsgebiet sowie von dn_N/dT und dn_O/dT ist aus Tab. 2 ersichtlich.

Das Ergebnis der Berechnung der Anteile des vollständigen Wärmeleitungskoeffizienten ist in Abb. 3 eingezeichnet.

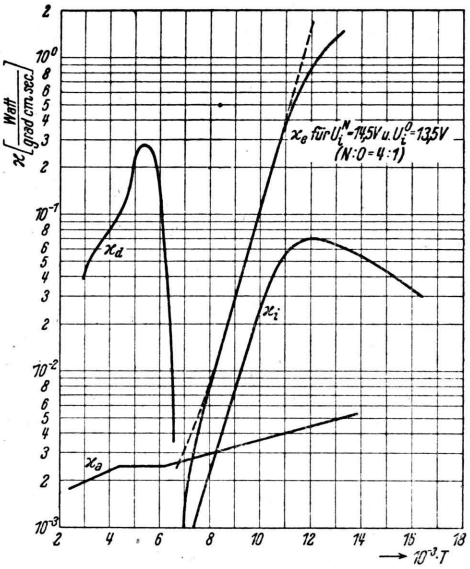


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Anteile des vollständigen Wärmeleitungskoeffizienten für einen Bogen in Luft (gestrichelt: Annäherung für hohe Temperaturen durch die Funktion $K_0\, e^{\alpha T^2} \cdot T$).

T	3000	3500	4000	4500	5000	5500	6000
D_i	230	310	420	590	780	970	1170
dn_N/dT	0	1	2	3,2	5	4,5	$1{,}8\cdot 10^{14}$
dn_O/dT	4	4,5	1,8	-0,9	-2,1	-1,4	$-1{,}0\cdot 10^{14}$

Tab. 2. Temperaturabhängigkeit von D_i, dn_N/dT und dn_O/dT im Dissoziationsgebiet.

3. Integration der Differentialgleichung (1) für den Fall des Hochstrombogens

Aus Abb. 3 ergibt sich, daß die Energieabgabe aus der Lichtbogensäule überwiegend durch die Wärmeleitung der Elektronen bewirkt wird, sobald die Temperatur höher als 7000° K wird. Vom Hochstrombogen wissen wir aus spektroskopi-

schen Untersuchungen und Energieabschätzungen der Lichtbogensäule, daß die Temperatur höher als 10000° ist. Es liegt daher nahe, anzunehmen, daß die physikalischen Vorgänge in dem für den Hochstrombogen charakteristischen engen Entladungsschlauch, der „kontrahierten Säule", durch diese wesentlich veränderte Wärmeleitung bedingt sind.

Da die Berechnung des Wärmeleitungskoeffizienten $\varkappa_e$ nach Gl. (3) wegen der Schwierigkeiten in der Frage nach der Größe der freien Weglänge λ_e bei hoher Ionisation (Einfluß der Mikrofelder) ungenau ist, suchen wir uns von speziellen Annahmen über die freie Weglänge der Elektronen unabhängig zu machen. Wir ziehen dazu das Wiedemann-Franzsche Gesetz heran, nach dem der Wärmeleitungskoeffizient der Elektronen proportional zur Temperatur und zur elektrischen Leitfähigkeit ist. In dem Temperaturbereich, in dem $\varkappa_e$ praktisch identisch ist mit dem vollständigen Wärmeleitungskoeffizienten K, gilt dieses Gesetz auch für K. Wir erläutern unser Vorgehen am Beispiel der 200-Amp.-Hochstrombogensäule.

Zunächst zeigen wir, daß der Wärmeleitungskoeffizient der Elektronen alle anderen überwiegt.

Die Säule unseres 200-Amp.-Bogens hat einen Durchmesser von etwa 0,35 cm. Er ist dadurch definiert, daß außerhalb dieses Bereiches Färbung und Spektrum der Hochstromentladung denen der Niederstromentladung zu gleichen beginnen. Dieses Gebiet muß eine besonders hohe Ionisierung aufweisen und kann praktisch als der allein stromführende Teil der Entladung angesehen werden. Daher beträgt die mittlere Stromdichte dieses Bereiches $i = 200/\pi\, 0{,}175^2 = 2100$ Amp./cm². Da die mittlere Feldstärke in der Säule aus eigenen Messungen mit etwa 10 V/cm bekannt ist, können wir aus dem Ohmschen Gesetz

$$i = \sigma \mathfrak{E} \tag{7}$$

einen Mittelwert für die Leitfähigkeit berechnen:

$$\bar{\sigma} = 1{,}9 \cdot 10^{14}\ cgs\text{-Einheiten}. \tag{8}$$

Durch das Wiedemann-Franzsche Gesetz wird σ mit dem den Elektronen zukommenden Wärmeleitungskoeffizienten $\varkappa_e$ verknüpft:

$$\varkappa_e/\sigma = 2\,(k/e)^2\, T. \tag{9}$$

Wenden wir (9) auf den Bereich der Säule in unserem 200-Amp.-Bogen an, so ergibt sich

$$\bar{\varkappa}_e = 2\,(k/e)^2\, \bar{T}\,\bar{\sigma} = 3 \cdot 10^5, \tag{10}$$

wenn man für $\bar{T}$ 10000° K einsetzt. Dieser Mittelwert ist vergleichbar mit dem Maximalwert von $\varkappa_i$, der allein für die Konkurrenz mit $\varkappa_e$ in Frage käme (vergl. Abb. 3). Da aber bei der Mittelung die niedrigeren Werte wegen der Multiplikation mit r^2 stark berücksichtigt werden, können wir sicher sein, daß die Wärmeleitung praktisch nur durch Elektronen besorgt wird. Diese Kenntnis reicht aus, um die Differentialgleichung (1) für die kontrahierte Säule zu integrieren. Dabei wollen wir künftig die Hochstrombogensäule so definieren, daß für sie und nur für sie K identisch ist mit $\varkappa_e$. Dadurch präzisieren wir die oben gegebene experimentelle Definition der Hochstrombogensäule. Wir werden später die Übereinstimmung beider Definitionen erkennen.

Unter Benutzung des Wiedemann-Franzschen Gesetzes schreibt sich die Differentialgleichung (1)

$$-\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(r\,\varkappa_e \frac{dT}{dr}\right) = \frac{1}{2}\,(e/k)^2 \cdot \varkappa_e/T \cdot E^2. \tag{11}$$

Wir können $\varkappa_e$ zwischen 8000 und 11000° gut durch die Funktion

$$\varkappa_e = K_0\, e^{\alpha T^2}\, T \tag{12}$$

approximieren, wobei $\alpha = 6 \cdot 10^{-8}$ Grad^{-2} und $K_0 = 0{,}23\ cgs$-Einheiten $= 0{,}23 \cdot 10^{-7}$ ist. Wir wählen gerade diese Funktion, weil mit ihr die Differentialgleichung (11) exakt integrabel ist. Man erhält

$$e^{\alpha T^2} = A\, J_0(\beta r), \tag{13}$$

wobei J_0 die Bessel-Funktion nullter Ordnung ist und β eine Zusammenfassung von Konstanten darstellt:

$$\beta = E \cdot e/k \cdot \sqrt{\alpha}. \tag{14}$$

Entnehmen wir E aus unseren eigenen Messungen mit 10 V/cm, so wird $\beta = 28{,}6$. Aus Gl. (13) folgt

$$T = \sqrt{\frac{\ln J_0(\beta r) + \ln A}{\alpha}} \tag{15}$$

und

$$n = \frac{K_0\, e}{2\, b\, k^2}\, A\, J_0(\beta r). \tag{16}$$

Die Gln. (15) und (16) enthalten noch die Konstante A, die wir durch Integration über die Stromdichte bestimmen. Es muß sein

$$\int i\, df = 2\pi e \int_0^{r_1} b\, E\, n\, r\, dr = I = 200\ \text{Amp}. \tag{17}$$

Daraus folgt

$$A = \frac{k \sqrt{a}\, I}{\pi e K_0 r_1 J_1(\beta r_1)} . \qquad (18)$$

r_1 ist derjenige Radius, bis zu dem die Integration zu erstrecken ist. Nun ist ja unser Ansatz (12) beschränkt auf die kontrahierte Säule. Die Gln. (15) und (16) müssen daher falsch werden, sobald wir auf Temperaturen kommen, die nicht mehr der kontrahierten Säule zuzuschreiben sind. Da die Mittelpunktstemperatur der Niederstrombogensäule zwischen 6- und 7000° liegt, ist es sinnvoll, die Gültigkeit des nach (15) berechneten Temperaturverlaufs bei etwa 7500° zu begrenzen. Entsprechendes gilt auch für den nach (16) berechneten $n(r)$-Verlauf. Für die Integration über die Stromdichte ist es nun statthaft, die Integration trotzdem bis zur ersten Nullstelle der Bessel-Funktion J_0 zu erstrecken, da die Außenbezirke zum Stromtransport wenig beitragen. Man denke an den Gegensatz zwischen Niederstrombogen mit etwa 10 Amp. und Hochstrombogen mit 200 Amp. Der Radius r_1, der als obere Grenze des Integrals in Gl. (17) auftritt, ist also dadurch bestimmt, daß

$$\beta r_1 = x_1 \qquad (19)$$

ist, wobei $x_1 = 2{,}40$ die erste Nullstelle von J_0 ist. Unter Berücksichtigung von (14) erhält man

$$r_1 = 0{,}084 \text{ cm} . \qquad (20)$$

Für A gilt dann

$$A = \frac{E \cdot a \cdot I}{\pi \cdot K_0 \cdot x_1 \cdot J_1(x_1)} = 1330 . \qquad (18a)$$

Der Verlauf der Elektronendichte ist in Abb. 4 wiedergegeben. Die Achsentemperatur der Bogensäule ist nach (15)

$$T_0 = 11\,000^0 K.$$

Die Temperatur von 7500° wird erreicht bei $r = 0{,}0839$ cm. Dieser Wert ist auffallend, denn er steht mit unseren Beobachtungen nicht im Einklang. Er bedeutet doch, daß hier die Grenze der kontrahierten Säule liegen sollte, während nach den Beobachtungen der doppelte Wert zu erwarten ist.

Dieses Ergebnis ist abhängig von zwei Annahmen, die wir jetzt diskutieren wollen. Die erste ist die Gültigkeit des Wiedemann-Franzschen Gesetzes für die Bogensäule in der Form (9), die zweite ist der Verlauf der Kurve $\varkappa_e$, wie er in Abb. 3 dargestellt ist.

Die grundsätzliche Anwendbarkeit des Wiedemann-Franzschen Gesetzes erscheint durch die an die Gln. (7) bis (10) geknüpften Überlegungen zur Genüge erwiesen zu sein. Sie wird durch eine Verkleinerung des Radius der kontrahierten Säule, wie sie die Rechnung ergab, noch unterstrichen. Es ist aber wichtig zu beachten, daß wir die elektrische Leitfähigkeit meinen in der Richtung der Entladung, dagegen die Wärmeleitung senkrecht dazu. Durch diesen Unterschied könnte ein Fehler in die Betrachtung hineinkommen, und zwar dadurch, daß die Bewegung der Elektronen axial eine andere ist als radial. Denn wegen der negativen Aufladung der Randzone bewegen sich die Elektronen in der radialen Richtung ambipolar, während dieses Hemmnis für die Bewegung der Elektronen in der Längsrichtung nicht besteht. Um diesen möglichen Effekt abzuschätzen, setzen wir für die freie Weglänge der Elektronen in der radialen Richtung die freie Weglänge der Ionen ein. Das bedeutet, daß an die Stelle des Faktors 2 in Gl. (9) der Faktor $^1/_2$ tritt. Dieses würde jedoch eine Abänderung in der entgegengesetzten Richtung bedeuten: Wir erhielten den doppelten Wert von β und demzufolge würde der errechnete Radius noch weiter — bis auf 0,042 cm — schrumpfen.

Eine Herabsetzung der freien Weglänge der Elektronen verändert auch die Kurve $\varkappa_e$. Doch ist die Abänderung kaum merklich. Wegen der im vorigen Abschnitt erkannten groben Abweichung in falscher Richtung, brauchen wir Feinheiten hier nicht zu diskutieren. Sie wirken sich lediglich in einer Abänderung der Rechengröße K_0 aus. Anders wird es, wenn die Herabsetzung von λ erst bei höheren Temperaturen erfolgt, was infolge von steigender Ionisierung des Plasmas möglich ist. Doch um den beobachteten Radius aus der Rechnung zu erhalten, müßte α auf ein Viertel seines Wertes verkleinert werden. Das bedeutet, daß $\varkappa_e$ von 8000 bis 11 000° nur auf das 2,3-fache zunimmt. Die dazu notwendige Variation von λ um Größenordnungen ist physikalisch unsinnig, ganz abgesehen davon, daß die Elektronenwärmeleitung nicht mehr überwiegen würde, wie wir aus den Beobachtungen heraus geschlossen haben. Eine physikalisch denkbare Herabsetzung der freien Weglänge der Elektronen für die radiale Richtung kann also für die Diskrepanz nicht ursächlich sein.

Nachdem wir die in unserer Rechnung liegenden Möglichkeiten zur Beseitigung der Diskrepanz ohne Erfolg diskutiert haben, bleibt als weitere Vermutung, daß die elektrische Feldstärke

um einen Faktor 2 falsch gemessen wurde und nur 5 V/cm beträgt. Nehmen wir dies einmal als richtig an, so wird $\beta = 14{,}3$ und der Radius der kontrahierten Säule ungefähr 0,17 cm, die Mittelpunktstemperatur T_0 reduziert sich auf 10400°, ist also gegen derartige Änderungen relativ unempfindlich. Der Verlauf der Elektronendichte bei der Feldstärke von 5 V/cm, ist in Abb. 4 eingetragen.

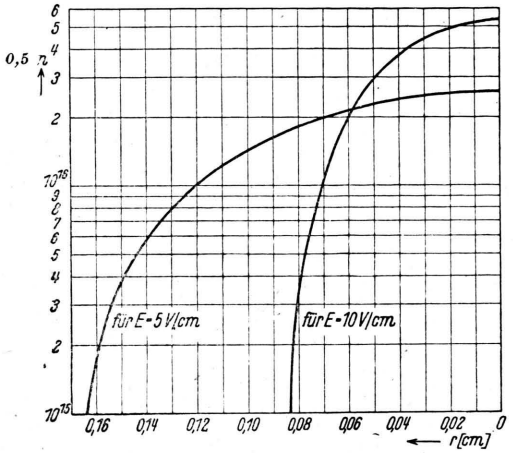


Abb. 4. Elektronendichte in der kontrahierten Säule eines 200-Amp.-Hochstrombogens bei einer Säulenfeldstärke von 5 und 10 V/cm.

Eine andere Deutungsmöglichkeit, die sich uns anbietet, ist anzunehmen, daß der leuchtende Kern der Entladung die Nachbargebiete überstrahlt und damit das Beobachtungsergebnis über den Radius der Säule gefälscht hat.

Eine, in dieser Richtung liegende, aber tiefer gehende Überlegung wäre folgende: Es ist nicht unmöglich, daß bei Temperaturen um 8000° nicht nur die Elektronenwärmeleitung die Energieabfuhr besorgt, sondern daß hier bereits die den Niederstrombogen maßgeblich bestimmende Energieableitung durch Konvektion der umgebenden Luft von Bedeutung wird. Dann wäre unsere Rechnung nur bis zu dieser Temperatur zutreffend. Unterhalb würde $\varkappa/\sigma$ wesentlich schwächer abfallen, als es in der Rechnung der Fall ist. Das bewirkt, daß die $T(r)$-Kurve hier sehr viel flacher verläuft. Ebenso würde die $n(r)$-Kurve der Abb. 4 für $E = 10$ V/cm bei $n \approx 2 \cdot 10^{15}$ Elektronen/cm³ in einen flacheren Abfall übergehen. Wir möchten die Beobachtungen so deuten, daß sie den die kontrahierte Säule begrenzenden Radius $r = 0{,}175$ bei einer Elektronendichte von $^1/_2$—$1 \cdot 10^{15}$ Elektronen/cm³, also etwas mehr als der maximalen Elektronendichte des Niederstrombogens, erreicht. Quantitatives ist natürlich hier, so lange das Turbulenzproblem für die Säule nicht gelöst ist, nicht zu sagen. Am Ladungstransport würde dieses Gebiet jedenfalls nur mit etwa 5% beteiligt sein, so daß die Ausdehnung der kontrahierten Säule im Sinne der früher gegebenen Definition nicht mehr übereinstimmen würde mit dem, was optisch als solche erscheint.

Welche von den beiden Deutungsmöglichkeiten die wahrscheinlichere ist, können wir nicht entscheiden. Vielleicht geben experimentelle Untersuchungen in der nächsten Zeit vor allem über die elektrische Feldstärke neue Unterlagen.

Wir haben in dieser Arbeit die Elenbaassche Differentialgleichung, die die Energiebilanz im Lichtbogen darstellt, über die Rompe-Schulzsche Ergänzung hinaus durch ein neues Glied, das den Transport der Dissoziationsenergie betrifft, erweitert. Wir haben die verschiedenen Wärmeleitungskoeffizienten in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur untersucht und damit die Grundlage für eine Integration der Energiebilanz gelegt. Für hohe Temperaturen ($> 7000°\,K$) erweist sich lediglich die Wärmeleitung durch Elektronen von maßgebender Bedeutung. Wegen des einfachen Zusammenhangs des Wärmeleitungskoeffizienten für Elektronen mit der elektrischen Leitfähigkeit (Wiedemann-Franzsches Gesetz) ist eine Integration der Energiebilanz für die Bogensäule hier besonders einfach. Das bedeutet, daß die Behandlung des Hochstrombogens, dessen Achsentemperatur wesentlich oberhalb 7000° liegt, leichter ist als die des Niederstrombogens.

Da es für die Niederstrombogen keine so einfache Beziehung zwischen Wärmeleitungskoeffizient und Leitfähigkeit gibt, ist dort ein grundsätzlich anderes Integrationsverfahren notwendig. Es kommen aber noch weitere Schwierigkeiten hinzu. Während wir beim Hochstrombogen in der kontrahierten Säule, die für den Ladungstransport von entscheidender Bedeutung ist, einheitlich ein atomares Gas haben, gibt es das beim Niederstrombogen nicht. Neben Atomen treten in dem für den Ladungstransport maßgeblichen Bereich auch Moleküle auf, deren Ionisierungsspannung verschieden ist von der der Atome. Dadurch wird das ganze Problem komplizierter. In einer weiteren Arbeit werden wir diese Fragen untersuchen.

Hrn. Waldmann danken wir für den Hinweis auf die Approximation der Lösung von (11) durch Bessel-Funktionen, Hrn. Bopp für sein Interesse an der Diskussion des Ergebnisses.

Über einige Eigenschaften gelöster Fadenmoleküle, I. Mitteilung.

(Zur Theorie der Lösungen hochpolymerer Substanzen II)

Von Arnold Münster

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. **1**, 311—320 [1946]; eingegangen am 23. März 1946)

1. Die empirischen thermodynamischen Eigenschaften gelöster Fadenmoleküle und die bisherigen Versuche zu ihrer Deutung werden besprochen.
2. Es wird eine statistische Theorie der polydispersen athermischen Lösung entwickelt. Die Berechnung des Kombinationsfaktors beruht auf dem Ansatz, daß die Zahl der Komplexionen durch die Zahl Λ der möglichen Anordnungen für die Fadenmoleküle, die als virtuelle Fadenmoleküle bezeichnet werden, bestimmt ist.
3. Die Abhängigkeit der Größe Λ von der Gestalt, Größe und Beweglichkeit der Fadenmoleküle wird diskutiert. Der absolute Betrag der Abweichung von der idealen Lösung wird durch den Störungsparameter α bestimmt. Seine Beziehung zur Größe und Beweglichkeit der Fadenmoleküle und zur Struktur der Flüssigkeit wird untersucht.
4. Es werden Formeln für die chemischen Potentiale, die Verdünnungsentropie und die Aktivität des Lösungsmittels abgeleitet.
5. Die Formeln für die Verdünnungsentropie und die Aktivität des Lösungsmittels werden mit verschiedenen Messungsergebnissen verglichen. Das Verhalten näherungsweise athermischer Lösungen wird durch die Theorie befriedigend wiedergegeben. Daraus kann geschlossen werden, daß die charakteristischen thermodynamischen Eigenschaften gelöster Fadenmoleküle in erster Linie durch ihre Größe, Gestalt und Beweglichkeit bestimmt werden und sich nicht auf die ideale Lösung zurückführen lassen. Im besonderen ergibt sich, daß die Moleküle der Polyprene nur eine verhältnismäßig geringe Beweglichkeit in der Lösung besitzen.

In einer früheren Arbeit[1] sind die Grundlagen einer statistischen Theorie der Lösungen hochpolymerer Substanzen entwickelt worden. Es konnte gezeigt werden, daß die charakteristischen osmotischen Eigenschaften dieser Lösungen sich aus dem Größenunterschied der Moleküle des Lösungsmittels (LM) und der gelösten Substanzen ableiten lassen, ohne daß es im Prinzip weiterer Annahmen über energetische Wechselwirkung (Solvatation) bedarf. In den folgenden Untersuchungen wird die Theorie auf einige Probleme angewandt, welche bei den Lösungen der Fadenmoleküle (FM) auftreten. Dazu ist es notwendig, auch die Grundgleichungen noch einmal in verallgemeinerter Form zu entwickeln.

I. Empirische Eigenschaften gelöster FM; allgemeine Gesichtspunkte zu ihrer Deutung

Bei der theoretischen Behandlung der Lösungen ist es zweckmäßig, von einem Modell auszugehen, welches man exakt durchrechnen kann. Durch den Vergleich seiner Eigenschaften mit denen der empirischen Lösungen wird es ermöglicht, auch die letzteren zu deuten und in günstigen Fällen quantitativ zu formulieren. Ein derartiges Modell ist die von Lewis[2] in die Thermodynamik eingeführte „ideale Lösung". Sie ist thermodynamisch definiert durch die Beziehung

$$d\mu_2 = RT\,d\ln N_2\,, \tag{1}$$

wo μ_2 das chemische Potential und N_2 der Molenbruch des LM ist. Da man nach Lewis[2] allgemein für Lösungen setzen kann

$$d\mu_2 = RT\,d\ln a_2\,, \tag{2}$$

wo a_2 die Aktivität des LM ist, kann die ideale Lösung bei geeigneter Wahl des Bezugszustandes für a_2 auch durch die Gleichung

$$a_2/N_2 = 1 \tag{3}$$

definiert werden.

Auf Grund der thermodynamischen Beziehung

$$\mu_2 - \mu_{02} = RT\ln a_2 = H_2 - H_{02} - T(s_2 - s_{02}) \tag{4}$$

[1] A. Münster, Kolloid-Z. **105**, 1 [1943].

[2] G. N. Lewis u. M. Randall, Thermodynamik, deutsch von O. Redlich, Wien 1927.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

(H = partialer Wärmeinhalt, s = partiale Entropie; der Index $_0$ bezieht sich auf das reine LM) läßt sich nach J. S. Hildebrand[3], Ch. G. Boissonnas[4], K. H. Meyer und A. J. A. van der Wyk[5] eine weitergehende Systematik der Lösungen durchführen. Es werden folgende Typen unterschieden:

1. $H_2 - H_{02} = 0$, $s_2 - s_{02} = -R \ln N_2$, (ideale Lösung)
2. $H_2 - H_{02} \neq 0$, $s_2 - s_{02} = -R \ln N_2$, (reguläre Lösung)
3. $H_2 - H_{02} = 0$, $s_2 - s_{02} \neq -R \ln N_2$, (athermische Lösung)
4. $H_2 - H_{02} \neq 0$, $s_2 - s_{02} \neq -R \ln N_2$. (irreguläre Lösung)

Die Lösungen der FM zeigen Abweichungen vom Verhalten der idealen Lösung, welche durchweg der Beziehung

$$a_2/N_2 < 1 \qquad (5)$$

entsprechen[5]. Sie lassen sich bereits bei niedrigmolekularen FM nachweisen[4,6,7]. Vor allem aber ist die Beziehung (5) charakteristisch für die Lösungen der hochpolymeren FM. Zwar zeigen auch sphärische hochpolymere Moleküle ein derartiges Verhalten (vergl. z. B.[8]), aber es ist hier viel weniger ausgeprägt als bei den FM.

Ein der Beziehung (5) entsprechendes Verhalten kann entweder durch die energetische Wechselwirkung der FM mit dem LM oder, unabhängig von dieser, durch ihre Größe, Gestalt und Beweglichkeit und schließlich durch beide Faktoren bedingt sein.

Für die Entscheidung der Frage, welche dieser Ursachen wirksam ist, kommen im wesentlichen folgende Möglichkeiten in Betracht:

1. *Thermodynamische Untersuchungen auf Grund der obigen Systematik der Lösungen*[4,9–17].

In zahlreichen Fällen ergab sich, unabhängig von der positiven oder negativen Verdünnungswärme, eine gegenüber der idealen stark erhöhte Verdünnungsentropie. Zwar können Abweichungen der Entropie von dem für ideale Lösungen geltenden Wert auf Grund der thermodynamischen Beziehung

$$\left[\frac{\partial(\mu_2 - \mu_{02})}{\partial T}\right]_{p,\, n_1,\, n_2} = -(s_2 - s_{02}) \qquad (6)$$

auch durch die Solvatation bedingt sein. K. H. Meyer, Wolff und Boissonnas[15] sowie Wolff[16] zeigten aber, daß sie auch bei den näherungsweise athermischen Lösungen von Kautschuk und Guttapercha in Toluol auftreten. Hier ist man daher gezwungen, von der Solvatation unabhängige Eigenschaften der FM zur Deutung der Beziehung (5) heranzuziehen. Daraus folgt, daß diese Effekte bei allen Lösungen der FM zu berücksichtigen sind. Unbeantwortet bleiben die Fragen nach ihrer molekularen Deutung und ihrer Abhängigkeit von den verschiedenen Variablen.

2. *Beurteilung des Lösungszustandes auf Grund anderweitiger theoretischer oder experimenteller Ergebnisse.*

R. Signer und H. Groß[18] zogen aus ihren Messungen an Polystyrolen mittels der Ultrazentrifuge den Schluß, daß starke konzentrationsabhängige Solvatation nicht vorliegen kann und der Zustand des Polystyrols in den meisten LM sehr ähnlich ist. Zu dem gleichen Ergebnis führt die Betrachtung der zwischenmolekularen Kräfte. Danach kann man das System Polystyrol — Toluol als näherungsweise athermisch betrachten.

3. *Ableitung spezieller, experimentell prüfbarer Formeln.*

G. V. Schulz[19] hat eine Formel für den osmotischen Druck der Hochpolymeren abgeleitet auf Grund der Annahme, daß die Abweichungen von der idealen Lösung nur durch die Solvatation

[3] J. Amer. chem. Soc. **51**, 66 [1929].
[4] Helv. chim. Acta **20**, 768 [1937].
[5] Helv. chim. Acta **23**, 488 [1940].
[6] J. N. Brönstedt u. P. Colmant, Z. physik. Chem. **168**, 381 [1934].
[7] K. H. Meyer u. R. Lühdemann, Helv. chim. Acta **18**, 307 [1935].
[8] G. S. Adair, Proc. Roy. Soc. [London] (A) **120**, 573 [1928].
[9] G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **180**, 1 [1937].
[10] G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **40**, 319 [1938].
[11] G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **184**, 1 [1939].
[12] G. V. Schulz, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 652 [1939].
[13] Ch. G. Boissonnas u. K. H. Meyer, Helv. chim. Acta **20**, 783 [1937].
[14] O. Hagger u. A. J. A. van der Wyk, Helv. chim. Acta **23**, 484 [1940].
[15] K. H. Meyer, E. Wolff u. Ch. G. Boissonnas, Helv. chim. Acta **23**, 430 [1940].
[16] E. Wolff, Helv. chim. Acta **23**, 439 [1940].
[17] G. Gee u. L. R. G. Treloar, Trans. Faraday Soc. **38**, 147 [1942].
[18] Helv. chim. Acta **17**, 59 [1934].
[19] Z. physik. Chem. (A) **160**, 409 [1932].

bestimmt werden. Diese Gleichung wird in dem experimentell prüfbaren Bereich gut bestätigt. Da ihre Ableitung jedoch gewissen Bedenken unterliegt, die an anderer Stelle erörtert werden sollen, kann sie nicht als Beweis für die Ausgangshypothese angesehen werden.

Die von Wo. Ostwald[20] empirisch abgeleitete Formel für den osmotischen Druck der Hochpolymeren wurde von W. Haller[21–23] sowohl aus der Beweglichkeit der FM wie aus der Solvatation begründet. Daraus ergibt sich bereits, daß auf diesem Wege keine Entscheidung der obigen Frage herbeizuführen ist. Die kinetische Theorie wurde überdies von E. Hückel[24] eingehend kritisiert.

4. *Allgemeine thermodynamische und statistische Überlegungen.*

Von mehreren Autoren[25–31] wurde die Frage diskutiert, ob die Gesetze der idealen Lösung gelten können, wenn die Komponenten des Systems verschiedenes Molvolumen besitzen. Eine Rechnung von E. A. Guggenheim[32] ergab, daß bei einer Verschiedenheit der Molvolumina von 25 % Abweichungen vom Raoultschen Gesetz auftreten, diese aber meistens unter 1 % liegen.

K. H. Meyer[33] zeigte durch qualitative statistische Überlegungen, daß in einer Lösung von FM die Zahl der Komplexionen und damit die Entropie gegenüber der idealen Lösung modifiziert ist.

5. *Theorie der athermischen Lösung.*

Aus dem Vorstehenden ergeben sich zahlreiche Gründe für die Annahme, daß die thermodynamischen Eigenschaften gelöster FM jedenfalls nicht nur durch die Solvatation, sondern auch durch ihre Größe, Gestalt und vielleicht durch ihre Beweglichkeit bestimmt werden. Nicht beantwortet werden die Fragen, welche thermodynamischen Eigenschaften eine streng athermische Lösung besitzt und wie sich diese zu denen der idealen Lösung und denen empirischer Lösungen von FM verhalten, wie sie durch die Solvatation modifiziert werden, und ob es charakteristische Effekte gibt, welche durch die Solvatation nicht erklärt werden können. Eine Antwort hierauf kann nur durch eine vollständige exakte Theorie der athermischen Lösung auf der Grundlage der statistischen Mechanik gegeben werden. Die Schwierigkeiten bei der Aufstellung einer solchen Theorie beruhen im wesentlichen darauf, daß man bei verschiedener Größe der Moleküle die Zahl der Komplexionen nicht durch einfache Vertauschung ermitteln kann. Sie wurden zum ersten Male in einer grundlegenden Arbeit von R. H. Fowler und G. S. Rushbrooke[34] überwunden für den speziellen Fall, daß die gelösten Moleküle doppelt so groß sind wie die des LM. Es ergaben sich merkliche, obgleich nicht sehr beträchtliche Abweichungen vom Raoultschen Gesetz.

Eine statistische Behandlung der Lösungen von FM wurde im Anschluß an die erwähnten Überlegungen K. H. Meyers[33] durch M. C. Huggins[31] und P. J. Flory[35] gegeben. Sie erhielten eine gegenüber der idealen Lösung wesentlich erhöhte Verdünnungsentropie*.

Vom Verfasser[1] wurde auf der Grundlage der Arbeit von Fowler und Rushbrooke eine Theorie der athermischen Lösung für beliebige Molekülgröße und -gestalt entwickelt und gezeigt, daß die osmotischen Eigenschaften der Lösungen hochpolymerer Substanzen aus denen der athermischen Lösung erklärt werden können. Für die Diskussion der Eigenschaften gelöster FM reicht dieser Ansatz jedoch nicht aus. Die Lösungen der hochpolymeren FM sind in den weitaus meisten Fällen polydispers, d. h. sie enthalten Moleküle der verschiedensten Größen[36]. Dies gilt auch für fraktionierte Produkte, wie sich mittels der Ultrazentrifuge unmittelbar zeigen läßt[37] und auch theoretisch

[20] Kolloid-Z. **49**, 60 [1929].
[21] Kolloid-Z. **49**, 74 [1929].
[22] Kolloid-Z. **56**, 257 [1931].
[23] Kolloid-Z, **78**, 341 [1937].
[24] Z. Elektrochemie **42**, 753 [1936].
[25] R. P. Bell u. O. Gatty, Philos. Mag. J. Sci. (7) **19**, 66 [1935].
[26] R. P. Bell, Trans. Faraday Soc. **33**, 496 [1937].
[27] J. G. Kirkwood, Chem. Reviews **19**, 274 [1936].
[28] K. Fredenhagen, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43**, 28 [1937].
[29] K. Fredenhagen, Liebigs Ann. Chem. **523**, 30 [1936].
[30] Powell, Clark u. Eyring, J. Chem. Physics **9**, 268 [1941].
[31] M. C. Huggins, J. Chem. Physics **9**, 440 [1941].
[32] Trans. Faraday Soc. **33**, 151 [1937].
[33] Helv. chim. Acta **23**, 1063 [1940].
[34] Trans. Faraday Soc. **33**, 1272 [1937].
[35] J. Chem. Physics **9**, 660 [1941].
* Eine Diskussion dieser Theorien und ihres Verhältnisses zu der hier entwickelten wird an anderer Stelle erfolgen.
[36] H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 3019 [1926].
[37] R. Signer u. O. Groß, Helv. chim. Acta **17**, 726 [1934].

einleuchtet. Die Annahme, daß die Polydispersität ohne Einfluß auf die thermodynamischen Eigenschaften ist und man einfach in die für binäre Systeme entwickelten Gleichungen entsprechende Mittelwerte einsetzen kann, bedarf jedenfalls der näheren Prüfung.

II. Statistische Theorie der polydispersen athermischen Lösung

Für das thermodynamische Potential einer Lösung F_L ergibt die Thermodynamik[38] den Ausdruck

$$F_L = A_L^0 + V_0\, p\,(1 - \tfrac{1}{2}\,\varkappa p)\,. \qquad (7)$$

(A_L^0 = freie Energie nach Helmholtz, V_0 = Volumen, beide für den Druck $p = 0$; $\varkappa$ = Kompressibilität.) Für gewöhnliche Drucke werde $\varkappa$ von p unabhängig angenommen. Ferner gilt, wenn man die von E. A. Guggenheim[38] für binäre Lösungen angegebene Gleichung für eine beliebige Zahl von Komponenten verallgemeinert,

$$A_L^0 = -kT\Big[\sum_n N_{1\,n}\left(\ln\frac{G'_{1\,n}}{N_{1\,n}} + 1\right) + N_2\left(\ln\frac{G'_2}{N_2} + 1\right) + \ln B(T)\Big]. \qquad (8)$$

(k = Boltzmannsche Konstante, $N_{1\,n}$ = Zahl der FM vom Polymerisationsgrad n, N_2 = Zahl der LM-Moleküle, G' = Verteilungsfunktionen (partition functions) der kinetischen und inneren Energie der gelösten Moleküle, $B(T)$ = Verteilungsfunktion der potentiellen Energie des ganzen Systems. G' und B hängen im allgemeinen von p ab und sind hier auf $p = 0$ bezogen.) B ist gegeben durch

$$B(T) = \int \ldots \int \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) d\tau\,. \qquad (9)$$

(E = potentielle Energie einer Konfiguration, $d\tau$ = Volumenelement des $3(\Sigma\, nN_{1\,n} + N_2)$-dimensionalen Phasenraumes.) Das Integral Gl. (9) läßt sich umformen auf Grund der folgenden Sätze:

1. Das von der Lösung eingenommene Volumen V wird nicht durch das Gefäß, sondern durch die zwischenmolekularen Kräfte bedingt. Ersteres bestimmt nur die Zahl der Moleküle, die im Gleichgewicht als Dampf anwesend sind. Sie sei gegen die der flüssigen Phase zu vernachlässigen.

[38] E. A. Guggenheim, Proc. Roy. Soc. [London] (A) **135**, 726 [1934].

2. Aus dem Wert der Verdampfungswärme (im Vergleich zu kT) und der geringen Kompressibilität folgt, daß E ein scharfes Minimum besitzt für gewisse (nicht alle) Konfigurationen, bei welchen sich alle Moleküle in dem Volumen V befinden. Für alle Konfigurationen, welche ein wesentlich größeres oder kleineres Volumen als V beanspruchen, wird E praktisch unendlich. Ihr Beitrag zum Integral kann daher vernachlässigt werden. Das gleiche gilt für alle Konfigurationen, bei welchen FM gespalten werden.

3. Das Minimum von E habe die Form

$$E_{\min} = \tfrac{1}{2}\,(z'\varepsilon_{11}\,\Sigma\, n N_{1\,n} + z\,\varepsilon_{22}\,N_2)\,. \qquad (10)$$

(ε_{11} = Wechselwirkungsenergie der FM pro Baustein, ε_{22} = Wechselwirkungsenergie der LM-Moleküle pro Molekül, z = Zahl der Nachbarn eines LM-Moleküls, z' = Zahl der einem Bausteinmolekül benachbarten LM-Moleküle.)

Damit nimmt Gl. (9) die Gestalt an

$$B(T) = \exp\left(-\frac{z'\varepsilon_{11}\,\Sigma n N_{1\,n} + z\,\varepsilon_{22}\,N_2}{2\,kT}\right)\int\cdots\int d\tau\,, \qquad (11)$$

wo das Integral über alle diejenigen Teile des $3(\Sigma\, nN_{1\,n} + N_2)$-dimensionalen Phasenraumes zu erstrecken ist, welche mit Gl. (10) verträglich sind. Zur Berechnung dieses Integrals, welches das Übervolumen im Phasenraum darstellt, mögen noch folgende Annahmen eingeführt werden:

4. Jede in Betracht kommende Anordnung der Moleküle läßt sich darstellen durch Überlagerung einer gitterartigen „Standard-Konfiguration" mit zwischenmolekularen Schwingungen usw.[34]. Die Gitterpunkte seien durch die Bausteine der FM und LM-Moleküle besetzt.

5. Für das Volumen gilt die Beziehung

$$V = \Sigma\, N_{1\,n}\, v_{1\,n} + N_2\, v_2\,, \qquad (12)$$

wo $v_{1\,n}$ und v_2 die Partialvolumina pro Molekül sind, d. h. die Volumina, in welchen sich jenes Molekül unabhängig von den anderen und ohne Beeinträchtigung der Gl. (10) bewegen kann.

6. Es sei

$$\Sigma\, n\, N_{1\,n} \ll N_2\,.$$

Die Sätze 3., 4. und 5. stellen die statistische Definition der athermischen Lösung dar.

Auf Grund von 4. kann man das Integral der Gl. (11) in zwei Anteile zerlegen, indem man ein-

mal über die molekularen Partialvolumina und dann über sämtliche Standard-Konfigurationen integriert. Der erste Teil liefert das Produkt

$$\Pi_n v_{1n}^{o\,N_{1n}} \cdot v_2^{o\,N_2}.$$

Die Berechnung des zweiten, des sog. „Kombinationsfaktors"[34] ist gleichbedeutend mit der Abzählung der Konfigurationen, in welchen ΣN_{1n} FM und N_2 LM-Moleküle $\Sigma nN_{1n}+N_2$ Gitterpunkte besetzen können. Sie stellt den Kern des Problems dar.

Da die FM und die Moleküle des LM nicht gegeneinander vertauscht werden können, muß man so vorgehen, daß man die *Bausteine* der FM gegen die LM-Moleküle vertauscht unter Einhaltung der *„Kohärenzbedingung"*[1], daß bei jeder Vertauschung die gleichen n Bausteine zu einem FM vom Polymerisationsgrad n verbunden bleiben. Es sei zunächst nur ein FM vom Polymerisationsgrad n in der Lösung vorhanden. Dann können infolge der Kohärenzbedingung die n Bausteinmoleküle nur gleichzeitig und nur mit solchen LM-Molekülen vertauscht werden, welche in ihrer momentanen Anordnung ebenfalls eine mögliche Konfiguration des FM darstellen. Die Zahl derartiger Anordnungen im Gitter der Lösung sei Λ_n+1. Λ_n werde als Zahl der „virtuellen FM" vom Polymerisationsgrad n bezeichnet[1]; sie ist gleich der Zahl der möglichen Anordnungen eines FM im Gitter der Lösung, vermindert um die durch reelle FM besetzten. Kommt noch ein zweites FM der gleichen Größe hinzu, so können die Bausteine der beiden auch untereinander vertauscht werden; wegen der Kohärenzbedingung ergibt dies jedoch nur eine neue Vertauschung. Die Zahl der Anordnungen wird daher $(\Lambda_n+1)\ (\Lambda_n+2)$ und für N_{1n} FM $(\Lambda_n+N_{1n})!/\Lambda_n!$. Entsprechendes gilt für die FM jeder anderen Größe. Man kann ferner alle kleineren FM durch LM-Moleküle zu FM der maximalen Größe ergänzen und dann die FM verschiedener Größe unter Beteiligung der Ergänzung vertauschen. Dies ergibt weitere $(\Sigma N_{1n})!/\Pi N_{1n}!$ Anordnungen. Aus der Voraussetzung 6. und dem unten über die Größen Λ_n Ausgeführten ergibt sich, daß diese Anordnungen unbedenklich gegen die obigen vernachlässigt werden können. Schließlich kommen noch weitere $N_2!$-Anordnungen durch Vertauschung der Moleküle des LM untereinander hinzu. Man erhält somit

$$B(T)=\exp\left(-\frac{z'\varepsilon_{11}\,\Sigma\, n N_{1n}+z\,\varepsilon_{22}N_2}{2\,k\,T}\right)\Pi_n\left[\frac{(N_{1n}+\Lambda_n)!}{\Lambda_n!}\,v_{1n}^{o\,N_{1n}}\right]N_2!\ v_2^{o\,N_2}. \tag{13}$$

Mit Benutzung der Stirlingschen Näherungsformel folgt aus Gl. (8) und (13)

$$A_L^o=-k\,T\Big[\Sigma_n N_{1n}\left(\ln\frac{G'_{1n}v_{1n}^o(N_{1n}+\Lambda_n)}{N_{1n}}-1/2\,\frac{z'\varepsilon_{11}n}{k\,T}\right)+\Sigma_n\Lambda_n\left(\ln\frac{(G'_2v_2^o)^{\frac{N_2}{\Lambda_n}}(N_{1n}+\Lambda_n)}{\Lambda_n}-1/2\,\frac{z\,\varepsilon_{22}N_2}{k\,T\,\Lambda_n}\right)\Big]. \tag{14}$$

Setzt man[32]

$$\varkappa=\frac{\Sigma\varkappa_{1n}N_{1n}v_{1n}^o+\varkappa_2N_2v_2^o}{\Sigma N_{1n}v_{1n}^o+N_2v_2^o}, \tag{15}$$

so erhält man aus Gl. (7), (12), (14) und (15) für das thermodynamische Potential

$$F_L=k\,T\Big[\Sigma_n N_{1n}\ln\frac{N_{1n}}{N_{1n}+\Lambda_n}+\Sigma_n\Lambda_n\ln\frac{\Lambda_n}{N_{1n}+\Lambda_n}+1/2\,\frac{z'\varepsilon_{11}\Sigma_n nN_{1n}+z\,\varepsilon_{22}N_2}{k\,T}$$
$$-\Sigma N_{1n}\ln G_{1n}-N_2\ln G_2+\frac{p}{k\,T}\Sigma_n N_{1n}v_{1n}^o(1-1/2\,\varkappa_{1n}p)+\frac{p}{k\,T}N_2v_2^o(1-1/2\,\varkappa_2p)\Big], \tag{16}$$

wo $G=G'v_0$ die Verteilungsfunktionen der gesamten inner- und zwischenmolekularen Schwingungen usw. sind.

Die Zahl der virtuellen FM in einem Gitter läßt sich allgemein so ermitteln, daß man, von einem Gitterpunkt ausgehend, nach festgelegter Vorschrift das FM aufbaut und die Zahl der sich hierbei ergebenden Möglichkeiten für jeden Gitterpunkt bestimmt[1]. Für ein unbegrenztes Gitter aus LM-Molekülen ist offenbar einfach $\Lambda_{0n}\sim N_2$, weil jeder

Gitterpunkt die gleiche Zahl von Möglichkeiten für den Aufbau des virtuellen FM bietet. Es wird somit

$$\Lambda_{0\,n} = N_2 f(z)_n . \qquad (17)$$

Die Funktion $f(z)_n$ hängt jedoch von den Eigenschaften ab, welche dem FM zugeschrieben werden. Für starre FM, wie sie insbesondere nach Staudingers[39] Auffassung in den Lösungen vorliegen, ist sie einfach gleich der Zahl der direkt benachbarten Gitterpunkte z. Es gilt hier also

$$\Lambda_{0\,n} = N_2 z . \qquad (17a)$$

Für bewegliche FM, wie sie von W. Kuhn[40], Haller[21], E. Guth u. H. Mark[41], K. H. Meyer[7,33] angenommen werden, wird $\Lambda_{0\,n}$ eine Funktion des Polymerisationsgrades. Der Fall, daß der dritte und jeder weitere Baustein $z-1$ Gitterpunkte besetzen kann, werde als ideale Beweglichkeit bezeichnet (vergl. die Abbildgn. bei K. H. Meyer[33]). Hier ist

$$\Lambda_{0\,n} = N_2 z (z-1)^{n-2} \approx N_2 (z-1)^n . \qquad (17b)$$

In Wirklichkeit ist das Gitter der Lösung durch die Gefäßwände begrenzt, und für die an der Begrenzung liegenden Gitterpunkte ist die Zahl der Möglichkeiten zum Aufbau virtueller FM kleiner als im Inneren der Lösung. Diese Gitterpunkte können indessen gegen die Gesamtzahl vernachlässigt werden[34]. Von entscheidender Bedeutung ist aber die Tatsache, daß auch die den reellen FM benachbarten Gitterpunkte an einer Begrenzung liegen und somit eine geringere Zahl „freier" Nachbarn besitzen als die im Inneren des reinen LM befindlichen[1,34] („Störungseffekt"). Es muß daher gelten

$$\Lambda_n = \Lambda_n(N_{11}, N_{12}, \ldots N_{1\,n}, N_2); \frac{\partial \Lambda_n}{\partial N_{11}} < 0 , \frac{\partial \Lambda_n}{\partial N_{12}} < 0 , \ldots \frac{\partial \Lambda_n}{\partial N_{1\,n}} < 0 . \qquad (18)$$

Λ_n muß offenbar gleich sein der Zahl der im Gitter der Lösung vorhandenen virtuellen FM $\Lambda_{0\,n}$, vermindert um die reellen FM und die durch den „Störungseffekt" ausfallenden virtuellen FM. Die letzteren kann man in erster Näherung (d. h. wenn die Anordnungen, bei welchen einzelne FM benachbart sind, unberücksichtigt bleiben, was durch die Voraussetzung 6. gerechtfertigt wird) proportional $\Sigma N_{1\,n}$ setzen. Man erhält somit

$$\Lambda_n = (N_2 + \sum_{n'} n' N_{1\,n'}) f(z)_n - \sum_{n'} (a_{n\,n'} + 1) N_{1\,n'} . \qquad (19)$$

$a_{n\,n'}$ ist die Zahl der virtuellen FM vom Polymerisationsgrad n, welche infolge der Anwesenheit eines reellen FM vom Polymerisationsgrad n' ausfallen. Es ist gleich der Summe der Produkte aus der Zahl der von einem Gitterpunkt aus aufzubauenden virtuellen FM und dem Bruchteil, der davon ausfällt, über alle dem reellen FM benachbarten Gitterpunkte innerhalb der „Störungssphäre". Für starre FM hat man daher

$$a_{n\,n'} = n' z \alpha_n , \qquad (20a)$$

für ideal bewegliche

$$a_{n\,n'} = n' (z-1)^n \alpha_n . \qquad (20b)$$

Der „Störungsparameter" α_n ist die Summe der ausfallenden Bruchteile über die Zahl der benachbarten gestörten Gitterpunkte pro Baustein des reellen FM. Eine exakte Berechnung von α_n ist noch nicht möglich, weil darin die Struktur der flüssigen Phase und die genaue Beweglichkeit der FM eingeht. Umgekehrt sind aus der Diskussion der experimentellen α_n-Werte Aufschlüsse über diese Fragen zu erwarten. Allgemein muß α_n um so größer sein, je geringer die Beweglichkeit ist, weil der Bruchteil der ausfallenden virtuellen FM wächst. Für starre FM gilt näherungsweise

$$\alpha_n = \frac{z-2}{z} n , \qquad (21a)$$

was für $z = 4$ und $n = 1000$ $\alpha_n = 500$ ergibt. Für ideal bewegliche FM hat man

$$\alpha_n = (z-2)\left[\frac{1}{z} + \frac{z-1}{z^2} + \frac{(z-1)^2}{z^3} + \ldots \frac{(z-1)^{n-1}}{z^n}\right] . \qquad (21b)$$

Danach muß α_n für höhere Polymerisationsgrade praktisch unabhängig von n sein. Für das obige Zahlenbeispiel erhält man aus Gl. (21b) $\alpha_n = 2$.

Die Beweglichkeit der realen FM dürfte zwischen den beiden Grenzfällen liegen (vergl. dazu [33] und die Modellversuche von H. A. Stuart[42]) und von den speziellen Eigenschaften des Systems abhängen. Da die Beweglichkeit mit der Temperatur

[39] H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, Braunschweig 1941.
[40] Kolloid-Z. **68**, 2 [1934].
[41] Mh. Chem. **65**, 93 [1935].
[42] Naturwiss. **31**, 123 [1943].

wächst, ist anzunehmen, daß α_n auch eine Funktion von T ist. Dieser Einfluß möge indessen zunächst vernachlässigt werden.

Für die weitere Rechnung ist es zweckmäßig, die auf das Molekül bezogenen Größen $N, \Lambda, v, \varepsilon, k$ durch die auf das Mol bezogenen n, λ, V, E, R zu ersetzen und die Abkürzung

$$\gamma_n = \frac{n_{1n}}{n_{1n} + \lambda_n} \tag{22}$$

einzuführen. Sie werde als virtueller Molenbruch bezeichnet.

III. Die chemischen Potentiale; die Verdünnungsentropie; die Aktivität des LM

Die Gl. (16) enthält implicite alle thermodynamischen Eigenschaften der polydispersen athermischen Lösung. Es mögen nun einige Funktionen daraus abgeleitet werden, die teils für weitere Berechnungen, teils zum Vergleich mit dem Experiment geeignet sind.

Die Gibbsschen *chemischen Potentiale* sind definiert durch die Gleichung

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F_L}{\partial n_i}\right)_{T,p}. \tag{23}$$

Man erhält demgemäß aus Gl. (16) und (22)

$$\mu_{1n} = RT\left[\ln\gamma_n + \frac{\partial\lambda_n}{\partial n_{1n}}\ln(1-\gamma_n) + \sum_{n'}{}' \frac{\partial\lambda_{n'}}{\partial n_{1n}}\ln(1-\gamma_{n'}) + 1/2\,\frac{z'\,n\,E_{11}}{RT} - \ln G_{1n} + \frac{p\,V^0_{1n}}{RT}\left(1 - \tfrac{1}{2}\varkappa_{1n}p\right)\right], \tag{24}$$

wo die Summe $\sum_n{}'$ über alle Werte von n, mit Ausnahme dessen, zu dem das Potential gehört, zu erstrecken ist. Ferner ist

$$\mu_2 = RT\left[\sum_n \frac{\partial\lambda_n}{\partial n_2}\ln(1-\gamma_n) + 1/2\,\frac{z\,E_{22}}{RT} - \ln G_2 + \frac{p\,V^0_2}{RT}\left(1 - \tfrac{1}{2}\varkappa_2 p\right)\right]. \tag{25}$$

Für die *Verdünnungsentropie* folgt aus Gl. (6) und (25)

$$s_2 - s_{02} = -R\sum_n \frac{\partial\lambda_n}{\partial n_2}\ln(1-\gamma_n). \tag{26}$$

Auf Grund der Voraussetzung 6. in II. kann man die Entwicklung des Logarithmus mit dem linearen Gliede abbrechen. Vernachlässigt man aus dem gleichen Grunde im Nenner von (22) n_{1n} gegen λ_n und $\sum nN_{1n}$ gegen N_2, ferner wegen Gl. (20a) bzw. (20b) 1 gegen $a_{nn'}$, so erhält man mit Gl. (19)

$$s_2 - s_{02} = R\sum_n \frac{f(z)_n\, n_{1n}}{n_2 f(z)_n - \sum_{n'} a_{nn'} n_{1n'}}. \tag{27}$$

Führt man die auf das reine LM bezogene Molkonzentration $c_n = n_{1n}/n_2 V_{02}$ ein, so wird

$$s_2 - s_{02} = R\,V_{02}\sum_n \frac{c_n}{1 - \frac{V_{02}}{f(z)_n}\sum_{n'} a_{nn'}\,c_{n'}}. \tag{28}$$

Zur weiteren Auswertung dieser Gleichung benötigt man die Verteilungsfunktion der Polymerisationsgrade. Sie werde definiert durch die Gleichung

$$c_n = c\,f(n), \tag{29}$$

wo c die gesamte molare Konzentration der gelösten FM, bezogen auf das Volumen des reinen LM, bezeichnet. Sie hängt mit der von G. V. Schulz[43,44] eingeführten „Häufigkeitsverteilungsfunktion" $h(n)$ zusammen durch die Beziehung

$$f(n) = \frac{h(n)}{\sum h(n)}. \tag{30}$$

Es gilt ferner

$$\sum_{n=0}^{n=\infty} f(n) = 1. \tag{31}$$

Führt man die Gewichtskonzentrationen $c_{ng} = M_B\,nc_n$ und $c_g = M_B\,c\sum nf(n)$ ein (wo M_B das Molekulargewicht des Bausteinmoleküls ist), so geht Gl. (29) über in

$$s_2 - s_{02} = R\,V_{02}\sum_n \frac{f(n)\,c_g}{M_B\sum_n n f(n)\left[1 - \frac{V_{02}\sum_{n'} a_{nn'} f(n')}{M_B\sum_n n f(n) f(z)_n}\,c_g\right]}. \tag{32}$$

[43] Schulz, Z. physik. Chem. (B) **32**, 27 [1936].
[44] Schulz, Z. physik. Chem. (B) **47**, 155 [1940].

Entwickelt man den Nenner und bricht mit dem zweiten Gliede ab, so erhält man wegen Gl. (31)

$$s_2 - s_{02} = \frac{R\,V_{02}}{M_B \sum_n n f(n)}\, c_g + \frac{R\,V_{02}^{\,2}}{[M_B \sum_n n f(n)]^2} \sum_n \frac{\sum_{n'} a_{nn'} f(n')}{f(z)_n} f(n)\, c_g^{\,2} \cdot \quad (33)$$

Der Ausdruck $M_B \Sigma nf(n)$ stellt das osmotisch bestimmte mittlere Molekulargewicht $\bar{M}_1$ dar, wie in einer späteren Untersuchung gezeigt wird, $\Sigma nf(n)$ den mittleren Polymerisationsgrad $\bar{n}$. Daraus folgt schließlich bei Berücksichtigung der Gl. (17a), (20a) und (31)

$$s_2 - s_{02} = \frac{R\,V_{02}}{\bar{M}_1}\, c_g + \frac{R\,V_{02}^{\,2}\,\bar{a}_n}{M_B \bar{M}_1}\, c_g^{\,2}, \quad (34)$$

wo $\bar{a}_n$ der mit der Verteilungsfunktion gebildete Mittelwert von a_n ist. Diese Gleichung möge nun mit einigen thermodynamischen Messungen an Lösungen hochpolymerer FM verglichen werden.

w	$\bar{N}_1 \cdot 10^5$	c_g g/l	(H_2-H_{02}) exp cal	(s_2-s_{02}) id cal/grad $\cdot 10^5$	(s_2-s_{02}) exp cal/grad $\cdot 10^5$	(s_2-s_{02}) theor cal/grad $\cdot 10^5$
0,0348	1,23	30,81	0,02	2,441	36,28	36,28
0,0466	1,67	41,78	0,045	3,298	62,66	65,50

Tab. 1. *Verdünnungsentropie des Systems Kautschuk-Toluol.* Messungen von K. H. Meyer, E. Wolff und Ch. Boissonnas[15].

$\bar{M}_1 = 270000 \pm 30000$; $M_2 = 92{,}14$; $M_B = 68{,}12$; $T = 303{,}2^\circ$ abs.; $d_2 = 0{,}86\ g/ccm$; $\bar{a}_n = 2{,}96 \cdot 10^2 \cdot$

w	$\bar{N}_1 \cdot 10^5$	c_g g/l	(H_2-H_{02}) exp cal	(s_2-s_{02}) id cal/grad $\cdot 10^5$	(s_2-s_{02}) exp cal/grad $\cdot 10^5$	(s_2-s_{02}) theor cal/grad $\cdot 10^5$
0,0285	9,1	25,07	0,00 $\pm$ 0,01	18,14	36,28	36,28
0,0405	13,0	36,08	$-$ 0,01 $\pm$ 0,01	25,73	62,66	63,29

Tab. 2. *Verdünnungsentropie des Systems Guttapercha-Toluol.* Messungen von E. Wolff[16].

$\bar{M}_1 = 30000 \pm 2000$; $M_2 = 92{,}14$; $M_B = 68{,}12$; $T = 303{,}2^\circ$ abs.; $d_2 = 0{,}86\ g/ccm$; $\bar{a}_n = 0{,}266 \cdot 10^2$.

w	$\bar{N}_1 \cdot 10^5$	c_g g/l	(H_2-H_{02}) exp cal	(s_2-s_{02}) id cal/grad $\cdot 10^5$	(s_2-s_{02}) exp cal/grad $\cdot 10^5$	(s_2-s_{02}) theor cal/grad $\cdot 10^5$
0,01705	2,6	16,27	0,015	4,664	8,397	8,397
0,0333	5,9	32,31	0,09	10,747	13,18	25,487
0,0612	10,7	61,14	0,17	19,792	69,20	72,522

Tab. 3. *Verdünnungsentropie des Systems Nitrocellulose-Cyclohexanon.* Messungen von Ch. Boissonnas und K. H. Meyer[13].

$\bar{M}_1 = 70000$; $M_2 = 98{,}1$; $M_B = 280$; $T = 303{,}5^\circ$ abs. $\bar{a}_n = 1{,}27 \cdot 10^2$.

System	$\bar{M}_1$	$\bar{a}_n$ exp $\cdot 10^{-2}$	z	$\bar{a}_n$ theor $\cdot 10^{-2}$	Literatur
Kautschuk-Benzin	280000	3,289	2,174	3,289	(17)
Kautschuk-Benzin	150000	1,703	2,168	1,762	(17)
Kautschuk-Benzin	85000	0,949	2,165	0,998	(17)
Kautschuk-Benzin	38000	0,332	2,126	0,446	(17)
Kautschuk-Toluol	270000	2,96	2,161	2,96	(15)
Guttapercha-Toluol	30000	0,266	2,129	0,329	(16)

Tab. 4. *Störungsparameter und Zahl der Gitternachbarn.*

w	$\bar{N}_1 \cdot 10^5$	(H_2-H_{02}) exp cal	(s_2-s_{02}) id cal/grad $\cdot 10^5$	(s_2-s_{02}) exp cal/grad $\cdot 10^5$
0,0043	1,73	$-$ 0,006	3,299	2,639
0,0092	3,68	$-$ 0,015	7,258	7,588
0,0225	9,03	$-$ 0,155	17,82	$-$ 0,9898
0,0438	18,29	$-$ 0,440	36,29	$-$ 12,21

Tab. 5. *Verdünnungsentropie des Systems Acetylcellulose-Tetrachloräthan.* Messungen von O. Hagger und A. J. A. van der Wyk[14].

$\bar{M}_1 = 41800 \pm 2000$; $M_2 = 167{,}9$; $M_B = 288$; $T = 303{,}1^\circ$ abs.

c_g g/l	(H_2-H_{02}) exp cal	(s_2-s_{02}) id cal/grad $\cdot 10^5$	(s_2-s_{02}) exp cal/grad $\cdot 10^5$
10,0	0,0045	1,798	2,098
19,8	0,0206	3,596	3,363
29,5	0,0393	5,395	5,061

Tab. 6. *Verdünnungsentropie des Systems Nitrocellulose-Aceton.* Messungen von G. V. Schulz[12].

$\bar{M}_1 = 82000$; $M_2 = 58{,}1$; $M_B = 280$; $T = 300{,}2^\circ$ abs.

c_g g/l	(H_2-H_{02}) exp cal	(s_2-s_{02}) id cal/grad $\cdot 10^5$	(s_2-s_{02}) exp cal/grad $\cdot 10^5$
9,9	0,0047	2,650	2,396
19,6	0,0166	4,695	4,862
29,0	0,0344	6,993	7,259

Tab. 7. *Verdünnungsentropie des Systems Polystyrol-Toluol.* Messungen von G. V. Schulz[12].

$\overline{M}_1 = 90000$; $M_2 = 92{,}14$; $M_B = 104{,}15$; $T = 300{,}2°$ abs.

Zu den Tabellen 1—3 ist folgendes zu bemerken: d_2 bedeutet die Dichte des LM in der Lösung. Die erste Spalte enthält die gewichtsmäßige Zusammensetzung in g pro g Lösung, die zweite den daraus nach der Formel

$$\overline{N}_1 = \frac{w/\overline{M}_1}{(1-w)/M_2 + w/\overline{M}_1}$$

berechneten mittleren Molenbruch, Spalte 3 die nach der Formel

$$c_g = \frac{w}{(1-w)/d_2}$$

berechnete Gewichtskonzentration, Spalte 4 die aus der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes von den Autoren berechnete Verdünnungswärme, Spalte 5 die aus dem mittleren Molenbruch von den Autoren berechnete Verdünnungsentropie der idealen Lösung*, Spalte 6 die aus der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes von den Autoren berechnete Verdünnungsentropie*. Der erste Wert der Spalte 7 wurde dem experimentellen Wert der Spalte 6 gleichgesetzt und zur Berechnung des Störungsparameters α_n nach Gl. (34) benutzt, die weiteren mit diesem Wert aus Gl. (34) berechnet.

Die Tabellen lassen erkennen, daß die Konzentrationsabhängigkeit der Verdünnungsentropie durch Gl. (34) befriedigend wiedergegeben wird. Auch Gee und Treloar[17] haben gezeigt, daß die von ihnen ermittelte Verdünnungsentropie des Systems Kautschuk-Benzin durch eine quadratische Funktion der Gewichtskonzentration sich gut darstellen läßt (l. c. Abb. 13).

Die absolute Größe der anomalen Entropieeffekte wird durch den Störungsparameter $\overline{\alpha_n}$ bestimmt. In Tab. 4 sind die aus den Messungen von Gee und Treloar[17] berechneten Werte für $\overline{\alpha_n}$ sowie die der Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Spalte 4 der Tab. 4 enthält die nach Gl. (21a) berechnete mittlere Zahl der nächsten Nachbarn z, Spalte 5 die mit dem jeweils ersten dieser Werte nach Gl. (21a) berechneten $\overline{\alpha_n}$. Allgemein ergibt sich, daß die experimentellen Werte für $\overline{\alpha_n}$ innerhalb der nach der Theorie zu erwartenden Größenordnungen liegen. Aus Gl. (21a) erhält man einen plausiblen und praktisch konstanten Wert für die mittlere Zahl der nächsten Gitternachbarn z. Diese Gleichung stellt auch die Abhängigkeit der Größe $\overline{\alpha_n}$ vom Polymerisationsgrad in guter Näherung dar. Dagegen führt Gl. (21b) auf unmögliche Werte für z und ergibt praktisch keine Abhängigkeit der Größe $\overline{\alpha_n}$ von n. Man muß daher annehmen, daß die FM der „Polyprene" nur eine verhältnismäßig geringe Beweglichkeit in der Lösung besitzen.

Nach diesen Ergebnissen erscheint der Schluß gerechtfertigt, daß in erster Linie Größe, Gestalt und Beweglichkeit gelöster FM ihre charakteristischen thermodynamischen Eigenschaften bestimmen.

Aus der Theorie folgt, daß die Verdünnungsentropie unabhängig ist nicht nur von der speziellen Verteilungsfunktion, sondern von der Polydispersität als solcher; Gl. (34) unterscheidet sich von der entsprechenden, aus der Theorie der binären athermischen Lösung folgenden nur dadurch, daß Mittelwerte auftreten. Für unendliche Verdünnung erhält man als Grenzwert

$$\lim_{c_g = 0} \frac{(s_2 - s_{02})}{c_g} = \frac{R V_{02}}{\overline{M}_1}, \qquad (35)$$

die für die ideale Lösung über den ganzen Konzentrationsbereich gültige Gleichung.

In Tab. 5—7 sind noch einige weitere Messungen zusammengestellt, bei welchen die empirische Verdünnungsentropie die aus der Theorie der idealen Lösung berechnete nicht überschreitet. Im Falle der Tab. 5 wird dies von den Autoren selbst durch die Solvatation erklärt. G. V. Schulz hatte ursprünglich[9] aus seinen Messungen wesentlich höhere Entropiewerte errechnet. Sowohl die Meßmethode wie die Auswertung wurden dann eingehend von Ch. G. Boissonnas und K. H. Meyer[45,46] kritisiert. Ohne auf diese Diskussion (vergl. auch[47]) hier einzugehen, sei bemerkt, daß

* Die betr. Werte der Tab. 3 wurden vom Verf. aus den Daten der Arbeit berechnet.

[45] Z. physik. Chem. (B) **40**, 108 [1938].
[46] Z. physik. Chem. (B) **44**, 392 [1939].
[47] G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **45**, 110 [1940].

die Schulzschen Ergebnisse an dem System Polystyrol-Toluol (Tab. 7) sich nur schwer in Einklang bringen lassen mit den Folgerungen, zu denen anderweitige Untersuchungen dieses Systems führen (s. o. II 2).

Für die *Aktivität des LM* gilt, wenn das reine LM bei Atmosphärendruck als Normalzustand gewählt wird, nach Gl. (4) und (25)

$$a_2 = \prod_n (1 - \gamma_n)^{\frac{\partial \lambda_n}{\partial n_2}} . \qquad (36)$$

Durch eine der obigen analoge Rechnung erhält man

$$\ln a_2 = -\left(\frac{V_{02}}{\bar{M}_1} c_g + \frac{V_{02}^2 \bar{\alpha}_n}{M_B \bar{M}_1} c_g^2\right) . \qquad (37)$$

Aus dieser Gleichung folgt sofort die Beziehung (5). Aus Gl. (36) erhält man weiter

$$\lim_{N_2 = 1} \frac{a_2}{N_2} = 1 , \qquad (38)$$

wie es die thermodynamische Definition der Aktivität verlangt. Da die Aktivität als das Verhältnis der Flüchtigkeiten in dem betrachteten und dem Normalzustand, f/f_0, definiert ist[2], folgt aus Gl. (38), daß bei der athermischen Lösung das Raoultsche Gesetz

$$f/f_0 = N_2 \qquad (39)$$

als Grenzgesetz für unendliche Verdünnung gilt.

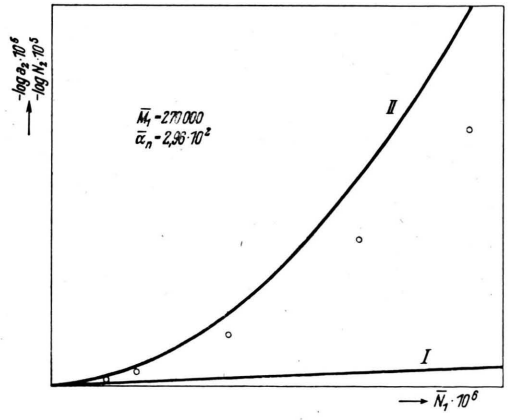


Abb. 1. Aktivität des LM im System Kautschuk-Toluol. (Messungen von K. H. Meyer, Wolff u. Boissonnas[15].) Kurve I: Ideale Lösung. Kurve II: Athermische Lösung [Gl. (37)]. Kreise: Experimentelle Werte.

In Abb. 1—3 sind die Funktionen $-\log a_2$ und $-\log N_2$ für einige Systeme dargestellt. Die Abweichung von der idealen Lösung ist deutlich erkennbar. Die Meßpunkte schmiegen sich den aus der vorstehenden Theorie [Gl.(37)] berechneten Kurven an.

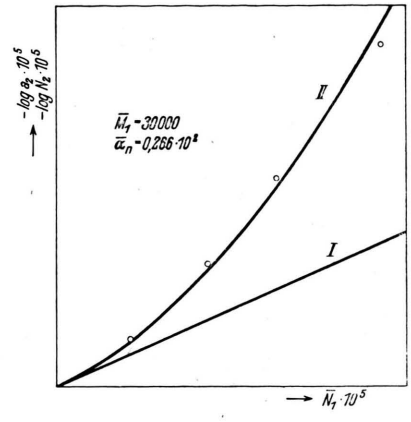


Abb. 2. Aktivität des LM im System Guttapercha-Toluol. (Messungen von E. Wolff[16].) Kurve I: Ideale Lösung. Kurve II: Athermische Lösung [Gl. (37)]. Kreise: Experimentelle Werte.

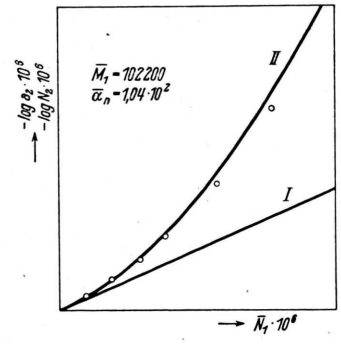


Abb. 3. Aktivität des LM im System Guttapercha-Toluol. (Messungen von Staudinger und Fischer[48].) Kurve I: Ideale Lösung. Kurve II: Athermische Lösung [Gl. (37)]. Kreise: Experimentelle Werte.

Aus den Abb. 1—3 wie auch aus Gl. (35) und (38) ergibt sich, daß die Gesetze der athermischen Lösung bei unendlicher Verdünnung in die der idealen Lösung übergehen. Man kann diese letztere jedoch nicht zugrunde legen, wenn man Lösungen der FM bei (wenn auch niedrigen) endlichen Konzentrationen betrachtet; in diesem Fall ist die athermische Lösung das Modell, von welchem man auszugehen hat.

[48] H. Staudinger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. **157**, 19 [1941].

Über Existenz und Stabilität von kristallinen Hydroxyden der seltenen Erden[1]

Von August Seitz

(65. Mitteilung von R. Fricke und Mitarbeitern über Hydroxyde und Oxydhydrate aus dem Laboratorium für anorgan. Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart[2])

(Z. Naturforschg. **1**, 321 [1946]; eingegangen am 27. Februar 1946)

Durch Erhitzen der Hydroxyde, der Lanthaniden und des Yttriums unter 10-*n*. Natronlauge bei $\approx 200^0$ im Autoklaven gelang es, die Trihydroxyde ($Me[OH]_3$) in mindestens mikroskopisch sichtbaren Kristallen herzustellen. Hiermit aufgenommene Abbaudiagramme und Röntgenaufnahmen ergaben, daß für sämtliche seltenen Erden außer dem kristallisierten Trihydroxyd ($Me[OH]_3$) noch ein kristallisiertes Monohydroxyd ($MeO[OH]$) existiert. Mit zunehmender Ordnungszahl sinkt die Zersetzungstemperatur dieser Hydroxyde von etwa 260 auf 200° beim Trihydroxyd und von etwa 390 bis 320° beim Monohydroxyd.

Von $Er(OH)_3$ und $Y(OH)_3$ konnten Drehkristallaufnahmen angefertigt werden. Die Trihydroxyde kristallisieren im hexagonalen System mit $c/a = 0{,}564$. Werte für a $La(OH)_3$ 6,61 Å; $Er(OH)_3$ 6,23 Å; $Y(OH)_3$ 6,24 Å; 2 Moleküle $Me(OH)_3$ in der Elementarzelle.

Hrn. Prof. Dr. Dr. Fricke danke ich für die Hilfe und das Interesse bei der Durchführung dieser Untersuchungen.

[1] Vergl. auch H. B. Weiser u. W. O. Milligan, J. physic. Chem. **42**, 673 [1938]; G. F. Hüttig u. M. Kantor, Z. anorg. allg. Chem. **202**, 421 [1931].

[2] Ausführliche Mitteilung seit 1. März 1945 im Druck bei der Z. anorg. allg. Chemie.

Kristallstruktur von $Y(OH)_3$[1]

Von Konrad Schubert und August Seitz

(66. Mitteilung von R. Fricke und Mitarbeitern über Hydroxyde und Oxydhydrate aus dem Institut für angewandte Metallkunde und dem Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart)

(Z. Naturforschg. **1**, 321 [1946]; eingegangen am 12. Juni 1946)

Für $X(OH)_3$ wurde an Hand von Drehkristall- und Röntgen-Goniometeraufnahmen der Strukturfaktor berechnet. Wir erhielten:

Hexagonale Achsen, $z = 2$ Molek/Elementarzelle, $Y(OH)_3$ hat $a = 6{,}24 \pm 0{,}01$ Å, $c = 3{,}53 \pm 0{,}02$ Å

Raumgruppe[2]: C_{6h}^2 — $C6_3/m$

Punktlagen: 2 Y in (*d*) $^2/_3, ^1/_3, ^1/_4$; $^1/_3, ^2/_3, ^3/_4$,
6 OH in (*h*) $x, y, ^1/_4$; $\bar{y}, x-y, ^1/_4$; $y-x, \bar{x}, ^1/_4$; $\bar{x}, \bar{y}, ^3/_4$; $y, y-x, ^3/_4$; $x-y, x, ^3/_4$

Parameter: $x = 0{,}287$; $y = 0{,}382$

Bauprinzipien: Die Struktur hat eine enge Verwandtschaft zum Typ[3] DO_{19}.

Die Struktur der Lanthanidentrihydroxyde[1] entspricht der des $Y(OH)_3$.

[1] Vergl. voranstehende (65.) Mitteilung über kristalline Hydroxyde der Lanthaniden und des Yttriums.

[2] Bezeichnung nach „Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen".

[3] Bezeichnung nach Strukturbericht der Z. Kristallogr.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Über Existenz und Stabilität von kristallinen Hydroxyden der seltenen Erden[1]

Von August Seitz

(65. Mitteilung von R. Fricke und Mitarbeitern über Hydroxyde und Oxydhydrate aus dem Laboratorium für anorgan. Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart[2])

(Z. Naturforschg. **1**, 321 [1946]; eingegangen am 27. Februar 1946)

Durch Erhitzen der Hydroxyde, der Lanthaniden und des Yttriums unter 10-*n*. Natronlauge bei $\approx 200^0$ im Autoklaven gelang es, die Trihydroxyde ($Me[OH]_3$) in mindestens mikroskopisch sichtbaren Kristallen herzustellen. Hiermit aufgenommene Abbaudiagramme und Röntgenaufnahmen ergaben, daß für sämtliche seltenen Erden außer dem kristallisierten Trihydroxyd ($Me[OH]_3$) noch ein kristallisiertes Monohydroxyd ($MeO[OH]$) existiert. Mit zunehmender Ordnungszahl sinkt die Zersetzungstemperatur dieser Hydroxyde von etwa 260 auf 200° beim Trihydroxyd und von etwa 390 bis 320° beim Monohydroxyd.

Von $Er(OH)_3$ und $Y(OH)_3$ konnten Drehkristallaufnahmen angefertigt werden. Die Trihydroxyde kristallisieren im hexagonalen System mit $c/a = 0{,}564$. Werte für a $La(OH)_3$ 6,61 Å; $Er(OH)_3$ 6,23 Å; $Y(OH)_3$ 6,24 Å; 2 Moleküle $Me(OH)_3$ in der Elementarzelle.

Hrn. Prof. Dr. Dr. Fricke danke ich für die Hilfe und das Interesse bei der Durchführung dieser Untersuchungen.

[1] Vergl. auch H. B. Weiser u. W. O. Milligan, J. physic. Chem. **42**, 673 [1938]; G. F. Hüttig u. M. Kantor, Z. anorg. allg. Chem. **202**, 421 [1931].

[2] Ausführliche Mitteilung seit 1. März 1945 im Druck bei der Z. anorg. allg. Chemie.

Kristallstruktur von $Y(OH)_3$[1]

Von Konrad Schubert und August Seitz

(66. Mitteilung von R. Fricke und Mitarbeitern über Hydroxyde und Oxydhydrate aus dem Institut für angewandte Metallkunde und dem Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart)

(Z. Naturforschg. **1**, 321 [1946]; eingegangen am 12. Juni 1946)

Für $X(OH)_3$ wurde an Hand von Drehkristall- und Röntgen-Goniometeraufnahmen der Strukturfaktor berechnet. Wir erhielten:

Hexagonale Achsen, $z = 2$ Molek/Elementarzelle, $Y(OH)_3$ hat $a = 6{,}24 \pm 0{,}01$ Å, $c = 3{,}53 \pm 0{,}02$ Å

Raumgruppe[2]: C_{6h}^2 — $C6_3/m$

Punktlagen: 2 Y in (*d*) $^2/_3, ^1/_3, ^1/_4$; $^1/_3, ^2/_3, ^3/_4$,
6 OH in (*h*) $x, y, ^1/_4$; $\bar{y}, x-y, ^1/_4$; $y-x, \bar{x}, ^1/_4$; $\bar{x}, \bar{y}, ^3/_4$; $y, y-x, ^3/_4$; $x-y, x, ^3/_4$

Parameter: $x = 0{,}287$; $y = 0{,}382$

Bauprinzipien: Die Struktur hat eine enge Verwandtschaft zum Typ[3] DO_{19}.

Die Struktur der Lanthanidentrihydroxyde[1] entspricht der des $Y(OH)_3$.

[1] Vergl. voranstehende (65.) Mitteilung über kristalline Hydroxyde der Lanthaniden und des Yttriums.

[2] Bezeichnung nach „Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen".

[3] Bezeichnung nach Strukturbericht der Z. Kristallogr.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Darstellung, alkalische Eigenschaften, Alterung und Löslichkeit von extrem reinem Aluminiumhydroxyd, sowie seine Verwendbarkeit zur Chromatographie

Von Hans Schmäh

(74. Mitteilung von R. Fricke und Mitarbeitern über aktive feste Stoffe* aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart)

(Z. Naturforschg. 1, 322—323 [1946]; eingegangen am 2. Mai 1946)

Darstellung

Es wurde vollkommen elektrolytfreies, ganz junges Aluminiumhydroxyd (α-Gel nach Willstätter und Kraut)[1] hergestellt, und zwar:

a) Durch Hydrolyse von reinstem Aluminiumäthylat[2].

Eine alkoholische Lösung von 3 g eisen- und siliciumfreiem Aluminiumäthylat in 100 ccm absol. Alkohol läßt man aus einem Tropftrichter mit ungefettetem Hahn in sehr dünnem Strahl zu rund 400 ccm lebhaft gerührtem, CO_2-freiem, doppelt destilliertem Wasser von Zimmertemperatur laufen, welches sich in einem dreihalsigen Kolben befindet, durch dessen zweite Öffnung ein KPG-Rührer durchgeführt und dessen dritte Öffnung mit einem Natronkalk-Rohr abgeschlossen ist. Nach der Fällung, während welcher die Temperatur um 6 bis 8° ansteigt, wird der Niederschlag durch Auswaschen mit doppelt destilliertem Wasser in der Zentrifuge gereinigt.

b) Durch Zersetzung von Leitfähigkeitswasser mit 99,99-proz. Aluminium[3].

Alkalische Eigenschaften der Oberfläche und Alterung

Dieses Aluminiumhydroxyd hat eine beträchtlich alkalisch reagierende Oberfläche. Es adsorbiert KCl oder $KClO_4$ oder K_2SO_4 aus neutraler Lösung unter Einstellung einer p_H von 8,5 bis 9,5, je nach Darstellungsweise des Adsorbens, relativer Menge des Adsorbens und Konzentration des Adsorbendum.

Diese sehr reinen Aluminiumhydroxyd-Präparate altern schnell über Böhmit zu Bayerit, am schnellsten das aus $Al + H_2O$ hergestellte (gut durchgebildeter Bayerit schon nach 30 Stdn. bei Zimmertemperatur). Dabei verringern. sich die alkalischen Eigenschaften der Oberfläche[4]. Die hydrolytisch adsorbierte Menge Elektrolyt nimmt sehr viel stärker ab als die ingesamt adsorbierte Menge.

Löslichkeit

Die Löslichkeit von jungem, ganz elektrolytfreiem Aluminiumhydroxyd in Reinstwasser wurde untersucht, und zwar:

a) Durch Ansäuern der vom Bodenkörper befreiten Lösung mit etwas Salzsäure, Eindampfen in der Platinschale auf ein kleines Volumen und colorimetrische Bestimmung des gelösten Aluminiums nach Th. Millner und F. Kunos[5] mit Eriochromcyanin unter Verwendung des lichtelektrischen Spektralphotometers nach G. Kortüm[6].

b) Durch Leitfähigkeitsmessungen.

Nach beiden Methoden ergab sich eine Löslichkeit von $< 10^{-6}$ Mol/Liter bei 18° C. Diese Löslichkeit liegt eine Zehnerpotenz tiefer als die bisher in der Literatur angegebenen Werte.

Verwendung zur Chromatographie

Vollkommen elektrolytfreies junges Aluminiumhydroxyd-Gel ist für die chromatographische Ad-

* Zugleich 67. Mitteilung über Hydroxyde und Oxydhydrate; 73. Mitteilg. über aktive feste Stoffe s. diese Z. **1**, 221 [1946].

[1] R. Willstätter, H. Kraut u. O. Erbacher, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 2451 [1925].

[2] Über die Feinstruktur von amorphem α-Gel vergl. S. Geiling u. R. Glocker, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **49**, 269 [1943]. In der Zusammenfassung müssen dort die Worte „und β-Gel" entfallen.

[3] Zur Darstellung vergl. die nachfolgende Mitteilung.

[4] R. Fricke u. E. v. Rennenkampff, Naturwiss. **24**, 762 [1936]; s. a. G. F. Hüttig u. W. Neuschul, Z. anorg. allg. Chem. **198**, 219 [1931]; G. F. Hüttig u. A. Peter, Kolloid. Z. **54**, 140 [1931].

[5] Z. analyt. Chem. **113**, 102 [1938].

[6] Chem. Techn. **15**, 167 [1942].

[7] Angew. Chem. **50**, 551 [1937]; s. den Gegensatz unseres Befundes zu den Anschauungen von G. M. Schwab, G. Siewert u. H. Jungnickel, Z. anorg. allg. Chem. **252**, 321 [1943].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

sorptionsanalyse von Schwermetallen nach G. M. Schwab und K. Jockers[7] ohne weiteres verwendbar.

Stabilität des daraus gewonnenen γ-Al_2O_3

Die aus den elektrolytfreien Präparaten durch Glühen hergestellten γ-Al_2O_3-Sorten begannen sich schon bei 900° C langsam in α-Al_2O_3 umzuwandeln, während nur wenig verunreinigte Präparate bei dieser Temperatur meist als γ-Al_2O_3 noch gut beständig sind.

Hrn. Prof. Dr. Dr. Fricke danke ich für die Anregung und die Hilfe bei der Durchführung obiger Untersuchungen.

Einfache Darstellung von gut durchgebildetem Bayerit

Von Hans Schmäh

(68. Mitteilung von R. Fricke und Mitarbeitern über Hydroxyde und Oxydhydrate aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart)[1]

(Z. Naturforschg. **1**, 323—324 [1946;] eingegangen am 21. Mai 1946)

Bayerit, das gegenüber Hydrargillit metastabile[2] γ-$Al(OH)_3$, gewinnt man einerseits durch Altern von amorphem $Al(OH)_3$[3] oder von Böhmit[4] unter Wasser[5], das nicht im geringsten sauer sein darf[6], oder unter Alkali[7], andererseits bei geeignet geleiteter, d. h. nicht zu langsam vor sich gehender Hydrolyse von Alkali-Aluminat-Lösungen[8].

Bayerit kristallisiert hexagonal[9], Hydrargillit monoklin pseudo-hexagonal[10]. Zwischen beiden Kristallarten gibt es in ihrer Struktur noch ungeklärte Übergangsstufen, die man als Bayerit B[8], C[6] usw. bezeichnet und die im Gegensatz zu Bayerit und Hydrargillit vielleicht keine definierten Modifikationen, sondern feste Lösungen oder ähnliches vorstellen[8].

Die genannten Darstellungsarten des Bayerit sind entweder zeitraubend oder unsicher. Letzteres gilt insbesondere auch für die Gewinnung aus Aluminatlösung wegen der Gefahr der Bildung von Hydrargillit oder Bayerit B. Ein Verfahren, welches bequem und sicher über das sogenannte „Schuppen-Gel" hinweg zu gut durchkristallisiertem Bayerit (A) führt, ist folgendes:

Aluminiumblech in Bandform (Merck) 99,99% wird in Stücke zerschnitten und durch Spülen mit frisch destilliertem Aceton entfettet. Sodann werden die Stücke durch schnelles Eintauchen in 0,1-*n*. $HgCl_2$-Lösung leicht amalgamiert, anschließend sofort gründlich mit fettfreiem destilliertem Wasser gespült und danach mit Leitfähigkeitswasser übergossen. Nach Umschütteln wird das Leitfähigkeitswasser abgegossen und durch frisches ersetzt. Nachdem diese Operation noch zweimal wiederholt ist, wird ein Schliffstopfen und Steigrohr aufgesetzt, dessen oberes Ende mit einem Natronkalkrohr abgeschlossen ist.

Das Aluminiumblech reagiert langsam mit dem Wasser. Es bildet sich ein zunächst durch unzersetzte Aluminiumflitterchen gräulich gefärbtes Produkt, das aus kleinen durchscheinenden, schuppenförmigen Flöckchen besteht. Die völlige Auflösung des Bleches nimmt einige Tage in Anspruch. Die zunächst gräulich gefärbten Flocken verlieren dann schließlich ihre Farbe und werden rein weiß.

Das Präparat ist zunächst röntgenamorphes α-Gel. Schon nach wenigen Stunden gehen die zu Anfang durchscheinenden Flöckchen in einen fein verteilten kreidigweißen Zustand über. Röntgenographisch handelt es sich um Alterung über eine kaum zu fassende β-Stufe zum γ-„Gel" und darüber hinaus zu einem nach Ausweis der Röntgeno-

[1] 67. Mittlg. von H. Schmäh voranstehend.

[2] R. Fricke, Z. anorg. allg. Chem. **175**, 249 [1928]; R. Fricke u. B. Wullhorst, Z. anorg. allg. Chem. **205**, 127 [1932]; R. Fricke u. H. Severin, Z. anorg. allg. Chem. **205**, 287 [1932].

[3] Struktur siehe bei S. Geiling u. R. Glocker, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **49**, 269 [1943].

[4] Vergl. Fricke-Hüttig, Hydroxyde und Oxydhydrate, Akad. Verl.-Ges. Leipzig 1937, S. 60.

[5] J. Böhm, Z. anorg. allg. Chem. **149**, 205 [1925]; L. Havestadt u. R. Fricke, Z. anorg. allg. Chem. **188**, 357 [1930].

[6] H. Kraut, E. Flake, W. Schmidt u. H. Volmer, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1357 [1942].

[7] R. Fricke u. K. Meyring, Z. anorg. allg. Chem. **214**, 269 [1933].

[8] R. Fricke, Z. anorg. allg. Chem. **179**, 287 [1929].

[9] Bezgl. der Struktur vergl. V. Montoro, Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz. **13**, 565 [1942]; Chem. Zbl. **1943** I, 1355.

[10] Struktur aufgeklärt von H. D. Megaw, Z. Kristallogr. **87**, 185 [1934].

sorptionsanalyse von Schwermetallen nach G. M. Schwab und K. Jockers[7] ohne weiteres verwendbar.

Stabilität des daraus gewonnenen γ-Al_2O_3

Die aus den elektrolytfreien Präparaten durch Glühen hergestellten γ-Al_2O_3-Sorten begannen sich schon bei 900° C langsam in α-Al_2O_3 umzuwandeln, während nur wenig verunreinigte Präparate bei dieser Temperatur meist als γ-Al_2O_3 noch gut beständig sind.

Hrn. Prof. Dr. Dr. Fricke danke ich für die Anregung und die Hilfe bei der Durchführung obiger Untersuchungen.

Einfache Darstellung von gut durchgebildetem Bayerit

Von Hans Schmäh

(68. Mitteilung von R. Fricke und Mitarbeitern über Hydroxyde und Oxydhydrate aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart)[1]

(Z. Naturforschg. 1, 323—324 [1946;] eingegangen am 21. Mai 1946)

Bayerit, das gegenüber Hydrargillit metastabile[2] γ-$Al(OH)_3$, gewinnt man einerseits durch Altern von amorphem $Al(OH)_3$[3] oder von Böhmit[4] unter Wasser[5], das nicht im geringsten sauer sein darf[6], oder unter Alkali[7], andererseits bei geeignet geleiteter, d. h. nicht zu langsam vor sich gehender Hydrolyse von Alkali-Aluminat-Lösungen[8].

Bayerit kristallisiert hexagonal[9], Hydrargillit monoklin pseudo-hexagonal[10]. Zwischen beiden Kristallarten gibt es in ihrer Struktur noch ungeklärte Übergangsstufen, die man als Bayerit B[8], C[6] usw. bezeichnet und die im Gegensatz zu Bayerit und Hydrargillit vielleicht keine definierten Modifikationen, sondern feste Lösungen oder ähnliches vorstellen[8].

Die genannten Darstellungsarten des Bayerit sind entweder zeitraubend oder unsicher. Letzteres gilt insbesondere auch für die Gewinnung aus Aluminatlösung wegen der Gefahr der Bildung von Hydrargillit oder Bayerit B. Ein Verfahren, welches bequem und sicher über das sogenannte „Schuppen-Gel" hinweg zu gut durchkristallisiertem Bayerit (A) führt, ist folgendes:

Aluminiumblech in Bandform (Merck) 99,99% wird in Stücke zerschnitten und durch Spülen mit frisch destilliertem Aceton entfettet. Sodann werden die Stücke durch schnelles Eintauchen in 0,1-*n*. $HgCl_2$-Lösung leicht amalgamiert, anschließend sofort gründlich mit fettfreiem destilliertem Wasser gespült und danach mit Leitfähigkeitswasser übergossen. Nach Umschütteln wird das Leitfähigkeitswasser abgegossen und durch frisches ersetzt. Nachdem diese Operation noch zweimal wiederholt ist, wird ein Schliffstopfen und Steigrohr aufgesetzt, dessen oberes Ende mit einem Natronkalkrohr abgeschlossen ist.

Das Aluminiumblech reagiert langsam mit dem Wasser. Es bildet sich ein zunächst durch unzersetzte Aluminiumflitterchen gräulich gefärbtes Produkt, das aus kleinen durchscheinenden, schuppenförmigen Flöckchen besteht. Die völlige Auflösung des Bleches nimmt einige Tage in Anspruch. Die zunächst gräulich gefärbten Flocken verlieren dann schließlich ihre Farbe und werden rein weiß.

Das Präparat ist zunächst röntgenamorphes α-Gel. Schon nach wenigen Stunden gehen die zu Anfang durchscheinenden Flöckchen in einen fein verteilten kreidigweißen Zustand über. Röntgenographisch handelt es sich um Alterung über eine kaum zu fassende β-Stufe zum γ-„Gel" und darüber hinaus zu einem nach Ausweis der Röntgeno-

[1] 67. Mittlg. von H. Schmäh voranstehend.
[2] R. Fricke, Z. anorg. allg. Chem. **175**, 249 [1928]; R. Fricke u. B. Wullhorst, Z. anorg. allg. Chem. **205**, 127 [1932]; R. Fricke u. H. Severin, Z. anorg. allg. Chem. **205**, 287 [1932].
[3] Struktur siehe bei S. Geiling u. R. Glocker, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **49**, 269 [1943].
[4] Vergl. Fricke-Hüttig, Hydroxyde und Oxydhydrate, Akad. Verl.-Ges. Leipzig 1937, S. 60.
[5] J. Böhm, Z. anorg. allg. Chem. **149**, 205 [1925]; L. Havestadt u. R. Fricke, Z. anorg. allg. Chem. **188**, 357 [1930].
[6] H. Kraut, E. Flake, W. Schmidt u. H. Volmer, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1357 [1942].
[7] R. Fricke u. K. Meyring, Z. anorg. allg. Chem. **214**, 269 [1933].
[8] R. Fricke, Z. anorg. allg. Chem. **179**, 287 [1929].
[9] Bezgl. der Struktur vergl. V. Montoro, Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz. **13**, 565 [1942]; Chem. Zbl. **1943** I, 1355.
[10] Struktur aufgeklärt von H. D. Megaw, Z. Kristallogr. **87**, 185 [1934].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

gramme sehr gut durchkristallisierten Bayerit. Die Bayerit-Linien sind schon nach 25 bis 30 Stunden vorhanden, nach etwas längerer Wartezeit sehr gut durchgebildet.

Während des ganzen Vorganges wird nicht erhitzt. Man kann den Verlauf durch Zugabe von ein wenig Alkali beschleunigen. Doch besteht dann die Gefahr, daß schon Bayerit B bzw. C gebildet wird[6].

Hrn. Prof. Dr. Dr. Fricke danke ich für die Anregung und die Hilfe bei der Durchführung obiger Untersuchung.

Über die schonende Inaktivierung von pyrophoren Stoffen

Von Hermann Müller †

(75. Mitteilung von R. Fricke und Mitarbeitern über aktive feste Stoffe aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart)

Z. Naturforschg. **1**, 324 [1946]; eingegangen am 2. Mai 1946)

Bei pyrophoren Stoffen kann man eine „spontane" Pyrophorität von der gewöhnlichen Pyrophorität unterscheiden. Spontan pyrophor sind Materialien, welche in Berührung mit Luft sofort aufglühen, während die einfach pyrophoren Substanzen erst nach Berührung mit einem heißen Gegenstand zünden und weiterbrennen.

Die Hantierung mit pyrophoren Substanzen wird wesentlich erleichtert, wenn sie nur noch einfach pyrophor sind. Dies (unten einfach als Inaktivierung bezeichnet) wurde früher erreicht durch Öffnen der das spontan pyrophore Material enthaltenden Glasgefäßchen unter einer sauerstoffreien 0,5-proz. Lösung von Acetylcellulose in Aceton, Abgießen der überstehenden Lösung und Abdunstenlassen des Lösungsmittels[1].

Später zeigte sich, daß eine Beimischung von Acetylcellulose zu der Inaktivierungsflüssigkeit nicht notwendig war. Die Inaktivierung geschah dann durch Öffnen der Glasgefäßchen unter 96-proz. Äthylalkohol[2].

Es wurden nun weitere Versuche unternommen, um festzustellen, ob der Sauerstoffgehalt der Lösungsmittelmoleküle oder der Luftsauerstoffgehalt der betr. Lösungsmittel für die Inaktivierung von Bedeutung war. Die Versuche wurden mit pyrophorem Kobalt[3] durchgeführt. Hierbei zeigte sich erstaunlicherweise, daß eine Inaktivierung auch unter reinen Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Petroläther oder Ligroin, möglich war, ja daß sie sogar ohne weiteres gelang, nachdem die Kohlenwasserstoffe durch gründliches Siedenlassen am Rückflußkühler unter Durchleiten von sauerstofffreiem H_2 oder N_2 ganz von Luftsauerstoff befreit worden waren[4].

Die Erklärung kann nur darin zu suchen sein, daß beim Abdunsten des Lösungsmittels von der Substanz der Luftsauerstoff so langsam zutritt, daß sich ohne Zündung eine oberflächliche Oxydhaut auf der Substanz bildet, die das darunter liegende Material schützt[5].

[1] R. Fricke u. F. R. Meyer, Z. physik. Chem. (A) **183**, 177 [1938].
[2] R. Fricke u. W. Schweckendiek, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46**, 90 [1940].
[3] R. Fricke u. Hermann Müller, Naturwiss. **30**, 439 [1942].
[4] F. R. Meyer u. G. Ronge, Angew. Chem. **52**, 637 [1939].
[5] Vergl. auch A. Winkel u. R. Haul, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 611 [1938].

gramme sehr gut durchkristallisierten Bayerit. Die Bayerit-Linien sind schon nach 25 bis 30 Stunden vorhanden, nach etwas längerer Wartezeit sehr gut durchgebildet.

Während des ganzen Vorganges wird nicht erhitzt. Man kann den Verlauf durch Zugabe von ein wenig Alkali beschleunigen. Doch besteht dann die Gefahr, daß schon Bayerit B bzw. C gebildet wird[6].

Hrn. Prof. Dr. Dr. Fricke danke ich für die Anregung und die Hilfe bei der Durchführung obiger Untersuchung.

Über die schonende Inaktivierung von pyrophoren Stoffen

Von Hermann Müller †

(75. Mitteilung von R. Fricke und Mitarbeitern über aktive feste Stoffe aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart)

Z. Naturforschg. **1**, 324 [1946]; eingegangen am 2. Mai 1946)

Bei pyrophoren Stoffen kann man eine „spontane" Pyrophorität von der gewöhnlichen Pyrophorität unterscheiden. Spontan pyrophor sind Materialien, welche in Berührung mit Luft sofort aufglühen, während die einfach pyrophoren Substanzen erst nach Berührung mit einem heißen Gegenstand zünden und weiterbrennen.

Die Hantierung mit pyrophoren Substanzen wird wesentlich erleichtert, wenn sie nur noch einfach pyrophor sind. Dies (unten einfach als Inaktivierung bezeichnet) wurde früher erreicht durch Öffnen der das spontan pyrophore Material enthaltenden Glasgefäßchen unter einer sauerstoffreien 0,5-proz. Lösung von Acetylcellulose in Aceton, Abgießen der überstehenden Lösung und Abdunstenlassen des Lösungsmittels[1].

Später zeigte sich, daß eine Beimischung von Acetylcellulose zu der Inaktivierungsflüssigkeit nicht notwendig war. Die Inaktivierung geschah dann durch Öffnen der Glasgefäßchen unter 96-proz. Äthylalkohol[2].

Es wurden nun weitere Versuche unternommen, um festzustellen, ob der Sauerstoffgehalt der Lösungsmittelmoleküle oder der Luftsauerstoffgehalt der betr. Lösungsmittel für die Inaktivierung von Bedeutung war. Die Versuche wurden mit pyrophorem Kobalt[3] durchgeführt. Hierbei zeigte sich erstaunlicherweise, daß eine Inaktivierung auch unter reinen Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Petroläther oder Ligroin, möglich war, ja daß sie sogar ohne weiteres gelang, nachdem die Kohlenwasserstoffe durch gründliches Siedenlassen am Rückflußkühler unter Durchleiten von sauerstofffreiem H_2 oder N_2 ganz von Luftsauerstoff befreit worden waren[4].

Die Erklärung kann nur darin zu suchen sein, daß beim Abdunsten des Lösungsmittels von der Substanz der Luftsauerstoff so langsam zutritt, daß sich ohne Zündung eine oberflächliche Oxydhaut auf der Substanz bildet, die das darunter liegende Material schützt[5].

[1] R. Fricke u. F. R. Meyer, Z. physik. Chem. (A) **183**, 177 [1938].
[2] R. Fricke u. W. Schweckendiek, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46**, 90 [1940].
[3] R. Fricke u. Hermann Müller, Naturwiss. **30**, 439 [1942].
[4] F. R. Meyer u. G. Ronge, Angew. Chem. **52**, 637 [1939].
[5] Vergl. auch A. Winkel u. R. Haul, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 611 [1938].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Darstellung eines Azulens vom Guaj-Azulen-Typus aus *m*-Cymol

Von HERMANN HIPPCHEN

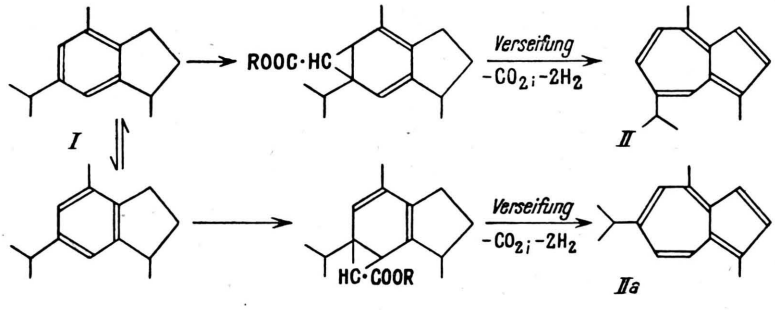
Aus der Chem. Abteilung des Forschungsinstituts für Chemotherapie „Georg-Speyer-Haus"; Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. **1**, 325—327 [1946]; eingegangen am 29. April 1946)

Aus *m*-Cymol wurde über 2-Methyl-4-isopropyl-benzylchlorid (IV) durch Acetessigesterkondensation und nachfolgende Cyclisierung 1.4-Dimethyl-6-isopropyl-inden-carbonsäure-(2) (IX) dargestellt, welche, decarboxyliert, zum Indan I reduziert wurde. Das Indan I lieferte bei der Behandlung mit Diazoessigester nach Pfau und Plattner schließlich ein Azulen vom Guaj-Typus, dessen Identität mit natürlichem Guaj-Azulen noch nicht bewiesen werden konnte.

Als Endprodukt der Anlagerung von Diazoessigester an 1.4-Dimethyl-6-isopropyl-indan (I) nach dem allgemein anwendbaren Verfahren von A. St. Pfau und Pl. A. Plattner[1] ist das 1.4-*Dimethyl-7-isopropyl-azulen* (II) zu erwarten. Diese Formel entspricht derjenigen, welche für das natürliche *Guaj-Azulen* ermittelt worden ist[2].

Nach den Feststellungen bei der Synthese des 1.6.8-Trimethyl-azulens[3] ist bei der genannten Reaktion auch mit dem Entstehen des 1.4-Dimethyl-6-isopropyl-azulens (II a) zu rechnen. Die Bildung des Azulens II ist aber nach den bisher gesammelten Erfahrungen über die Anlagerung von Diazoessigester an substituierte Indane als wahrscheinlicher anzunehmen als die von II a. Die beiden Azulene II und II a müßten durch ihre Absorptionsspektren deutlich zu unterscheiden sein, da nach den von Plattner und H. Roniger[4] festgestellten Gesetzmäßigkeiten die Banden um durchschnittlich 30 mμ verschoben sein sollten. Unsere Synthese führte nun zu einem Azulen, dessen Spektrum seinem Charakter nach in die erste der von Plattner[5] angegebenen drei Gruppen gehört, ebenso wie auch das Guaj-Azulen. Nach unseren Beobachtungen liegen die Banden des in vorliegender Arbeit beschriebenen Kohlenwasserstofes durchschnittlich nur um 1 bis 3 mμ höher, als in der Literatur für das Spektrum des Guaj-Azulens angegeben wird[5]. Wegen der Fehlerbreite der visuellen Meßmethode lassen sich ohne direkten Vergleich keine sicheren Rückschlüsse auf die Identität zweier Azulene ziehen. Es schmolzen aber das Pikrat unseres Produktes um 9°, das Trinitrobenzolat um 20° tiefer als die entsprechenden Derivate des Guaj-Azulens[6]. Da mir kein



[1] Helv. chim. Acta **22**, 202 [1939].
[2] Pl. A. Plattner u. L. Lemay, ebenda **23**, 897 [1940]; Pl. A. Plattner u. G. Magyar, ebenda **24** 191 [1941].
[3] Th. Wagner-Jauregg, E. Frieß, H. Hippchen u. F. Prier, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 1157 [1943].
[4] Helv. chim. Acta **26**, 905 [1943].
[5] ebenda **24**, 283 E [1941].
[6] L. Ruzicka u. E. A. Rudolph, Helv. chim. Acta **9**, 135 [1926]. — Der Mischschmelzpunkt zwischen dem Pikrat unseres Produktes und dem des Chamazulens liegt bei 100—102° (Mischschmp. Cham- + Guaj-Azulenpikrat: 103—106°. L. Ruzicka u. A. J. Haagen-Smit, Helv. chim. Acta **14**, 1108 [1931]).

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

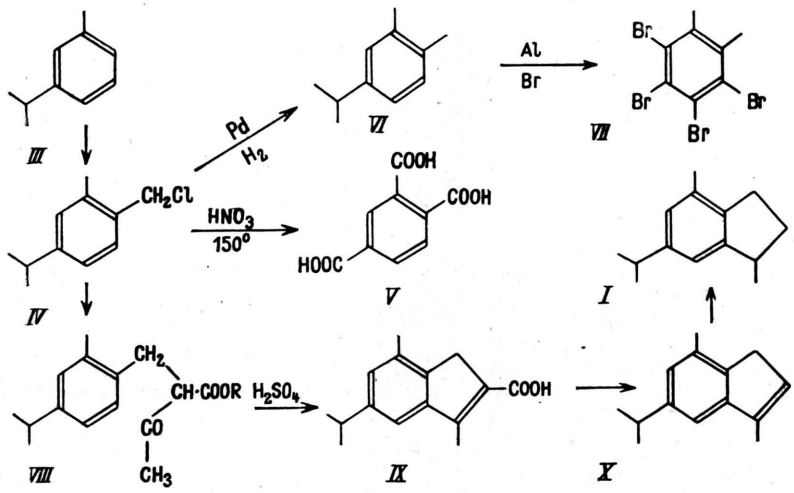
Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

natürliches Guaj-Azulen als Vergleichsmaterial zur Verfügung steht, kann vorläufig nicht einwandfrei entschieden werden, ob diese tiefen Schmelzpunkte auf Beimengungen beruhen oder ob ein neues Azulen vorliegt, somit die Synthese einen ganz unerwarteten Verlauf genommen hat.

Als Ausgangsmaterial diente *m-Cymol* (III), das nach Wallach aus Fenchon dargestellt worden war[7]. Dieses wurde durch Chlormethylierung in 2-*Methyl*-4-*isopropyl-benzylchlorid* (IV) übergeführt. Die Anordnung der Substituenten in IV wurde durch Oxydation mit Salpetersäure sichergestellt, die zur Trimellithsäure (V) führte. Die vicinale Stellung der Methyl- und der Chlormethylgruppe in IV konnte durch reduktive Eliminierung des Chlors bewiesen werden. Der so gewonnene Kohlenwasserstoff VI stimmt mit dem von A. Klages und F. Sommer[8] dargestellten 1.2-Dimethyl-4-isopropyl-benzol in Brechungsindex und Siedepunkt überein. Durch Überführen in das *Tetrabrom-o-xylol* VII mit Hilfe von Brom und Aluminium[9] wurde dessen Struktur eindeutig bewiesen.

IV wurde mit Acetessigester zu VIII umgesetzt und mit Schwefelsäure entsprechend den Angaben von W. Roser[10] zur 1.4-*Dimethyl*-6-*isopropyl-inden-carbonsäure*-(2) (IX) cyclisiert. Durch Decarboxylierung mit Natronkalk entstand daraus das 1.4-*Dimethyl*-6-*isopropyl-inden* (X), das bei der Reduktion mit Palladium und Wasserstoff das *Indan* I lieferte.



Beschreibung der Versuche

2-Methyl-4-isopropyl-benzylchlorid (IV)[11]

In ein Gemisch von 80 g *m-Cymol*[7] (III; Sdp. 175 bis 178°, n_D^{19} 1,4930), 63,5 g *Formalin* (40-proz.) und 318 g konz. Salzsäure wurde bei 60—70° unter kräftigem Rühren 5 Stdn. HCl eingeleitet. Dann wurde auf Eis gegossen, in Äther aufgenommen und neutral gewaschen. Die Ätherlösung wurde über Calciumchlorid getrocknet, das Lösungsmittel verjagt und der Rückstand fraktioniert.

I) $Sdp._{15}$ 60—100°; ca. 20 g; $n_D^{21} = 1{,}4929$ fast halogenfrei

II) $Sdp._{15}$ 116—121°; ca. 19 g; $n_D^{21} = 1{,}5268$ Gef. Cl 19,27/08%

III) $Sdp._{15}$ 122—123—127°; ca. 52 g; $n_D^{21} = 1{,}5278$ Gef. Cl 19,58%

$C_{11}H_{15}Cl$ (182,6) Ber. Cl 19,42%

Oxydation zu Trimellithsäure (V)

2 g der voran beschriebenen Fraktion III wurden mit 10 ccm *Salpetersäure* (*d* 1,4) 20 Stdn. im Bombenrohr auf 150° erhitzt, der Bombeninhalt auf dem Wasserbad eingeengt und die ausgefallenen Kristalle 2-mal aus Eisessig umkristallisiert. Schmp. 227°.

1.2-Dimethyl-4-isopropyl-benzol (VI)

5 g des substituierten Benzylchlorids IV wurden nach Zusatz von Palladium-Tierkohle bis zum Stillstand der Wasserstoffaufnahme hydriert. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde die Ätherlösung neutral gewaschen, getrocknet und über Natrium destilliert. Sdp. 206 bis 208°. $n_D^{17} = 1{,}5005$.

3.4.5.6-Tetrabrom-o-xylol (VII)

Eine Probe des vorstehend beschriebenen Produktes wurde tropfenweise mit *Brom* versetzt, in dem 1% *Aluminium* gelöst worden war. Unter Zischen trat lebhafte Reaktion ein. Der Bromüberschuß wurde durch schwaches Erwärmen im Luftstrom entfernt, die zurückgeblie-

[7] Liebigs Ann. Chem. **275**, 158 [1893]; **284**, 324 [1894].
[8] Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 2311 [1906].
[9] ebenda, 2308.
[10] Liebigs Ann. Chem. **247**, 157 [1888].
[11] Die Chlormethylierung des *m*-Cymols und der oxydative Abbau des erhaltenen Produktes nach Th. Wagner-Jauregg u. F. Prier (unveröffentlicht).

bene fast weiße Substanz mit Wasser gewaschen und aus Benzol umkristallisiert. Das Produkt zeigte den von Klages u. Sommer[8] angegebenen Schmp. von 261°[12].

2-Methyl-4-isopropyl-benzylacetessigester (VIII)

4,1 g *Natrium*, 60 g absol. Alkohol und 35 g *Acetessigester* wurden zur Umsetzung gebracht und langsam mit 32 g *2-Methyl-4-isopropyl-benzylchlorid* versetzt. Man ließ 1 Stde. bei Zimmertemperatur stehen und erhitzte sodann noch 1 Stde. zum Sieden. Danach dampfte man den Alkohol möglichst vollständig ab, machte mit Essigsäure schwach sauer, nahm in Äther auf und entfernte durch Waschen mit Wasser die anorganischen Bestandteile. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel vertrieben und der Rückstand im Vak. destilliert. Ausbeute 42 g (87% d. Th.). Schwach zwiebelartig riechendes, fast farbloses Öl. Sdp.$_1$ 149—152°, n_D^{22} = 1,4998.

1.4-Dimethyl-6-isopropyl-inden-carbonsäure-(2) (IX)

Verb. VIII wurde in die 6- bis 8-fache Menge konz. *Schwefelsäure* eingetragen, der einige Tropfen Wasser zugesetzt wurden. Nach 5-stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur goß man auf Eis und nahm das ausgefallene weiße Pulver in Äther auf. Nach dem Waschen und Trocknen der Ätherlösung verjagte man das Lösungsmittel und löste die Säure, die schon beim Einengen der Ätherlösung auskristallisierte, aus Alkohol um. Das gewünschte Produkt fiel so als weißes Pulver an, das bei 205° zu erweichen begann und bei 226° durchschmolz.

Beim Lösen des substituierten Acetessigesters VIII in der 6- bis 8-fachen Menge Eisessig-Schwefelsäure im Verhältnis 2 : 3 schied sich die Säure gleich in Form winziger Nadeln ab. Es empfiehlt sich jedoch das Aufnehmen in Äther, weil das Filtrieren und Auswaschen recht umständlich ist.

1.4-Dimethyl-6-isopropyl-indan (I)

23 g Säure IX wurden mit der gleichen Gewichtsmenge *Natronkalk* innig verrieben und im Destillationskölbchen langsam zur schwachen Rotglut erhitzt. Dabei destillierten 15 g braunes, mit einigen Wassertröpfchen durchsetztes Öl. Dieses wurde in Äther aufgenommen, gewaschen, getrocknet und nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vak. destilliert. Ohne Vorlauf gingen bei 140 bis 142°/20 mm 12 g schwach gelbes Öl über [2.4-Dimethyl-6-isopropyl-inden (X)], während eine geringe Menge Öl im Destillationsgefäß hinterblieb, das beim Erkalten erstarrte. Das Indenderivat wurde sofort mit Palladium-Tierkohle in ätherischer Lösung zum Indanderivat (I) hydriert, nach Beendigung der Wasseraufnahme der Katalysator abfiltriert und der Rückstand destilliert. Sdp.$_{18}$ 128—132°, n_D^{21} = 1,5232.

Zur Analyse wurde der Kohlenwasserstoff noch einmal über Natrium destilliert.

$C_{14}H_{20}$ (188,2). Ber. C 89,3, H 10,7.
Gef. C 89,26, 89,26, H 10,45, 10,49.

1.4-Dimethyl-7-isopropyl-azulen (II?)

Die Anlagerung von *Diazoessigester* geschah in bekannter Weise durch Eintropfenlassen des Diazoessigesters in das auf 130° erhitzte Indan. Anschließend wurde langsam auf 160—170° erhitzt und 1 Stde. bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abdestillieren des unverbrauchten Indans ging das rohe Anlagerungsprodukt zwischen 130—170°/0,2 mm über.

8 g des Anlagerungsproduktes wurden durch Kochen mit alkohol. Kali verseift. Dabei schieden sich dunkelblaue Tropfen ab, die sich auf der Oberfläche des Reaktionsgemisches ansammelten. Beim Aufarbeiten wurden 2,5 g unverseiftes (bzw. disproportioniertes und decarboxyliertes), tief dunkelblaues Öl (*A*) erhalten sowie 4,5 g saure Anteile (*B*).

Das erhaltene Säuregemisch (*B*) wurde ohne vorherige Destillation mit 0,7 g Palladium-Tierkohle (15-proz.) dehydriert. Das Destillat wurde zur ersten Reinigung in Hexanlösung durch eine Aluminiumoxydsäule filtriert. Dann wurde das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand (2,8 g) mit Alkohol und 1,5 g *Trinitrobenzol* aufgekocht, die beim Erkalten ausfallenden Kristalle scharf abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Das Rohprodukt wurde mit Hexan und Aluminiumoxyd aufgekocht und an einer Aluminiumoxydsäule zerlegt. Sodann wurde die Hexanlösung wieder eingedampft und der Rückstand erneut mit der berechneten Menge Trinitrobenzol und wenig Alkohol aufgekocht. Das so erhaltene *Trinitrobenzolat* schmolz bei 128°. Nach 2-maligem Umkristallisieren aus Alkohol lag der Schmelzpunkt bei 131—132° und ließ sich durch weiteres Umkristallisieren nur noch unwesentlich steigern.

$C_{21}H_{21}O_6N_3$ (411,1). Ber. N 10,22.
Gef. N 10,19, 10,24.

Eine Probe des Azulens wurde in alkohol. Lösung mit *Pikrinsäure* aufgekocht. Das beim Erkalten in langen Nadeln ausfallende Anlagerungsprodukt schmolz bei 108 bis 109°. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol konnte der Schmelzpunkt auf 112—113° erhöht werden.

Aus den bei der Verseifung erhaltenen neutralen Anteilen (*A*) wurde ein Trinitrobenzolat vom Schmp. 129 bis 130° erhalten.

[12] O. Jacobsen (Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 2378 [1884]) gibt einen Schmp. von 262° an, F. O. Blümlein (Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 2492 [1884]) 254—255°.

Zur Konstitution der Hefenucleinsäure[1]

Von GERHARD SCHRAMM, GERNOT BERGOLD und HEINRICH FLAMMERSFELD

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie, Abteilung Virusforschung, Tübingen

(Z. Naturforschg. **1**, 328—336 [1946]; eingegangen am 4. September 1945)

Von Hefenucleinsäuren verschiedenen Ursprungs werden die Diffusionskonstanten und bei einigen auch die Sedimentationskonstanten in der Ultrazentrifuge gemessen. Hieraus werden die Molekulargewichte und die Formkonstanten der Nucleinsäuren ermittelt.

Um die Verknüpfungsart der Mononucleotide in der Hefenucleinsäure festzustellen, wird Hefenucleinsäure mit kristallisierter Ribonuclease gespalten. Bei maximaler Spaltung mit diesem Enzym entsteht nur ein freies Säureäquivalent auf je 4 Phosphoratome. Werden die mit Ribonuclease erhaltenen Spaltstücke mit „Nucleophosphatase" aus Dünndarmschleimhaut behandelt, so werden die restlichen 3 Säureäquivalente erfaßt, was einer vollständigen Spaltung in freie Mononucleotide entsprechen würde.

Die Diffusionskonstante der mit Ribonuclease erhaltenen Spaltstücke wird gemessen. Es ergibt sich nicht der für ein Tetranucleotid erwartete Wert, sondern der eines Mononucleotids. Das Gemisch der Spaltstücke wird weiterhin elektrophoretisch untersucht.

Zur Deutung der gewonnenen Ergebnisse wird angenommen, daß die Verknüpfung der Mononucleotide untereinander durch Ribonuclease in gleicher Weise gespalten, aber bei einem Teil der entstehenden Mononucleotide die Phosphorsäuregruppe innermolekular verestert wird. Entgegen den bisherigen Anschauungen ergibt sich jedenfalls aus der Spaltung der Hefenucleinsäuren mit Ribonuclease kein Hinweis darauf, daß in ihr besondere Tetranucleotide vorgebildet sind.

Nach den Untersuchungen von Caspersson[2] darf man annehmen, daß die Nucleinsäuren eine wesentliche Rolle bei der Eiweißvermehrung spielen. In Übereinstimmung hiermit enthalten alle bisher genauer untersuchten Virusproteine Polynucleotide, die einfachen Virusmoleküle definierter Zusammensetzung *Ribonucleinsäure*, die komplizierteren in der Hauptsache *Desoxyribonucleinsäure*. Um die Virusvermehrung chemisch verstehen und beeinflussen zu können, ist daher eine genaue Kenntnis der Struktur der Polynucleotide, insbesondere der Ribonucleotide vom Typus der Hefenucleinsäure erforderlich. Im Rahmen unserer Untersuchung über die Nucleinsäuren der Virusarten wurden daher zunächst einige Vorversuche mit Hefenucleinsäure durchgeführt.

Für die Strukturermittlung ist zunächst die einwandfreie Bestimmung des *Molekulargewichtes* von grundlegender Bedeutung. Für die Hefenucleinsäure wurde u. a. die Formel eines cyclischen Tetranucleotids und für bestimmte Fälle auch die eines offenen Tetranucleotids diskutiert. F. G. Fischer und Mitarbeiter[3,4] nehmen hingegen auf Grund der von ihnen bestimmten Dialysenkonstanten an, daß die von ihnen untersuchten Präparate aus etwa 30 Mononucleotiden bestehen. Wegen der theoretischen Bedenken, die gegen die Dialysenmethode bestehen, halten die Autoren allerdings eine Nachprüfung ihrer Ergebnisse mit einer einwandfreien Methode für wünschenswert. Wir bestimmten nun das Molekulargewicht der Hefenucleinsäure nach dem von Svedberg angegebenen Verfahren aus der Sedimentationskonstanten in der Ultrazentrifuge und der Diffusionskonstanten, das unabhängig ist von allen Voraussetzungen über die Form und Hydratation der Teilchen.

Nach Svedberg ist

$$M = \frac{R \cdot T \cdot s_{20}}{D_{20} \cdot (1 - V\varrho)} \qquad (1)$$

(M = Molekulargewicht, R = Gaskonstante, T = absolute Temperatur, s_{20} = Sedimentationskonstante, D_{20} = Diffusionskonstante, V = spezif. Volumen der gelösten Substanz, ϱ = Dichte der Lösung).

[1] Die Arbeit wurde am 20. September 1944 bei der Zeitschrift für physiologische Chemie eingereicht, ist aber dort nicht mehr erschienen.

[2] T. Caspersson, Naturwiss. **29**, 33 [1941].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Es wurden zunächst die Diffusionskonstanten verschiedener Hefenucleinsäurepräparate gemessen, die uns von der Firma Boehringer & Söhne zur Verfügung gestellt wurden. Die Versuche wurden in einer Schieberzelle nach O. Lamm[5] durchgeführt, und zwar in der von G. Bergold entwickelten Form[5a]. Die Diffusion wurde refraktometrisch nach der Lammschen Skalenmethode verfolgt. Die für die verschiedenen Hefenucleinsäuren gefundenen Diffusionskonstanten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Weiterhin sind hier die maximalen Molekulargewichte angegeben, die sich aus der Diffusionskonstanten berechnen lassen, wenn man annimmt, daß die Moleküle die Form starrer Kugeln haben. In diesem Falle kann aus der Reibung f_s, die die Moleküle bei der Diffusion erfahren, nach dem Stokesschen Gesetz ihr Radius, hieraus das Volumen und schließlich mit Hilfe des spezif. Volumens auch das Molekulargewicht berechnet werden:

$$D_{20} = \frac{RT}{f_o} = \frac{RT}{N\,6\pi\eta r} \qquad (2)$$

$$M = \frac{4N\pi}{3V} \cdot \left(\frac{RT}{6\pi\eta N D_{20}}\right)^3 \qquad (3)$$

(N = Avogadrosche Zahl, η = Zähigkeit des Lösungsmittels, r = Molekülradius).

[3] F. G. Fischer, J. Böttger u. H. Lehmann-Echternacht, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **271**, 246 [1914].

Das spezifische Volumen der als Natriumsalz gelösten Hefenucleinsäure wurde von uns zu 0,594 bestimmt.

Für die genaue Bestimmung des Molekulargewichtes nach (1) ist die Messung der Sedimentationskonstanten notwendig, die allerdings wegen der geringen Größe von s_{20} schwierig ist. Nach 6-stdg. Zentrifugieren bei 40 000 Umdrehungen/min in unserer luftgetriebenen Ultrazentrifuge wurde jedoch eine deutliche Sedimentation beobachtet, deren Geschwindigkeit nach der Lammschen Skalenmethode verfolgt werden konnte. Die für die drei Präparate mit dem höchsten Molekulargewicht gefundenen Werte sind in Tab. 1 wiedergegeben. Für die Nucleinsäure C und D ergibt sich somit ein Molekulargewicht von etwa 11 000. Das Präparat E erwies sich als uneinheitlich, so daß die genaue Bestimmung der Sedimentationsgrenze schwierig ist, die für M_s und f/f_0 angegebenen Werte sind daher unsicher. Die höheren Diffusionskonstanten der anderen Präparate zeigen, daß diese zum Teil ein erheblich geringeres Molekulargewicht besitzen. Es ist anzunehmen, daß bei ihrer Herstellung ein mehr oder weniger weitgehender Abbau stattgefunden hat.

Substanz	Konz. %	Lösungsmittel	D_{20}	M_D	s_{20}	M_S	f/f_0
Nucleinsäure N	0,8	0,1-*m*. $NaHCO_3$	27,0	2 090	—	—	—
Nucleinsäure N	0,8	0,01-*m*. NaCl	27,3	2 030	—	—	—
Nucleinsäure F (Natr. nucleinic.) .	0,8	0,1-*m*. $NaHCO_3$	17,9	7 200	—	—	—
Nucleinsäure A (Handelsware I) .	0,8	0,1-*m*. $NaHCO_3$	15,0	12 200	—	—	—
Nucleinsäure B (Handelsware II).	0,8	0,1-*m*. $NaHCO_3$	13,6	16 400	—	—	—
Nucleinsäure C (Handelsware III)	0,8	0,1-*m*. $NaHCO_3$	11,6	26 700	2,3	11 800	1,31
Nucleinsäure D (aus Bergin-Hefe)	0,8	0,1-*m*. $NaHCO_3$	11,4	27 700	2,0	10 600	1,41
Nucleinsäure D (aus Bergin-Hefe)	0,4	0,1-*m*. $NaHCO_3$	11,6	26 300	—	—	—
Nucleinsäure E (aus Zellstoffhefe)	0,8	0,1-*m*. $NaHCO_3$	10,2	38 800	1,1	(6 600)	(1,81)

D_{20} = Diffusionskonstante in 10^{-7} cm²/sec., reduziert auf Wasser als Lösungsmittel und 20°
M_D = Molekulargewicht, berechnet aus D_{20} nach (3)
s_{20} = Sedimentationskonstante in Svedberg (10^{-13} cm/sec dyn)
M_S = Molekulargewicht, berechnet aus D_{20} und s_{20} nach (1)
f/f_0 = Reibungsverhältnis

Tab. 1. Molekulargewichte verschiedener Hefenucleinsäuren.

[4] F. G. Fischer, Naturwiss. **30**, 377 [1942].
[5] O. Lamm, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis, Ser. IV, **10**, Nr. 6 ([1937].
[5a] Vergl. G. Bergold, ds. Z. **1**, 100 [1946].

Das tatsächliche Molekulargewicht M_s ist bedeutend niedriger als das aus der Diffusionskonstante berechnete maximale Gewicht. Der molare Reibungskoeffizient f der Nucleinsäure ist also größer als die Reibung kugelförmiger Teilchen gleichen Molekulargewichtes. Die Reibungserhöhung kann darauf zurückgeführt werden, daß das Molekül stark hydratisiert ist oder aber eine längliche ellipsoide Gestalt besitzt. Im letzteren Fall würde sich aus dem Reibungsverhältnis $f/f_0 = 1{,}4$ ein maximales Achsenverhältnis von 1 : 7 für das ellipsenförmige Nucleinsäuremolekül ergeben. Die Hefenucleinsäure ist also im Vergleich zur Thymonucleinsäure, die eine ausgesprochen fadenförmige Gestalt mit einem Molekulargewicht von mehreren Millionen besitzt, ein verhältnismäßig kleines kompaktes Molekül.

Bei der Schwierigkeit der Sedimentationsmessung kann über die Einheitlichkeit der untersuchten Präparate keine genaue Aussage gemacht werden. Es scheint jedoch bei den höchstmolekularen Präparaten C und D keine ausgesprochene Polydispersität vorzuliegen. Auffallend ist, daß die aus verschiedenem Ausgangsmaterial gewonnenen Nucleinsäuren in ihrem Molekulargewicht miteinander übereinstimmen und von der gleichen Größe sind wie das aus Tabakmosaikvirus isolierte Polyribonucleotid, dem ein Molekulargewicht von 11 000 zukommen soll[6]. Es scheint demnach, daß diese Molekülgröße durch eine besondere Stabilität ausgezeichnet ist und möglicherweise dem Molekulargewicht der unveränderten, natürlich vorkommenden Polyribonucleotide entspricht.

Unsere Molekulargewichtsbestimmungen enthalten keine Voraussetzungen, die experimentell nicht prüfbar sind; sie bestätigen den von F.G. Fischer und Mitarb.[3] angenommenen Polymerisationsgrad von etwa 30 für die höchstmolekularen Präparate der Hefenucleinsäure. Die Formel eines offenen oder cyclischen Tetranucleotids ist für diese somit mit Sicherheit ausgeschlossen.

Es bleibt nun die Frage zu klären, wie die einzelnen Mononucleotide in der Hefenucleinsäure miteinander verknüpft sind. Die Konstitution der vier Mononucleotide, aus denen sich die Hefenucleinsäure in äquimolekularem Verhältnis zusammensetzt, ist durch die Arbeiten von Bredereck[7] und Levene völlig aufgeklärt. Sie sind alle am C_3 der Ribose mit Phosphorsäure verestert, der Zusammentritt zum Polyribonucleotid erfolgt wahrscheinlich derart, daß eines der noch freien Hydroxyle der Phosphorsäure mit dem Hydroxyl am C_5 oder C_2 der Ribose des Nachbarnucleotids verestert ist. Die Bindung an ein Hydroxyl des benachbarten Purin- oder Pyrimidinringes ist unwahrscheinlicher, eine Phosphamid-Bindung mit einer Aminogruppe dieser basischen Reste ist nach den Desaminierungsversuchen von Bredereck und Mitarb.[8] wenig wahrscheinlich.

Wenn auch die Art der Bindung im einzelnen noch nicht feststeht, so kann doch die Frage experimentell geprüft werden, ob die Verknüpfung der Mononucleotide in der Hefenucleinsäure untereinander stets in gleicher Weise erfolgt, oder ob verschiedene Bindungsarten miteinander abwechseln. Es wird vielfach vermutet, daß jeweils 4 Nucleotide untereinander gleichartig zu einem Tetranucleotid verknüpft sind, hingegen die Bindung der Tetranucleotide untereinander von anderer Art ist. Hierdurch würde das äquimolare Verhältnis der vier verschiedenen Nucleotide eine sehr einfache Erklärung finden. Die stärkste Stütze für die angenommene Tetranucleotidstruktur bilden jedoch die enzymatischen Abbauversuche von F. W. Allen und J. J. Eiler[9], die an der Hefenucleinsäure mit kristallisierter Ribonuclease durchgeführt wurden. Bei der elektrometrischen Titration der Spaltstücke fanden sie, daß bei der Spaltung auf jeweils vier vorhandene Säuregruppen ein neues Säureäquivalent auftritt. Sie deuteten diesen Befund als Ringöffnung eines cyclischen Tetranucleotids oder als Spaltung eines höheren Polynucleotids zu einem offenen Tetranucleotid entsprechend dem Übergang von I nach II. Die erste Möglichkeit wird bereits durch die von uns durchgeführte Molekulargewichtsbestimmung der Hefenucleinsäure ausgeschlossen. Unsere im folgenden beschriebenen Versuche zeigen, daß auch die zweite Deutung nicht zutrifft.

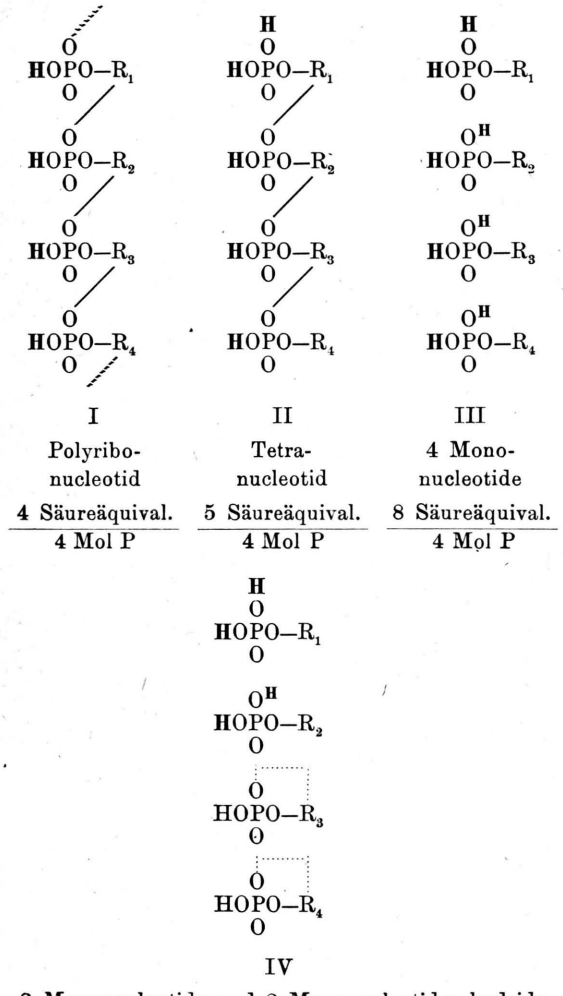
[6] Zitiert nach Cohen u. Stanley, J. biol. Chemistry **140**, 833 [1941].

[7] Zusammenfassung bei H. Bredereck, Fortschr. d. Chem. organ. Naturstoffe **I**, 121 [1938].

[8] H. Bredereck, E. Berger u. F. Richter, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 338 [1941].

[9] F. W. Allen u. J. J. Eiler, J. biol. Chemistry **137**, 757 [1941].

Säurezuwachs bei der Spaltung eines Polyribonucleotids



In früheren Versuchen, die unabhängig von den amerikanischen Autoren durchgeführt wurden, fanden wir ebenfalls, daß bei der Einwirkung von kristallisierter Ribonuclease auf Hefenucleinsäure auf vier Phosphoratome nur ein zusätzliches Säureäquivalent auftritt. Abweichend von den amerikanischen Autoren, die nur die Endprodukte der Spaltung untersuchten, bestimmten wir den Säurezuwachs während der Spaltung, indem wir zu Beginn des Versuches das Reaktionsgemisch gegen Phenolphthalein neutralisierten und dann in bestimmten Zeitabständen die frei gewordene Säure mit Natronlauge zurücktitrierten. Einige derartige Spaltungsversuche, die mit verschiedenen Mengen von Ribonuclease durchgeführt wurden,

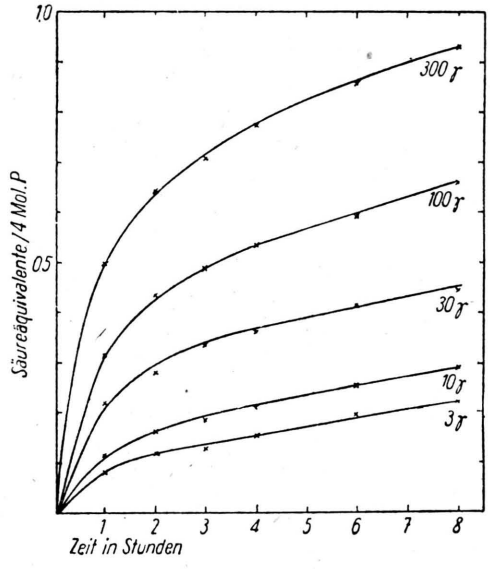


Abb. 1. Verlauf der Spaltung der Hefenucleinsäure mit verschiedenen Mengen Ribonuclease.

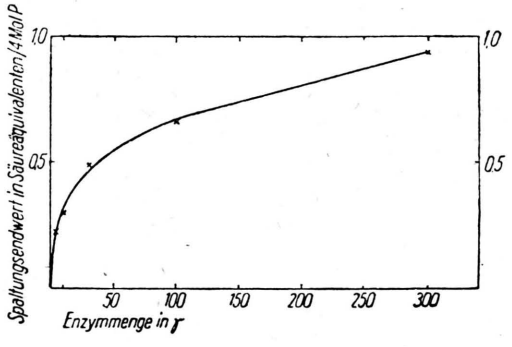


Abb. 2. Endwerte der Spaltung von Hefenucleinsäure mit Ribonuclease.

sind in Abb. 1 graphisch dargestellt. Es zeigt sich, daß bei Anwendung von genügend großen Enzymmengen tatsächlich ein Endwert erreicht wird, der einem Säureäquivalent je vier Phosphoratome entspricht. Dies wird besonders deutlich, wenn man die erreichten Endwerte gegen die angewandten Enzymmengen aufträgt (Abb. 2). Weitere Versuche mit wechselnden Mengen von Nucleinsäure, die im Versuchsteil näher beschrieben sind, führten zu dem gleichen Ergebnis. In Übereinstimmung mit Kunitz[10] fanden wir weiter, daß bei der

[10] M. Kunitz, J. gen. Physiol. **24**, 15 [1940].

Spaltung keine freie Phosphorsäure entsteht. Gegenüber Thymonucleinsäure erwies sich die Ribonuclease als völlig unwirksam.

Läßt man auf die mit Ribonuclease erhaltenen Spaltstücke der Hefenucleinsäure ein von Klein[11] als „Nucleophosphatase" bezeichnetes Enzymgemisch aus Dünndarmschleimhaut einwirken, so kann man auch die restlichen drei Säureäquivalente auf vier Phosphoratome erfassen, die einer vollständigen Spaltung der Hefenucleinsäure entsprechen (s. Formel II u. III). Aus unvorbehandelter Hefenucleinsäure macht die Nucleophosphatase unter Abspaltung von freier Phosphorsäure annähernd vier Säureäquivalente je vier Phosphoratome frei. Die Spaltung der unveränderten und der mit Ribonuclease behandelten Hefenucleinsäure durch die Nucleophosphatase ist in Abb. 3 graphisch dargestellt. Weitere Versuche, die zur Bestätigung durchgeführt wurden, sind weiter unten beschrieben. Das Auftreten neuer Säureäquivalente bei der Spaltung der mit Ribonuclease erhaltenen Abbauprodukte durch die Nucleophosphatase beweist, daß diese noch zweifach veresterte Phosphorsäure enthalten.

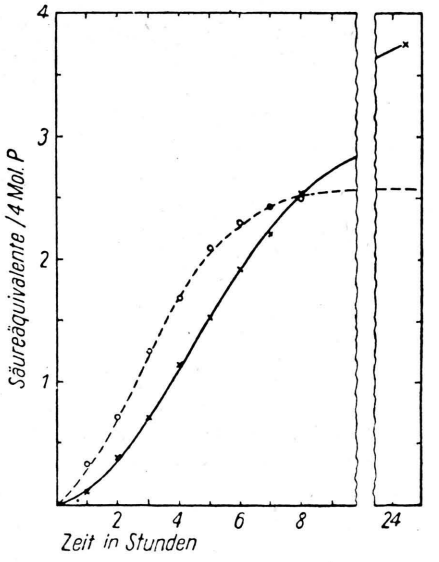


Abb. 3. Hydrolyse der unvorbehandelten und der mit Ribonuclease gespaltenen Hefenucleinsäure durch Nucleophosphatase.
x—x unvorbehandelt
o---o mit Ribonuclease gespalten

[11] W. Klein, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **207**, 125 [1932].

Dies konnte zunächst als Bestätigung der von Allen und Eiler[9] angenommenen Tetranucleotidstruktur angesehen werden. Es war daher für uns sehr überraschend, als sich bei der Messung der Diffusionsgeschwindigkeit der mit Ribonuclease erhaltenen Spaltprodukte herausstellte, daß es sich hierbei keinesfalls um ein Tetranucleotid oder um ein Gemisch verschiedener Oligonucleotide mit dem mittleren Molekulargewicht eines Tetranucleotids handeln konnte. Die genaue Analyse der nach der Lamm schen Skalenmethode gemessenen Diffusionskurve zeigte vielmehr, daß die Spaltstücke eine nahezu einheitliche Molekülgröße aufweisen und eine Diffusionskonstante besitzen, die dem eines Mononucleotids entspricht, wie der Vergleich mit der ebenfalls gemessenen Diffusionskonstante der Hefeadenylsäure einwandfrei zeigt (Tab. 2).

Präparat	Lösungsmittel	D_{20}
Hefeadenylsäure . . .	0,1-*m*. $NaHCO_3$	39,1
Spaltprodukt aus Hefenucleinsäure D	0,1-*m*. $NaHCO_3$	37,5
Spaltprodukt aus Hefenucleinsäure D	0,1-*m*. $NaHCO_3$	35,9

Tab. 2. Diffusionskonstanten der Hefeadenylsäure und der mit Ribonuclease aus Hefenucleinsäure gewonnenen Spaltstücke.

Zur Aufklärung dieses überraschenden Befundes wurde das mit Ribonuclease erhaltene Gemisch der Spaltstücke im Elektrophoreseapparat nach Tiselius auf ihr Verhalten im elektrischen Feld untersucht. Hierbei zeigte sich, daß durch die Spaltung mit Ribonuclease aus der vorher einheitlich zur Anode wandernden Hefenucleinsäure zwei verschiedene Fraktionen entstehen. Etwa die Hälfte des Spaltungsgemisches ist bei p_H 7 unbeweglich und besitzt bei p_H 9,5 nur eine so geringe Wanderungsgeschwindigkeit, daß eine quantitative Bestimmung unmöglich war. Diese Fraktion muß demnach sehr schwache Säuren umfassen. Die andere Hälfte der Spaltungsprodukte besitzt eine Beweglichkeit in Richtung zur Anode, die etwa der des Ausgangsmaterials entspricht, aber doch deutlich vermindert ist (Tab. 3).

Präparat	Puffer	p_H	Beweglichkeit $10^5 \frac{cm\ sec.^{-1}}{V\ cm^{-1}}$
Hefenucleinsäure D	*m*/50 - Glykokoll	9,60	— 21,1
Spaltprodukt aus Hefenucleinsäure D	*m*/50 - Glykokoll	9,50	— 14,3
Hefeadenylsäure . .	*m*/50 - Glykokoll	9,59	— 13,9
Hefenucleinsäure D	*m*/100 - Phosphat	7,13	— 17,7
Hefenucleinsäure N	*m*/100 - Phosphat	6,95	— 15,7
Spaltprodukt aus Hefenucleinsäure N	*m*/100 - Phosphat	7,30	— 13,5

Tab. 3. Elektrophoretische Beweglichkeit verschiedener Hefenucleinsäuren und ihrer Spaltprodukte.

Während z. B. die hochpolymere Nucleinsäure D (Molekulargewicht ca. 11000) bei p_H 9,6 eine Beweglichkeit von —21,1 cm²/Volt/sek besitzt, zeigt das Spaltprodukt aus dieser Hefenucleinsäure bei etwa dem gleichen p_H eine Wanderungsgeschwindigkeit von —14,3. Diese Beweglichkeit stimmt mit der der Hefeadenylsäure von —13,9 überein. Die Spaltung der Nucleinsäure N, die einen niederen Polymerisationsgrad und eine etwas geringere Beweglichkeit als die Nucleinsäure D besitzt, führte zu dem gleichen Ergebnis, indem bei p_H 7 wieder eine neutrale Fraktion und eine Fraktion mit der Wanderungsgeschwindigkeit der Adenylsäure auftraten.

Es ist überraschend, daß das Mononucleotid eine geringere Beweglichkeit besitzt als die hochpolymere Hefenucleinsäure, denn es besitzt je Grundeinheit zwei negative Ladungen, während das Polynucleotid nur eine je Grundeinheit aufweist. Da für die Beweglichkeit das Verhältnis Ladung : Reibung maßgeblich ist, muß angenommen werden, daß durch die mit der Spaltung verbundene Oberflächenvergrößerung die Reibung so stark erhöht wird, daß hierdurch der Ladungszuwachs überkompensiert wird. Für den hohen Reibungskoeffizient der Mononucleotide spricht auch die in Tab. 2 wiedergegebene verhältnismäßig geringe Diffusionskonstante. Dieser Vorstellung entsprechend nimmt die Hefenucleinsäure N wegen ihres mittleren Polymerisationsgrades auch hinsichtlich ihrer elektrophoretischen Beweglichkeit eine Mittelstellung zwischen der hochpolymeren Hefenucleinsäure D und dem Mononucleotid ein.

Aus den elektrophoretischen Versuchen geht also hervor, daß bei der Einwirkung der Ribonuclease auf Hefenucleinsäure neben Spaltstücken die in ihrer Beweglichkeit und Molekülgröße Mononucleotiden entsprechen, auch Teilchen entstehen, die zwar nach den Diffusionsmessungen das gleiche Molekulargewicht wie die Mononucleotide besitzen, aber im Gegensatz zu diesen nur sehr schwache Säuren sind. Das Vorhandensein dieser bei p_H 7 undissoziierten Nucleotide wurde noch weiter gesichert, indem in einem besonderen Versuch elektrophoretisch eine kleine Menge der „neutralen Fraktion" abgetrennt wurde und in ihr das Vorhandensein von Nucleotiden mit Hilfe des charakteristischen Ultraviolettspektrums qualitativ nachgewiesen wurde.

Wie sind nun diese verschiedenen enzymatischen und physikalisch-chemischen Befunde zusammenfassend zu deuten? Diffusionsmessungen und das elektrophoretische Verhalten des Spaltungsgemisches zeigen, daß nur Spaltstücke von der Größe von Mononucleotiden entstehen. Jedoch kann nicht bei allen Produkten die primäre und sekundäre Säuregruppe der Phosphorsäure in freier Form vorliegen, da sonst bei der Spaltung mit Ribonuclease auf je vier Phosphoratome vier zusätzliche Säureäquivalente auftreten müssen (s. Formel III). Da nur ein Zuwachs von einem Säureäquivalent gefunden wird, müssen drei Äquivalente bei der Spaltung verschwunden sein. Die wahrscheinlichste Deutung erscheint uns, daß bei je zwei der entstehenden vier Nucleotide (entweder den Purin- oder Pyrimidinverbindungen) eine innermolekulare Veresterung der Phosphorsäure erfolgt ist, wodurch die Dissoziationskonstante der noch frei gebliebenen primären Säuregruppe der Phosphorsäure bei diesen innermolekularen Estern soweit herabgesetzt wird, daß diese Ester selbst bei p_H 9,5 nur eine geringe elektrophoretische Beweglichkeit besitzen, und die frei gebliebene Säuregruppe bei der Titration gegen Phenolphthalein (Umschlagspunkt p_H 8) jeweils nur zur Hälfte erfaßt wird (Formel IV). Hierdurch erfährt das Defizit von zweimal 1½ Säureäquivalenten gegenüber dem Endwert, der bei der Spaltung in freie Mononucleotide zu erwarten wäre, eine befriedigende Erklärung. Diese fehlenden drei Säureäquivalente treten erst in Erscheinung, wenn durch die Einwirkung der Nucleophosphatase auf das Spaltungsgemisch die gesamte Phosphorsäure aus den Nucleotiden abgespal-

ten wird. Auch die von Allen und Eiler[9] veröffentlichte Titrationskurve steht mit unserer Vorstellung in Übereinstimmung; aus dieser ist zu erkennen, daß bei der Spaltung tatsächlich zwei und nicht ein zusätzliches Säureäquivalent zu beobachten ist, wenn man als Titrationspunkt nicht p_H 7,9, sondern p_H 9,5 wählt. Eine endgültige Entscheidung über die Richtigkeit unserer Vorstellung wird sich aber erst nach der chemischen Reindarstellung der Spaltstücke treffen lassen. Dies ist jedoch zur Zeit nicht durchführbar, da die Herstellung genügender Mengen von kristallisierter Ribonuclease aus äußeren Umständen auf Schwierigkeiten stößt.

Nach Abschluß dieser Untersuchungen wurde uns eine Arbeit von Loring und Carpenter[12] zugänglich, aus der hervorgeht, daß diese Autoren aus dem mit Ribonuclease erhaltenen Spaltungsgemisch der Hefenucleinsäure kleine Mengen der vier verschiedenen Mononucleotide isolieren konnten. Hierdurch erfahren unsere Versuchsergebnisse eine wertvolle Stütze. Es gelang den Autoren jedoch nicht, eine befriedigende Deutung dieses Ergebnisses zu finden. Um den geringen Säurezuwachs bei der enzymatischen Hydrolyse zu erklären, nehmen sie an, daß eine unvollständige Spaltung der Hefenucleinsäure zu einem Nucleotidgemisch verschiedenen Polymerisationsgrades stattgefunden hat. Diese Möglichkeit ist jedoch nach unseren Versuchen ausgeschlossen.

Aus unseren auf verschiedene Weise gewonnenen Ergebnissen geht übereinstimmend hervor, daß bei der Spaltung der Hefenucleinsäure durch Ribonuclease nur Teilchen von der Größe von Mononucleotiden entstehen. Es muß demnach angenommen werden, daß alle Verknüpfungen der Mononucleotide untereinander durch das Enzym in gleicher Weise gespalten werden. Im Gegensatz zu der bisherigen Vorstellung ergibt also der Abbau mit Ribonuclease keinerlei Hinweis darauf, daß in der Hefenucleinsäure besondere Tetranucleotide vorgebildet sind. Dies Ergebnis stimmt mit den Befunden von F. G. Fischer[13] überein, der aus dem Verhalten der Hefenucleinsäure bei der Hydrolyse mit Säure oder Alkali ebenfalls auf eine Gleichartigkeit der Verknüpfung der Mononucleotide untereinander schließt. Die Struktur der Hefenucleinsäure entspricht also der anderer hochpolymerer Naturstoffe, wie z. B. der Cellulose und Stärke, bei denen ebenfalls eine große Anzahl gleichartiger Bausteine durch gleiche Bindungen untereinander verknüpft sind.

[12] H. S. Loring u. F. H. Carpenter, J. biol. Chemistry **150**, 381 [1943].

[13] F. G. Fischer, Chemie **56**, 329 [1943]; Vortragsreferat.

Beschreibung der Versuche

1. Versuche mit Ribonuclease

Die kristallisierte Ribonuclease wurde nach der Vorschrift von Kunitz aus Rinderpankreas hergestellt. Das Enzym wurde entweder in halbtrockenem ammonsulfathaltigem Zustand oder in *n*/100-Salzsäure aufbewahrt. In dieser Lösung ist das Enzym bei 0° unverändert haltbar.

Versuchsansatz: Die neutrale Hefenucleinsäurelösung wurde mit der Enzymlösung versetzt und nach Zugabe von einem Tropfen alkoholischer Phenolphthaleinlösung mit *n*/100-Natronlauge bis zur schwachen Rosafärbung versetzt. Das Endvolumen des Ansatzes betrug 3 ccm. Die Spaltung wurde bei 37° durchgeführt. In bestimmten Zeitabständen wurde zunächst die Kontrolle auf schwach rosa, und dann der Versuchsansatz auf den gleichen Farbton wie die Kontrolle titriert. Der geringe Eigenverbrauch der Hefenucleinsäure ohne Enzym ist bei den im folgenden angeführten Werten bereits in Abzug gebracht. Das Enzym allein verbrauchte keine Natronlauge.

Es wurden zunächst einige Versuche mit 30 mg Hefenucleinsäure N, die nicht weiter gereinigt wurde, durchgeführt. Der Verlauf der Spaltung mit verschiedenen Enzymmengen sowie die hierbei erzielten Endwerte sind in Abb. 1 und 2 graphisch dargestellt. Es ist auffallend, daß mit geringen Enzymmengen die Spaltung sehr unvollständig ist. Worauf dies beruht, ist noch ungeklärt, es scheint sich jedoch nicht um eine Hemmung durch die bei der Spaltung entstandenen Nucleotide zu handeln, da ein vor der Spaltung zugefügtes Gemisch verschiedener Nucleotide ohne Einfluß auf den Verlauf der Spaltung war.

In der Tab. 4 sind die Spaltungsendwerte angegeben, die mit verschiedenen Mengen der hochmolekularen Hefenucleinsäure D sowie mit kurzfristig und lange dialysierter Hefenucleinsäure N durchgeführt wurde. Die Versuche zeigen, daß mit allen Präparaten annähernd der gleiche Endwert erreicht wird, indem etwa ein Mol. Säure auf je vier Mol. Phosphor bei der Spaltung entsteht. Es zeigt sich, daß auch kleine Hefenucleinsäuremengen unter den Versuchsbedingungen vollständig gespalten werden. Das hochmolekulare Produkt ergibt, wie theoretisch zu erwarten, etwas höhere Endwerte als die kurz dialysierte Hefenucleinsäure N. Wird diese aber längere Zeit dialysiert, so werden etwa dieselben Endwerte wie

bei dem hochmolekularen Präparat gefunden. Bei der Dialyse gehen etwa $^3/_4$ des niedermolekularen Präparates verloren. Es ist wohl anzunehmen, daß der höhere Spaltungsgrad nach der Dialyse auf einer Anreicherung an hochpolymerer Hefenucleinsäure beruht.

verschiedener Mengen von Hefenucleinsäure mit der Phosphatase zeigt Tab. 5.
Die Spaltung verläuft bei geringerer Nucleinsäurekonzentration unvollständiger als bei höherer, wenn auch die Versuchszeiten entsprechend zunehmen. Der höchste erreichte Endwert beträgt

Vers. Nr.	Präparat	Vorbehandlung	Angew. Menge mg	Zeitdauer der Spaltung Std.	Endwert in Mol. H/4 Mol. P
1	Hefenucleinsäure D	nicht dialysiert	20	7	0,85
2	Hefenucleinsäure D	nicht dialysiert	10	7	0,94
3	Hefenucleinsäure D	nicht dialysiert	5	7	1,39
4	Hefenucleinsäure N	4 Tage dialysiert	20	8	0,77
5	Hefenucleinsäure N	4 Tage dialysiert	10	8	0,77
6	Hefenucleinsäure N	4 Tage dialysiert	5	8	0,75
7	Hefenucleinsäure N	4 Tage dialysiert	2,5	8	0,99
8	Hefenucleinsäure N	12 Tage dialysiert	20	8	1,20
9	Hefenucleinsäure N	12 Tage dialysiert	10	8	0,97
10	Hefenucleinsäure N	12 Tage dialysiert	5	8	0,92
11	Hefenucleinsäure N	12 Tage dialysiert	3,5	8	1,0

Tab. 4. Säurezuwachs bei der Spaltung von Hefenucleinsäure mit Ribonuclease.

2. Versuche mit Nucleophosphatase

Das Enzymgemisch wurde nach der Vorschrift von W. Klein[11] durch Extraktion von Kälberdünndarm mit Glycerin gewonnen. Es wurde ohne weitere Reinigung für die Versuche verwendet.

a) Versuche mit unvorbehandelter Hefenucleinsäure N

Versuchsansatz: Die dialysierte Hefenucleinsäurelösung wurde mit 0,5 ccm der Glycerinlösung der Nucleophosphatase, einem Tropfen Toluol und Phenolphthalein und wie oben mit *n*/100-Natronlauge bis zur schwachen Rosafärbung versetzt. Das Anfangsvolumen des Ansatzes betrug 3 ccm, die Temperatur 37°. Zur Kontrolle wurde eine gleiche Lösung ohne Substrat und eine zweite Kontrolle nur mit der Enzymlösung angesetzt. Der Eigenverbrauch der Hefenucleinsäure und der Enzymlösung ist bei den in Tab. 5 angeführten Werten bereits in Abzug gebracht. Wegen der Eigenfärbung der Enzymlösung läßt sich die Titration nicht so genau ausführen wie bei den Versuchen mit der kristallisierten Ribonuclease. Den Verlauf der Spaltung 3,7 Säureäquivalente je 4 Mol. Phosphor. Der Spaltungsverlauf ist mit 10 mg Hefenucleinsäure in Abb. 3 graphisch dargestellt. Die Kurve besitzt eine charakteristische, nach unten durchgebogene Form, die bei allen Versuchen mit Nucleophosphatase beobachtet wurde. Es folgt hieraus, daß die Spaltungsgeschwindigkeit während des Versuches zunächst zunimmt. Dies ist wahrscheinlich so zu erklären, daß die Zwischenprodukte schneller von dem Enzymgemisch gespalten werden als der Ausgangsstoff, was durchaus verständlich ist, da hier wohl mehrere Enzyme nacheinander zur Wirkung kommen.

b) Hydrolyse der mit Ribonuclease gespaltenen Hefenucleinsäure durch Nucleophosphatase

Die Versuche wurden in gleicher Weise wie unter a) durchgeführt. Als Substrat wurden die Endprodukte der mit Ribonuclease gespaltenen Hefenucleinsäure N aus Versuch 4—6 der Tab. 4 benutzt. Das Ergebnis der Spaltung ist aus Tab. 6 ersichtlich.

Angewandte Menge mg	Säurezuwachs in Mol H/4 Mol P nach								
	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	7 h	8 h	24,5 h
2,44	0,345	1,22	1,88	3,02	3,13	3,13	3,13	3,13	**3,13**
4,88	0,226	0,875	1,42	2,24	2,78	3,23	3,42	3,47	**3,47**
9,76	0,113	0,398	0,702	1,14	1,52	1,93	2,23	2,52	**3,74**

Tab. 5. Spaltung von Hefenucleinsäure N (9 Tage dialysiert) mit Nucleophosphatase.

Angewandte Menge mg	Säurezuwachs in Mol H/4 Mol P nach							
	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	7 h	8 h
5	0,434	1,04	1,65	1,99	2,12	2,19	2,19	**2,19**
10	0,317	0,732	1,260	1,700	2,10	2,31	2,42	**2,53**

Tab. 6. Spaltung von mit 300 γ Ribonuclease vorbehandelter Hefenucleinsäure (12 Tage dialysiert) mit Nucleophosphatase.

Die durch Ribonuclease gespaltene Nucleinsäure wird also durch die Nucleophosphatase weiterhin hydrolysiert. Erwartungsgemäß liegt der Endwert um ein Säureäquivalent je 4 Mol. Phosphor tiefer als bei der unvorbehandelten Hefenucleinsäure. Wie aus Abb. 3 ersichtlich, ist auch bei der vorbehandelten Hefenucleinsäure der charakteristische Verlauf der Spaltungskurve erhalten geblieben, wenn auch die Spaltung schneller verläuft als bei dem unvorbehandelten Produkt. Die Summe der mit Ribonuclease und Nucleophosphatase frei gewordenen Säureäquivalente ist gleich dem Endwert der direkten Spaltung der unvorbehandelten Hefenucleinsäure mit Nucleophosphatase.

3. Bestimmung des spezifischen Volumens der Hefenucleinsäure

Die Bestimmung wurde pyknometrisch mit der hochmolekularen Hefenucleinsäure D ausgeführt, die in der gerade zur Neutralisation notwendigen Menge Natronlauge gelöst wurde. In einer 7,5-proz. Lösung, die mit 0,3-*n.* Natronlauge hergestellt wurde, ergab sich ein partielles spezif. Volumen für das Natriumsalz der Hefenucleinsäure von 0,595, in einer 3-proz. Lösung (Na-Konzentration 0,1-*n.*) ein solches von 0,593. Mittelwert: 0,594 für das spezif. Volumen bzw. 1,68 für das spezif. Gewicht.

4. Bestimmung der Diffusionskonstanten

Zur Bestimmung der Diffusionskonstanten wurden die Hefenucleinsäuren in 0,1-*n.* Natriumbicarbonat aufgelöst und in der Diffusionszelle mit der gleichen Salzlösung überschichtet.

Zur Untersuchung der Spaltprodukte wurde folgendermaßen verfahren: 10 mg Hefenucleinsäure wurde mit Ribonuclease bei 37° gespalten, wobei die Lösung wie oben in bestimmten Zeitabständen mit *n*/100-NaOH neutralisiert wurde. Nachdem der Endpunkt der Spaltung erreicht war, wurde mit 0,25 ccm 1-*n.* Natriumbicarbonatlösung auf 2,5 ccm aufgefüllt. Die Diffusion wurde dann gegen eine Bicarbonatlösung durchgeführt. deren Na-Konzentration mit dem Versuchsansatz übereinstimmte und außerdem wie dieser einen Tropfen Phenolphthalein enthielt. Durch Einleiten von CO_2 wurde das p_H des Versuchsansatzes dem der überschichteten Lösung angeglichen.

Bei einigen Vorversuchen wurde die Diffusion gegen Wasser durchgeführt. Hierbei ergab sich für die Spaltprodukte aus Hefenucleinsäure N und D ein Wert von 46,8 und 42,7. Die Werte sind höher als die Diffusionskonstante von Adenylsäure (D_{20} = 39,1), was bedeuten würde, daß die Spaltprodukte ein kleineres Molekulargewicht als die Hefeadenylsäure haben. Der höhere Wert dürfte auf das Diffusionspotential zurückzuführen sein, das sich in diesem Fall durch die ungleiche Na-Ionen-Konzentration der beiden Lösungen ausbildet.

Bei unvollständiger Spaltung mit Ribonuclease ergibt sich erwartungsgemäß für das Spaltungsgemisch eine Diffusionskonstante, die zwischen der des Ausgangsmaterials und der der Adenylsäure liegt. Künstliche Mischungen von Nucleinsäuren mit verschiedenem Polymerisationsgrad ergeben ebenfalls eine mittlere Diffusionskonstante, wie es auch bei Mischungen von Eiweißstoffen mit verschiedenem Molekulargewicht beobachtet wurde[14].

Bei vollständiger Spaltung ergibt die Analyse der Diffusionskurven eine nahezu einheitliche Diffusionskonstante für die gesamten Spaltstücke. Es kann sich hierbei nicht um die mittlere Diffusionskonstante eines zum Teil aus höheren Polynucleotiden bestehenden Gemisches handeln, da dies zu der Folgerung führen würde, daß auch Spaltstücke entstehen, die kleiner sind als ein Mononucleotid. Hierfür liegen keinerlei Anhaltspunkte vor.

Über die Art der Berechnung von D_{20} aus den gemessenen Diffusionskurven vergl. G. Bergold[5a], a. a. O.

[14] S. Brohult, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis, Ser. IV, **12**, Nr. 4 [1940].

Dreikernige Transplantate zwischen Acetabularia crenulata und mediterranea I

Von JOACHIM HÄMMERLING

Aus dem Deutsch-Italienischen Institut für Meeresbiologie Rovigno, z. Zt. Institut für Seenforschung und Seenbewirtschaftung der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft, Langenargen a. B.

Meinem Lehrer Max Hartmann zum 70. Geburtstage gewidmet

(Z. Naturforschg. **1**, 337—342 [1946]; eingegangen am 27. April 1946)

An dreikernigen Transplantaten mit zwei Kernen von *Acetabularia crenulata* und einem Kern von *A. mediterranea* entstanden stark nach *cren* neigende Hüte. Da an zweikernigen Transplantaten mit einem *cren*- und einem med-*Kern* weniger stark nach *cren* neigende Zwischenstufen entstanden, ist zu schließen, daß der Grad einer Zwischenstufe vom Mengenverhältnis der artverschiedenen Gestaltungsstoffe abhängt.

Wenn in zweikernigen Transplantaten zwischen *cren* und *med* ($cren_1\,med_1$)[1] die kernabhängigen, artverschiedenen Hutgestaltungsstoffe gemeinsam wirken, so werden zwischen den beiden Arten stehende Hüte gebildet. In ihren Einzelmerkmalen sind sie verschieden stark abgelenkt, teils mehr nach *med*, teils mehr nach *cren* neigend, teils ungefähr in der Mitte stehend. Solche Hüte wurden als Zwischenhüte (*ZH*) bezeichnet[2]. K. Beth[3] erhielt an zweikernigen $Acic_1\,med_1$-Transplantaten die gleichen Ergebnisse. Inzwischen hat sich das früher mitgeteilte Material erhöht: an 92 Transplantaten entstanden 197 *ZH* und nur 9 mehr oder weniger artreine *cren*- oder *med*-Hüte. Für die Ausnahmen ließ sich nachweisen oder wahrscheinlich machen, daß eine Störung im System vorlag, z. B. ein Kern ausgefallen war. An funktionstüchtigen zweikernigen Transplantaten entsteht also nur *ein* Huttyp, offenbar wegen ungefähr gleichbleibender Mischungsverhältnisse der artverschiedenen Gestaltungsstoffe. Wurden dagegen einkernige Transplantate zwischen den genannten Arten hergestellt — kernhaltiges Teilstück von *med* + kernloses Teilstück von *cren* oder *Acic* und umgekehrt —, so entstanden verschiedene Typen von Hüten: entweder wieder Zwischenhüte oder andere Zwischenstufen, die stärker nach der einen oder anderen Art tendierten und als *ZH* → *med*, *ZH* → *cren* und *ZH* → *Acic* bezeichnet wurden, oder schließlich gleich kerngemäße Hüte. Alle Umstände sprachen dafür, daß den vom kernhaltigen Teilstück produzierten Stoffen *verschiedene* Mengen gespeicherter Stoffe im kernlosen Teilstück gegenüberstanden, daß also der *Grad einer Zwischenstufe vom Mengenverhältnis der Hutgestaltungsstoffe abhängt*[4].

Diese Deutung mußte sich auf einem anderen, direkteren Wege nachprüfen lassen: wenn in zweikernigen $cren_1\,med_1$-Transplantaten ein bestimmtes Mengenverhältnis von *cren*- und *med*-Stoffen vorliegt, so sollte es sich in dreikernigen $cren_2\,med_1$-Transplantaten mit 2 *cren*-Kernen und 1 *med*-Kern zugunsten der *cren*-Stoffe verschieben, die entstehenden Zwischenstufen sollten also stärker nach *cren* neigen als die der zweikernigen Transplantate. Voraussetzung hierfür ist allerdings, daß auch solche Transplantate noch keine wesentlichen Störungen erleiden. Diese Voraussetzung traf zu, und so konnte 1943[2] bereits kurz mitgeteilt werden, daß unveröffentlichte Versuche von Wolf die Erwartung erfüllten: $cren_2\,med_1$-Transplantate

[1] Benutzte Symbole: *cren* = *Acetabularia crenulata*, *med* = *A. mediterranea*, *Acic* = *Acicularia Schenckii*. Das Suffix gibt die Zahl der von der betreffenden Art vorhandenen Kerne an, also 1 = 1 Kern, 2 = 2 Kerne, 0 = kein Kern (kernloses Teilstück).

[2] J. Hämmerling, Z. indukt. Abstammg.-Vererbgsl. **81**, 114 [1943].

[3] Z. indukt. Abstammg.-Vererbgsl. **81**, 271 [1943].

[4] Die Speicherung von Formbildungsstoffen ging bereits aus den regenerativen Leistungen kernloser Teilstücke hervor; J. Hämmerling, Roux'Archiv **131**, 1 [1934]; Naturwiss. **22**, 829 [1934]. Nach den neueren Befunden[2, 3] ist zwischen hut-*bildenden* und hut-*gestaltenden* Stoffen zu unterscheiden. In dieser Arbeit haben wir es nur mit den letzten zu tun, d. h. mit denjenigen Stoffen, deren Wirkung die Prägung der Artmerkmale zuzuschreiben ist.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

bildeten *Zwischenhüte* → *cren*. Inzwischen ist Frau Wolf das gesamte Material verloren gegangen, so daß eine Wiederholung nötig war. Da Frau Wolf diese nicht ausführen konnte, wurden die Versuche von mir wiederholt.

Von *med* wurden Pflanzen einer F_2 vom 5. Januar 1944 benutzt, von *cren* Pflanzen der Kulturen F_{3+4} vom 9. Juni und 12. Juni 1943 (beide hatten ganz oder fast dieselbe Herkunft). Die Herstellung dreikerniger Transplantate stieß auf keine Schwierigkeiten. 15 Transplantate wurden zunächst als $cren_1 med_1$-Transplantate angelegt, drei weitere als $cren_2$-Transplantate, und zwar, wie üblich, durch Ineinanderschieben der Stiele kernhaltiger Teilstücke (Näheres Fußn. 2). Das aus der Verwachsungsstelle ausgewachsene Regenerat wurde nach passender Zeit (3—8 Wochen) zurückgeschnitten und auf den verbleibenden Stumpf das dritte kernhaltige Teilstück verpflanzt (Abb. 1). Aus der neuen Verwachsungsstelle wuchsen dann ein, mitunter auch zwei Regenerate aus; in einigen Fällen trieb zusätzlich ein Rhizoidast aus.

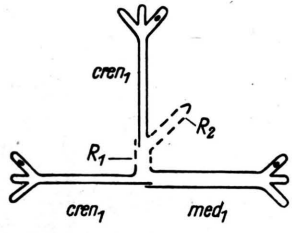


Abb. 1.

Transplantationsschema. Rhizoide der drei Komponenten durch drei Äste angedeutet, Kern = schwarzer Punkt in ihnen. R_1 = zurückgeschnittener Stumpf des aus den zuerst transplantierten Teilstücken entstandenen Regenerates, R_2 = das aus der neuen Verwachsungsstelle entstehende Regenerat.

Ein Transplantat wurde so angelegt, daß ein $cren_1 med_1$-Transplantat hergestellt und gleichzeitig auf einen überstehenden Ast des *med*-Rhizoides das zweite *cren*-Stück verpflanzt wurde. Insgesamt wurden also 19 Dreier hergestellt.

Zunächst sind die Ergebnisse an den verschiedenen Kontrollen der benutzten Kulturen zu besprechen. Die Ausgangskulturen selbst waren in bestem Zustand. Weiter wurden 18 $cren_1$-, 18 $cren_2$-, 14 med_1- und 14 med_2-Teile geprüft (z. Tl. aus Versuchen Maschlankas stammend). Diese wurden zwar nicht alle bis zur Hutbildung gehalten, soweit dieses aber der Fall war, verhielten sie sich hierin wie auch in allen anderen regenerativen Eigenschaften normal, d. h. die ein- und zweikernigen *cren*-Teile bildeten normale *cren*-Hüte, die *med*-Teile normale *med*-Hüte. Ferner wurden 18 $cren_0 med_1$-Transplantate hergestellt (also kernloses *cren*- + kernhaltiges *med*-Teilstück), ebenso 12 $cren_1 med_1$-Transplantate, die alle bis zur Hutbildung gehalten wurden. In bezug auf Häufigkeit und Grad der entstehenden Zwischenstufen waren keine Abweichungen von den früheren Ergebnissen festzustellen. Diese Prüfung war aus einem speziellen Grunde wichtig. Die benutzte *med*-Kultur verhielt sich zwar in den morphologischen Hutmerkmalen normal, besaß aber neben reichlicher Wirtelbildung wahrscheinlich erhöhte Wuchsgeschwindigkeit. Es war daher denkbar, daß ihre Hutgestaltungsstoffe erhöhte Wirkungskraft besäßen, was sich an den Zwischenstufen der $cren_0 med_1$- und $cren_1 med_1$-Transplantate hätte äußern müssen. Das war aber, wie eben geschildert, nicht der Fall. Daher müssen auch die an den dreikernigen $cren_2 med_1$-Transplantaten entstandenen Zwischenstufen, *ZH* → *cren*, als die für diese Kombination normale Zwischenstufe betrachtet werden. Dies geht auch aus folgenden, besonders demonstrativen Kontrollversuchen hervor: bei 5 $cren_1 med_1$- und 2 $cren_2$-Transplantaten, die später zu Dreiern gemacht wurden, wurde mit der Antransplantation des dritten Teiles so lange gewartet, bis sie einen oder zwei Hüte gebildet hatten. Diese waren, wie

	med	*Zh*	*Zh* ⟶ *cren*	*cren*	
Hutanlage	anders als *cren*	*cren*-ähnlich, aber Primäranlagen oft verschoben und ebenso die auswachsenden Kammern	noch *cren*-ähnlicher als die *Zh*, da Verschiebungen geringer oder fehlend	keine Verschiebungen	Abb. 4
Kammerende	ohne Sporn	rund, selten etwas spitz	oft spitz oder Spornansatz	mit Sporn oder spitz	Abb. 2, 3
Kammerform	Keil	schlank	schlank oder keulig	keulig	Abb. 2, 3
Kammerverbindung	verwachsen	von Anfang an unverbunden (wegen Verschiebungen in Anlage)	öfter *cren*-artig verbunden	verbunden, später öfter isoliert durch Kammertrennung	Abb. 2
Haargröße auf cor. sup.	sehr klein	klein, aber größer als *med*	größer als *Zh*, fraglich ob schon ebenso groß wie *cren*	am größten	Abb. 2a, 2c

Tab. 1

Überblick über die bislang geprüften Hutmerkmale der *Zh* → *cren* im Vergleich mit den artreinen Formen und ihren Zwischenhüten

zu erwarten, im ersten Falle Zwischenhüte, im zweiten Falle *cren*-Hüte. Die Dreier bildeten dagegen wieder *ZH* → *cren*.

Um nun zu den Ergebnissen an den Dreiern zu kommen, so blieb von den 19 $cren_2\,med_1$-Transplantaten nur eines ohne Hüte, und zwar ein erkranktes Transplantat. Die Hutbildungsfähigkeit war also trotz Vorhandenseins dreier Kerne gegenüber ein- und zweikernigen Teilen in keiner Weise beschränkt. Wie bei den zweikernigen $cren_1\,med_1$-Transplantaten entstanden mehrere Hüte, wobei aber wieder fraglich bleibt, ob sich in dieser Hinsicht die *cren*-Eigenschaften durchsetzten (*cren* bildet mehrere, *med* nur einen Hut; näheres Fußn. 2).

Insgesamt wurden von den 18 hutbildenden Transplantaten 62 Hüte gebildet, von denen der größte Teil, nämlich 46, *ZH* → *cren* waren (Tab. 2). 44 dieser Hüte waren ganz oder annähernd typisch. Der Bau solcher Hüte ist bereits 1943[2] geschildert wor-

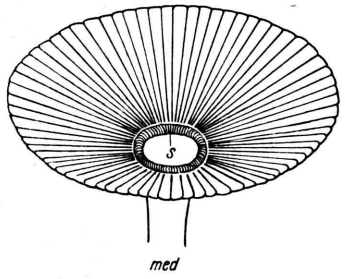


Abb. 2a.
med-Hut. 72 Kammern, verwachsen. In der Mitte die corona superior (*s*), Haare bei dieser Vergrößerung nicht erkennbar. Etwa 6×.

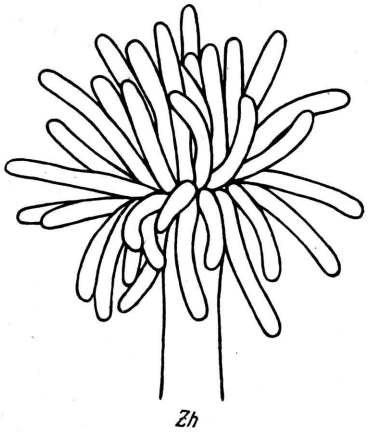


Abb. 2b.
Zwischenhut eines zweikernigen $cren_1\,med_1$-Transplantates. Kammern isoliert, schlank, ohne Sporn, vorne abgerundet, nur 33 Kammern gezeichnet. Etwa 15×.

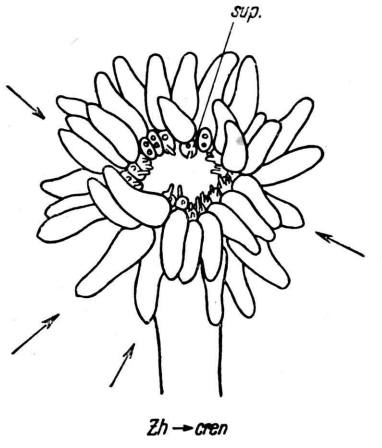


Abb. 2c.
Zwischenhut → *cren* eines dreikernigen $cren_2\,med_1$-Transplantates. 34 Kammern, z. Tl. verbunden, z. Tl. vorn spitz (Pfeile: in Wirklichkeit spitzer, als Abb. wiedergibt), Kammerform stark nach *cren* gehend. sup = corona superior mit je zwei Haarstummeln, der innere länger, Haargröße etwa wie *cren*. Etwa 16×.

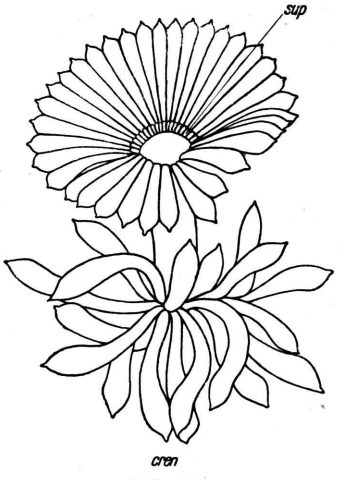


Abb. 2d
Zwei übereinanderstehende *cren*-Hüte, am unteren Hut Kammern isoliert (nur 18 vorn liegende Kammern gezeichnet), am oberen noch weitgehend verbunden, 35 Kammern. K. gespornt. sup = corona superior (an sich sichtbare Haare nicht gezeichnet. Etwa 9,5×.

den. (Diese waren zwar an $med_0\,cren_1$-Transplantaten entstanden, doch ist das unwesentlich.) Dort sind auch die Einzelmerkmale der artreinen *cren*- und *med*-Hüte sowie der Zwischenhüte eingehend dargestellt worden. Wir können uns daher an dieser Stelle mit dem in Tab. 1 wiedergegebenen kurzen Überblick sowie dem Hinweis auf die Abb. 2—4 begnügen. Die *ZH* → *cren* wurden noch nicht in allen Eigenschaften untersucht, vor allem noch nicht quantitativ. Daß sie stärker nach *cren* neigen

als die *ZH*, geht aber aus folgenden Eigenschaften hervor: das Kammerende war häufig mehr oder weniger zugespitzt, ja eine ganze Reihe von Kammern trug einen, wenn auch kleinen knopfartigen Sporn (Abb. 2c, 3). Die Kammerform war entweder noch schlank wie bei den zweikernigen Zwischenhüten oder schon keulig wie die von artreinen *cren*-Kammern (Abb. 2c, 3). Die Primäranlagen waren meist weniger oder gar nicht mehr verschoben (Abb. 4). Als Folge blieben einzelne Kammergruppen oder gar alle Kammern eines Hutes oft längere Zeit *cren*-artig verbunden (Abb. 2c), so daß der Habitus eines *cren-Hutes* ziemlich erreicht war. Auch in der Größe der auf der Corona superior stehenden Haare war ein stärkerer *cren*-Einfluß als bei Zwischenhüten deutlich (vergl. Abbildung 2c). Nehmen wir zu diesem Ergebnis hinzu, daß die von Frau Wolf untersuchten Dreier — mindestens 15 mit mindestens 30 Hüten — ebenfalls überwiegend oder nur *ZH* → *cren* bildeten, so bestätigt sich, daß der Grad einer Zwischenstufe von dem Mengenverhältnis der artverschiedenen Gestaltungsstoffe abhängt.

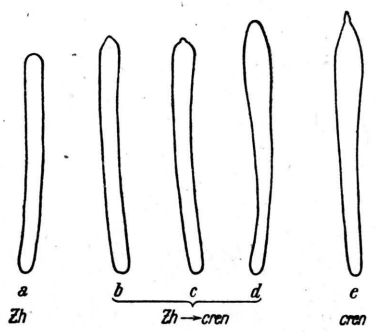


Abb. 3.
a) isolierte Kammern eines *cren*$_1$*med*$_1$-Zwischenhutes, schlank, ohne Sporn.
b—d) desgl. eines *cren*$_2$*med*$_1$-Zwischenhutes → *cren*. b) vorn spitz, c) mit Spornansatz, d) ohne Sporn, aber Form wie *cren*. e) *cren*-Kammer mit Sporn (Coronae inferiores und superiores nicht mitgezeichnet).
a—e etwa 15×.

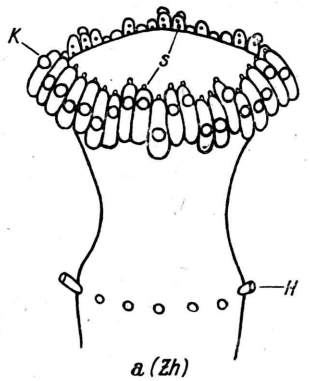


Abb. 4a.
Zwischenhut eines zweikernigen *cren*$_1$*med*$_1$-Transplantates in Anlage. Primäranlagen z. Tl. gegeneinander verschoben, Kammeranlagen (*K*) auf diesen in verschiedener Höhe auswachsend. sup.-Haare (*s*) sehr klein.
Etwa 50×.

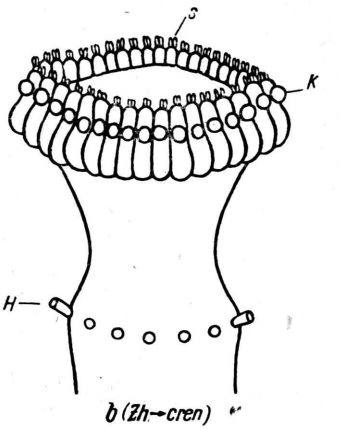


Abb. 4b.
Zh → *cren* eines dreikernigen *cren*$_2$*med*$_1$-Transplantates, ebenfalls in Anlage. Primär- und Kammeranlagen (*K*) in gleicher Höhe, sup.-Haare größer (*s*; diese stehen hintereinander, nicht wie es die Abb. wiedergibt, nebeneinander). Dieser Hut ist von einem artreinen *cren*-Hut gleichen Stadiums nicht zu unterscheiden. *H* = abgeschnittene Haare des letzten Wirtels. a, b etwa 50×, stark schematisiert.

4 *Zh*	3 *Zh* $\xrightarrow{w}$ *cren* 33 *Zh* $\xrightarrow{n}$ *cren* 9 *Zh* $\xrightarrow{st}$ *cren* 1 *Zh* → *cren** } 46 *Zh* → *cren*	12 undef. Hüte

Tab. 2. Von 19 *cren*$_2$*med*$_1$-Transplantaten blieb 1 ohne Hüte. Die übrigen 18 bildeten 62 Hüte, und zwar:
w = wenig nach *cren*, n = „normal" nach *cren*, st = stark nach *cren* neigend, immer aber mehr nach *cren* als zweikernige Zh.
* Atypischer Hut, Stärkegrad nicht bestimmbar.

Diesem allgemeinen Ergebnis sind folgende Einzelheiten hinzuzufügen (Tab. 2): Dem Habitus nach ließen sich die *ZH* → *cren* in drei Gruppen einteilen. Die am häufigsten auftretende wurde als Normaltypus bezeichnet (33 Hüte an 14 Transplantaten, Abb. 2c)[5].

9 Hüte (an 5 Transplantaten) waren deutlich stärker nach *cren* abgelenkt. Bei diesen war in 7 Fällen mit funktionsschwacher *med*-Komponente zu rechnen; im achten Fall schien es aus besonderen Gründen möglich, daß die Stoffmischung zu Gunsten der *cren*-Stoffe verschoben war. Nur im neunten Falle bot sich keine spe-

[5] Hiermit soll nicht gesagt sein, daß an den 14 Tr. *nur* *ZH* *cren* auftraten. Das gilt auch für die folgenden Transplantate. An demselben Transplantat können vielmehr gelegentlich verschiedene Huttypen entstehen, wofür anschließend einige Beispiele angeführt sind.

zielle Erklärungsmöglichkeit; vorher hatte das Transplantat jedoch zwei normal nach *cren* abgelenkte Hüte gebildet.

3 Hüte (an 3 Transplantaten) waren merklich schwächer als der Normaltypus nach *cren* abgelenkt. Hier war in einem Falle wieder mit abweichender Stoffmischung zu rechnen, dieses Mal zu Ungunsten der *cren*-Stoffe. Im zweiten Falle waren 2 Hüte vorausgegangen, die noch normal, aber doch schon etwas schwächer abgelenkt waren, was vielleicht an einer gewissen Schwäche der einen *cren*-Mutterpflanze liegen könnte, deren Spornbildungstendenz sehr gering ausgeprägt war. Im dritten Falle schließlich wurde nur ein Hut, und zwar ein stark atypischer Hut, gebildet. Es läßt sich also in jedem Einzelfalle mehr oder weniger wahrscheinlich machen; daß die Abweichung vom Normaltypus der $ZH \rightarrow cren$ durch besondere Umstände bedingt war, ja in den meisten Fällen gibt es Erklärungsmöglichkeiten, warum die Ablenkung gerade in der eingeschlagenen Richtung ging. Auch wenn andere Gründe vorliegen sollten, so würden aus der Tatsache einer relativ großen Variabilität natürlich keine Bedenken gegen die Annahme quantitativer Abhängigkeitsverhältnisse entstehen, handelt es sich doch stets um $ZH \rightarrow cren$.

Ebensowenig geben die wirklichen Ausnahmen, nämlich 4 Zwischenhüte (2 typische, 2 atypische), die an 4 Transplantaten entstanden, zu Bedenken Anlaß. Bei 2 Transplantaten entstand hinterher je ein $ZH \rightarrow cren$, bei dem dritten waren vorher (an 2 Regeneraten) sogar 6 $ZH \rightarrow cren$ entstanden. Die Entstehung der Zwischenhüte muß also besondere Gründe gehabt haben. Im vierten Falle dürfte es sich in Wirklichkeit um ein $cren_0 med_1$-Transplantat gehandelt haben, für welche ja die Bildung von Zwischenhüten charakteristisch ist[2]. Denn nach Zerlegung in die Ausgangskomponenten blieben beide *cren*-Stücke ohne Regenerat, und nur das *med*-Stück regenerierte. Im übrigen verhielt sich dieses Transplantat allgemein atypisch, indem ein krankes Regenerat mit nur einem mißbildeten Hut entstand. Schließlich entstanden wie an den ein- und zweikernigen Systemen nicht auswachsende, undefinierbar bleibende Kümmerhüte, und zwar 12 an 10 Transplantaten. Diese bildeten außerdem alle mindestens einen $Zh \rightarrow cren$.

Nach dem Ergebnis an den $cren_2 med_1$-Transplantaten durfte erwartet werden, daß an der reziproken Kombination mit 1 *cren*- und 2 *med*-Kernen ($cren_1 med_2$) nach *med* abgelenkte Zwischenstufen entstehen würden. Dieser Versuch wurde von H. Maschlanka[6] ausgeführt. Dabei zeigte sich aber, daß eine wesentliche Voraussetzung nicht zutraf, so daß schon aus diesem Grunde verständlich wird, wenn die Erwartung nicht erfüllt wurde. Diese Dreier wiesen nämlich nach anfänglich normaler Regeneration meist starke Störungen auf und bildeten nur selten Hüte. Nach dem Ergebnis an den $cren_2 med_1$-Transplantaten kann das nicht an der Dreikernigkeit als solcher, sondern muß an der spezifischen Kernkombination liegen. Unter denjenigen Transplantaten, die es bis zur Hutbildung brachten, waren weiterhin nur drei, deren Kerne als voll funktionstüchtig angesehen werden konnten. Sie bildeten je einen Hut. Diese drei Hüte waren ihrem Habitus nach Zwischenhüte, also nicht stärker nach *med* abgelenkt. Bei so kleiner Zahl läßt sich aber natürlich nicht erkennen, ob es sich um eine Regel handelt, es bleibt vielmehr abzuwarten, welche Verhältnisse sich bei größerem Material herausstellen werden. Hiervon abgesehen besteht ein gewisser Verdacht, daß zur Entstehung stärker nach *med* abgelenkter Zwischenstufen, die auch äußerlich sogleich als solche erkennbar sind, also von $ZH \rightarrow med$, das Stoffverhältnis noch stärker nach *med* verschoben sein muß, als es in den drei $cren_1 med_2$-Transplantaten der Fall war. Es entstanden nämlich an $cren_1 med_2$-Transplantaten solche Hüte, aber anscheinend nur, wenn der *cren*-Kern geschädigt war. Wie sich die Dinge auch aufklären mögen, im Widerspruch zur Annahme quantitativer Abhängigkeitsverhältnisse stehen die $cren_1 med_2$-Transplantate nicht. Denn diese Annahme ist ja nicht nur durch die $cren_2 med_1$-Transplantate, sondern auch durch die einkernigen Transplantate gut gestützt, und zwar sowohl in den *cren med-* als in den *Acic med*-Kombinationen.

In diesem Zusammenhange sei auf eine noch ungeklärte Frage hingewiesen. Die Stoffproduktion der reinen Arten muß in einem bestimmten, im einzelnen freilich unbekannten Verhältnis stehen. Schon in den zweikernigen $cren_1 med_1$-Transplantaten braucht es nicht dasselbe zu bleiben. Es könnten vielmehr Beeinflussungen stattfinden. Nehmen wir an, es herrsche dort das Verhältnis 1a : 1b, wobei $a \gtreqless b$ sein könnte, so folgt hieraus nicht, daß es in dreikernigen $cren_2 med_1$-Transplantaten auf das Verhältnis 2a : 1b anwachsen muß, sondern die a-Menge sollte zwar größer als 1, könnte aber auch kleiner als 2 sein. Ebenso brauchte in $cren_1 med_2$-Transplantaten nicht das Verhältnis 1a : 2b zu herrschen. Ein anderes Verhältnis wäre gerade bei dieser Kombination mit ihren häufigen Störungen nicht überraschend. Erwarten läßt sich also in dreikernigen Transplantaten nur eine Verschiebung des Stoffverhältnisses in bestimmter Richtung, und auch nur, wenn im sonstigen Verhalten keine Störungen zu bemerken sind, die über die an ein- und zweikernigen Systemen vorhandenen hinausgehen. Der *Grad* der Verschiebung dagegen

[6] Biol. Zbl. (im Druck).

bleibt zunächst unbekannt. Ebensowenig läßt sich voraussagen, *welche* Zwischenstufe bei einer bestimmten Verschiebung des Stoffverhältnisses gebildet werden wird. Um ein konkretes Beispiel zu nehmen, so war in $cren_2\,med_1$-Transplantaten zwar zu erwarten, daß die Hüte stärker nach *cren* neigten als die der $cren_1\,med_1$-Transplantate, aber sie hätten durchschnittlich auch weniger oder stärker nach *cren* neigen können, als es tatsächlich der Fall war.

Es muß versucht werden, die näheren Ursachen der Hutlosigkeit der $cren_1\,med_2$-Transplantate und, soweit möglich, auch die Frage des Grades der Stoffverschiebung an vierkernigen Kombinationen weiter zu klären, also an $cren_3\,med_1$-, $cren_1\,med_3$- und $cren_2\,med_2$-Transplantaten. Für die letzten liegen bereits unveröffentlichte Versuche von Maschlanka vor, aus denen sich mit großer Wahrscheinlichkeit ergibt, daß auch diese Kombination nicht zur Hutbildung fähig ist, obwohl die Kernzahl in demselben Verhältnis wie bei $cren_1\,med_1$-Transplantaten steht. An der Vierkernigkeit als solcher kann das wiederum nicht liegen, da vierkernige artreine $cren_4$- und med_4-Transplantate Hüte bildeten, anscheinend ohne Schwierigkeit.

Die Züchtung von Polyploiden mit positivem Selektionswert

Von Josef Straub

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biologie, Abteilung von Wettstein, Hechingen-Boll

(Z. Naturforschg. **1**, 342—345 [1946]; eingegangen am 29. März 1946)

Der Bastard aus *Antirrhinum majus Sippe 50* und *Antirrhinum glutinosum* Wildsippe *orgiva* ist durch Heterosis und volle Fertilität gekennzeichnet. Er wird tetraploid gemacht. In den diploiden und tetraploiden Nachkommenschaften werden jeweils die wüchsigsten und fertilsten Typen selektioniert. Die *stärkste Heterosis tritt in einzelnen Linien der tetraploiden Nachkommenschaften auf.* Die wüchsigsten tetraploiden Linien stellen gegenüber den diploiden auch *Frühblüher* dar. Das Auftreten der frühblühenden Heterosistypen steht im Gegensatz zu allen Befunden an Tetraploiden aus reinen Linien, denn diese sind durch eine Verzögerung der Gesamtentwicklung charakterisiert. In den tetraploiden Nachkommenschaften läßt sich auch die *ursprünglich niedere Fertilität durch Selektion erhöhen.* Damit ist die Methode aufgezeigt, wie man Polyploide mit positivem Selektionswert auslösen kann. Es ist hierzu notwendig, daß Bastarde, deren Eltern sich in einer großen Zahl von Genen unterscheiden, der Polyploidisierung unterworfen werden. Doch braucht die Verschiedenheit der Bastardeltern nicht so extrem zu sein, daß dadurch im diploiden Bastard Sterilitätserscheinungen bedingt sind.

Die Wirkung der Genomvermehrung auf die morphologischen und physiologischen Eigenschaften der Pflanzen ist eingehend untersucht worden. Die Grundlage für die morphologischen Änderungen ist durch das erhöhte Zellvolumen gegeben. Vergrößerte Organe folgen daraus. Die „Gigastypen" haben jedoch eine verringerte Zellteilungsrate, ihre Stoffproduktion ist nicht erhöht, ihr osmotischer Wert erweist sich in der Mehrzahl der untersuchten Fälle als gesenkt. Angesichts dieser Eigenschaften der künstlich ausgelösten Polyploiden bleibt die erhöhte Anpassungsfähigkeit der natürlichen Polyploiden und die gegenüber den diploiden Wildarten gesteigerte Leistung der polyploiden Kulturpflanzen unverständlich. Einige qualitative Änderungen, die als Folge der quantitativen auftreten, vermögen den künstlich ausgelösten Autopolyploiden zwar Vorteile zu verschaffen[1], doch fallen sie sicher nicht ins Gewicht. Schließlich wirkt noch die Fertilitätssenkung, die bei der Polyploidisierung mehr oder minder reiner Arten stets eintritt, als ein starker negativer Faktor. Man könnte dagegen einwenden, daß sekundäre Genmutationen die alten Fertilitätsverhältnisse wiederherzustellen vermögen[2,3,4]. Aber dieser Vorgang

[1] J. Straub, Biol. Zbl. **60**, 559 [1940].

[2] F. von Wettstein, Z. ind. Abst.- u. Vererbungslehre **74**, 35 [1937].

[3] F. von Wettstein, Ber. dtsch. bot. Ges. **58**, 374 [1940].

[4] F. von Wettstein u. J. Straub, Z. ind. Abst.- u. Vererbungslehre **80**, 271 [1942].

bleibt zunächst unbekannt. Ebensowenig läßt sich voraussagen, *welche* Zwischenstufe bei einer bestimmten Verschiebung des Stoffverhältnisses gebildet werden wird. Um ein konkretes Beispiel zu nehmen, so war in $cren_2\,med_1$-Transplantaten zwar zu erwarten, daß die Hüte stärker nach *cren* neigten als die der $cren_1\,med_1$-Transplantate, aber sie hätten durchschnittlich auch weniger oder stärker nach *cren* neigen können, als es tatsächlich der Fall war.

Es muß versucht werden, die näheren Ursachen der Hutlosigkeit der $cren_1\,med_2$-Transplantate und, soweit möglich, auch die Frage des Grades der Stoffverschiebung an vierkernigen Kombinationen weiter zu klären, also an $cren_3\,med_1$-, $cren_1\,med_3$- und $cren_2\,med_2$-Transplantaten. Für die letzten liegen bereits unveröffentlichte Versuche von Maschlanka vor, aus denen sich mit großer Wahrscheinlichkeit ergibt, daß auch diese Kombination nicht zur Hutbildung fähig ist, obwohl die Kernzahl in demselben Verhältnis wie bei $cren_1\,med_1$-Transplantaten steht. An der Vierkernigkeit als solcher kann das wiederum nicht liegen, da vierkernige artreine $cren_4$- und med_4-Transplantate Hüte bildeten, anscheinend ohne Schwierigkeit.

Die Züchtung von Polyploiden mit positivem Selektionswert

Von Josef Straub

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biologie, Abteilung von Wettstein, Hechingen-Boll

(Z. Naturforschg. **1**, 342—345 [1946]; eingegangen am 29. März 1946)

Der Bastard aus *Antirrhinum majus Sippe 50* und *Antirrhinum glutinosum* Wildsippe *orgiva* ist durch Heterosis und volle Fertilität gekennzeichnet. Er wird tetraploid gemacht. In den diploiden und tetraploiden Nachkommenschaften werden jeweils die wüchsigsten und fertilsten Typen selektioniert. Die *stärkste Heterosis tritt in einzelnen Linien der tetraploiden Nachkommenschaften auf.* Die wüchsigsten tetraploiden Linien stellen gegenüber den diploiden auch *Frühblüher* dar. Das Auftreten der frühblühenden Heterosistypen steht im Gegensatz zu allen Befunden an Tetraploiden aus reinen Linien, denn diese sind durch eine Verzögerung der Gesamtentwicklung charakterisiert. In den tetraploiden Nachkommenschaften läßt sich auch die *ursprünglich niedere Fertilität durch Selektion erhöhen.* Damit ist die Methode aufgezeigt, wie man Polyploide mit positivem Selektionswert auslösen kann. Es ist hierzu notwendig, daß Bastarde, deren Eltern sich in einer großen Zahl von Genen unterscheiden, der Polyploidisierung unterworfen werden. Doch braucht die Verschiedenheit der Bastardeltern nicht so extrem zu sein, daß dadurch im diploiden Bastard Sterilitätserscheinungen bedingt sind.

Die Wirkung der Genomvermehrung auf die morphologischen und physiologischen Eigenschaften der Pflanzen ist eingehend untersucht worden. Die Grundlage für die morphologischen Änderungen ist durch das erhöhte Zellvolumen gegeben. Vergrößerte Organe folgen daraus. Die „Gigastypen" haben jedoch eine verringerte Zellteilungsrate, ihre Stoffproduktion ist nicht erhöht, ihr osmotischer Wert erweist sich in der Mehrzahl der untersuchten Fälle als gesenkt. Angesichts dieser Eigenschaften der künstlich ausgelösten Polyploiden bleibt die erhöhte Anpassungsfähigkeit der natürlichen Polyploiden und die gegenüber den diploiden Wildarten gesteigerte Leistung der polyploiden Kulturpflanzen unverständlich. Einige qualitative Änderungen, die als Folge der quantitativen auftreten, vermögen den künstlich ausgelösten Autopolyploiden zwar Vorteile zu verschaffen[1], doch fallen sie sicher nicht ins Gewicht. Schließlich wirkt noch die Fertilitätssenkung, die bei der Polyploidisierung mehr oder minder reiner Arten stets eintritt, als ein starker negativer Faktor. Man könnte dagegen einwenden, daß sekundäre Genmutationen die alten Fertilitätsverhältnisse wiederherzustellen vermögen[2,3,4]. Aber dieser Vorgang

[1] J. Straub, Biol. Zbl. **60**, 559 [1940].
[2] F. von Wettstein, Z. ind. Abst.- u. Vererbungslehre **74**, 35 [1937].
[3] F. von Wettstein, Ber. dtsch. bot. Ges. **58**, 374 [1940].
[4] F. von Wettstein u. J. Straub, Z. ind. Abst.- u. Vererbungslehre **80**, 271 [1942].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

ist schwerlich als allgemeine Erklärung für die hohe Fertilität der Polyploiden in der Natur und der polyploiden Kulturpflanzen heranzuziehen. Dasselbe gilt für die Fertilitätssteigerung bei der Genomverdoppelung steriler Bastarde. Wir kennen nämlich zahlreiche fertile, natürlich vorkommende Polyploide, die sicher nicht aus extremen Bastarden hervorgegangen sind.

Die experimentellen Befunde zweier Arbeitsrichtungen innerhalb der Polyploidieforschung konnten indes wenigstens ungefähr den Weg weisen, auf dem Polyploide mit positivem Selektionswert entstehen können. Die *Genomanalyse* von natürlich vorkommenden oder seit altersher gezüchteten Polyploiden zeigte in vielen Fällen, daß die Genese jener Polyploiden von einer Bastardierung begleitet sein mußte. Andererseits hatte die physiologische Erfassung der künstlich erhaltenen Polyploiden ja bewiesen, daß durch die Genomvermehrung allein keine selektionsfähigen Polyploiden entstehen können. Damit stand fest, daß die Züchtung von Polyploiden mit positivem Selektionswert von Bastarden ihren Ausgang nehmen mußte. Fraglich blieb jedoch, welchen Grad der genetischen Verschiedenheit die Eltern eines solchen Bastardes besitzen müssen. Die Antwort darauf konnte aus den Ergebnissen schon durchgeführter Genomanalysen nicht entnommen werden. Auf Grund unserer Kenntnisse von dem Verhalten der Gene durfte man eine extremere Merkmalsausbildung eines tetraploiden Bastardes nur erwarten, wenn in den Nachkommen des tetraploiden F_1-Bastardes Genkombinationen auftreten, deren Wirkung auf die Ausbildung eines bestimmten Merkmals größer ist als die Wirkung jeder möglichen Kombination der gleichen Gene in den diploiden Bastardnachkommen. Um das Eintreten einer solchen Situation wahrscheinlich zu machen, wird man tunlichst *als Eltern* des Bastardes *Pflanzen benützen, die sich in einer großen Zahl von Genen unterscheiden.* Für eine selektionsfähige Form ist neben einem verbesserten vegetativen Merkmal vor allem auch eine gute Fertilität zu fordern. Damit ist die zweite wesentliche Frage bei der Auswahl des Bastardes, der die Grundlage der Polyploidisierung bilden soll, gestellt. Müssen die Eltern dieses Bastardes so sehr voneinander verschieden sein, daß der diploide Bastard Sterilitätserscheinungen aufweist, und der tetraploide dann vollfertil sein kann? Das würde praktisch bedeuten, daß sich die Herstellung von Polyploiden mit positivem Selektionswert auf eine recht geringe Zahl von Arten oder Gattungen beschränken müßte. Allgemeinere Bedeutung hätte eine Methode, bei der die gute Fertilität von Tetraploiden durch Selektion von fertilitätsfördernden Genen zu erreichen versucht wird, wobei also auch der diploide Bastard gut fertil sein kann.

Auf Grund dieser Überlegungen versuchten wir, von einem Antirrhinum-Bastard ausgehend, dessen Eltern sich in einer großen (mindestens 10) Zahl von Genen unterscheiden, und der fertil ist, zu Tetraploiden mit positivem Selektionswert zu gelangen. Es ist der Artbastard aus *Antirrhinum majus Sippe 50* und *Antirrhinum glutinosum Wildsippe orgiva*. Das Merkmal, das in den Eltern, den di- und tetraploiden Bastarden sowie in deren Nachkommenschaften messend verfolgt wurde, ist die *Wuchsleistung*. In gleicher Weise erfaßten wir den *Fertilitätsgrad*. Der diploide Bastard ist durch *Heterosis* und *gute Fertilität* gekennzeichnet. Das gestellte Problem lautete also: Lassen sich in der tetraploiden Bastardnachkommenschaft stärker wachsende Pflanzenlinien erzielen als in der diploiden, und kann man durch entsprechende Selektion die bei den tetraploiden F_1-Bastarden zunächst gesenkte Fertilität in den folgenden Generationen erhöhen?

1. Die Selektion nach der stärksten Heterosis

Das diploide *Antirrhinum majus Sp. 50* ähnelt dem normalen Gartenlöwenmaul. Die *Wildsippe orgiva* von *Antirrhinum glutinosum* ist kleiner und am gesamten Sproß stark behaart. Der Bastard

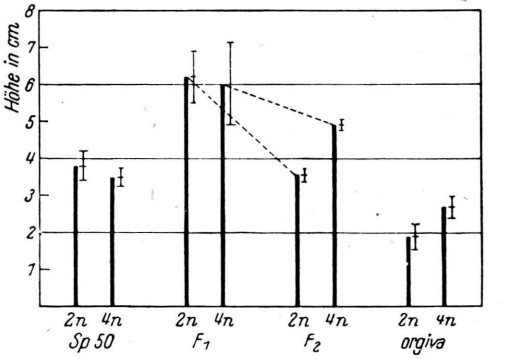


Abb. 1. Größenverhältnisse der Diploiden und Tetraploiden von *Antirrh. majus Sp. 50, Antirrh. glutinosum Wsp. orgiva* sowie deren F_1 und F_2 am 44. Tag nach der Aussaat. Der dreifache mittlere Fehler ist jeweils nach oben und unten aufgetragen.

trägt in den meisten Eigenschaften majus-Habitus. Er ist durch *starke Heterosis* ausgezeichnet, die durch Messung der Sproßlänge im Alter von etwa 40 Tagen erfaßt wird. Die zugehörigen Tetraploiden tragen die üblichen Gigasmerkmale. Abb. 1 zeigt die Größenverhältnisse im Alter von 44 Tagen. Die Tetraploiden von majus und dem Bastard (F_1) sind nicht größer als die zugehörigen Diploiden. Bei der Wildform ist die Tetraploide größer, doch ist der Unterschied nur gerade eben gesichert. Die Heterosis der *2n-* und *4n-*F_1 springt ins Auge. In der F_2 sinkt die Wüchsigkeit der Diploiden stark ab. Bei den Tetraploiden ist der Abfall geringer, so daß diese in der zweiten Generation größer sind als die Diploiden (Abb. 1). Durch Selektion nach den wüchsigsten Typen erhält man in der F_3 und F_4 noch stärkere Unterschiede (Tab. 1). Vergleicht man die durchschnittliche Wüchsigkeit der tetraploiden F_4 (1945) (= 6,1) mit dem diploiden F_1-Bastard (= 5,79), der im gleichen Jahr aus gleich alten Samen gezogen ist, so erkennt man, daß die durchschnittliche Heterosis der *4n-*F_4 zum mindesten die Größe (wieder) erreicht hat, welche der tetraploide F_1-Bastard besaß (vergl. Abb. 1). Dem Absinken der Heterosis in der tetraploiden F_2 ist also ein neuerlicher Anstieg gefolgt. Dieser Erfolg ist der Selektion zuzuschreiben. Darüber hinaus gibt es in der *4n-*F_4 einzelne Linien (z. B. die Linie *U 161*, Tab. 1), *deren Heterosis größer ist als die des diploiden F_1-Bastardes* (8,3 gegenüber 5,79) *und jedes diploiden Bastardnachkommens.* Die künstliche Selektion hat also *in der tetraploiden Nachkommenschaft stärker wüchsige Typen ergeben, als sie mit der diploiden Genomauflage jemals möglich sind.*

Jahr	Generation	Wuchshöhe in cm bei 2 n M ± 3 m	Wuchshöhe in cm bei 4 n M ± 3 m	Verhältnis der Wuchshöhen = 4 n/2 n
1942	F_2	3,56 ± 0,2	4,90 ± 1,15	1,38
1944	F_3	3,91 ± 0,7	5,95 ± 0,8	1,52
1945	F_4	3,98 ± 0,8	**6,1** ± 1,1	1,53
1945	F_1	**5,79** ± 0,6	—	—
1945	aus F_4 4 n-Linie U 161	—	**8,3** ± 1,7	—

Tab. 1. Mittelwerte der Wuchshöhen in den diploiden und tetraploiden F_1-, F_2-, F_3- u. F_4-Bastarden.

Das Absinken der Heterosis in den diploiden Generationen und ihr Erhaltenbleiben bzw. ihre Steigerung in den entsprechenden Tetraploiden bringen auch andere Unterschiede in den Eigenschaften der tetraploiden Linien mit sich. Mit der größeren oder geringeren Wüchsigkeit ist ein früheres oder späteres Aufblühen zu einem gewissen Grade verknüpft. Dadurch haben wir einzelne tetraploide Linien erhalten, die *ausgesprochene Frühblüher* sind. Die Aufblühkurven der gesamten F_3- und F_4-Pflanzen, die in Abb. 2 und 3 wiedergegeben sind, zeigen dies am besten. Während für Tetraploide aus reinen Linien die verzögerte Gesamtentwicklung charakteristisch ist, hat die Selektion nach der Wüchsigkeit in den tetraploiden Bastardnachkommen also gerade das Gegenteil ergeben.

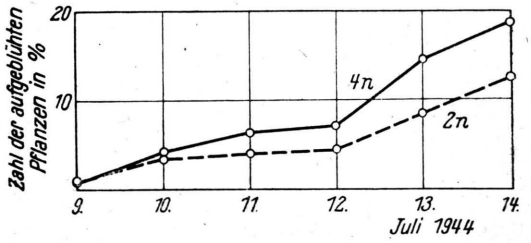


Abb. 2. Aufblühkurven der diploiden und tetraploiden F_3 (1944).

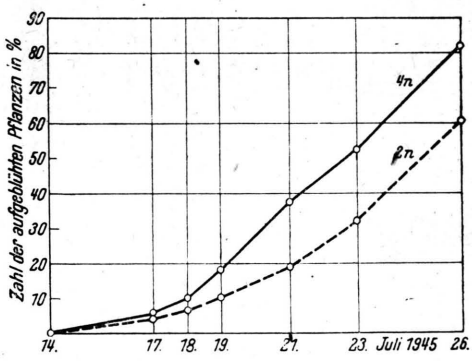


Abb. 3. Aufblühkurven der diploiden und tetraploiden F_4 (1945).

2. Die Selektion nach der Fertilität

Der Fertilitätsgrad wurde durch Bestimmen der Samenzahl (pro Kapsel) ermittelt. Die Fertilität der *4n-*F_2 ist 0,57, wenn man die der *2n-*F_2 gleich 1 setzt. Durch Selektion nach den fertilsten Typen steigerte sich die durchschnittliche Fertilität in der F_3 auf 0,65, in der F_4 auf 0,69 (Tab. 2). Dabei ist wesentlich, daß die Fertilität einzelner tetraploider Pflanzen der F_4 gegenüber dem tetraploiden Durchschnitt höher liegt als die Fertilität der besten tetra-

ploiden F_3-Pflanzen gegenüber dem F_3-Durchschnitt. Damit sind wir auf dem Wege zu absolut fertileren Typen.

Jahr	Generation	Durchschnittliche Samenzahl pro Kapsel		Verhältnis des Fertilitätsgrades von
		2 n	4 n	4 n/2 n
		M ± 3 m	M ± 3 m	
1942	F_2	145 ± 11	83 ± 7	0,57
1944	F_3	132 ± 18	86 ± 9	0,65
1945	F_4	85 ± 8	59 ± 5	0,69

Tab. 2. Die Fertilitätsverhältnisse der diploiden und tetraploiden F_2, F_3 und F_4

Unsere Versuche lassen erkennen, daß die Genomvermehrung allein keine selektionsfähigen Polyploiden schaffen kann. Wohl aber kann sie solche entstehen lassen, wenn beim Vorliegen genischer Unterschiede im vervierfachten Genom der Nachkommen neue Zusammenstellungen der Gene sonst nicht erreichbare Wirkungen auslösen. So zeigt sich uns die Polyploidisierung nur als ein Mittel, durch das den Genen zukommende Potenzen bei der Merkmalsbildung ausgiebiger benützt werden können. Das mag sich in positivem wie negativem Sinne auswirken. In unseren Versuchen ließen sich neben den dargestellten solche Merkmale verfolgen, die in den tetraploiden Nachkommenschaften keine extremere Ausbildung zeigten. Von besonderer Bedeutung waren andererseits tetraploide Pflanzen, die bezüglich der Zellgröße eine in „negativem" Sinne extremere Merkmalsbildung besitzen, bei denen also mit der verringerten Zellgröße der Gigascharakter vermindert ist. Die Darlegung dieser Befunde wird später erfolgen.

Die Versuche wurden im Jahre 1940 begonnen. Ihre Fortsetzung in fast allen Kriegsjahren wurde mir durch die Hilfe von Hrn. Professor F. von Wettstein ermöglicht. Ich gedenke seiner in herzlicher Dankbarkeit.

Mutations- und Selektionsdruck beim *Pelger*-Gen des Menschen

Von Klaus Pätau und Hans Nachtsheim

Aus den Kaiser-Wilhelm-Instituten für Biologie und Anthropologie, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforschg. **1**, 345—348 [1946]; eingegangen am 21. März 1946)

Die Mutationsrate des autosomalen *Pelger*-Gens scheint von der Größenordnung 1 : 10000 zu sein. Die Berechnung basiert auf einer Schätzung des Selektionsdruckes, die aus dem Häufigkeitsverhältnis neu entstandener zu sämtlichen *Pelger*-Allelen gewonnen wird. Der Selektionsnachteil heterozygoter *Pelger* wird auf 20% geschätzt. Wegen der Spärlichkeit der Daten sind die Zahlen freilich noch sehr ungenau.

Die unseres Wissens bisher einzige Abschätzung einer Mutationsrate beim Menschen stammt von J. B. S. Haldane[1]. Er fand, daß die Häufigkeit einer Mutation zum Hämophilie-Allel von der Größenordnung 1 : 50000 ist. Diese Zahl ergab sich aus der Häufigkeit des Allels in der Bevölkerung und aus der Benachteiligung der Bluter, die zu einem Verschwinden dieser Erbkrankheit führen müßte, wenn diesem Prozeß nicht durch mutative Neuentstehung das Gegengewicht gehalten würde. Es soll hier in ähnlicher Weise versucht werden, die Mutationsrate des Gens der *Pelger*-Anomalie abzuschätzen. Die Genauigkeit dürfte in unserem Fall allerdings noch geringer sein als in dem Haldanes, da nicht nur die Verbreitung der erst 1928 entdeckten *Pelger*-Anomalie weniger bekannt ist als die der Hämophilie, sondern auch der *Pelger*-Erbgang für unsere Zwecke ungünstiger ist als der geschlechtsgebundene der Bluterkrankheit. Der von uns eingeschlagene Weg der Berechnung mag vielleicht ein gewisses methodisches Interesse beanspruchen.

Die *Pelger*-Anomalie äußert sich in einer charakteristischen Hemmung der Kernsegmentierung in den Leukozyten. Sie wird durch ein dominantes autosomales Gen *Pg* vererbt. Der eine von uns (Nachtsheim[2,3,4]) hat gezeigt, daß bei der von

[1] The rate of spontaneous mutation of a human gene. J. Genet. **31**, 317 [1935].

[2] Die Pelger-Anomalie und ihre Vererbung bei Mensch und Tier. I. Erbarzt **10**, 175 [1942].

[3] Die Pelger-Anomalie bei Mensch und Tier. Ein aufschlußreiches Kapitel der vergleichenden Erbpathologie. Umschau **47**, 187 [1943].

[4] Die Pelger-Anomalie und ihre Vererbung bei Mensch und Tier. II. Die homozygoten Pelger und ihr Schicksal. Erbarzt **11**, 129 [1943].

ploiden F_3-Pflanzen gegenüber dem F_3-Durchschnitt. Damit sind wir auf dem Wege zu absolut fertileren Typen.

Jahr	Generation	Durchschnittliche Samenzahl pro Kapsel		Verhältnis des Fertilitätsgrades von
		2 n	4 n	4 n/2 n
		M ± 3 m	M ± 3 m	
1942	F_2	145 ± 11	83 ± 7	0,57
1944	F_3	132 ± 18	86 ± 9	0,65
1945	F_4	85 ± 8	59 ± 5	0,69

Tab. 2. Die Fertilitätsverhältnisse der diploiden und tetraploiden F_2, F_3 und F_4

Unsere Versuche lassen erkennen, daß die Genomvermehrung allein keine selektionsfähigen Polyploiden schaffen kann. Wohl aber kann sie solche entstehen lassen, wenn beim Vorliegen genischer Unterschiede im vervierfachten Genom der Nachkommen neue Zusammenstellungen der Gene sonst nicht erreichbare Wirkungen auslösen. So zeigt sich uns die Polyploidisierung nur als ein Mittel, durch das den Genen zukommende Potenzen bei der Merkmalsbildung ausgiebiger benützt werden können. Das mag sich in positivem wie negativem Sinne auswirken. In unseren Versuchen ließen sich neben den dargestellten solche Merkmale verfolgen, die in den tetraploiden Nachkommenschaften keine extremere Ausbildung zeigten. Von besonderer Bedeutung waren andererseits tetraploide Pflanzen, die bezüglich der Zellgröße eine in „negativem" Sinne extremere Merkmalsbildung besitzen, bei denen also mit der verringerten Zellgröße der Gigascharakter vermindert ist. Die Darlegung dieser Befunde wird später erfolgen.

Die Versuche wurden im Jahre 1940 begonnen. Ihre Fortsetzung in fast allen Kriegsjahren wurde mir durch die Hilfe von Hrn. Professor F. von Wettstein ermöglicht. Ich gedenke seiner in herzlicher Dankbarkeit.

Mutations- und Selektionsdruck beim *Pelger*-Gen des Menschen

Von Klaus Pätau und Hans Nachtsheim

Aus den Kaiser-Wilhelm-Instituten für Biologie und Anthropologie, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforschg. **1**, 345—348 [1946]; eingegangen am 21. März 1946)

Die Mutationsrate des autosomalen *Pelger*-Gens scheint von der Größenordnung 1 : 10000 zu sein. Die Berechnung basiert auf einer Schätzung des Selektionsdruckes, die aus dem Häufigkeitsverhältnis neu entstandener zu sämtlichen *Pelger*-Allelen gewonnen wird. Der Selektionsnachteil heterozygoter *Pelger* wird auf 20% geschätzt. Wegen der Spärlichkeit der Daten sind die Zahlen freilich noch sehr ungenau.

Die unseres Wissens bisher einzige Abschätzung einer Mutationsrate beim Menschen stammt von J. B. S. Haldane[1]. Er fand, daß die Häufigkeit einer Mutation zum Hämophilie-Allel von der Größenordnung 1 : 50000 ist. Diese Zahl ergab sich aus der Häufigkeit des Allels in der Bevölkerung und aus der Benachteiligung der Bluter, die zu einem Verschwinden dieser Erbkrankheit führen müßte, wenn diesem Prozeß nicht durch mutative Neuentstehung das Gegengewicht gehalten würde. Es soll hier in ähnlicher Weise versucht werden, die Mutationsrate des Gens der *Pelger*-Anomalie abzuschätzen. Die Genauigkeit dürfte in unserem Fall allerdings noch geringer sein als in dem Haldanes, da nicht nur die Verbreitung der erst 1928 entdeckten *Pelger*-Anomalie weniger bekannt ist als die der Hämophilie, sondern auch der *Pelger*-Erbgang für unsere Zwecke ungünstiger ist als der geschlechtsgebundene der Bluterkrankheit. Der von uns eingeschlagene Weg der Berechnung mag vielleicht ein gewisses methodisches Interesse beanspruchen.

Die *Pelger*-Anomalie äußert sich in einer charakteristischen Hemmung der Kernsegmentierung in den Leukozyten. Sie wird durch ein dominantes autosomales Gen *Pg* vererbt. Der eine von uns (Nachtsheim[2,3,4]) hat gezeigt, daß bei der von

[1] The rate of spontaneous mutation of a human gene. J. Genet. **31**, 317 [1935].

[2] Die Pelger-Anomalie und ihre Vererbung bei Mensch und Tier. I. Erbarzt **10**, 175 [1942].

[3] Die Pelger-Anomalie bei Mensch und Tier. Ein aufschlußreiches Kapitel der vergleichenden Erbpathologie. Umschau **47**, 187 [1943].

[4] Die Pelger-Anomalie und ihre Vererbung bei Mensch und Tier. II. Die homozygoten Pelger und ihr Schicksal. Erbarzt **11**, 129 [1943].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

E. Undritz[5] entdeckten *Pelger*-Anomalie des Kaninchens, die der des Menschen vollkommen entspricht, die homozygote Kombination *PgPg* fast stets letal wirkt, und daß Gleiches auch beim Menschen anzunehmen ist. Die Tatsache, daß beim Menschen homozygote *Pelger* bisher nie beobachtet worden sind, hat freilich kein großes Gewicht, da solche Fälle, worauf wir noch zurückkommen werden, ohne Zweifel nur sehr selten zustande kommen. Es ist aber sicher berechtigt, im folgenden anzunehmen, daß homozygote *Pelger* früh zugrunde gehen.

Wir werden sehen, daß die Letalität von *PgPg* auslesemäßig eine weit kleinere Bedeutung hat als selbst eine nur geringfügige Benachteiligung der heterozygoten *Pelger*. Man darf vermuten, daß eine so auffällige Veränderung der Leukozyten nicht ganz ohne physiologische Konsequenzen bleibt, die sich etwa als größere Anfälligkeit gegenüber Infekten äußern könnte. Auf Grund von Phagozytoseversuchen kamen St. J. Leitner und P. C. Gugelot[6,7] zu dem Schluß, daß für die ausgereiften *Pelger*-Leukozyten eine Funktionsschwäche zwar nicht anzunehmen ist, daß aber die unreifen *Pelger*-Zellen im Gegensatz zu den normalen Zellen an der Phagozytose im wesentlichen unbeteiligt sind. Wenn daher bei starken Beanspruchungen, z. B. durch Infekte, eine Einschwemmung unreifer Zellen ins periphere Blut erfolgt und dadurch die unreife Zellreserve im Abwehrkampf entscheidend mit eingesetzt wird, so ist mit einer Benachteiligung der *Pelger*-Individuen zu rechnen. Immerhin steht außer Frage, daß die mittlere Benachteiligung heterozygoter *Pelger* nicht sehr schwerer Art ist. Als ihr inverses Maß führen wir die wirksame Fertilität f ein, wobei wir der Einfachheit halber einen denkbaren Unterschied zwischen Mann und Frau außer acht lassen. Wenn $++$-Zygoten im Durchschnitt je z zur Befruchtung kommende Gameten liefern, sei die entsprechende Anzahl für $Pg+$-Zygoten fz.

Unter den zur Befruchtung gelangenden Gameten einer Generation besitze der Bruchteil q das Allel *Pg*. Bei Panmixie werden dann unter den F_1-Zygoten die Klassen $++$, $Pg+$, *PgPg* im Verhältnis $(1-q)^2 : 2q(1-q) : q^2$ auftreten. Da *PgPg* letal wirkt, ist unter den zur Befruchtung kommenden F_1-Gameten das Verhältnis $+ : Pg = (1-q+fq) : fq$ zu erwarten. Der Bruchteil der *Pg*-Gameten beträgt also in der F_1 $q' = \frac{fq}{1-q+2fq}$, und wir erhalten als selektionsbedingte Häufigkeitsverminderung des *Pelger*-Allels während einer Generation

$$q - q' = q\,\frac{1-f-q(1-2f)}{1-q(1-2f)}. \qquad (1)$$

Wenn $q \ll 1-f < 1$ ist, wird daraus

$$q - q' = q(1-f). \qquad (1')$$

Der Mutationsschritt $+ \rightarrow Pg$ ereigne sich mit der Häufigkeit u pro Generation. Ohne Selektion würde sich demnach in einer Generation die Häufigkeit des *Pelger*-Allels vermehren um den Betrag

$$q' - q = (1-q)u, \qquad (2)$$

d. h. wenn $q \ll 1$, um

$$q' - q = u. \qquad (2')$$

Wir nehmen an, die Population sei im Hinblick auf das *Pelger*-Allel im Gleichgewicht, Mutations- und Selektionsdruck sollen einander also die Waage halten. Wegen (1) und (2) muß dann sein

$$u = \frac{q}{1-q}\,\frac{1-f-q(1-2f)}{1-q(1-2f)}. \qquad (3)$$

Falls die *Pelger*-Anomalie heterozygot physiologisch völlig indifferent wäre, hätten wir $f = 1$, und es würde

$$u = \frac{q^2}{1-q^2}. \qquad (3')$$

Wie wir schon oben betonten, sollte man jedoch eine physiologische Auswirkung des *Pelger*-Allels auch im heterozygoten Zustand erwarten, und zwar in negativer Richtung, also ein $f < 1$. Unter den bei (1′) und (2′) gemachten Voraussetzungen erhalten wir

$$u = q(1-f). \qquad (3'')$$

Die Unterlagen für eine Bestimmung der Häufigkeit des *Pelger*-Allels in der Bevölkerung sind noch sehr dürftig. Legen wir als freilich ganz unsichere Schätzung die von Undritz[5], nämlich 1 : 1000 als Häufigkeit von *Pelger*-Individuen, zugrunde, so folgt für die Häufigkeit des Allels $q = 1 : 2000$, woraus sich als Mutationsrate pro Generation nach (3′) $u = 1 : 4\,000\,000$ ableitet, falls $Pg+$-Individuen physiologisch völlig normal wären. Es genügt aber be-

[5] Das Pelger-Huëtsche Blutbild beim Tier und seine Bedeutung für die Entwicklungsgeschichte des Blutes. Schweiz. med. Wschr. **69**, 1177 [1939].

[6] Neue Beobachtungen und Untersuchungen bei der Pelger-Huëtschen familiären Kernanomalie der Leukozyten. Acta Davosiana **5**, 10 [1938].

[7] Die Pelger-Huëtsche familiäre Kernanomalie der Leukozyten mit besonderer Berücksichtigung ihrer Bedeutung für die Erbforschung. Wien. Arch. inn. Med, **37**, 118, 193 [1943/44].

reits eine Benachteiligung der Heterozygoten von 1%, d. h. $f = 0{,}99$, um auf eine zwanzigfach höhere Mutationsrate schließen zu müssen, nämlich nach (3″) auf etwa $u = 1 : 200000$.

Die Abschätzung der Mutationsrate hängt also in erster Linie davon ab, welche Annahmen wir über die wirksame Fertilität f der $Pg+$-Individuen machen. Da hierzu noch jede genauere Information fehlt, versuchen wir, den Selektionsdruck aus dem Häufigkeitsverhältnis V frisch mutierter zu sämtlichen *Pelger*-Allelen abzuleiten. Dieses Verhältnis sollte sich statistisch ziemlich auslesefrei gewinnen lassen, wenn man sich auf die Fälle beschränkt, in denen beide Eltern des Probanden hämatologisch geprüft wurden. Wenn wenigstens ein Elter die Anomalie aufweist, ist es praktisch gewiß, daß das *Pelger*-Allel des Probanden in einer früheren Generation entstanden ist, während man umgekehrt, falls beide Eltern normal sind, schließen darf, daß sich die Mutation bei einem von ihnen oder allenfalls in der Zygote ereignet hatte.

Die vom einen von uns (Nachtsheim[2]) bereits diskutierten und als wenig wahrscheinlich beiseite geschobenen sonstigen Erklärungsmöglichkeiten können hier übergangen werden. Ein anderer Einwand gegen unsere Methode läßt sich nicht so ohne weiteres abtun. Wir müssen nämlich voraussetzen, daß die bereits oben postulierte Konstanz der Häufigkeit des *Pelger*-Allels in der Bevölkerung seit einer hinreichend großen Zahl von Generationen besteht. Das braucht nun keineswegs der Fall zu sein, da sich die Selektionsverhältnisse nicht unerheblich geändert haben könnten, doch würde sich ein Nichterfülltsein dieser Voraussetzung erst bei einem viel größeren Material störend bemerkbar machen als dem uns zur Verfügung stehenden, das ohnehin nur eine sehr ungenaue Schätzung zuläßt.

Bei der Berechnung von V legen wir wieder die bei (1′) gemachten Einschränkungen zugrunde. $q(\nu)$ sei die erwartete Häufigkeit von Pg-Allelen, die auf Mutationen zurückgehen, welche sich in der ν^{ten} Parentalgeneration ereignet haben. Nach (1′) ist $q(\nu+1) = f\,q(\nu)$ und

$$q(n) = q(1)\,f^{n-1}. \tag{4}$$

Es ist $V = \dfrac{q(1)}{q(1)+q(2)+q(3)+\ldots}$

und wegen (4)

$$f = 1 - V. \tag{5}$$

In dem vom einen von uns zusammengetragenen Material (Tab. 1 in Nachtsheim[2] und weitere noch nicht publizierte Fälle) finden sich 10 Probanden mit geprüften Eltern, darunter sind 2 Probanden mit normalen Eltern. Also schätzen wir $V = 2/10 = 20\%$ und erhalten $f = 0{,}8$ und ferner nach (3″) die Mutationsrate $u = 0{,}2/2000 = 1 : 10000$.

An diesem Ergebnis ist zunächst die nicht unerhebliche Benachteiligung ($1 - f = 20\%$) der heterozygoten *Pelger* bemerkenswert. Es fragt sich, welchen Wert ein auf so kleinen Zahlen basierter Befund hat. Nehmen wir an, in Wahrheit sei die wirksame Fertilität 98%, so ergibt sich bei Anwendung der Binomial-Verteilung, daß unter 10 Probanden 2 oder mehr Träger einer in der 1. Parentalgeneration aufgetretenen Mutation als Zufallsergebnis nur in 1,6% der Fälle zu erwarten wären. Man kann also mit zunächst ausreichender statistischer Sicherung feststellen, daß die *Pelger*-Anomalie heterozygot eine Benachteiligung von sicher mehr und wahrscheinlich erheblich mehr als 2% mit sich bringt. Andererseits ist zweifellos $f < 50\%$, da das vorliegende Tatsachenmaterial von einer so auffälligen Wirkung des *Pelger*-Allels nichts erkennen läßt.

Es hat sich also die von dem einen von uns (Nachtsheim) wiederholt vertretene Auffassung bestätigt, daß das *Pelger*-Allel durchaus nicht als harmlos zu werten ist. Es ist klar, daß die Gefahren dieser Erbkrankheit trotz der Letalität der homozygoten Kombination praktisch nur bei den Heterozygoten in Erscheinung treten, da das Zusammentreffen zweier *Pelger*-Allele im selben Individuum ein sehr seltenes Ereignis sein muß. Bei wirklicher Panmixie hätte man diesen Fall unter vier Millionen Menschen nur etwa einmal zu erwarten. Ganz so günstig liegen die Dinge freilich nicht, da selbst heute noch erhebliche Teile der Menschheit kleinen semiisolierten Populationen angehören, in denen mit gelegentlichen homozygoten *Pelgern* als inzuchtbedingten Letalfällen zu rechnen ist[8].

Den beiden eben diskutierten Grenzen für f entsprechen nach (3″) Mutationsraten $u = 1 : 100000$ bzw. $1 : 4000$. Die als Grenzmöglichkeiten berechneten Mutationsraten sind freilich viel fragwürdiger als die entsprechenden f-Werte, da in jenen

[8] Wenn $f = 80\%$ wäre, betrüge das durchschnittliche Alter eines *Pelger*-Allels immerhin $M(n) = 5$ Generationen. Wegen (4) ist nämlich

$$M(n) = \frac{q(1) + 2\,q(2) + 3\,q(3) + \ldots}{q(1) + q(2) + q(3) + \ldots} = \frac{1}{1-f}.$$

noch die Häufigkeit des *Pelger*-Allels enthalten ist, bei der es sich z. Zt. verbietet, Fehlergrenzen abzuschätzen. Denn das zugrunde liegende statistische Material ist offensichtlich erheblich ausgelesen. Man wird sich also mit $u = 1 : 10000$ als bester verfügbarer Schätzung zufrieden geben müssen.

Die gewonnene Mutationsrate ist, wie auch schon die Haldanes, auffällig hoch, wenn man sie z. B. mit den von *Drosophila* her bekannten Mutationshäufigkeiten vergleicht. Das gilt freilich nur, wenn wir diese Werte auf die Generationsdauer als biologische Zeiteinheit beziehen. Da wir allen Grund haben, anzunehmen, daß auch die spontane Mutation ein rein physikalischer Vorgang ist[9], scheint es zunächst passender, auch die physikalische Zeit zu benutzen. Bedenken wir, daß beim Menschen eine Generation etwa 750-mal länger dauert als bei *Drosophila*, so müssen wir u noch durch diese Zahl dividieren, um den Vergleich mit *Drosophila* physikalisch sinnvoll zu machen. Wir erhalten so für das *Pelger*-Allel $u' = 1 : 8000000$, eine bemerkenswert kleine Größe. Entsprechend hatte Haldane seine Mutationsrate in $1 : 40000000$ umgerechnet. Die Einzelmutationsraten liegen bei *Drosophila* im Durchschnitt höher.

Natürlich können diese beiden Zahlen, vor allem der von uns berechnete sehr ungenaue Wert, nichts beweisen, doch darf man sie vielleicht als erste Demonstration für Verhältnisse auffassen, die aus theoretischen Gründen zu erwarten sind. Mutationsraten physikalisch gleicher Größenordnung müssen nämlich je nach der Generationsdauer biologisch recht verschiedene Bedeutung haben. Es gibt sicher ein optimales Verhältnis von Mutabilität und Selektion, bei dem ohne zu große Verluste die notwendige evolutionäre Plastizität gewahrt wird. Die Selektion arbeitet mit Generationen, sie kann um so schärfer angreifen, je größer die Nachkommenzahl ist. Wenn Säugetiere und Fliegen physikalisch ähnliche Mutationsraten besäßen, wäre das Verhältnis von Mutabilität und Selektion ein sehr verschiedenes, und von einer optimalen Einstellung bei beiden könnte kaum die Rede sein.

Da es ohnehin genug Anzeichen gibt, daß verschiedene Organismen eine verschiedene Mutabilität besitzen, diese also ihrerseits genetisch mitbedingt ist, können auch die durchschnittlichen Mutationsraten Gegenstand der Selektion sein. Man wird das sogar mit Sicherheit annehmen dürfen, da gar kein Zweifel bestehen kann, daß die durchschnittliche Mutabilität beim Menschen, auf die physikalische Zeit bezogen, viel geringer ist als bei *Drosophila*. Bei dieser kurzlebigen Fliege rechnet man mit einer totalen Mutationsrate der Größenordnung 1% bis 10% der Gameten pro Generation. Von diesen Mutationen wirkt ein nicht geringer Teil letal oder subletal. Da man wohl unterstellen darf, daß der Mensch nicht weniger Gene hat als *Drosophila*, müßten physikalisch entsprechende durchschnittliche Einzelmutationsraten beim Menschen zu einem vollkommenen Genchaos führen.

[9] N. W. Timoféeff-Ressovsky, K. G. Zimmer u. M. Delbrück, Über die Natur der Genmutation und der Genstruktur. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl., Fachgr. VI, Biol., N.F. **1**, 189 [1935].

Konstruktionsprinzipien von Schmetterlingsschuppen nach elektronenmikroskopischen Aufnahmen

Von Alfred Kühn

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biologie, Hechingen,
und dem Laboratorium für Übermikroskopie der Siemens u. Halske A.-G., Berlin-Spandau

(Z. Naturforschg. **1**, 348—351 [1946]; eingegangen am 29. Mai 1946)

Die Schuppen, welche in verschiedenen Insektenordnungen vorkommen, sind umgebildete einzellige Haare. Besonders mannigfaltig ausgebildet in Größe, Umriß und Struktur sind sie bei den Schmetterlingen. Die fertige Schuppe ist die leere Zellmembran eines über die Körperoberfläche hinausragenden Fortsatzes einer ungeheuer vergrößerten Epidermiszelle. Der Schuppenfortsatz wächst während der Puppenentwicklung zuerst keulenförmig von der Bildungszelle vor; dann flacht er sich zu einer dünnen Platte ab und wächst stark in die Länge und Breite. Wenn die Schuppe ihre endgültige Größe erreicht hat, wird an der Plasmaoberfläche eine Chitincuticula ausgeschie-

noch die Häufigkeit des *Pelger*-Allels enthalten ist, bei der es sich z. Zt. verbietet, Fehlergrenzen abzuschätzen. Denn das zugrunde liegende statistische Material ist offensichtlich erheblich ausgelesen. Man wird sich also mit $u = 1 : 10000$ als bester verfügbarer Schätzung zufrieden geben müssen.

Die gewonnene Mutationsrate ist, wie auch schon die Haldanes, auffällig hoch, wenn man sie z. B. mit den von *Drosophila* her bekannten Mutationshäufigkeiten vergleicht. Das gilt freilich nur, wenn wir diese Werte auf die Generationsdauer als biologische Zeiteinheit beziehen. Da wir allen Grund haben, anzunehmen, daß auch die spontane Mutation ein rein physikalischer Vorgang ist[9], scheint es zunächst passender, auch die physikalische Zeit zu benutzen. Bedenken wir, daß beim Menschen eine Generation etwa 750-mal länger dauert als bei *Drosophila*, so müssen wir u noch durch diese Zahl dividieren, um den Vergleich mit *Drosophila* physikalisch sinnvoll zu machen. Wir erhalten so für das *Pelger*-Allel $u' = 1 : 8000000$, eine bemerkenswert kleine Größe. Entsprechend hatte Haldane seine Mutationsrate in $1 : 40000000$ umgerechnet. Die Einzelmutationsraten liegen bei *Drosophila* im Durchschnitt höher.

Natürlich können diese beiden Zahlen, vor allem der von uns berechnete sehr ungenaue Wert, nichts beweisen, doch darf man sie vielleicht als erste Demonstration für Verhältnisse auffassen, die aus theoretischen Gründen zu erwarten sind. Mutationsraten physikalisch gleicher Größenordnung müssen nämlich je nach der Generationsdauer biologisch recht verschiedene Bedeutung haben. Es gibt sicher ein optimales Verhältnis von Mutabilität und Selektion, bei dem ohne zu große Verluste die notwendige evolutionäre Plastizität gewahrt wird. Die Selektion arbeitet mit Generationen, sie kann um so schärfer angreifen, je größer die Nachkommenzahl ist. Wenn Säugetiere und Fliegen physikalisch ähnliche Mutationsraten besäßen, wäre das Verhältnis von Mutabilität und Selektion ein sehr verschiedenes, und von einer optimalen Einstellung bei beiden könnte kaum die Rede sein.

Da es ohnehin genug Anzeichen gibt, daß verschiedene Organismen eine verschiedene Mutabilität besitzen, diese also ihrerseits genetisch mitbedingt ist, können auch die durchschnittlichen Mutationsraten Gegenstand der Selektion sein. Man wird das sogar mit Sicherheit annehmen dürfen, da gar kein Zweifel bestehen kann, daß die durchschnittliche Mutabilität beim Menschen, auf die physikalische Zeit bezogen, viel geringer ist als bei *Drosophila*. Bei dieser kurzlebigen Fliege rechnet man mit einer totalen Mutationsrate der Größenordnung 1% bis 10% der Gameten pro Generation. Von diesen Mutationen wirkt ein nicht geringer Teil letal oder subletal. Da man wohl unterstellen darf, daß der Mensch nicht weniger Gene hat als *Drosophila*, müßten physikalisch entsprechende durchschnittliche Einzelmutationsraten beim Menschen zu einem vollkommenen Genchaos führen.

[9] N. W. Timoféeff-Ressovsky, K. G. Zimmer u. M. Delbrück, Über die Natur der Genmutation und der Genstruktur. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl., Fachgr. VI, Biol., N.F. **1**, 189 [1935].

Konstruktionsprinzipien von Schmetterlingsschuppen nach elektronenmikroskopischen Aufnahmen

Von Alfred Kühn

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biologie, Hechingen,
und dem Laboratorium für Übermikroskopie der Siemens u. Halske A.-G., Berlin-Spandau

(Z. Naturforschg. **1**, 348—351 [1946]; eingegangen am 29. Mai 1946)

Die Schuppen, welche in verschiedenen Insektenordnungen vorkommen, sind umgebildete einzellige Haare. Besonders mannigfaltig ausgebildet in Größe, Umriß und Struktur sind sie bei den Schmetterlingen. Die fertige Schuppe ist die leere Zellmembran eines über die Körperoberfläche hinausragenden Fortsatzes einer ungeheuer vergrößerten Epidermiszelle. Der Schuppenfortsatz wächst während der Puppenentwicklung zuerst keulenförmig von der Bildungszelle vor; dann flacht er sich zu einer dünnen Platte ab und wächst stark in die Länge und Breite. Wenn die Schuppe ihre endgültige Größe erreicht hat, wird an der Plasmaoberfläche eine Chitincuticula ausgeschie-

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

den, das Plasma der Bildungszelle zerfällt, und durch Löcher der Chitinmembran dringt Luft in den Hohlraum der Schuppe ein.

Die Schmetterlingsschuppen sind Plättchen von nur 0,5 bis ungefähr 5 μ Dicke, 30 bis über 100 μ Breite und sehr verschiedener Länge; ihre Fläche beträgt oft mehr als 20000 μ^2. Diese dünnen hohlen Plättchen erhalten ihre Festigkeit durch Längsrippen (Abb. 1 a) der Oberseitenlamelle, in geringem Maß auch der Unterseitenlamelle, und durch Chitinpfeiler (Trabekeln), welche die Unterseitenlamelle und die Oberseitenlamelle verbinden (Abb. 1 b). Die Trabekeln werden im Plasma gebildet und an die oberflächlichen Lamellen angefügt[1].

[1] M. Stoßberg, Z. Morphol. Ökol. **34**, 173 [1938].

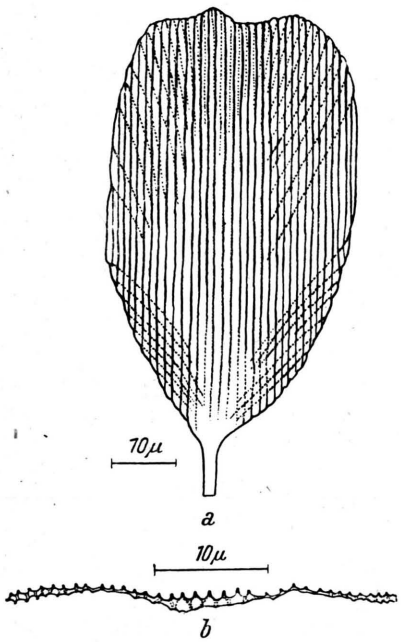
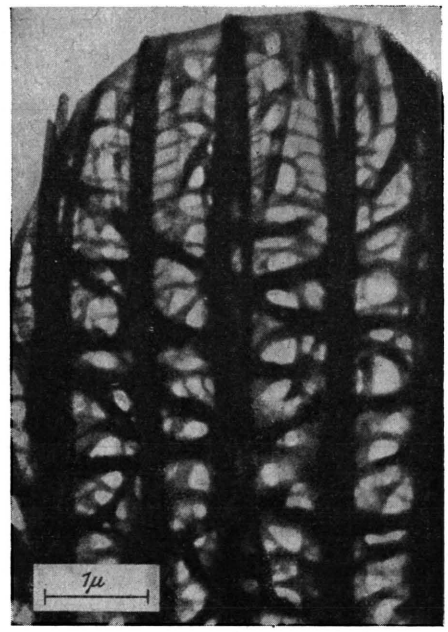
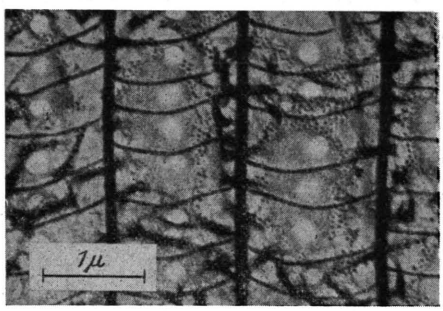


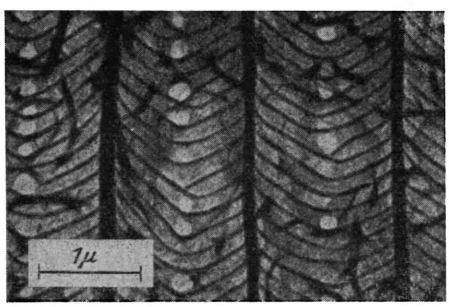
Abb. 1. Tiefenschuppe von *Ephestia kühniella* Z. (Motte): lichtmikroskopisch, a Aufsicht 850 1, b Querschnitt 1500/1



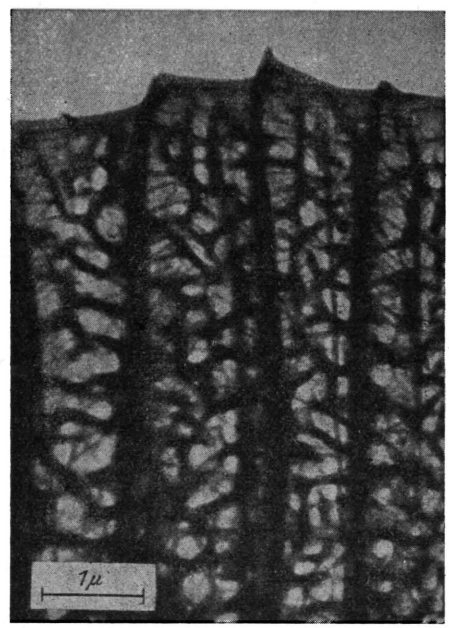
2c



2a



2b



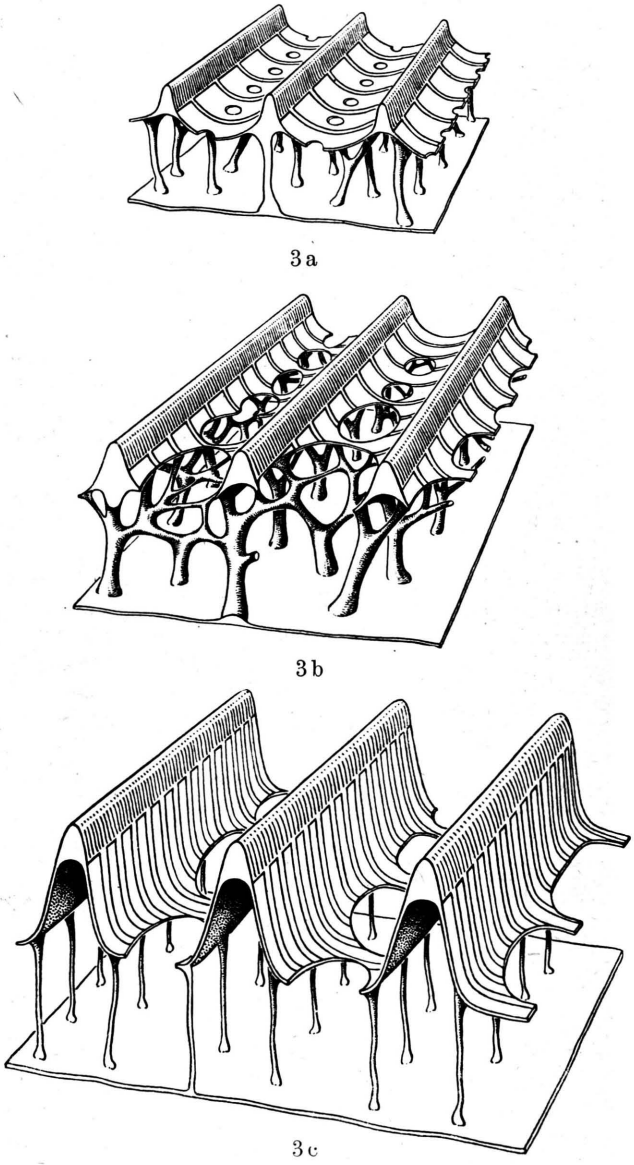
2d

Abb. 2. a, b Ausschnitte aus der mittl. Region von Tiefenschuppen; c, d Stücke vom Außenrand großer Schuppen; a, c von *Ptychopoda seriata* Schrk. (Spanner); b, d von *Ephestia kühniella* Z. (Motte) 12000/1 (el. op. 3100—3150, nachvergr.).

Je größer die Schuppen werden, desto mehr sind die Versteifungsstrukturen ausgebildet. In ihren Einzelheiten sind sie erst durch das Elektronenmikroskop erkennbar geworden[2]. Einen einfachen *Grundplan*, von dem sich verschiedene differenziertere Schuppentypen ableiten lassen, zeigen die kleinen Schuppen (Tiefenschuppen, Abb. 1), welche bei *Geometriden* (Spannern) und *Tineoiden* (Motten) die tiefste Schicht der mehrschichtig dachziegelartig angeordneten Beschuppung bilden (Abb. 2 a, b, 3 a). Zwischen den 0,1 bis 0,2 μ dicken Längsrippen verlaufen in der leicht eingebogenen Oberseitenlamelle dünne Querbälkchen. Zwischen diesen ist die Chitinlamelle jeweils von einem kleinen Loch durchbrochen. Die Trabekeln treffen teils auf die Rippen, teils auf die Lamelle zwischen den Rippen auf. Nach ihrem oberen Ende zu sind sie manchmal verzweigt. Abb. 3 a zeigt diesen Schuppentypus in plastischer Rekonstruktion.

Bei den großen, einer wirksameren Versteifung bedürftigen Schuppen wird dieser Grundtypus in Schmetterlingsgruppen durch die verschiedene Weiterdifferenzierung der einzelnen Teilstrukturen nach verschiedenen Richtungen hin fortgebildet. Die Mittel- und Deckschuppen der *Spanner und Motten* sind nahe dem Schuppenstiel nach demselben Grundplan wie die Tiefenschuppen gebaut. Mit zunehmender Verbreiterung werden die Rippen der Oberseitenlamelle verstärkt, und das Pfeilerwerk wird stark ausgebildet (Abb. 2 c, d). Die Trabekeln sind dick und reich verästelt, vielfach durch Queräste untereinander verbunden. Am Außenrand des Schuppenendes ist die Oberseitenlamelle mit ihren Querbälkchen ähnlich wie am Schuppengrunde ausgebildet, aber die Löcher sind nicht auf die Fläche zwischen den Querbälkchen beschränkt, sondern größer und durchbrechen mehrere Bälkchen (Abb. 2 d). Im Hauptteil der Deckschuppen wird die Oberseitenlamelle zwischen den Längsrippen weitgehend zurückgebildet, so daß das Trabekelwerk dieser *Gitterplattenkonstruktion*, von der Abb. 3 b eine plastische Rekonstruktion gibt, freiliegt.

Bei den *Noctuiden* wird die Festigkeit der großen Schuppen auf eine ganz andere Weise erreicht. Die Oberseitenlamelle wird in hohe Längsfalten gelegt, deren Kanten durch die Längsrippen versteift sind (Abb. 3 c, 4). Zwischen den Falten ist die mit Querbälkchen versehene Oberseitenlamelle von großen Löchern durchbrochen, zwischen denen nur schmale Stege stehen bleiben. Diese Schuppen entsprechen dem von Süffert bei *Sphingiden* in seiner klassischen Arbeit[3] beschriebenen „Lochreihentypus". Die feinere Struktur der Lamellen konnte er mit dem Lichtmikroskop natürlich nicht



3a

3b

3c

Abb. 3. Schematische plastische Rekonstruktionen der Konstruktionstypen der Schuppen. a Grundtypus, b Gitterplattentypus, c Wellplattentypus.

[2] Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen habe ich im Winter 1942/43 gemeinsam mit Frau Melitta An, geb. v. Engelhardt, gemacht. Die HHrn. B. v. Borries und E. und H. Ruska haben uns freundlichst beraten. Frl. Fehlhaber und Hr. Steinmetz gewährten uns technische Hilfe.

[3] Z. Morphol. Ökol. **1**, 171 [1924].

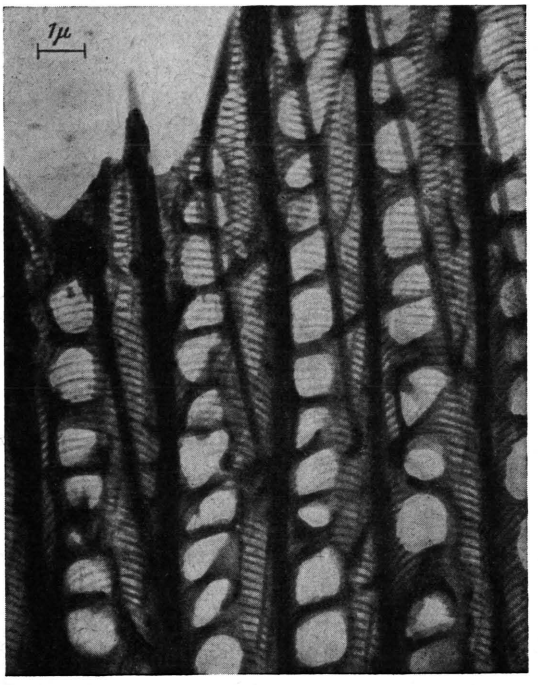


Abb. 4. Stück des Außenrandes einer Noctuidenschuppe (Aufnahme des Laboratoriums für Übermikroskopie), ungefähr 6000/1 (el.opt. 2500/1).

wahrnehmen. Am Schuppenende trägt auch die Unterseitenlamelle Längsrippen, die durch Querbälkchen verbunden sind; durch die Löcher der Oberseitenlamelle sieht man sie allein, daneben überkreuzen sie sich in der Durchsicht mit den Querbälkchen der Oberseitenlamelle, da die Längsrippen der Unterseite in einem spitzen Winkel zu denen der Oberseite verlaufen. Die Trabekeln sind bei diesen Schuppen nur dünne Stützen, welche die Ober- und die Unterseitenlamelle zusammenhalten. Die Konstruktion dieser *Wellplatten*-Schuppen (Abb. 3 c) entspricht ganz der Wellpappe.

Die Bedeutung der Teilstrukturen für die Form und Festigkeit der dünnen Plättchen ergibt sich sehr deutlich aus zur Längsknitterung oder seitlichen Einrollung führenden Störungen der Strukturbildung, die teils durch Außeneinwirkungen auf bestimmte Entwicklungsperioden (Hitzereize) erzielt werden[4], teils als Folgen von Genmutationen auftreten.

Über Einzelheiten des Schuppenbaues verschiedener Arten, welche durch das Elektronenmikroskop ermittelt wurden, soll an anderer Stelle berichtet werden.

[4] W. Köhler u. W. Feldotto, Roux' Arch. **136**, 313 [1937].

Zum 70. Geburtstag von Max Hartmann

Der Naturforscher Max Hartmann

Am 7. Juli vollendete Max Hartmann, Direktor am Kaiser-Wilhelm-Institut für Biologie sein 70. Lebensjahr. In einem Alter, in dem andere sich der Früchte ihrer Arbeit erfreuen, findet ihn dieser Tag voll neuer Pläne zur weiteren Vollendung seiner grundlegenden Arbeiten über Sexualität und Befruchtung[1].

In folgerichtigem Aufbau entwickeln sich seine Arbeiten von seinem Gießener Habilitationsvortrag (1903) zu den noch im Gange befindlichen Untersuchungen über Geschlechtsstoffe. Am Beginn steht die begriffliche Ordnung der Mannigfaltigkeit der Fortpflanzungsweisen bei den Organismen. Von hier aus beginnt die experimentelle Erforschung der Ursachen der einzelnen Fortpflanzungsschritte, immer verknüpft mit Sichtung der Begriffe, angegriffen mit neuen Arbeitsweisen, stets gipfelnd in kühnen Schlüssen, deren Beweise dann die folgenden Arbeiten bringen. Der erste große Wurf war die Hypothese der „relativen Sexualität". Die Prüfung der damals herrschenden Vorstellungen über die Ursachen der Befruchtung ließ allein die unabhängig von Bütschli und Hartmanns Freund Schaudinn begründete Sexualitätshypothese als berechtigt erscheinen. Nach ihr sind alle Zellen zweigeschlechtlich veranlagt (bisexuelle Potenz), und äußere oder innere Faktoren entscheiden darüber, welche Tendenz,

[1] Eine Würdigung von Hartmanns Gesamtschaffen gab sein inzwischen verstorbener Freund Richard Hesse vor 5 Jahren (Naturwiss. **29**, 293 [1941]).

Der Massendefekt der Atomkerne und das relativistische Mehrkörperproblem

Von Erich Bagge

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, Hechingen

(Z. Naturforschg. **1**, 361—366 [1946]; eingegangen am 25. März 1946)

Es wird eine Lagrange-Funktion für ein relativistisches Mehrteilchensystem angegeben, die alle Glieder bis zur Ordnung $(v/c)^2$ vollständig enthält. Sie beschreibt den Trägheitsverlust gebundener Systeme, also den durch die Bindung bewirkten Massendefekt, in der von der Erfahrung geforderten Form. Die aus der Lagrange-Funktion folgende Wellengleichung des Zweiteilchensystems wird hergeleitet.

§ 1. Einleitung

Eine den Forderungen der speziellen Relativitätstheorie genügende Mechanik der Mehrteilchensysteme ist bis heute noch nicht bekannt. Dies hat seinen Grund darin, daß bei hohen Teilchengeschwindigkeiten typische Feldwirkungen, z. B. Retardierungseffekte und Strahlungsrückwirkungen, die Bahnbewegungen beeinflussen, die wir in ihrer Gesamtheit noch nicht beherrschen, weil die dazu nötige strenge Formulierung einer einheitlichen Feldtheorie der Materie bisher nicht vorliegt.

Trotzdem muß es möglich sein — wenigstens in der Näherung bis zu den Gliedern mit dem Faktor $(v/c)^2$ —, lorentzinvariante Teilchenmechanik zu treiben, denn die Strahlungsrückwirkungen sind, wie wir von der Elektrodynamik her wissen, klein von der Ordnung $(v/c)^3$. Sie können in der oben angestrebten Näherung also vernachlässigt werden. Bis zu den Gliedern mit $(v/c)^2$ lassen sich aber die mechanischen Gleichungen auch dann schon angeben, wenn nur die relativistischen Feldgleichungen für *die* Kräfte bekannt sind, die *zwischen* den Teilchen des betreffenden Systems wirken.

Es gibt aber Fälle, in denen wir selbst diese Feldgleichungen nicht besitzen, z. B. bei den Kräften im Atomkern, und in denen die relativistischen Effekte eine große Rolle spielen, wie man aus der Existenz des Massendefekts schließen kann. Hier entsteht die Frage, ob man die relativistischen Ergänzungen zu den gewöhnlichen Bewegungsgleichungen nicht aus irgendwelchen allgemeinen Prinzipien entnehmen kann.

Jedenfalls müssen die korrigierten Bewegungsgleichungen ja die Eigenschaft haben, daß die Trägheit eines Systems aus mehreren Teilchen nicht durch die Summe der Massen der einzelnen Partikeln, sondern durch diese, vermindert um den durch die Bindungsenergie gegebenen Massendefekt, bestimmt ist.

Um nun zu einer näherungsweise lorentzinvarianten Partikelmechanik zu gelangen, wollen wir gerade diese Tatsache als heuristischen Gesichtspunkt verwenden, d. h. wir wollen die unrelativistische Lagrange-Funktion eines beliebigen Mehrteilchensystems um Glieder der Größenordnung $(v/c)^2$ erweitern, die so eingerichtet sind, daß sie für die Bewegungen des Gesamtsystems in einem äußeren Felde von selbst zum richtigen Massendefekt führen. Es ist jedoch schon hier zu bemerken, daß diese Forderung eine zwar notwendige, nicht aber eine hinreichende Bedingung zur eindeutigen Festlegung der Form dieser Glieder darstellt. Wir müssen deshalb noch einen zweiten Gesichtspunkt dieser Art mit heranziehen und als solcher bietet sich die weitere Forderung, daß sich im Falle bewegter Ladungen, also Coulombscher Ortsabhängigkeit der Potentiale zwischen den Teilchen, gerade die Bewegungsgesetze der Elektromechanik ergeben sollen.

Bekanntlich wurde ja von Darwin[1] im Hinblick auf Fragen der Feinstruktur der Wasserstofflinien bereits angegeben, wie die Lagrange-Funktion in der hier angestrebten Näherung für das System Elektron—Proton abzuändern sei, damit sie auch

[1] C. G. Darwin, Philos. Mag. J. Sci. **39**, 537 [1920]; s. auch G. Breit, Physic. Rev. **34**, 553 [1929]; **36**, 383 [1930].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

den Wirkungen der von den bewegten Ladungen erzeugten Magnetfelder und der dabei auftretenden Retardierungseffekte Rechnung trägt.

Ziel dieser Arbeit ist es nun, eine Lagrange-Funktion aufzusuchen, die für *ganz beliebige Ortsabhängigkeit* der Potentiale zwischen den Teilchen noch zum richtigen Massendefekt des Gesamtsystems führt und die im Spezialfall des Coulomb-Feldes genau in die Darwinsche Form übergeht[2].

Es ist dabei im Rahmen dieser Arbeit nicht zweckmäßig, zu zeigen, auf welchem mehr oder weniger systematischen Wege man die Gestalt der gesuchten Zusatzglieder schließlich erraten kann, ohne eine allgemeine Feldtheorie als Ausgangspunkt zu wählen. Wir werden vielmehr so vorgehen, daß wir die Lagrange-Funktion, die allen oben besprochenen Bedingungen genügt, einfach angeben und dann beweisen, daß sie die gewünschten Eigenschaften besitzt.

§ 2. Die angenähert lorentzinvariante Lagrange-Funktion des Mehrteilchensystems

Bei den nun folgenden Betrachtungen werden die Quantenphänomene zunächst nicht berücksichtigt. Wir wollen also annehmen, daß die Orte $\mathfrak{r}_i$ und die Geschwindigkeiten $\mathfrak{v}_i = \dot{\mathfrak{r}}_i$ der einzelnen Teilchen mit den Massen m_i in einem bestimmten Augenblicke im Bezugssystem des Beobachters bekannt seien.

Weiter sei der statisch gemessene Potentialverlauf zwischen den einzelnen Teilchen gegeben. Mit der Abkürzung $\mathfrak{r}_{ik} = \mathfrak{r}_i - \mathfrak{r}_k$ möge er die Gestalt $V(\mathfrak{r}_{ik})$ besitzen.

Im Hinblick darauf, daß am Schlusse ja Aussagen über den Massendefekt des Gesamtsystems herzuleiten sind, werde angenommen, daß auf alle Teilchen noch ein äußeres Feld $U(\mathfrak{r}_i)$ wirke. Man denke etwa an den Fall der Bewegung eines Atomkerns im Schwerefeld der Erde. Es ist dann zu zeigen, daß sich dieser Kern im Kraftfeld der Erde anders benimmt, als ein Teilchen, dessen Masse so groß ist, wie diejenige aller in ihm vorhandenen Nukleonen zusammengenommen beträgt. Die spezielle Form des Feldes $U(\mathfrak{r}_i)$ ist für das folgende ganz belanglos. Abgesehen davon, daß es existiert, wird weiter nichts benützt. Dies hängt damit zusammen, daß uns lediglich die Differentialgleichungen für die Bewegungen unseres Systems interessieren, da diese das gewünschte Ergebnis bereits enthalten müssen.

Unter diesen Voraussetzungen behaupten wir folgendes: Die gesuchte Lagrange-Funktion unseres Systems von n Teilchen hat bei Vernachlässigung aller Glieder mit höheren Potenzen von (v/c) als $(v/c)^2$ die Gestalt:

$$L = \sum_{i=1}^{n} \left\{ \frac{m_i}{2} \left(\mathfrak{v}_i^2 + \frac{\mathfrak{v}_i^4}{4\,c^2} \right) - \sum_{k<i}^{n} \left[V(\mathfrak{r}_{ik}) \left(1 - \frac{\mathfrak{v}_i\,\mathfrak{v}_k}{2\,c^2} \right) + \frac{(\mathfrak{v}_i\,\mathfrak{r}_{ik})\,(\mathfrak{v}_k\,\mathrm{grad}_k V) + (\mathfrak{v}_k\,\mathfrak{r}_{ki})\,(\mathfrak{v}_i\,\mathrm{grad}_i V)}{4\,c^2} \right] - U(\mathfrak{r}_i) \right\}. \quad (1)$$

Dazu ist zunächst zu bemerken: Die ersten beiden Summanden im Klammerausdruck der rechten Seite von Gl. (1) stellen die klassische kinetische Energie und die dazugehörige relativistische Korrektur erster Ordnung dar, soweit sie von der Massenzunahme der Teilchen bei höherer Geschwindigkeit herrührt. Die Glieder im eckigen Klammerausdruck geben die gesamte Wechselwirkungsenergie aller Partikeln einschließlich der relativistischen Ergänzungen an.

Wenn wir uns im folgenden, ohne auf wesentliche Gesichtspunkte bezüglich der uns interessierenden Fragen verzichten zu müssen, aus Gründen der übersichtlichen Darstellung auf das Zweikör-

[2] Diese letzte Bedingung bedeutet offenbar eine sehr scharfe Festlegung auf einen bestimmten Typus von Kraftwirkungen. Wie mir Hr. F. Bopp nach Abschluß dieser Arbeit mitteilte, konnte er inzwischen aus seiner allgemeinen Feldtheorie (Ann. Physik **38**, 345 [1940]; **42**, 573 [1943]; Physik. Z. **1945**, zum Druck eingereicht) ableiten, daß die von uns angegebene Lagrange-Funktion im Spezialfall kugelsymmetrischer Kraftfelder aus einer vektoriellen Feldtheorie und nur aus einer solchen folgt. Feldtheorien vom Typus des skalaren oder tensoriellen führen zu Lagrange-Funktionen, die von der unseren verschieden sind. Es ist aber zu bemerken, daß unsere Lagrange-Funktion insofern über diejenige hinausgeht, die sich aus der Boppschen linearen Feldtheorie ableiten läßt, als ihr Gültigkeitsbereich nicht auf kugelsymmetrische Kraftfelder beschränkt ist, sondern z. B. auch für beliebige Multipolwechselwirkungen gelten muß.

perproblem für Teilchen gleicher Massen beschränken, dann beträgt die gesamte potentielle Energie E_p: ($\mathfrak{r}_{12} = \mathfrak{r}$)

$$E_p = V(\mathfrak{r})\left(1 - \frac{\mathfrak{v}_1 \mathfrak{v}_2}{2c^2}\right) + \frac{(\mathfrak{v}_1 \mathfrak{r})(\mathfrak{v}_2 \operatorname{grad} V) + (\mathfrak{v}_2 \mathfrak{r})(\mathfrak{v}_1 \operatorname{grad} V)}{4c^2}. \quad (2)$$

Im Falle des Coulomb-Feldes $V = e^2/r$ geht dieser Ausdruck über in:

$$E_p^C = \frac{e^2}{r}\left[1 - \frac{1}{2c^2}\left(\mathfrak{v}_1 \mathfrak{v}_2 + \frac{(\mathfrak{v}_1 \mathfrak{r})(\mathfrak{v}_2 \mathfrak{r})}{r^2}\right)\right]. \quad (3)$$

Er besitzt genau die von Darwin[1] angegebene Form und damit ist jedenfalls die eine der beiden oben aufgestellten Bedingungen erfüllt, die besagte, daß unsere Lagrange-Funktion im Falle des elektrischen Feldes die bekannte Darwinsche Gestalt annehmen soll.

§ 3. Der Massendefekt als Folge der relativistischen Mehrkörpermechanik

Den Beweis dafür, daß die Lagrange-Funktion (1) in der Tat zum richtigen Massendefekt führt, werden wir nunmehr erbringen. Zu diesem Zwecke führen wir Schwerpunktskoordinaten ein:

$$\mathfrak{r}_1 = \mathfrak{s} + \frac{\mathfrak{r}}{2}; \qquad \mathfrak{r}_2 = \mathfrak{s} - \frac{\mathfrak{r}}{2}. \quad (4)$$

Mit diesen Gleichungen und ihren Zeitableitungen gehen wir in Gl. (1) (für $n = 2$) ein. Die neue Lagrange-Funktion enthält dann die Geschwindigkeit des Schwerpunkts $\dot{\mathfrak{s}}$ bis zu den Gliedern vierter Ordnung. Wir wollen aber im folgenden alle Glieder mit $\dot{\mathfrak{s}}^3$ und $\dot{\mathfrak{s}}^4$ fortlassen, da diese gewissermaßen diejenigen relativistischen Effekte berücksichtigen, die von der Bewegung des Gesamtsystems der n Teilchen im Potentialfeld $U(r_i)$ herrühren. Es läuft dies im Prinzip darauf hinaus, daß wir zwar eine sehr starke Wechselwirkung der Teilchen untereinander annehmen wollen, daß aber andererseits die vom äußeren Feld auf das System ausgeübten Kräfte sehr klein seien. Der gesuchte Effekt muß ja auch schon dann vorhanden sein, wenn man ganz langsame Bewegungen des Gesamtgebildes untersucht, und auf diese wollen wir uns beschränken. Unter Berücksichtigung dieses Gesichtspunktes erhält man für die Lagrange-Funktion folgenden Ausdruck:

$$L = m\dot{\mathfrak{s}}^2 + \frac{m}{4}\dot{\mathfrak{r}}^2 + \frac{m}{4c^2}\left[(\dot{\mathfrak{s}}\dot{\mathfrak{r}})^2 + \frac{\dot{\mathfrak{s}}^2\dot{\mathfrak{r}}^2}{2} + \frac{\dot{\mathfrak{r}}^4}{16}\right] - \left[1 - \frac{1}{2c^2}\left(\dot{\mathfrak{s}}^2 - \frac{\dot{\mathfrak{r}}^2}{4}\right)\right]\cdot V - \frac{-2(\dot{\mathfrak{s}}\dot{\mathfrak{r}})(\dot{\mathfrak{s}} \operatorname{grad} V) - \frac{\dot{\mathfrak{r}}\dot{\mathfrak{r}}}{2}(\dot{\mathfrak{r}} \operatorname{grad} V)}{4c^2} - 2U(\mathfrak{s}). \quad (5)$$

Zur Durchführung unseres Beweises benötigen wir noch die Gleichung für die klassische Bindungsenergie W des Zweiteilchensystems. Deren Wert beträgt, wie man unmittelbar sieht:

$$W = \frac{m}{4}\dot{\mathfrak{r}}^2 + V. \quad (6)$$

Die Größe W ist dabei, klassisch gesehen, eine Konstante der Bewegung. Bei Berücksichtigung der relativistischen Effekte bleibt sie dies freilich nicht mehr. In einem Entwicklungsverfahren jedoch, das nach steigenden Potenzen von v/c fortschreitet, kann man sie im ersten Schritt dieser Näherungsmethode als eine zeitliche Konstante ansehen. Für das folgende wird dies wesentlich sein.

Um jetzt zu Bewegungsgleichungen für das Gesamtsystem zu gelangen, bilden wir:

$$\mathfrak{p}_s = \frac{d}{dt} \operatorname{grad}_{\dot{\mathfrak{s}}} L = \operatorname{grad}_{\mathfrak{s}} L. \quad (7)$$

Dabei bedeuten $\operatorname{grad}_{\mathfrak{s}}$ und $\operatorname{grad}_{\dot{\mathfrak{s}}}$ die Gradienten im Raume des $\mathfrak{s}$ bzw. $\dot{\mathfrak{s}}$.

Durch Einsetzen von (5) in (7) erhält man:

$$\mathfrak{p}_s = 2m\dot{\mathfrak{s}} + \frac{m}{4c^2}\left[2(\dot{\mathfrak{s}}\dot{\mathfrak{r}})\dot{\mathfrak{r}} + \dot{\mathfrak{r}}^2\dot{\mathfrak{s}}\right] + \frac{V}{c^2}\dot{\mathfrak{s}} - \frac{1}{2c^2}\left[\mathfrak{r}(\dot{\mathfrak{s}} \operatorname{grad} V) + (\dot{\mathfrak{s}}\mathfrak{r}) \operatorname{grad} V\right].$$

Das ergibt für die Zeitableitung des Impulses:

$$\dot{\mathfrak{p}}_s = \left(2m + \frac{W}{c^2}\right)\ddot{\mathfrak{s}} + \frac{\dot{\mathfrak{s}}}{c^2}\frac{d}{dt}W + \frac{1}{2c^2}\frac{d}{dt}\left\{m(\dot{\mathfrak{s}}\dot{\mathfrak{r}})\dot{\mathfrak{r}} - [\mathfrak{r}(\dot{\mathfrak{s}} \operatorname{grad} V) + (\dot{\mathfrak{s}}\mathfrak{r}) \operatorname{grad} V]\right\} = -2 \operatorname{grad}_{\mathfrak{s}} U(\mathfrak{s}). \quad (8)$$

Betrachten wir zunächst den eckigen Klammerausdruck auf der rechten Seite von Gl. (8), so sehen wir, daß dieser sich umformen läßt in:

$$\frac{1}{2c^2}\frac{d}{dt}\{m(\dot{\mathfrak{s}}\,\dot{\mathfrak{r}})\,\dot{\mathfrak{r}} - [\mathfrak{r}(\dot{\mathfrak{s}}\,\mathrm{grad}\,V) + (\dot{\mathfrak{s}}\,\mathfrak{r})\,\mathrm{grad}\,V]\} = \frac{3m}{2c^2}\frac{d}{dt}(\dot{\mathfrak{s}}\,\mathfrak{r})\,\dot{\mathfrak{r}}. \tag{9}$$

Man erhält dieses Ergebnis, indem man die Zeitdifferentiation zunächst ausführt. Wenn man nun annimmt, daß $|\ddot{\mathfrak{s}}| \ll |\ddot{\mathfrak{r}}|$ sei und weiter, daß in der hier betrachteten Näherung die aus (6) folgende Beziehung der Hamiltonschen Theorie benützt werden darf:

$$\frac{m}{2}\ddot{\mathfrak{r}} = -\,\mathrm{grad}\,V, \tag{10}$$

so erhält man einen Ausdruck, der sich wieder als vollständige Zeitableitung schreiben läßt und der die Form (9) annimmt.

Denken wir uns jetzt Gl. (9) in Gl. (8) eingesetzt, berücksichtigen wir weiter, daß W als eine Konstante angesehen werden darf und führen wir nunmehr eine zeitliche Mittelung über ein Intervall durch, in welchem sich der Schwerpunkt nur unmerklich weiterbewegt hat, in dem aber andererseits die einzelnen Teilchen des Systems schon viele Umläufe gegeneinander durchgeführt haben, dann nimmt Gl. (8) die einfache Gestalt an:

$$\left(2m + \frac{W}{c^2}\right)\ddot{\mathfrak{s}} = -\,2\,\mathrm{grad}_{\mathfrak{s}}\,U(\mathfrak{s}). \tag{11}$$

Man erhält also die gewöhnliche Newtonsche Bewegungsgleichung für das Gesamtsystem im Kraftfelde U, nur ist die Masse $2m$ ersetzt durch die um den „Massendefekt" W/c^2 reduzierte Masse M:

$$M = 2m + \frac{W}{c^2}. \tag{12}$$

Damit ist in der Tat gezeigt, daß unsere Lagrange-Funktion (1) auch die zweite, oben aufgestellte Bedingung erfüllt, derzufolge sich ganz von selbst aus den Bewegungsgleichungen ergeben soll, daß Systeme mit innerer Wechselwirkung, wie z. B. Atomkerne, um das relativistische Massenäquivalent ihrer Bindungsenergie leichter sind, als die Gesamtmasse ihrer Teilchen ausmacht.

Es ist aber hier zu bemerken, daß sich die von uns gewünschte Form der Bewegungsgleichung nur ergibt, wenn man die Mittelung über viele Umläufe im Relativsystem wirklich durchführen darf. Wenn sich der Schwerpunkt selbst mit relativistischer Geschwindigkeit bewegt oder er zumindest sehr großen Beschleunigungen von der Größenordnung der Relativbeschleunigungen ausgesetzt ist, laufen die Bewegungsvorgänge anders ab, als man nach (11) erwarten würde. Man muß dann wirklich auf die vollständige Gl. (8) zurückgehen, die in diesem Falle die bessere Auskunft gibt. Bei schwachen Kräften im Schwerpunktsystem äußern sich die Wirkungen der Zusatzglieder von (8) in einer sehr kleinen Zitterbewegung des Schwerpunkts, die direkten Beobachtungen wohl nur sehr schwer zugänglich ist. Zumindest aber sind bis heute keine Experimente bekannt, denen man Andeutungen über die Zitterbewegung des Schwerpunkts entnehmen kann.

§ 4. Die Hamilton-Funktion des Zweiteilchensystems in angenähert relativistischer Behandlung

Die Hamilton-Funktion des relativistischen Mehrkörperproblems H erhalten wir aus Gl. (1), indem wir nach der bekannten Vorschrift verfahren:

$$H = \sum_{\mathrm{k}} p_{\mathrm{k}}\,q_{\mathrm{k}} - L \tag{13}$$

mit

$$p_{\mathrm{k}} = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_{\mathrm{k}}}. \tag{14}$$

Wenn wir dabei gleich von der auf Schwerpunkts- und Relativkoordinaten transformierten Lagrange-Funktion (5) ausgehen und mit $\mathfrak{p}_{\mathrm{s}}$ bzw. $\mathfrak{p}_{\mathrm{r}}$ die zu den obigen Koordinaten kanonisch konjugierten Impulse bezeichnen, dann ergibt sich nach einigen Umrechnungen:

$$H = \frac{\mathfrak{p}_{\mathrm{s}}^2}{4m} + \frac{\mathfrak{p}_{\mathrm{r}}^2}{m} - \frac{1}{8m^2c^2}[2(\mathfrak{p}_{\mathrm{s}}\,\mathfrak{p}_{\mathrm{r}})^2 + \mathfrak{p}_{\mathrm{s}}^2\,\mathfrak{p}_{\mathrm{r}}^2 + 2\,\mathfrak{p}_{\mathrm{r}}^4] + \left[1 - \frac{1}{2m^2c^2}\left(\frac{\mathfrak{p}_{\mathrm{s}}^2}{4} - \mathfrak{p}_{\mathrm{r}}^2\right)\right]\cdot V + 2\,U(\mathfrak{s})$$
$$+ \frac{1}{2m^2c^2}\left[\frac{\mathfrak{p}_{\mathrm{s}}\,\mathfrak{r}}{4}(\mathfrak{p}_{\mathrm{s}}\,\mathrm{grad}\,V) - (\mathfrak{p}_{\mathrm{r}}\,\mathfrak{r})(\mathfrak{p}_{\mathrm{r}}\,\mathrm{grad}\,V)\right]. \tag{15}$$

Dabei sind die Impulse bis auf Glieder der Größenordnung $(v/c)^2$ bestimmt durch die Geichungen:

$$\mathfrak{p}_s = 2m\dot{\mathfrak{s}} + \ldots; \quad \mathfrak{p}_r = \frac{m}{2}\dot{\mathfrak{r}} + \ldots. \tag{16}$$

Für die Diskussion der Hamilton-Funktion H ist es zweckmäßig, diese noch umzuschreiben. Sie läßt sich durch geeignete Zusammenfassung bestimmter Glieder auf die Form bringen:

$$H = H_s + H_r + h. \tag{17}$$

Hierbei sind die Abkürzungen eingeführt:

$$H_s = \frac{p_s^2}{2\left(2m + \frac{W}{c^2}\right)} + 2U(\mathfrak{s}). \tag{18}$$

$$H_r = \frac{\mathfrak{p}_r^2}{m} - \frac{\mathfrak{p}_r^4}{4m^3c^2} + \left(1 + \frac{\mathfrak{p}_r^2}{2m^3c^2}\right)V - \frac{(\mathfrak{p}_r\mathfrak{r})(\mathfrak{p}_r \operatorname{grad} V)}{2m^2c^2} \tag{19}$$

und

$$h = \frac{1}{4m^2c^2}\left(-\frac{(\mathfrak{p}_s\mathfrak{p}_r)^2}{m} + \frac{(\mathfrak{p}_s\mathfrak{r})(\mathfrak{p}_s \operatorname{grad} V)}{2}\right). \tag{20}$$

Diese drei Anteile der Hamilton-Funktion haben jeder für sich schon eine bestimmte physikalische Bedeutung. So hängt die Größe H_s nur noch von den Schwerpunktskoordinaten $\mathfrak{s}$ und dem Schwerpunktsimpuls $\mathfrak{p}_s$ ab. Sie stellt die Hamilton-Funktion des Zweiteilchensystems als Ganzem dar und bringt als solche auch wieder zum Ausdruck, daß die Gesamtmasse, die für die Bewegung des Schwerpunkts maßgebend ist, gegenüber der Masse der beiden Teilchen $2m$ um den Massendefekt verringert ist.

Die Hamilton-Funktion H_r hingegen ist eine Funktion des gegenseitigen Abstandes der Partikeln und des zugehörigen Impulses. Sie beschreibt die inneren Bewegungsvorgänge unseres Zweiteilchensystems bis zu quadratischen Gliedern der Ordnung $(v/c)^2$ und erlaubt darum die Bindungsenergie eines solchen Systems um einen Schritt genauer zu berechnen als dies bisher möglich war. Wirklich neu sind allerdings nur die beiden letzten Summanden auf der rechten Seite von Gl. (19). Diese berücksichtigen die typischen Feldeffekte, während das Glied $\mathfrak{p}_r^4/(4m^3c^2)$ die schon bekannte Korrektion darstellt, die von der relativistischen Massenänderung bewegter Teilchen herrührt.

Die Hamilton-Funktion (19) wird in der weiter unten zu besprechenden quantentheoretischen Umdeutung als Wellengleichung von Wichtigkeit sein, wenn es sich darum handelt, die Energie eines stationären Zustandes für ein Zweiteilchensystem im Hinblick auf die Relativitätseffekte um einen Schritt genauer zu berechnen, als dies mit der klassischen Schrödinger-Gleichung möglich ist.

Schließlich ist noch festzustellen, daß der dritte Anteil von H, nämlich die Funktion h (Gl. 20), bei einer zeitlichen Mittelbildung verschwindet, die genau derjenigen entspricht, wie sie beim Übergang von Formel (8) zu Formel (9) vollzogen und besprochen wurde. Es muß also wieder über einen Zeitraum gemittelt werden, der einerseits groß ist gegen die Umlaufszeiten der Teilchen im Relativsystem, andererseits aber klein gegen die entsprechende des Schwerpunktssystems im äußeren Kraftfelde U.

Zum Beweise dafür, daß unter dieser Voraussetzung der Ausdruck (20) für h verschwindet, multiplizieren wir zunächst die Bewegungsgleichung (10) skalar mit dem „sehr langsam" veränderlichen Vektor $\mathfrak{p}_s$ und die so entstehende Gleichung außerdem noch mit dem Skalarprodukt $(\mathfrak{p}_s\mathfrak{r})$. Man erhält dann:

$$\frac{m}{2}(\mathfrak{p}_s\mathfrak{r})(\mathfrak{p}_s\ddot{\mathfrak{r}}) = -(\mathfrak{p}_s\mathfrak{r})(\mathfrak{p}_s \operatorname{grad} V). \tag{21}$$

Diese Gleichung läßt sich umschreiben in:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{m}{2}(\mathfrak{p}_s\mathfrak{r})(\mathfrak{p}_s\dot{\mathfrak{r}})\right) - \frac{m}{2}(\mathfrak{p}_s\dot{\mathfrak{r}})^2 = -(\mathfrak{p}_s\mathfrak{r})(\mathfrak{p}_s \operatorname{grad} V). \tag{22}$$

Bei zeitlicher Mittelbildung dieser Beziehung in der oben angegebenen Weise verschwindet der erste Ausdruck auf der linken Seite von Gl. (22). Es gilt also:

$$\frac{m}{2}\overline{(\mathfrak{p}_s\dot{\mathfrak{r}})^2} = \overline{(\mathfrak{p}_s\mathfrak{r})(\mathfrak{p}_s \operatorname{grad} V)}. \tag{23}$$

Berücksichtigt man nun noch die Beziehung (16) für den Zusammenhang zwischen der Zeitableitung des Ortsvektors $\mathfrak{r}$ und dem Impuls $\mathfrak{p}_r$, dann kann man (23) auch auf die Form bringen:

$$-\frac{\overline{(\mathfrak{p}_s\mathfrak{p}_r)^2}}{m} + \frac{\overline{(\mathfrak{p}_s\mathfrak{r})(\mathfrak{p}_s \operatorname{grad} V)}}{2} = 0. \tag{24}$$

Dieser Ausdruck stellt aber bis auf den nur unwesentlichen Faktor $1/(4m^2c^2)$ gerade die Größe h dar und damit ist gezeigt, daß h eben verschwindet.

§ 5. Die angenähert relativistische Wellengleichung des Zweiteilchensystems

Für die Aufstellung der Wellengleichung des Zweiteilchensystems ist es zweckmäßig, die Hamilton-Funktion in solcher Form aufzuschreiben, daß sie von den Koordinaten der Teilchen einzeln abhängt. Diese Form der Hamilton-Funktion ergibt sich, wenn man wieder von der Lagrange-Funktion (1) ausgeht und auf diese das Transformationsschema (13) bzw. (14) anwendet, ohne erst auf Schwerpunktskoordinaten zu transformieren. Wenn wir dabei zu unserer bisherigen Hamilton-Funktion H noch die Ruhenergien der beiden Teilchen hinzufügen und außerdem bedenken, daß die beiden ersten Summanden in (1) aus einer Entwicklung des bekannten Wurzelausdrucks für das kinetische Potential nach steigenden Potenzen von v/c entstammen, dann erhält man den Ausdruck:

$$H = c\sqrt{\mathfrak{p}_1^2 + m^2 c^2} + c\sqrt{\mathfrak{p}_2^2 + m^2 c^2} + \left(1 - \frac{\mathfrak{v}_1\,\mathfrak{v}_2}{2\,c^2}\right) V + \frac{(\mathfrak{v}_1\,\mathfrak{r})\,(\mathfrak{v}_2 \operatorname{grad} V) + (\mathfrak{v}_2\,\mathfrak{r})\,(\mathfrak{v}_1 \operatorname{grad} V)}{4\,c^2}. \quad (25)$$

Den Übergang zur Wellengleichung vollziehen wir nunmehr, indem wir die beiden Wurzeln in der von Dirac angegebenen Weise ausziehen und außerdem die Geschwindigkeiten $\mathfrak{v}_1$ und $\mathfrak{v}_2$ umdeuten nach der Vorschrift:

$$\frac{\mathfrak{v}_1}{c} \to \vec{\alpha}_1\,; \quad \frac{\mathfrak{v}_2}{c} \to \vec{\alpha}_2\,. \quad (26)$$

Es folgt dann als *angenähert relativistische Wellengleichung für das Zweiteilchensystem:*

$$\left\{\frac{\hbar\,c}{i}\left[(\vec{\alpha}_1 \operatorname{grad}_1) + (\vec{\alpha}_2 \operatorname{grad}_2)\right] + (\beta_1 + \beta_2)\,m\,c^2 + \left[\left(1 - \frac{\vec{\alpha}_1\,\vec{\alpha}_2}{2}\right)\cdot V + \frac{(\vec{\alpha}_1\,\mathfrak{r})\,(\vec{\alpha}_2 \operatorname{grad} V) + (\vec{\alpha}_2\,\mathfrak{r})\,(\vec{\alpha}_1 \operatorname{grad} V)}{4}\right] - E\right\}\psi_{\mu\nu} = 0. \quad (27)$$

Dabei bedeuten $\vec{\alpha}_i$ und β_i die bekannten Diracschen vierzeiligen Matrizen. $\psi_{\mu\nu}$ ist eine Wellenfunktion mit 16 Komponenten. Die Indices μ und ν können jeweils die Werte 1 bis 4 annehmen und dabei sollen die Operatoren $\vec{\alpha}_1$ bzw. β_1 nur auf den Index μ, $\vec{\alpha}_2$ bzw. β_2 hingegen auf ν wirken.

Die Gleichung (27) geht für den Fall des Coulomb-Potentials genau in die von Breit[1] angegebene über. Sie stellt also die Verallgemeinerung dieser Wellengleichung für den Fall beliebiger Ortsabhängigkeit des Wechselwirkungspotentials dar.

Über die Anwendung der Neutronendiffusion durch Grenzflächen zur Messung von Wirkungsquerschnitten

Von Heinz Raether[1]

(Z. Naturforschg. 1, 367—371 [1946]; eingegangen am 20. April 1946)

Durchsetzt ein Strom thermischer Neutronen die Trennfläche zweier Medien, so gilt die Stetigkeit der Normalkomponenten der Stromdichte

$$D_1 \operatorname{grad}_x n_1 = D_2 \operatorname{grad}_x n_2.$$

(D Diffusionskoeffizient, n Neutronendichte, x Richtung senkrecht zur Trennfläche). Setzt man $D = \lambda v/3$ (λ Streuweglänge und v Geschwindigkeit der Neutronen), so kann nach einem Vorschlag von Heisenberg aus dem Verhältnis der Dichtegradienten das Verhältnis der Weglängen ermittelt werden. — In der vorliegenden Arbeit wird auf diese Weise das Verhältnis der Streuweglängen thermischer Neutronen in schwerem und leichtem Wasser gemessen. Legt man für den Wasserstoffwirkungsquerschnitt $\sigma_H = 45 \cdot 10^{-24}$ cm² zugrunde, so erhält man aus einer größeren Zahl von Messungen des Gradientenverhältnisses bei verschiedenen Versuchsbedingungen einen Deuterium-Wirkungsquerschnitt von $5{,}6 \pm 0{,}3 \cdot 10^{-24}$ cm². Dieser Wert stimmt mit $\sigma_D = 5{,}7 \pm 0{,}14 \cdot 10^{-24}$ cm² überein, welcher aus Messungen des Absorptionskoeffizienten von D_2O-Schichten erhalten wurde. Einige für die Diffusion durch Grenzschichten abgeleitete Beziehungen werden bestätigt.

Bekanntlich kann das Verhalten thermischer Neutronen in Substanzen, deren Streuquerschnitt groß gegen den Einfangquerschnitt ist, mit Hilfe der klassischen Diffusionstheorie beschrieben werden[2]. Für einen Strom thermischer Neutronen gilt daher die Beziehung $j = D \operatorname{grad} n$ (j Stromdichte, D Diffusionskoeffizient, n Dichte der Neutronen). Durchsetzt ein solcher Neutronenstrom die Grenzschicht zweier Medien, so gilt infolge der Stetigkeit der Normalkomponenten der Stromdichte: $D_1 \operatorname{grad}_x n_1 = D_2 \operatorname{grad}_x n_2$, wenn mit x die Koordinate senkrecht zur Grenzschicht bezeichnet wird. Mit $D = \lambda v/3$ (λ [Streu-]Weglänge, v Geschwindigkeit) lautet diese Beziehung

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{(dn/dx)_2}{(dn/dx)_1}. \qquad (1)$$

Nach einem Vorschlag von W. Heisenberg wird dieser Zusammenhang in der vorliegenden Arbeit zur Messung des Weglängenverhältnisses von schwerem und leichtem Wasser benutzt, um den Streuquerschnitt von Deuterium zu bestimmen. In beiden Substanzen (H_2O, D_2O) ist der Streuquerschnitt σ_s groß gegen den Einfangquerschnitt σ_e: $\sigma_s^{H_2O} = 180\, \sigma_a^{H_2O}$ [3], $\sigma_s^{D_2O} > 6000\, \sigma_a^{D_2O}$ [4].

[1] z. Zt. Heidenheim/Brz. (Württ.).

[2] E. Fermi, Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz. II, 1—2, 1 [1936].

Meßanordnung

Zur Bestimmung von λ_1/λ_2 ist nach dem eben Gesagten eine Messung des Verhältnisses der Dichtegradienten in der Grenze H_2O/D_2O notwendig. Hierzu wird in einen mit D_2O gefüllten Behälter ein mit H_2O gefüllter Einsatz getaucht, dessen Boden von einer dünnen Al-Folie gebildet ist, welche die Grenzschicht H_2O / D_2O darstellt. Schnelle Neutronen werden in das leichte Wasser geschossen, dort auf thermische Geschwindigkeiten abgebremst und diffundieren durch die Trennwand in das schwere Wasser. Wird die Neutronendichte in verschiedenen Abständen beiderseits der Trennwand mittels Indikatoren ausgemessen, so erhält man die Dichtegradienten. Da jedoch nur das Verhältnis der Gradienten ermittelt werden soll, genügt die Kenntnis der der Neutronendichte proportionalen β-Aktivität, welche die thermischen Neutronen beim Einfang im Indikatormaterial anregen. Die Aktivität wird in einer Ionisationskammer mit Elektrometer gemessen. Um von Schwankungen der Quelle der schnellen Neutronen, die zwecks ausreichender Intensität durch Beschießen von Beryllium mit schnellen Deuteronen erzeugt werden, unabhängig zu sein und damit von Schwan-

[3] H. Volz, Z. Physik **121**, 201 [1943].

[4] Nach einer privaten Mitteilung von R. Döpel u. W. Heisenberg.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

kungen des Dichtegradienten, war es notwendig, die Aktivität an den verschiedenen Stellen gleichzeitig zu messen. Da in dem Bereich einer Streuweglänge mit einem linearen Verlauf der Neutronendichte an der Grenzschicht gerechnet werden kann (vergl. S. 370), genügt zur Festlegung des Gradienten die Messung der Aktivität an zwei Stellen. Es werden also mittels einer geeigneten Halterung auf der „leichten" sowie auf der „schweren" Seite jeweils zwei Indikatoren befestigt, einer in unmittelbarer Nähe der Trennwand, der andere in einer mit der Streuweglänge vergleichbaren Entfernung von der Trennfolie. Die Differenz der Aktivitäten ergibt zusammen mit dem Indikatorenabstand eine dem Dichtegradienten proportionale Größe, aus der nach (1) das Weglängenverhältnis berechnet werden kann.

Einzelheiten der Anordnung

Der Wasserbehälter besteht aus einem zylindrischen Al-Gefäß (Wandstärke 2 mm, Innendurchmesser 13 cm, Höhe 19 cm), das zur Hälfte mit D_2O gefüllt wird. In dieses taucht ein mit H_2O gefüllter Einsatz von 10 cm Höhe und 11,8 cm Außendurchmesser. Sein Boden enthält eine Öffnung von 8 cm ∅, die mit einer 50 μ dicken Al-Folie bespannt ist. Der Durchmesser dieser Öffnung beträgt also ein Mehrfaches der Streuweglänge in D_2O ($\lambda = 1{,}7$ bis 1,8 cm, je nach D_2O-Gehalt) und in H_2O ($\lambda = 0{,}3$ cm), so daß eine ungestörte Diffusion der Neutronen durch die Al-Folie stattfindet. Die Neutronenabsorption in der Abschlußfolie ist infolge ihrer geringen Dicke zu vernachlässigen. Der H_2O-Einsatz trägt an seinem Boden Aluminiumstangen, an denen die Halterung für die Indikatoren befestigt werden kann. Diese Halterung (vergl. Abb. 1) besteht aus zwei Al-Scheiben (*Sch*) von 0,05 cm Dicke und 7,6 cm Durchmesser, in deren Mitte die Indikatoren gehalten werden. Die Indikatoren ($J_{1,2}$) bestehen aus Al-Scheiben von 0,5 mm Dicke und 25 mm Durchmesser. Die Dicke muß so groß genommen werden, um vor Durchbiegungen sicher zu sein. Die Nachmessung mit einer Meßuhr ergibt eine Ebenheit der Al-Indikatoren bis auf wenige $^1/_{100}$ mm. Die Verwendung von Al ist günstig, da wegen seines geringen Einfangquerschnittes ($\sigma_e = 0{,}4 \cdot 10^{-24}$ cm²) und seiner geringen Dichte größere Materialstärken verwendet werden können, ohne daß der Sondenfehler erheblich wird. Eine Abschätzung[5] ergibt einen vernachlässigbaren Fehler von wenigen Promille in der Dichtemessung. Die Indikatorscheibe J_1 liegt auf einem Ansatz und wird mit einem kleinen Al-Sprengring (*SpR*) (0,01 cm Stärke) gehalten, während die Scheibe J_2 in der in Abb. 1 gezeigten Weise direkt auf die Trennfolie (*TF*) gedrückt wird. Die Indikatorenträger (*Sch*) werden durch Al-Röhrchen (*D*) zusammengehalten, welche zugleich als Distanzstücke dienen und auswechselbar sind. Sie haben Längen von 20 und 30 mm für die schwere Seite und 2,3 und 4 mm für die leichte. Das aus den Scheiben samt Distanzstücken bestehende Gestell wird mittels federnder Al-Streifen (*F*) an die Trennfolie (*TF*) gepreßt. Die Wandstärken aller Teile wurden möglichst gering genommen und aus Reinaluminium (bis auf die Federstreifen *F*) gefertigt, um die Neutronendichte in der Nähe der Indikatoren möglichst wenig zu beeinflussen; u. a. wurden die Scheiben (*Sch*), so weit es möglich war, auf etwa 0,3 mm abgedreht.

Die schnellen Neutronen werden vorzugsweise in Richtung der Meßtopfachse in das leichte Wasser geschossen, dort zum Teil abgebremst — etwa 50% der schnellen gelangen in den unteren schweren Wasserteil — und diffundieren als thermische Neutronen zum Teil seitlich ab, zum Teil jedoch in das schwere Wasser und von dort durch den Boden des Gefäßes in die Luft. Um eine Rückdiffusion der Neutronen zu verhindern, und

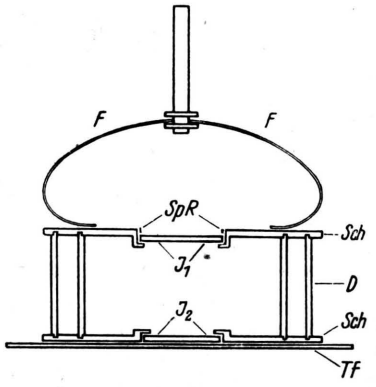


Abb. 1. Schematische Darstellung der Indikatorhalterung.

um einen Vergleich mit der Rechnung (S. 370) durchzuführen, wird die schwere Seite in einer Entfernung von mehreren Weglängen durch eine Cadmiumplatte (125 mm Durchmesser und 0,5 mm Dicke) abgeschlossen. Um die seitliche Diffusion zu verringern, was vor allem im schweren Teil wegen des geringen Topfdurchmessers ($\sim 8\,\lambda_{D_2O}$) von Bedeutung ist, werden die Topfwände von Paraffin umgeben. Außer an dieser Anordnung, die als „aufrechter Topf" bezeichnet ist, wird am „liegenden Topf" gemessen; hierbei liegt die Gefäßachse senkrecht zur Richtung des Deuteronenstrahles, so daß die schnellen Neutronen praktisch nur das leichte Wasser bestrahlen.

Um über die Wirkung des Randes im schweren Teil einen Anhalt zu haben, werden einige Kontrollmessungen in einem Topf von erheblich größerem Durchmesser ausgeführt. Der oben beschriebene H_2O-Einsatz wird hierzu in einen mit D_2O gefüllten Behälter von 30 cm Durchmesser getaucht und von einem Paraffinring (entspr. der Wirkung eines Schutzringkondensators) umgeben; vergl. die schematische Darstellung Abb. 2.

Die Aktivität wird in einer mit Kohlensäure von 4 Atmosphären Druck gefüllten Ionisationskammer gemessen, an welche ein Einfadenelektrometer angeschlossen ist, das bei einer Empfindlichkeit von wenigen Hundert-

[5] Vergl. W. Bothe, Z. Physik **120**, 437 [1943].

[6] Hr. Dr. W. Ramm stellte mir diese Anordnung zur Verfügung, wofür ich ihm bestens danke.

steln Volt benutzt wird[6]. Die Messung erfolgt in der Weise, daß nach Abschalten der Hochspannung zur Beschleunigung der Deuteronen die Indikatoren rasch aus dem Wasser genommen werden und nach 2 min der erste Indikator — meist der schwächste, d. h. der im D_2O liegende — zur Messung kommt. Nach 1 min langem Bestrahlen der Ionisationskammer wird in einer Pause von $^1/_2$ min der Indikator gewechselt und der zweite Indikator

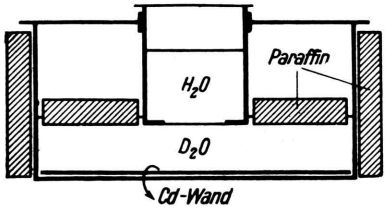


Abb. 2. Schematische Darstellung der Meßanordnung (großer Topf).

— meist der an der Trennwand im D_2O liegende — 1 min lang gemessen usw. Mit Hilfe der bekannten Halbwertszeit von 2,36 min[7] werden die Aktivitäten auf einen Zeitpunkt umgerechnet, meist 2 min nach Aufhören der Deuteronenbestrahlung. Die gleichen Indikatoren werden erst wieder nach einer längeren Pause zur Messung benutzt, um eine meßbare Anregung längerlebiger Aktivitäten durch schnelle Neutronen zu vermeiden[8].

Ergebnisse und Diskussion

Das Beispiel einer Meßreihe zeigt Abb. 3. Hier sind als Ordinaten die Elektrometerausschläge pro Minute aufgetragen und als Abszisse die Abstände von der Trennfolie in mm. Es sind die zehn Bestrahlungen der Meßreihe 1 (s. Tab. 1) verwendet, so daß die Streuung der einzelnen Meßwerte zu erkennen ist. Die Neutronendichte nimmt erwartungsgemäß von H_2O nach D_2O ab, wobei auf der leichten Seite der Gradient infolge der kleineren Weglänge steiler verläuft als auf der schweren Seite. Für das Gradientenverhältnis ergibt sich $5{,}1 \pm 0{,}2$, wobei das schwere Wasser 97 Molprozente D_2O enthält. Legt man einen Wirkungsquerschnitt von Wasserstoff[9] und Sauerstoff[10] von $\sigma_H = 45 \cdot 10^{-24}$ cm² bzw. $\sigma_O = 4{,}1 \cdot 10^{-24}$ cm² zugrunde, so erhält man für den Wirkungsquerschnitt von Deuterium $\sigma_D = 5{,}9 \pm 0{,}4 \cdot 10^{-24}$ cm².

Tab. 1 enthält eine Zusammenstellung der Werte, die unter verschiedenen Versuchsbedingungen gewonnen wurden. Die Beschleunigungsspannung der Deuteronen lag im Mittel bei 1000 kV, der Strom auf die Berylliumplatte betrug 100 bis 130 µA und die Bestrahlung dauerte 5 oder 10 min. Die

	Δx (H_2O) (mm)	Δx (D_2O) (mm)	D_2O-Gehalt (in Mol %)	$\frac{(dn/dx)\ H_2O}{(dn/dx)\ D_2O}$	σ_D (cm²)
1.	3,65	30,25	97	5,1 ±0,2	$5{,}9 \pm 0{,}4 \cdot 10^{-24}$
2.	4,85	20,25	97,8	5,6 ±0,3	5,4±0,4 „
3.	3,65	30,25	98,35	5,6 ±0,4	5,6±0,6 „
4.	2,65	20,25		5,6 ±0,8	5,6±1,2 „
5.	2,65	20,25		5,6 ±0,5	5,5±0,75 „
	3,65	20,25	98,1	5,6 ±0,5	5,5±0,75 „
	4,85	20,25		5,3 ±0,3	6,0±0,5 „
	4,85	20,25		5,8 ±0,4	5,2±0,5 „
6.	3,65	30,25	98,1	5,3 ±0,5	6,0±0,8 „
7.	4,85	20,25		5,6 ±0,7	5,4±1 „
8.	3,65	30,25	98,35	6,1 ±0,9	4,9±1,1 „
9.	3,65	30,25		5,6 ±0,4	5,7±0,6 „
	2,65	20,25	98,6	5,75±0,25	5,5±0,36 „
10.	2,65	20,25		5,3 ±0,4	6,2±0,65 „
	2,65	30,25		5,3 ±0,4	6,2±0,65 „
11.	3,65	20,25	99	5,5 ±0,2	5,5±0,3 „
					$5{,}6 \pm 0{,}1 \cdot 10^{-24}$ cm²

Tab. 1. Meßergebnisse (Δx Indikatorenabstand, dn/dx Dichtegradient; σ Wirkungsquerschnitt).

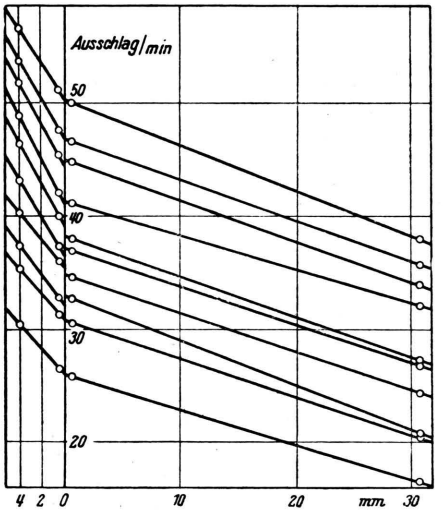


Abb. 3. Beispiel einer Messung der Aktivitäten beiderseitig der Grenzfläche H_2O/D_2O. Ordinate: Elektrometerausschläge pro min. Abszisse: Abstand von der Grenzschicht in mm. Für die unterste Kurve gelten die an die Ordinate geschriebenen Zahlen. Für die darüberliegenden Kurven wurden die Ordinaten um jeweils 2 Einheiten heraufgerückt.

[7] C. D. Ellis u. W. J. Henderson, Proc. Roy. Soc. [London] **156**, 360 [1936].

[8] 10 min: (n, p); 14,8h: (n, α). Die Bestrahlung ohne Wasser ergab unter sonst gleichen Umständen keine Aktivität, d. h. die schnellen Neutronen sind ohne Einfluß.

[9] H. Carroll, Physic. Rev. **60**, 702 [1941].

[10] H. Carroll u. J. R. Dunning, Physic. Rev. **54**, 541 [1938].

Zahl der Bestrahlungen bei jeder Meßreihe wechselte von 4 bis 10. In Meßreihe 1 und 2 wurde in schwerem und leichtem Wasser gleichzeitig gemessen; in den übrigen 3 bis 10 auf beiden Seiten getrennt, wobei die Betriebsbedingungen (Spannung und Strom im Auffänger [Be-Platte]) möglichst konstant gehalten wurden. Die Meßreihen 1 bis 8 sind am „aufrechten Topf", 9 und 10 am „liegenden Topf" ausgeführt und zeigen die Unabhängigkeit des Ergebnisses von der Verteilung der Neutronenquellen. In Meßreihe 1 bis 8 und 11 liegt eine Cd-Abschlußplatte in 6 cm, in Meßreihe 10 in 4,5 cm Abstand von der Grenzschicht und in der 9. Meßreihe ist keine Cd-Platte angewendet worden. Die Anwesenheit der Cadmiumplatte ist, wie zu erwar-

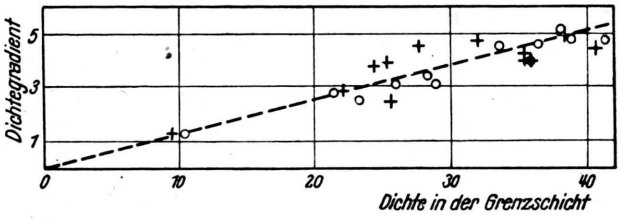


Abb. 4 zeigt die lineare Abhängigkeit des Dichtegradienten $\frac{n(x) - n(0)}{x}$ (in Elektrometerausschlägen pro min/cm) von der Dichte in der Grenzschicht $n(0)$ (in Elektrometerausschlägen pro min) auf der leichten (+) und schweren (o) Seite. Der Gradient in H_2O ist durch $\lambda_s/\lambda_l = 5{,}9$ geteilt.

ten, innerhalb der Streuung ohne Einfluß auf das Gradientenverhältnis. Über die Wirkung der Cd-Platte auf den Gradienten s. weiter unten. Bei den einzelnen Meßreihen wurden die Indikatorabstände von der Grenzschicht verändert, s. Spalte 1 und 2 der Tab. 1. Da die aus Messungen in verschiedenen Abständen ermittelten Wirkungsquerschnitte innerhalb der Meßgenauigkeit untereinander übereinstimmen, kann der oben angenommene lineare Verlauf der Dichte im Bereich einer Streuweglänge als bestätigt angesehen werden.

Während die Meßreihen 1 bis 10 im kleinen Topf ausgeführt wurden, sind die Werte der Messung 11 im großen Gefäß erhalten worden. Es interessierte hier die Frage, ob der Gradient der Dichte nicht nur durch die Entfernung von der Cadmiumwand u. a. bestimmt ist, sondern auch durch die seitliche Abdiffusion wegen des im Vergleich zur Weglänge nicht sehr großen Durchmessers des kleinen Topfes ($\sim 8\lambda$). Die Messung zeigte, daß die Gradienten der Dichte in beiden Meßanordnungen innerhalb der Streuung und bei gleicher Dichte in der Trennfläche übereinstimmen. Offenbar streut das den Topf umgebende Paraffin die thermischen Neutronen hinreichend zurück und hebt dadurch den Randeinfluß auf.

Um die Abhängigkeit des Dichtegradienten von den einzelnen Größen, wie Abstand der Cd-Platte, Dichte in der Grenzschicht u. a., zu kennen, wurde das vorliegende Problem unter vereinfachenden Voraussetzungen mit Hilfe der Diffusionsgleichung gerechnet. Dazu wurde angenommen, daß im schweren und leichten Wasser die Quellstärke der thermischen Neutronen konstant ist oder im leichten Wasser auf eine Ebene in vorgegebenem Abstand von der Grenzschicht konzentriert gedacht wird, und daß auf der schweren Seite in der Entfernung b von der Trennwand die Neutronendichte Null gesetzt wird, entsprechend der Wirkung der Cadmiumplatte. Mit den üblichen Stetigkeitsbedingungen von Strom und Dichte in der Grenzschicht erhält man dann im Bereich einer Streuweglänge (in Entfernungen x von der Grenzschicht, die klein gegen die Diffusionslänge sind: in H_2O $x < 2{,}5$ cm, in D_2O $x <$ mindestens 60 cm [99% D_2O]) folgende Lösungen für die Neutronendichte:

Schwere Seite (Index s):

$$n(x)_s - n(0) = n(0)\frac{x_s}{b}(1 - b/l_s), \qquad (2a)$$

leichte Seite (Index l):

$$n(x)_l - n(0) = n(0)\frac{x_l}{b}(1 - b/l_s)\frac{\lambda_s}{\lambda_l}. \qquad (2b)$$

$n(x)$ Dichte in der Entfernung x, $n(0)$ Dichte in der Grenzschicht, b Entfernung der Cd-Wand von der Grenzschicht, l_s Diffusionslänge in D_2O, λ_s/λ_l Weglängenverhältnis. Der Quotient beider Gleichungen ergibt Formel (1). Die Gleichungen (2) zeigen

a) den starken Einfluß der Cd-Wand auf die Größe des Gradienten $n(x) - n(0)/x$. Entsprechend nahm in einer Meßreihe, in der die Cd-Wand bis auf 2,3 cm Entfernung an die Grenzschicht gerückt wurde, der Gradient der Dichte um mehr als das Doppelte des bei 6 cm Cd-Wand-Abstand gemessenen Wertes zu;

b) daß $n(x) - n(0)/x = \text{const} \cdot n(0)$, d. h. der Dichtegradient proportional der Dichte in der

Grenzschicht ist. Die Meßreihe 11 wurde daraufhin ausgewertet und das Ergebnis in Abb. 4 zusammengestellt. Der Dichtegradient ergibt sich proportional der Dichte in der Grenzschicht.

Für den Wert der Konstanten erhält man im Mittel folgende Zahlen ($l_s = 60$ cm gesetzt [99% D_2O, 1% H_2O]):

Seite	leichte	schwere
beob.	0,75	0,12
berechn.	0,89	0,15
berechn.	0,68	0,11

Der Grund für die geringe Abweichung liegt darin, daß in der Rechnung die Dichte an der Cd-Wand, d. h. in der Entfernung b, Null gesetzt wurde. Bekanntlich zeigt aber der Dichteabfall, z. B. in einem ausgedehnten Paraffinblock gegen eine Cd-Wand, daß die Neutronendichte an der Cd-Wand endlich ist und erst in einer Entfernung $\sim\lambda$ hinter der Cd-Wand verschwinden würde. Da sich aber in den vorliegenden Versuchen die Grenzschicht H_2O/D_2O zu nahe an der Cd-Wand befindet, so kann man nur näherungsweise in obiger Formel $b+\lambda$ als Ort des Verschwindens der Dichte setzen. Man erhält dann die unterstrichenen Zahlen. Eine bessere Übereinstimmung ist nicht zu erwarten, da die Konstante unter der vereinfachenden Annahme konstanter Quellverteilung berechnet ist.

An Hand der Gleichungen (2) sieht man, daß bei Schwankungen der Intensität der schnellen Neutronen, z. B. durch Pendeln des Deuteronenstrahles über der Berylliumplatte, die Gradienten der Dichte sich ändern. Infolge der Linearität der Beziehungen gelten aber die Formeln auch für die in diesem Fall gemessenen Mittelwerte der Aktivitäten, so daß hierdurch keine Fehler entstehen.

In der letzten Spalte der Tab. 1 sind unter σ_D die aus dem gemessenen Weglängenverhältnis und dem angegebenen D_2O-Gehalt berechneten Wirkungsquerschnitte von Deuterium für thermische Neutronen zusammengestellt. Als Gesamtmittel ergibt sich $5{,}6 \pm 0{,}1 \cdot 10^{-24}$ cm², $\sigma_H = 45 \cdot 10^{-24}$ cm² vorausgesetzt. Nimmt man die Unsicherheit des Indikatorenabstandes, insbesondere bei kleinen Abständen im leichten Wasser, hinzu, so ist der Gesamtfehler auf rund 5% zu schätzen.

Vergleichen wir nun diesen aus dem Verhältnis der Dichtegradienten ermittelten Wirkungsquerschnitt von Deuterium mit dem aus Durchlässigkeitsmessungen gewonnenen. Bei dieser Methode wird die Intensität eines Stromes thermischer Neutronen das eine Mal hinter einer Platte aus dem Absorbermaterial (Dicke: d), das andere Mal ohne diese gemessen und das Ergebnis mittels $J = J_0 e^{-\mu d}$ ausgewertet. Die letzte Bestimmung dieser Art ergab einen Wert von $5{,}73 \pm 0{,}14 \cdot 10^{-24}$ cm² [9], welcher hiermit bestätigt wird. Die vorliegende Arbeit zeigt also — abgesehen von ihrem Beitrag zur Diffusion thermischer Neutronen —, daß die Methode der Diffusion durch eine Grenzschicht zur Wirkungsquerschnittmessung brauchbar ist, wenn sie auch durch die Bedingung, daß der Streuquerschnitt groß gegen den Absorptionsquerschnitt sein muß, auf Substanzen wie z. B. Kohlenstoff / Wasser, Schwefelkohlenstoff/Wasser u. a. beschränkt ist.

Die Versuche wurden im Jahre 1944 im Max-Planck-Institut, Berlin-Dahlem, ausgeführt. Hrn. Prof. Dr. W. Heisenberg habe ich für die gastliche Aufnahme in seinem Institut und für anregende Diskussionen bestens zu danken. Frl. R. Bauersfeld sowie Frl. E. Vitense haben mich in dankenswerter Weise bei den Messungen unterstützt.

Die energetischen Verhältnisse beim 44-Stunden-Lanthan und Element 93

Von Kurt Philipp und Johann Riedhammer

Aus dem Institut für kernphysikalische Meßmethoden in Freiburg

(Z. Naturforschg. **1**, 372—376 [1946]; eingegangen am 6. März 1946)

1. Das aus der Uranspaltung gewonnene 44-Stdn.-Lanthan wurde nach verschiedenen Methoden auf seine energetischen Verhältnisse hin untersucht. Es wurde eine einheitliche β-Strahlung gefunden, die mit γ-Strahlung gekoppelt ist. Die maximale β-Energie ist 1,5 MeV. Für die γ-Strahlung ergibt sich ein Absorptionskoeffizient von 0,53 cm^{-1} Blei, entsprechend einer Energie von 1,82 MeV. Die γ-Strahlung ist in mehrere Komponenten aufgespalten. Die Halbwertszeit des 44-Stdn.-Lanthans ist zu 43,7 ± 0,5 Stdn. bestimmt worden.

2. Die Untersuchung des Elements 93 ergab ebenfalls ein einfaches β-Spektrum, das mit einer γ-Strahlung gekoppelt ist. Die maximale β-Energie ist 0,48 MeV. Aus Compton-Koinzidenzmessungen folgt eine γ-Energie von etwa 0,5 MeV. Durch Elektrolyse konnte ein für eine Untersuchung im magnetischen β-Spektrographen geeignetes Präparat in dünner Schicht hergestellt und das Elektronenlinienspektrum ausgemessen werden. Aus den Elektronenlinien ergeben sich 3 γ-Linien von 208, 226 und 276 KV. Als Halbwertszeit des Elements 93 ist ein Wert von 2,31 ± 0,11 Tagen ermittelt worden.

I. Das 44-Stdn.-Lanthan

Die bei der Uranspaltung entstehenden primären Spaltprodukte sind im allgemeinen wegen ihres Neutronenüberschusses radioaktiv und wandeln sich durch Elektronenemission über mehrere Zwischenstufen in stabile Isotope um. Dabei fallen manche aktive Isotope in solcher Menge an, daß sie isoliert und bezüglich ihrer Anregungszustände untersucht werden können. Dies konnten wir beim 44-Stdn.-Lanthan durchführen, das in folgender Reihe auftritt:

$$\overset{140}{\underset{54}{\mathrm{Xe}}} \xrightarrow[\text{sehr kurz}]{\beta} \overset{140}{\underset{55}{\mathrm{Cs}}} \xrightarrow[44\,\mathrm{s}]{\beta} \overset{140}{\underset{56}{\mathrm{Ba}}} \xrightarrow[300\,\mathrm{h}]{\beta} \overset{140}{\underset{57}{\mathrm{La}}} \xrightarrow[44\,\mathrm{h}]{\beta} \overset{140}{\underset{58}{\mathrm{Ce}}}\ (\text{stabil}).$$

Ob das Xe hierbei ebenfalls Folgeprodukt sein kann, weiß man noch nicht.

A. Herstellung des 44-Stdn.-Lanthans

500 bis 1000 g Ammonuranat wurden mit langsamen Neutronen bis zu 48 Stdn. bestrahlt, dann in Salzsäure gelöst und mit 100 mg Bariumchlorid versetzt. Das Bariumchlorid wurde durch Zusatz von 37-proz. Salzsäure wieder ausgefällt, um es von anderen Spaltprodukten und Uran X zu trennen. Etwa 3 Stdn. nach der Ausfällung des Bariumchlorids waren die Bariumisotope, welche außer dem Barium von 13 Tagen Halbwertszeit Lanthan und Cer nachbildeten, praktisch vollständig zerfallen. Durch Auflösen des Bariumchlorids in Wasser und erneutes Ausfällen mit konz. Salzsäure erhielt man ein von allen Verunreinigungen befreites Bariumchlorid. Nach etwa 90 Stdn. war aus dem Barium von 13 Tagen Halbwertszeit praktisch die Gleichgewichtsmenge an Lanthan von 44 Stdn. Halbwertszeit entstanden. Deshalb wurde zur schwach salzsauren Bariumlösung 1 mg inaktives Lanthan zugesetzt und durch kohlensäurefreies Ammoniak in der Siedehitze als Lanthanhydroxyd gefällt.

B. Durchführung der Messungen

Zur Durchführung der Messungen wurden Einzelstoßverstärker in Neher-Harper-Schaltung, ein Koinzidenzverstärker nach Rossi und ein Untersetzer 1:16 nach Forsman benutzt. Das Auflösungsvermögen für Koinzidenzen wurde aus der bekannten Gleichung $K = 2 \cdot \tau \cdot N_1 \cdot N_2$ zu $5 \cdot 10^{-7}$ Min. bestimmt. Die benutzten Zählrohre wurden mit Argon und Alkoholdampf gefüllt.

a) *Bestimmung der Halbwertszeit.* Es wurde über einen Zeitbereich von mehreren Tagen fortlaufend die Absorption der β-Strahlen verfolgt. Die aus den einzelnen Absorptionskurven folgende obere Grenze des β-Spektrums stimmte mit dem im Abschnitt b ermittelten Wert überein. Trägt man

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

nun die für ein und dieselbe Absorberdicke ermittelten Intensitäten in Abhängigkeit von der Zeit auf, so erhält man vollkommen parallel laufende Abfallskurven, die im Mittel in guter Übereinstimmung mit anderen Autoren eine Halbwertszeit von $43{,}7 \pm 0{,}5$ Stdn. ergeben. Demnach ist das vorliegende Präparat ein einheitlicher Körper.

b) *Obere Grenze des β-Spektrums.* Um die Form der Absorptionskurve möglichst frei von sekundären, durch die vorhandene γ-Strahlung hervorgerufenen Überlagerungseffekten zu erhalten, wurde die Absorption der β-Strahlen nach der von J.

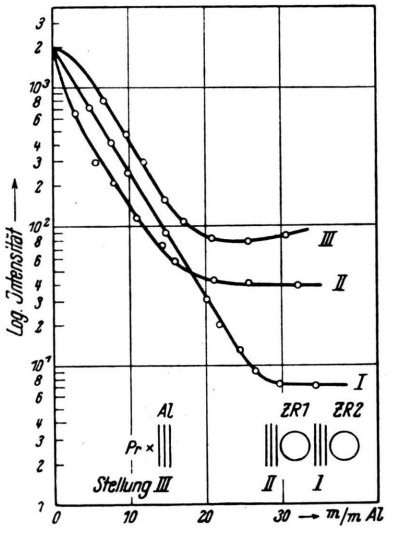


Abb. 1. Absorptionsmessung der primären β-Strahlen des 44-Stdn.-Lanthans mittels Koinzidenzen in Abhängigkeit von der Absorberstellung.

Riedhammer[1] ausgearbeiteten Absorptionsmethode mittels Koinzidenzen untersucht. Zwei Zählrohre mit je zwei Fenstern (20 μ Cellophan) waren in Koinzidenz geschaltet. Der β-Strahler befand sich in einigen cm Entfernung vom Zählrohr 1, das mit einer Intensität von rund 1000 Teilchen pro Min. bestrahlt wurde. Die Aluminium-Absorber wurden zwischen Zählrohr 1 und Zählrohr 2 gebracht, und die Anzahl der Koinzidenzen wurde bei verschiedenen Absorberdicken gemessen. Durch diese Absorberstellung wurde erreicht, daß der von der γ-Strahlung im Aluminium-Absorber ausgelöste Sekundäreffekt nur im Zählrohr 2 zum Nachweis kam und somit keine Koinzidenz geben konnte. Eine Rückstreuung sekundärer Elektronen am Aluminium in das Zählrohr 1 konnte die Zahl der zufälligen Koinzidenzen kaum beeinflussen. Abb. 1 zeigt deutlich, wie stark die Sekundäreffekte bei ungünstiger Stellung des Absorbers waren. Kurve I ergibt eine Halbwertsdicke von 0,0864 g Al/cm² und eine maximale Reichweite von R = 0,675 g Al/cm², entspr. einer Energie von 1,5 MeV. Dieser Wert war zuvor von uns auch aus Wilson-Kammer-Aufnahmen gefunden worden.

c) *β-γ-Koinzidenzen.* Zur Klärung der Frage, ob das β-Spektrum mit der γ-Strahlung gekoppelt ist, wurde das Präparat zwischen ein Messingzählrohr von 2 mm Wandstärke (γ-Zählrohr) und ein Fensterzählrohr mit 20 μ Cellophan (β-Zählrohr) gestellt. Zwischen Präparat und Fensterzählrohr wurden Absorptionsfolien geschaltet, um so die Zahl der Koinzidenzen der β- und γ-Strahlen in Abhängigkeit von der Absorption der β-Strahlen zu bestimmen. Nach Abzug eines Untergrundes, der auf das Vorhandensein von γ-γ-Koinzidenzen zurückzuführen war, ergab sich eine Halbwertdicke der β-Strahlen von 0,078 g Al/cm², entspr. einer maximalen Energie von 1,45 MeV. β-γ-Koinzidenzen traten bis zur oberen Grenze des β-Spektrums auf.

d) *Energie der γ-Strahlen.* Die γ-Energie ist erstens durch Bestimmung der Absorptionskoeffizienten der γ-Strahlen in Blei ermittelt worden, zweitens nach einem Koinzidenzverfahren von Bothe und Kolhörster[2] durch Messung der Absorption der von den γ-Strahlen in Aluminium erzeugten Compton-Elektronen. Die erste Methode ist in der von L. Meitner[3] angegebenen Anordnung benutzt worden, bei der zunächst vor dem Zählrohr so viele Aluminiumabsorber eingeschaltet werden, bis die maximale Reichweite der sekundär erzeugten Compton-Elektronen erreicht war. Erst dann wurde durch das Einbringen von Blei-Absorbern vor dem Präparat die γ-Absorptionskurve bestimmt. Auf diese Weise wurde die Verfälschung der γ-Absorptionskurve durch Überlagerung von Sekundärelektronen verhindert. Der in Blei gefundene Absorptionskoeffizient beträgt 0,53 cm^{-1}, was einer γ-Energie von 1,80 MeV entspricht. Die aus Compton-Koinzidenzen erschlossene γ-Energie ergab 1,83 MeV, die dazu gehörige maximale Reichweite der Comp-

[1] J. Riedhammer, Naturwiss. **32**, 232 [1944].

[2] W. Bothe und W. Kolhörster, Naturwiss. **16**, 1045 [1928].

[3] L. Meitner, Ark. Mat. Astron. Fysik **29**, A, N, 17 [1943].

ton-Elektronen 0,702 g Al/cm², ihre Halbwertsdicke 0,135 g Al/cm².

e) *γ-γ-Koinzidenzen.* Zur weiteren Klärung der Kopplungserscheinungen wurde nach γ-γ-Koinzidenzen gesucht. Wie aus der Kurve II der Abb. 2 hervorgeht, konnte nach Abzug der zufälligen Koinzidenzen (Kurve III) von den Werten der Kurve I ein γ-γ-Effekt nachgewiesen werden, der mit der Halbwertszeit des 44-Stdn.-Lanthans abfiel. Der gefundene Abfall von ~ 45 Stdn. beweist, daß die γ-γ-Koinzidenzen dem Folgeprodukt Cer zuzuordnen sind. Die zufälligen Koinzidenzen fallen mit der halben Halbwertszeit des 44-Stdn.-Lanthans ab, da in der Formel für zufällige Koinzidenzen $K = 2 \cdot \tau \cdot N_1 \cdot N_2$ beide Größen N_1 und N_2 mit der Halbwertszeit des 44-Stdn.-Lanthans abfallen. J. Riedhammer[4] hat unter Benutzung dieser Eigenschaft der zufälligen Koinzidenzen eines nach radioaktiven Gesetzen abfallenden Strahlers eine Methode zur verkürzten Messung langer Halbwertszeiten angegeben.

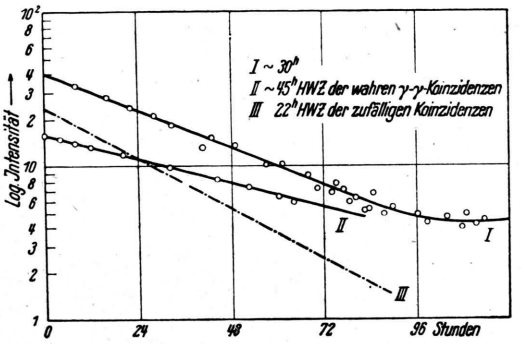


Abb. 2. Koinzidenzen beim 44-Stdn.-Lanthan.

C. Diskussion der Ergebnisse

Für das ^{140}Lanthan wurde in Übereinstimmung mit früheren Messungen von O. Hahn und F. Straßmann[5], H. Götte[6], L. M. Marsh und S. Sugden[7] eine Halbwertszeit von 43,7 ± 0,5 Stdn. gefunden. Über die energetischen Verhältnisse dieses 44-Stdn.-Lanthans lagen bisher so gut wie keine Ergebnisse vor. Die Angaben über die maximale β-Energie nach Götte sind nur roh abgeschätzt worden (~ 2 MeV). H. Born und W. Seelmann-Eggebert[8] geben einen den eigenen Befunden sehr nahe kommenden Maximalwert von 1,4 MeV an und weisen bereits auf eine komplexe Struktur der γ-Strahlen hin. Allerdings konnte man diese Feststellung bei der von den Autoren gewählten einfachen Absorptionsanordnung nicht als sehr gesichert ansehen.

Die γ-γ-Koinzidenzmessungen haben gezeigt, daß der auf 1000 γ-Quanten bezogene γ-γ-Koinzidenzwert ~ 1,3 Koinzidenzen pro Min. beträgt. Dies bedeutet aber nicht, daß der in Kaskade umgewandelte Quantenanteil sehr gering ist. Man muß sich stets vor Augen halten, daß in die Wahrscheinlichkeit der γ-γ-Koinzidenz die Empfindlichkeit des verwendeten 100 μ-Aluminium-Zählrohrs für γ-Strahlen (etwa 10^{-2}) quadratisch eingeht. Die β-γ-Koinzidenzmessungen haben eindeutig gezeigt, daß die 1,5-MeV-β-Strahlung mit γ-Strahlung gekoppelt ist. Experimentell konnte trotz der verfeinerten Absorptionsmethode keine schwache, härtere β-Komponente gefunden werden. Auf Grund der einwandfreien β-Absorptionskurve müssen wir annehmen, daß eine härtere β-Komponente, die in den Grundzustand des Cers führen könnte, mindestens 200-mal seltener sein muß als die 1,5-MeV-Komponente. Weiterhin kann aus dem Sargent-Diagramm[9] abgelesen werden, daß der β-Übergang mit einer Spinänderung, $i = 1$ oder 2, vor sich gehen muß, da das 44-Stdn.-Lanthan zwischen der zweiten und dritten Sargent-Kurve zu liegen kommt. Der hohe γ-Energiewert macht eine Spinänderung von < 5 zwischen dem Anregungszustand des Cers und seinem Grundzustand wahrscheinlich. Genaue Angaben über die Spinwerte der einzelnen Zustände können aus dem bisherigen Resultat noch nicht hergeleitet werden.

II. Das Element 93

Bei der Bestrahlung mit langsamen Neutronen findet neben dem Spaltprozeß auch noch reine Neutronenanlagerung statt. Der Spaltprozeß wird mit sehr großem Wirkungsquerschnitt von langsamen Neutronen am 235-Uran ausgelöst, während der Anlagerungsprozeß durch einen Resonanzvorgang relativ langsamer Neutronen am 238-Uran vor sich geht. Mit sehr schnellen Neutronen hat man allerdings auch beim 238-Uran Spaltprodukte nachgewiesen. Durch die Neutronenanlagerung entsteht

[4] J. Riedhammer, Naturwiss. **32**, 70 [1944].
[5] Naturwiss. **27**, 11 [1939].
[6] Naturwiss. **30**, 108 [1942].
[7] Nature [London] **136**, 102 [1935].
[8] Naturwiss. **31**, Heft 16/18 [1943].
[9] B. W. Sargent, Proc. Roy. Soc. London [A] **139**, 659 [1933].

ein aktives 239-Uran mit einer Halbwertszeit von 23 Min., das durch β-Zerfall zu einem β-aktiven Element 93 mit einer Halbwertszeit von 2,3 Tagen führt:

$$^{238}_{92}\mathrm{U} + ^{1}_{0}n = ^{239}_{92}\mathrm{U} \xrightarrow[23\ \mathrm{min}]{\beta} \mathrm{El}\ 93 \xrightarrow[2{,}3\ \mathrm{d}]{\beta} \mathrm{El}\ 94\,.$$

Da das Element 93 eines der bisher sichergestellten Transurane ist, ist seine genauere Untersuchung von besonderem Interesse.

A. Herstellung des Elements 93

Für die ersten Versuche standen uns Präparate von Element 93 zur Verfügung, die uns Hr. Götte nach seinem Verfahren[10] freundlicherweise hergestellt hatte. Die letzten Untersuchungen des Elektronen-Linienspektrums (Abschnitt B, b) wurden in Gemeinschaft mit M. Wiedemann mit einem stärkeren Präparat durchgeführt. Dieses wurde ebenfalls nach der Methode von Götte dargestellt. Nach Abtrennung des Urans vom Element 93 durch Ausschütteln einer wäßr. Lösung der Mischkristalle von Natriumuranylacetat und Element 93 mit einer Lösung von Benzoylaceton in Essigester, wobei das Uran in das organische Lösungsmittel und das Element 93 in die wäßr. Lösung geht, wird die wäßr. Lösung auf einem Porzellanschälchen eingedampft, mit konz. Salpetersäure zur Entfernung organischer Reste abgeraucht und der Rückstand in wenig Wasser gelöst. Für die Untersuchung im magnetischen β-Spektrographen wurde diese Lösung nach Zusatz von Natriumacetat elektrolysiert und das Element 93 auf einen 0,3 mm starken Platindraht abgeschieden (Ausb. 50%).

B. Durchführung der Messungen

a) *Halbwertszeitbestimmung, Absorptions- und Koinzidenzmessungen.* Wie beim Lanthan wurde zunächst die Halbwertszeit in Abhängigkeit von verschiedenen, zwischen β-Zählrohr und Präparat geschalteten Aluminiumabsorbern bestimmt. Es ergeben sich wiederum parallele Abfallskurven, aus denen im Mittel eine Halbwertszeit von 2,31 ± 0,11 Tagen folgt. Bei der geringen Energie der β-Strahlen sind bei den beiden stärksten Absorbern nur noch die γ-Strahlen zur Messung gelangt. Die gleichzeitig gemessenen γ-γ-Koinzidenzen fallen ebenfalls mit der Halbwertszeit des Elements 93 ab. Die γ-Strahlen werden demnach sämtlich als Folge der Umwandlung des Elements 93, also vom Element 94, ausgesandt.

Nach der Absorptionsmethode mittels Koinzidenzen wurde die obere Grenze des β-Spektrums zu 480 KV (0,490 g Al/cm^2) ermittelt. Auch beim Element 93 konnten β-γ-Koinzidenzen bis zur oberen Grenze des β-Spektrums nachgewiesen werden, so daß auf eine Kopplung der γ-Strahlung mit der β-Strahlung geschlossen werden muß.

Die γ-Energie wurde wie beim Lanthan durch Messung der Compton-Elektronen bestimmt. Die maximale Reichweite der Compton-Elektronen beträgt 0,089 g Al/cm^2. Hieraus folgt eine γ-Energie von etwa 0,5 MeV.

b) *Das Elektronen-Linienspektrum des Elements 93.* Zur Untersuchung des β-Spektrums im magnetischen β-Spektrographen standen nur sehr schwache Präparate zur Verfügung, so daß wir eine genauere Aufnahme des β-Spektrums mit einem Zählrohr noch nicht vornehmen konnten. Wir benutzten vielmehr die photographische Methode und beschränkten uns zunächst auf die Suche nach Elektronenlinien, die sich erfahrungsgemäß viel leichter mit der photographischen Platte als mit dem Zählrohr nachweisen lassen. Über diese Versuche ist bereits berichtet worden[11]. Das Ergebnis ist noch einmal in der nachstehenden Ta-

Nr. der Linien	$H \cdot \varrho$	Energie in KeV	Intensität	Ursprung		K_α — bzw. γ — Energie	
				Linie	Schale	in KeV	Abweichung vom Mittelwert
1	2	3	4	5	6	7	8
1	970	74,6	mittelschwach	K_α	L_I	97,3	−0,5%
2	1050	86,2	mittel	γ_1	K	206,2	−0,9%
3	1090	92,4	schwach	K_α	M_I	98,3	+0,5%
4	1164	105	stark	γ_2	K	225	−0,4%
5	1445	153	stark	γ_3	K	273	−1,1%
6	1615	186,9	mittelschwach	γ_i	L_I	209,6	+0,8%
7	1696	203,5	mittel	γ_1	M_I	209,4	+0,7%
				γ_2	L_I	226,2	+0,1%
8	1774	221,6	schwach	γ_2	M_I	227,5	+0,7%
9	1936	254,4	mittel	γ_3	L_I	277,1	+0,5%
10	2010	271	schwach	γ_3	M_I	276,9	+0,4%

Elektronen-Linienspektrum des Elements 93.

[10] H. Götte, ds. Z. **1**, 377 [1946].

[11] K. Philipp und J. Riedhammer, Naturwiss. **32**, 216 [1944]; K. Philipp, J. Riedhammer u. M. Wiedemann, Naturwiss. **32**, 229 [1944].

belle zusammengestellt. Außerdem wurde noch eine schwache Linie bei $H \cdot \varrho = 1860$, entsprechend 238 KV, und vier schwache Linien im weichen Gebiet ($H \cdot \varrho = 650$—900) gefunden, die noch nicht gedeutet werden konnten. Unter Benutzung der für die K-, L- und M-Schale des Elements 94 extrapolierten Ablösearbeiten von 120 KV, 22,7 KV und 5,87 KV ergeben sich für die K_α-Linie 97,8 KVund für die drei γ-Linien

$$\gamma_1 = 208 \text{ KV},$$
$$\gamma_2 = 226 \text{ KV},$$
$$\gamma_3 = 276 \text{ KV}.$$

C. Diskussion der Ergebnisse

Beim Element 93 haben bereits E. McMillan und P. H. Abelson[12] auf eine komplexe γ-Struktur hingewiesen. Unsere Messungen der γ-γ-Koinzidenzen bestätigen diesen Befund. Weiter kann nach unseren Ergebnissen ausgesagt werden, daß eine Kopplung zwischen dem 480-KV-β-Spektrum und der γ-Strahlung vorliegt und eine härtere β-Komponente einige hundertmal intensitätsärmer sein muß. Aus dem Elektronen-Linienspektrum ergaben sich drei γ-Linien mit der Energie von 208, 226 und 276 KV. In die Tabellen von Mattauch und Flügge sind auf Grund einer mündlichen Mitteilung von Seaborg zwei γ-Energien von 220 und 270 KV aufgenommen worden. Diese mit unseren Experimenten gut vereinbaren Werte sind vermutlich ebenfalls aus Elektronenlinien erschlossen. Die von uns aufgefundenen drei γ-Energien scheinen einer sehr starken inneren Umwandlung zu unterliegen. Hierfür spricht die mit der Intensität der starken F-Linie des Thoriums B ($H \cdot \varrho = 1385$) vergleichbare Intensität der drei K-Linien, wenn man grob Aufnahmen des Elektronen-Linienspektrums von Th B und Element 93 vom gleichen Produkt Aktivität mal Belichtungszeit vergleicht. Ein genauer Vergleich konnte leider aus äußeren Gründen nicht mehr durchgeführt werden. Ebenso steht die relativ schwache Intensität der gemessenen γ-Strahlung damit in Einklang. Im Sargent-Diagramm liegt das 2,3-Tage-Element 93 sehr nahe der ersten Sargent-Kurve, was besagt, daß der β-Übergang ohne Spinänderung vor sich geht. Natürlich ist auch hier die Frage der richtigen Spinzuordnung eine weniger erfreuliche Angelegenheit, da eine Überlappung niederer Teilspektren ohne weiteres möglich sein kann und dem Experiment nicht mehr zugänglich zu sein braucht.

Die Messungen zur vorliegenden Arbeit sind im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem ausgeführt worden. Wir möchten Hrn. Dr. Götte und Hrn. Dr. Seelmann-Eggebert für die Herstellung zahlreicher Lanthan- und Element-93-Präparate und Hrn. Dr. Ramm vom Max-Planck-Institut für die Durchführung der Bestrahlungen unseren besten Dank aussprechen.

[12] Physic. Rev. **57**, 1185 [1940].

Eine Abscheidungsmethode für die bei der Uranspaltung auftretenden Seltenen Erden nach dem Verfahren von Szilard und Chalmers*

Von Hans Götte

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforschg. **1**, 377—382 [1946]; eingegangen am 15. Mai 1946)

Die Seltenen Erden lassen sich mit Hilfe eines Szilard-Chalmers-Verfahrens vom Uran und Uran X trennen. Das UO_2 wird als inneres Komplexsalz des Uranyldibenzoylmethans in Lösung gebracht und gehalten. Da das Dibenzoylmethan auch mit den Elementen der 4. Gruppe lösliche und gegen Wasser beständige Komplexe bildet, werden diese Elemente ebenso wie das Uran in organischer Lösung gehalten und nicht mit ausgeschüttelt.

Mit Hilfe der geschilderten Abscheidungsmethode wurden ein neues Cer-Isotop von 11 Min. Halbwertszeit und ein sich aus ihm nachbildendes Praseodym von 25 Min. Halbwertszeit aufgefunden. Die β-Strahlung des gefundenen Praseodyms ist beträchtlich härter als die des Cers. Außerdem wurden kurzlebige Seltene Erd-Isotope von 3 bis 5 Min. Hwz festgestellt.

Der grundsätzliche Unterschied zwischen einer üblichen chemisch-analytischen Arbeit und der eines Radiochemikers besteht darin, daß für eine normale chemische Analyse beliebig viel Zeit zur Verfügung steht, während das radiochemische Arbeiten infolge der mehr oder weniger langen Lebensdauer der zu untersuchenden Elemente stark an die Zeit gebunden ist. Es kommt in der Radiochemie häufig darauf an, in kurzer und kürzester Zeit chemische Trennungen durchzuführen und dennoch saubere Niederschläge zu gewinnen. An Stelle der Verwendung des zeitraubenden Analysenganges muß bei der Uranspaltung häufig mit Hilfe spezifischer Reaktionen aus der Vielzahl der vorliegenden Isotope das zu untersuchende isoliert werden. Betrachtet man die Halbwertszeiten der Uranspaltprodukte, so haben sich fast überall dort Elemente kurzer Halbwertszeit nachweisen lassen, wo es möglich war, mit Hilfe weniger und schnell durchführbarer chemischer oder physikalischer Operationen ein Element sicher vom Uran, UX und den auftretenden Spaltprodukten abzutrennen. Es sei an die Isotope des Jods und Broms[1], die des Strontiums und Bariums[2], des Rutheniums[3], die kurzlebigen Edelgase[4] und die Alkalien[5] erinnert. Die quantitative Abtrennung von Uran und UX ist bei diesen Untersuchungen besonders wichtig, weil bei Zählrohrmessungen, wie sie bei den in Deutschland zur Verfügung stehenden Strahlenquellen meistens üblich sind, die Aktivität des UX die gewonnenen künstlichen Aktivitäten weit überwiegt.

Um die bei der Uranspaltung anfallenden Seltenen Erden und das Yttrium direkt aus dem Uran abscheiden und aus diesem Gemisch einzelne Elemente, wie z. B. Lanthan oder Cer, isolieren zu können, wird bei Verwendung der gewöhnlichen analytischen Operationen eine Zeit benötigt, die es unmöglich macht, nach kurzlebigen Substanzen zu suchen. Erst die von Hahn und Straßmann entwickelte Methode[6], die Folgeprodukte der Edelgase entweder mit Hilfe emanierender Uranpräparate oder nach fraktionierter Adsorption der Edelgase an Kohle abzutrennen, hat zur Auffindung von Lanthan- und Yttrium-Isotopen geführt, die 10—15 Min. Halbwertszeit haben. Primär bei der Spaltung auftretende Seltene Erden können nach diesem Verfahren allerdings nicht festgestellt werden.

Um die primären wie auch die sekundären Yttrium- und Seltenen Erd-Isotope in kürzester Zeit abtrennen zu können, kann man sich einer auf den Gedanken von L. Szilard und T. A. Chalmers[7] zurückgehenden Methode bedienen.

Nach dem Verfahren von Szilard und Chalmers werden von der großen Menge eines inaktiven Elementes die z. B. durch Neutroneneinfang in unwägbaren Mengen

* Der wesentliche Inhalt dieser Arbeit wurde bereits gelegentlich einer Chemiker-Tagung am 10. 2. 44 vorgetragen und ist im Auszug in der Angew. Chemie (Neue Folge „Die Chemie") **58**, 46 [1945] erschienen.

[1] O. Hahn u. F. Straßmann, Naturwiss. **28**, 817 [1940].

[2] O. Hahn u. F. Straßmann, Z. Physik **121**, 729; Naturwiss. **30**, 324 [1942].

[3] W. Seelmann-E. u. H. J. Born, Naturwiss. **31**, 420 [1943].

[4] W. Seelmann-E. u. H. J. Born, Naturwiss. **31**, 59 [1943].

[5] O. Hahn u. F. Straßmann, Naturwiss. **28**, 54 [1940].

[6] O. Hahn u. F. Straßmann, l. c.

[7] Nature [London] **134**, 462 [1934].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

sich bildenden radioaktiven Isotope abgetrennt, indem man das zu bestrahlende Element in organische Bindung und organische Lösung bringt. Die durch kernphysikalische Prozesse entstehenden radioaktiven Isotope liegen zunächst meist als Ionen vor und lassen sich daher, wie O. Erbacher und K. Philipp[8] gezeigt haben, aus dem organischen Medium mit Wasser ausschütteln oder an Kohle adsorbieren. Es findet bei diesem Verfahren also eine Anreicherung und gleichzeitige Abtrennung der neu gebildeten Isotope von den vorhandenen inaktiven statt.

Im Falle der Abtrennung von Uranspaltprodukten muß das Uran chemisch stabil in organische Lösung gebracht werden, damit beim Ausschütteln nur Spaltprodukte und kein Uran in das Wasser übergehen. Damit wäre die Abtrennung der großen Uranmenge von den in unwägbaren Mengen gebildeten Spaltprodukten möglich. Gleichzeitig darf aber auch das sich im Gleichgewicht mit dem Uran befindende oder sich aus ihm nachbildende UX nicht in das Wasser gehen, obwohl es ja aus dem Uran ebenfalls durch radioaktiven Zerfall entsteht und so zunächst auch als Ion vorliegt. Dies ist nur dann möglich, wenn die neu entstehenden oder vorhandenen UX-Ionen ebenfalls als Komplex im organischen Lösungsmittel festgehalten werden. Auf dieselbe Weise sollten auch andere bei der Spaltung auftretende, nur mit Zeitverlust abzutrennende Elemente aus der wäßrigen Phase ferngehalten werden, um die Zahl der chemischen Operationen, die zur Reinabscheidung irgendeines Spaltproduktes oder einer Gruppe davon führen, möglichst gering zu halten. Dies könnte sich durch Hinzufügen geeigneter organischer Komplexbildner erreichen lassen, die mit den zurückzuhaltenden Spaltelementen einen beständigen und in organischen Lösungsmitteln löslichen Komplex bilden. Der Idealfall wäre der, in dem nur das zu untersuchende Element zur Ausschüttelung käme.

Unter den Uranverbindungen sind solche mit direkter U-C-Bindung mit Ausnahme des Urancarbids nicht bekannt. Es mußte daher unter den Innerkomplexsalzen nach geeigneten Verbindungen gesucht werden. Hier erwiesen sich Komplexsalze der 1.3-Diketone als brauchbar. Schon das einfachste Diketon, das Acetylaceton, bildet leicht eine Uranverbindung, die bereits die für die ganze Reihe der Körper charakteristische rotgelbe Farbe zeigt. Jedoch ist das Uranylacetylaceton noch ungeeignet für ein Szilard-Chalmers-Verfahren, da es ziemlich löslich in Wasser ist. Das Uranyl-benzoylaceton dagegen, auf dessen mögliche Verwendung für ein Szilard-Chalmers-Verfahren schon K. Starke hingewiesen hat[9], oder die Innerkomplexverbindung des Uranylions mit dem Benzoylessigester sind bereits in Wasser unlöslich. Sie dürften für ein Szilard-Chalmers-Verfahren geeignet sein, wurden jedoch nicht näher untersucht.

Eine Uranverbindung, die den obengenannten Forderungen bei der Abtrennung der Seltenen Erden und des ihnen ähnlichen Elements Yttrium sicher genügend entspricht, ist das *Uranyl-dibenzoylmethan*. Auf die Eignung dieser Verbindung für die Abtrennung der Seltenen Erden wies ein Versuch hin, der die Abscheidung eines kernisomeren Yttriums des bei der Uranspaltung auftretenden Isomerenpaares $Y^{57\,d} \rightarrow Y^{50\,min} \rightarrow Zr$[10] zum Ziele hatte. Hierbei sollte mit Hilfe eines Szilard-Chalmers-Verfahrens das durch den γ-Rückstoß gebildete Y-Isomer abgeschieden werden. Zu diesem Zweck wurde das in organischen Lösungsmitteln lösliche Yttrium-dibenzoylmethan dargestellt. Diese Verbindung erwies sich als völlig unbeständig gegen Wasser, da sie durch Hydrolyse augenblicklich in Dibenzoylmethan und Yttriumhydroxyd zerlegt wurde. Es lag also der Gedanke nahe, daß bei der Uranspaltung gebildete Seltene Erden sich ausschütteln lassen mußten, da sie mit dem Dibenzoylmethan keine gegen Wasser beständigen Komplexe bilden, wenn gleichzeitig die Verbindung des Uranylions mit dem Dibenzoylmethan sich als beständig gegen Wasser erwies. Dies war der Fall. Darüber hinaus bildet das Dibenzoylmethan mit den Elementen der 4. Gruppe und daher auch mit UX ebenfalls in organischen Lösungsmitteln lösliche und gegen Wasser recht beständige Komplexe. Blindversuche haben gezeigt, daß aus 10 g Uran im Gleichgewicht mit seinem Folgeprodukt, dem UX, von diesem nur der 10^4. Teil ausschüttelbar ist. Das ist eine Aktivität, die bei Zählrohrmessungen etwa 100 Teilchen/Min. ausmacht und nicht mehr stört, da sie bei der Auswertung von Abfallskurven zum Schluß als konstant abgezogen werden kann. Ebenso wie das UX bleibt das bei der Bestrahlung entstandene Zirkon im organischen Lösungsmittel.

Gut ausschüttelbar hingegen sind alle die Elemente, die entweder keine beständigen Komplexe mit dem Dibenzoylmethan bilden oder deren Verbindungen mit diesen Diketonen leicht hydrolysieren. Zu diesen gehören insbesondere Yttrium und die Seltenen Erden, aber auch gewisse H_2S-fällbare Elemente, wie Antimon, Tellur, Molybdän sowie die Alkalien und Erdalkalien. Die Halogene bleiben ebenfalls in der organischen Phase, und auf Grund dieser Löslichkeit im organischen Lösungsmittel könnte angenommen werden, daß sie in atomarer Form entstehen.

Zur *Darstellung des Uranyldibenzoylmethans* gießt man die methylalkoholischen Lösungen von Uranylacetat

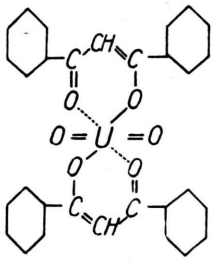
[8] Z. physik. Chem. Abt. A **176**, 169 [1936].

[9] Naturwiss. **30**, 107 [1942].

[10] H. Götte, Naturwiss. **29**, 496 [1941].

und Dibenzoylmethan[11] in der Kälte zusammen. Dabei tritt sofort eine intensive Rotgelbfärbung auf, und nach wenigen Sek. beginnt die Ausscheidung des Uranyldibenzoylmethans als Pulver, das aus viel heißem Äthylalkohol umkristallisiert werden kann. Andere Lösungsmittel eignen sich ebenfalls zur Reinigung, jedoch bildet das Uranyldibenzoylmethan mit fast allen Lösungsmitteln gut kristallisierende Additionsverbindungen, die z. Tl. prachtvoll orangerot sind, wie z. B. die des Acetons oder Essigesters.

Die Verglühungsanalyse einer aus Äthylalkohol umkristallisierten Probe ergab, daß abgesehen von 1 Mol. Alkohol 2 Mol. Dibenzoylmethan auf 1 Atom Uran kommen. Daher ist für den Uranyldibenzoylmethan-Komplex



nebenstehende Formel anzunehmen. Das Uranyldibenzoylmethan ist eine orangerote, gut kristallisierende Substanz, die bei etwa 180° Verfärbung zeigt und sich bei 245° zu zersetzen beginnt. Die Verbindung ist gut löslich in allen Ketonen und Estern, auch in Pyridin, nicht dagegen in reinen Kohlenwasserstoffen wie Benzol, Toluol, Xylol, Benzin usw.; auch Äthyläther löst schlecht. Äthylalkohol löst mittelmäßig, höhere Alkohole lösen schlechter. Die Innerkomplexverbindung ist zwar beständig gegen Wasser, wird aber von Säuren und Alkalien und auch schon von NH_3 zersetzt. So kann man aus der Lösung von Uranyldibenzoylmethan in Essigester durch Schütteln mit verdünnter Säure in wenigen Sek. alles Uran aus der organischen in die wäßrige Phase überführen.

Eine andere Darstellungsmethode ist die folgende: Die Lösung von Dibenzoylmethan in Essigester oder einem anderen mit Wasser nicht mischbaren Keton wird mit einer wäßrigen Lösung von Uranylacetat geschüttelt. Dabei wandert das Uranylion in die organische Phase, und man gewinnt so eine Lösung des Urankomplexes, die gleich zur Bestrahlung verwendet werden kann[12]. Um alles Uran in die organische Lösung überzuführen, muß man den in der wäßrigen Phase entstehenden Säureüberschuß von Zeit zu Zeit mit NH_3 neutralisieren. Diese Darstellungsmethode ist besonders dann am Platze, wenn es sich darum handelt, uran-X-freies Uranyldibenzoylmethan aus uran-X-freiem Uran zu gewinnen, weil sie in kurzer Zeit zum Ziele führt.

Zur Abscheidung der Seltenen Erden wird die bestrahlte Essigester-Lösung von Uranyldibenzoylmethan mit Wasser geschüttelt. Die wäßrige Phase setzt sich in etwa 1 Min. ab; sie wird abgelassen und die H_2S-Gruppe mit Hilfe eines Trägers gefällt. Dazu wurde 10-proz. salzsauer gemacht und als Träger Kupfer- oder Wismut- sowie Antimon- und Tellursalze zugegeben. Beim Einleiten des H_2S-Stromes in die kochende Lösung wird auf etwa 1% HCl verdünnt. Gleichzeitig werden die Erdalkalien mit Bariumsulfat als Träger entfernt. Diese Niederschläge werden gemeinsam filtriert. Eine Wiederholung der beiden Fällungen entfernt die letzten Reste dieser Spaltprodukte. Im Filtrat sind in gewichtsloser Form Yttrium und die Seltenen Erden, das Element 93, die Alkalien und ein geringer Bruchteil (10 bis 20%) des gebildeten Niobs. Auch Indium ist als Element der III. Gruppe wahrscheinlich ausschüttelbar. Nach Indium-Isotopen, die nur durch schnelle Neutronen gebildet werden, wurde aber nicht gesucht. Yttrium, Lanthan und die übrigen Seltenen Erden sowie das Element 93 und die geringe Niobaktivität werden mit einem Träger, z. B. Lanthan, als Hydroxyde oder als Oxalate niedergeschlagen, abfiltriert und können dann weiterverarbeitet werden. Hierbei kann man, um die Adsorption gebildeter Alkalien auszuschließen, 1 bis 2 mg Rubidium und Cäsium zusetzen. Die gesamten Operationen bis hierher von dem Ende der Bestrahlung an lassen sich bei einiger Übung in 2 Min. ausführen. Hochspannungsanlage und Verarbeitungslaboratorium waren durch einen Weg von 3 Min. getrennt, so daß die Messung erst 5—6 Min. nach Ende der Bestrahlung beginnen konnte. So war es möglich, nach 10 Sek. Bestrahlung mit langsamen Neutronen die Existenz kurzlebiger Erden von 3 bis 5 Min. Halbwertszeit zu beweisen, ohne jedoch eine Trennung der Elemente dieser Gruppenfällung vornehmen zu können. Bei diesen Versuchen muß allerdings ein Dibenzoylmethan verwendet werden, das UX-frei ist, da das aus dem UX_1 sich bildende Protaktinium-Isotop UX_2 von 1 Min. Halbwertszeit nicht so beständige Dibenzoylmethankomplexe bildet und sich mit ausschütteln läßt. Im Blindversuch ist diese Aktivität sehr gut nachweisbar und kann so bei der Suche nach Seltenen Erden kurzlebige Isotope dieser Elementengruppe vortäuschen. Aus 10 g Uran lassen sich etwa 600 bis 800 Teilchen UX_2/Min. ausschütteln.

Die in Abb. 1 gezeichneten Kurven wurden durch Messung der Summenfällung der Erden gewonnen. Die Kurve I zeigt den Abfall eines Teilpräparates,

[11] Leicht in zufriedenstellender Ausbeute darstellbar; vergl. C. Weygand, Organ. chem. Experimentierkunst, Leipzig 1938.

[12] Über das Verhalten des UX, also des Thoriums, bei diesem Verfahren wird in einer späteren Arbeit berichtet.

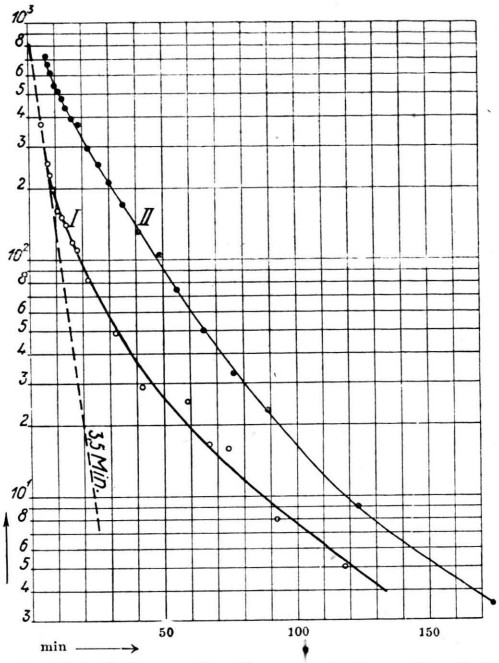


Abb. 1. Abfallskurve der Summenfällung der Seltenen Erden, gemessen 6 Min. nach Bestrahlungsende.

gemessen ohne Folie, während die Kurve II den Abfall einer stärkeren Aktivität, gemessen durch 3000 μ Al, darstellt. Im zweiten Fall wird im wesentlichen die starke γ-Strahlung der kurzlebigen Seltenen Erden gezählt.

Bei langsamerer Verarbeitung nach einer Bestrahlung von 15 Min. konnte ein Cer-Isotop isoliert werden, dessen Aktivitätskurve, ohne Folie und durch 1000 μ gemessen, die Abb. 2 zeigt. Dazu wurden die Summenfällung der Erden in Salzsäure gelöst, inaktives Rubidium und Cäsium sowie 2 mg Cer und 100 mg Lanthan hinzugegeben; dann wurde die Lösung auf 150 bis 200 ccm verdünnt und nach Zugabe von Natriumperoxyd mit Natriumacetat versetzt und gekocht. Das ausgefallene 4-wertige Cer-Hydroxyd wurde erneut gelöst und unter denselben Bedingungen 2-mal umgefällt. Diese Umfällung des Cers ist erforderlich, da das ausfallende Cer(IV)-Hydroxyd immer Lanthan und damit Aktivitäten anderer Erden mitreißt. Durch Versuche mit aktiven Lanthan-Isotopen ließ sich zeigen, daß eine der Cer-Menge gleiche Lanthan-Menge bei dieser Art der Trennung mitfallen kann. Das gereinigte Cer konnte nach frühestens 11 bis 13 Min., vom Bestrahlungsende aus gerechnet, gemessen werden. Die Cer-Präparate wurden 1 bis 2 Min. nach ihrer Ausfällung unter den Zähler gebracht. Bei Messungen ohne Folie ergab sich die Kurve der Abb. 2.

Einem anfänglich flachen Abfall folgt ein stärkerer, der schließlich in eine konstante Restaktivität übergeht. Wurde der Aktivitätsverlauf durch 1000 μ Al verfolgt, so ließ sich zunächst ein steiler Anstieg beobachten — Kurve II a, Abb. 2. Nach Überschreiten eines Maximums ging die Kurve ebenfalls in einen Abfall über, um schließlich in einer konstanten Aktivität zu enden. Diese Restaktivitäten sind auf bereits gebildete, langlebige Cer-Isotope, wie auch auf geringe UX-Aktivitäten zurückzuführen. Zieht man diese konstanten Aktivitäten von der gefundenen Cer-Kurve IIa ab, so erhält man die Kurve II b, die nach dem Maximum einen Abfall von etwa 30 Min. Halbwertszeit zeigt.

Wird das Cer nach einiger Zeit aufgelöst und eine erneute Lanthanabtrennung vorgenommen, so ist der Anstieg aufs neue, wenn auch geringer, zu beobachten, und das auch bei weiteren Abtrennungen in verschiedenen Zeitintervallen. Nach etwa 60 Min. bleibt er jedoch aus. Die abgetrennte Lanthanfällung zeigt nach Abzug der verbleibenden Restaktivitäten, die von bereits gebildeten längeren Isotopen und einer geringen Uran-X-Aktivität herrühren, eine Halbwertszeit von etwa 25 Min.

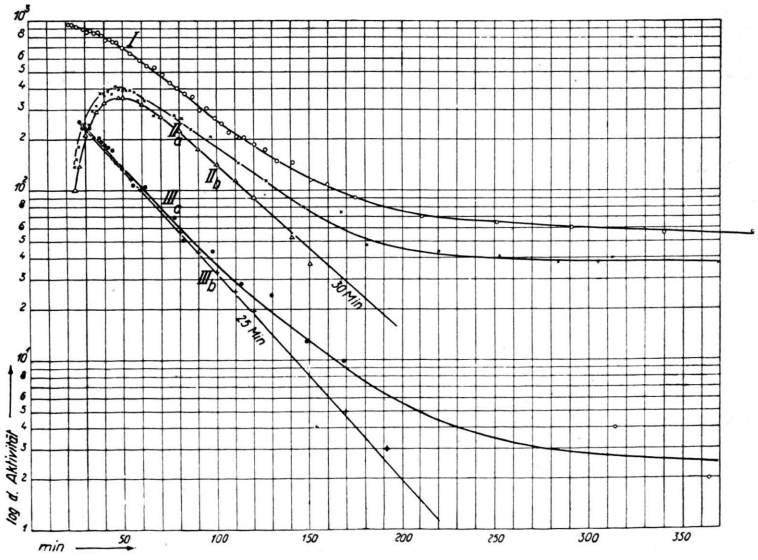


Abb. 2. Aktivitätskurven des Cer-Isotops, das ein Pr nachbildet. I. Gemessen ohne Folie, II. gemessen durch 1000 μ Al, III. Abfallskurve des vom Cer abgetrennten Pr.

(Kurve IIIa und IIIb Abb. 2). Es liegt also die Nachbildung eines Folgeproduktes des Cers, nämlich eines Praseodyms von etwa 25 Min. Halbwertszeit vor, da ja bei der Cer-Lanthan-Trennung das Praseodym mit dem Lanthan zusammen abgeschieden wird. Aus dem endgültigen Ausbleiben des Anstiegs bei dem jeweils neu abgetrennten Cer nach etwa 50 bis 75 Min. kann man die Halbwertszeit dieses Isotops mit etwa 10 bis 15 Min. angeben. Der Verlauf der Cer-Kurve IIb in Abb. 2 könnte zu der Annahme verleiten, es handele sich hier um ein Cer-Isotop, das ein im Vergleich zur Halbwertszeit des Cers kürzeres Praseodym nachbildet. Dann

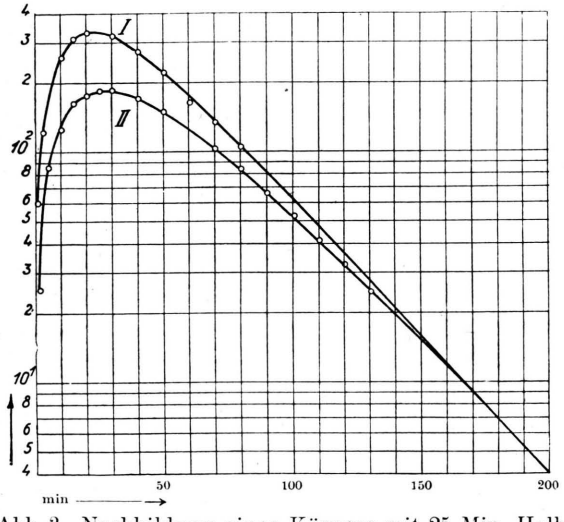


Abb. 3. Nachbildung eines Körpers mit 25 Min. Halbwertszeit aus einer Muttersubstanz von 10 Min. (Kurve I) und 15 Min. (Kurve II).

müßte jedoch das abgetrennte Praseodym einen anfänglich steileren Abfall ergeben. Eine derartige steile Aktivitätsabnahme hat sich aber nie feststellen lassen. So erklärt sich dann der Kurvenverlauf durch die Nachbildung einer gegenüber der kurzlebigen Muttersubstanz etwas längerlebigen Tochtersubstanz. Die hierfür geltende Gleichung lautet:

$$A = e^{-\lambda_1 t} + \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}),$$

und die mit den ungefähr bestimmten Halbwertszeiten von 10 und 15 Min. für das Cer und 25 Min. für das Praseodym berechnete Kurve (Abb. 3) verläuft ähnlich der gefundenen Kurve IIb (Abb. 2). Das aus dem Cer nachgebildete Praseodym hat, wie der stärkere Anstieg der Nachbildungsaktivität bei der Messung durch 1000 μ zeigt, eine härtere Strahlung als seine Muttersubstanz. Bei der Messung durch 1000 μ Al wird die Cer-Strahlung unterdrückt, und nur das sich aus dem Cer nachbildende und abfallende Praseodym wird gemessen. Bei der angeführten Formel ist daher das erste Glied, das den Abfall des bei der Trennung vorhandenen Cers beschreibt, zu vernachlässigen.

Ein Versuch zur direkten Bestimmung der Halbwertszeit des Cers bei Verwendung von UX-haltigem Uranyldibenzoylmethan wurde wie folgt

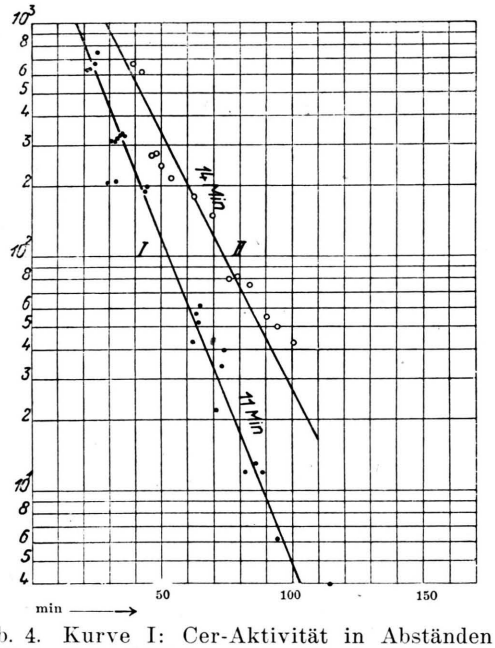


Abb. 4. Kurve I: Cer-Aktivität in Abständen von 10 Min. vom nachgebildeten Pr gereinigt. Kurve II: Pr in Abständen von 10 Min. am Cer abgeschieden.

durchgeführt. Das gereinigte Cer wird in Zeitabständen von je 10 Min. von seinem Folgeprodukt, dem Praseodym, befreit und dann jeweils durch 500 μ Al eine Zeitlang gemessen. Die so erhaltenen Aktivitätswerte zeigen ebenso wie die des jeweils abgetrennten Praseodyms die Abnahme des Cers. Es ergab sich eine Halbwertszeit von etwa 10 bis 15 Min. (Abb. 4).

Da jedoch bei den Cer-Fällungen nicht alles Uran X beim Cer zu bleiben scheint, sondern ein Teil mit dem Lanthan geht und sich die Gesamtanfangsaktivität aus Uran X + Cer zusammensetzt, wird durch die teilweise Abtrennung des Uran X eine Ungenauigkeit in den Kurvenverlauf getragen. Die genaue Bestimmung der Halbwertszeit durch Messung der Cer-Anfangsaktivitäten bei Verwendung von uran-X-freiem Uranyldibenzoylmethan ist nicht abgeschlossen worden.

Es lag die Möglichkeit nahe, den Anstieg der Aktivität in den Kurven II a und II b auf Verunreinigungen, z. B. auf die Adsorption eines aus Tellur nachgebildeten Jods an das Cer-Hydroxyd zurückzuführen, ähnlich wie La-Hydroxyd Jod adsorbiert. Dieses Jod konnte dann ein Xenon nachbilden. Diese Möglichkeit konnte ausgeschlossen werden, indem unter den oben beschriebenen Bedingungen eine Lanthanfällung blind, aber in Gegenwart von einer starken Aktivität des 26-Min.-Jods vorgenommen wurde. Es zeigte sich dabei, daß Jod unter den gegebenen Bedingungen so gut wie nicht adsorbiert wurde. Überdies hätte die Anstiegsaktivität im Falle der Jodadsorption ein neues Jodisotop bedeutet, das bei der gründlichen Erforschung der Jodisotope nicht zu erwarten war. Die Nachbildung auf evtl. nicht vorher ausgefällte H_2S-Elemente zurückzuführen, ist auch nicht möglich, da die letzte H_2S-Gruppenfällung — es wurden mindestens 2, häufig 3 H_2S-Fällungen vorgenommen — vor der Messung immer einen anderen Aktivitätsabfall ergab und vor allem bereits bedeutend weniger Aktivität zeigte als das gemessene Cer. Auch nach sofortigem Wiederauflösen des Cer-Präparates wurden sowohl H_2S- wie Barium-Fällungen vorgenommen, die sich als inaktiv erwiesen. Ebenso ließ sich zeigen, daß nicht etwa eine Niob-Aktivität an dem Aktivitätsanstieg beteiligt ist; dazu wurde das gereinigte Cer aufgelöst und mit einer Lösung von Niobpersäure in Schwefelsäure versetzt. Dann wurde das Niob mit Schwefeldioxyd ausgefällt und gemessen. Die sehr geringe Aktivität des Niobpräparates zeigte einen völlig anderen Abfall als die Cer-Kurven.

Um festzustellen, welcher Bruchteil der Seltenen Erden durch Ausschütteln zu gewinnen ist, wurden gleich große Uranmengen in organischer und wäßriger Lösung bei gleicher Geometrie und gleicher Strahlenquelle gleiche Zeiten bestrahlt. Darauf wurde aus beiden Lösungen das 3,5-Stdn.-Yttrium abgeschieden und die Aktivitäten verglichen. Es ergab sich, daß etwa 80 % des Yttriums bei zweimaligem Ausschütteln aus der organischen Phase zu gewinnen sind.

Nach derartigen Bestrahlungen ist die Lösung des Uranyldibenzoylmethans beliebig oft zur Abtrennung zu gebrauchen. Mehrmaliges Ausschütteln mit Wasser macht sie von den Spaltprodukten wieder frei, und jederzeit kann sie neu bestrahlt werden, so daß die Aufarbeitung des Urans entfällt. Jedoch ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß bei der Verwendung von Essigester als Lösungsmittel für die Komplexverbindung des Urans bei jeder Ausschüttelung ein Teil dieses Lösungsmittels in der wäßrigen Phase gelöst wird. Dadurch steigt die Konzentration des Urans in der organischen Phase, und schließlich fällt Uranyldibenzoylmethan aus. Die Löslichkeit des Uranyldibenzoylmethans in Essigester beträgt etwa 25 mg/cm³. Aus diesem Grunde muß stets neuer Essigester zugeben werden. Ebenso ist es zweckmäßig, die organische Lösung von Zeit zu Zeit zu filtrieren, wenn Trübung durch nicht sich absetzende Wassertröpfchen oder dergl. eintritt.

Es empfiehlt sich auch, die Lösung vor der Bestrahlung nicht in dem zum Ausschütteln verwendeten Schütteltrichter aufzuheben, da ein Teil des gebildeten Uran X sich an der Glaswand des Trichters festsetzt und von dort je nach der Beschaffenheit des Glases mehr oder weniger stark mit herausgewaschen wird.

Über die Achsentemperatur der Niederstrombogensäule

Von Karl-Heinz Höcker

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, Hechingen)

(Z. Naturforschg. 1, 382—384 [1946]; eingegangen am 3. Juni 1946)

Es wird gezeigt, daß die Achsentemperatur einer Niederstrom-Entladung in der Umgebung solcher Temperaturen liegt, für die der „vollständige Wärmeleitungskoeffizient" ein Minimum hat.

In der Theorie der Hochstrombogensäule[1] haben wir den Verlauf eines „vollständigen Wärmeleitungskoeffizienten" K berechnet, der den Energieverlust hocherhitzter Luft an die Umgebung anzugeben gestattet. Für reinen Stickstoff wäre der Sachverhalt ähnlich, so daß die nachfolgenden Ausführungen auch hierfür gelten. Auf Grund der in Abb. 3 der zitierten Arbeit angegebenen Kurven wollen wir hier ein Minimumprinzip aussprechen, durch das die Achsentemperatur der Niederstrombogensäule festgelegt wird. Wir erläutern es an der Differentialgleichung der Lichtbogensäule

$$-1/r \cdot d/dr\,(r\,K\,d\,T/d\,r) = i\,E, \qquad (1)$$

die wir nach Multiplikation mit r einmal integrieren können, wenn wir annehmen dürfen, daß infolge der Zylindersymmetrie die Feldstärke E nicht vom Radius r abhängt. Man erhält

$$-r \cdot K \cdot d\,T/dr = I(r) \cdot E. \qquad (2)$$

[1] K. H. Höcker u. W. Finkelnburg, Z. Naturforschg. 1, 305 [1946].

Es lag die Möglichkeit nahe, den Anstieg der Aktivität in den Kurven II a und II b auf Verunreinigungen, z. B. auf die Adsorption eines aus Tellur nachgebildeten Jods an das Cer-Hydroxyd zurückzuführen, ähnlich wie La-Hydroxyd Jod adsorbiert. Dieses Jod konnte dann ein Xenon nachbilden. Diese Möglichkeit konnte ausgeschlossen werden, indem unter den oben beschriebenen Bedingungen eine Lanthanfällung blind, aber in Gegenwart von einer starken Aktivität des 26-Min.-Jods vorgenommen wurde. Es zeigte sich dabei, daß Jod unter den gegebenen Bedingungen so gut wie nicht adsorbiert wurde. Überdies hätte die Anstiegsaktivität im Falle der Jodadsorption ein neues Jodisotop bedeutet, das bei der gründlichen Erforschung der Jodisotope nicht zu erwarten war. Die Nachbildung auf evtl. nicht vorher ausgefällte H_2S-Elemente zurückzuführen, ist auch nicht möglich, da die letzte H_2S-Gruppenfällung — es wurden mindestens 2, häufig 3 H_2S-Fällungen vorgenommen — vor der Messung immer einen anderen Aktivitätsabfall ergab und vor allem bereits bedeutend weniger Aktivität zeigte als das gemessene Cer. Auch nach sofortigem Wiederauflösen des Cer-Präparates wurden sowohl H_2S- wie Barium-Fällungen vorgenommen, die sich als inaktiv erwiesen. Ebenso ließ sich zeigen, daß nicht etwa eine Niob-Aktivität an dem Aktivitätsanstieg beteiligt ist; dazu wurde das gereinigte Cer aufgelöst und mit einer Lösung von Niobpersäure in Schwefelsäure versetzt. Dann wurde das Niob mit Schwefeldioxyd ausgefällt und gemessen. Die sehr geringe Aktivität des Niobpräparates zeigte einen völlig anderen Abfall als die Cer-Kurven.

Um festzustellen, welcher Bruchteil der Seltenen Erden durch Ausschütteln zu gewinnen ist, wurden gleich große Uranmengen in organischer und wäßriger Lösung bei gleicher Geometrie und gleicher Strahlenquelle gleiche Zeiten bestrahlt. Darauf wurde aus beiden Lösungen das 3,5-Stdn.-Yttrium abgeschieden und die Aktivitäten verglichen. Es ergab sich, daß etwa 80 % des Yttriums bei zweimaligem Ausschütteln aus der organischen Phase zu gewinnen sind.

Nach derartigen Bestrahlungen ist die Lösung des Uranyldibenzoylmethans beliebig oft zur Abtrennung zu gebrauchen. Mehrmaliges Ausschütteln mit Wasser macht sie von den Spaltprodukten wieder frei, und jederzeit kann sie neu bestrahlt werden, so daß die Aufarbeitung des Urans entfällt. Jedoch ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß bei der Verwendung von Essigester als Lösungsmittel für die Komplexverbindung des Urans bei jeder Ausschüttelung ein Teil dieses Lösungsmittels in der wäßrigen Phase gelöst wird. Dadurch steigt die Konzentration des Urans in der organischen Phase, und schließlich fällt Uranyldibenzoylmethan aus. Die Löslichkeit des Uranyldibenzoylmethans in Essigester beträgt etwa 25 mg/cm³. Aus diesem Grunde muß stets neuer Essigester zugeben werden. Ebenso ist es zweckmäßig, die organische Lösung von Zeit zu Zeit zu filtrieren, wenn Trübung durch nicht sich absetzende Wassertröpfchen oder dergl. eintritt.

Es empfiehlt sich auch, die Lösung vor der Bestrahlung nicht in dem zum Ausschütteln verwendeten Schütteltrichter aufzuheben, da ein Teil des gebildeten Uran X sich an der Glaswand des Trichters festsetzt und von dort je nach der Beschaffenheit des Glases mehr oder weniger stark mit herausgewaschen wird.

Über die Achsentemperatur der Niederstrombogensäule

Von Karl-Heinz Höcker

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, Hechingen)

(Z. Naturforschg. 1, 382—384 [1946]; eingegangen am 3. Juni 1946)

Es wird gezeigt, daß die Achsentemperatur einer Niederstrom-Entladung in der Umgebung solcher Temperaturen liegt, für die der „vollständige Wärmeleitungskoeffizient" ein Minimum hat.

In der Theorie der Hochstrombogensäule[1] haben wir den Verlauf eines „vollständigen Wärmeleitungskoeffizienten" K berechnet, der den Energieverlust hocherhitzter Luft an die Umgebung anzugeben gestattet. Für reinen Stickstoff wäre der Sachverhalt ähnlich, so daß die nachfolgenden Ausführungen auch hierfür gelten. Auf Grund der in Abb. 3 der zitierten Arbeit angegebenen Kurven wollen wir hier ein Minimumprinzip aussprechen, durch das die Achsentemperatur der Niederstrombogensäule festgelegt wird. Wir erläutern es an der Differentialgleichung der Lichtbogensäule

$$-1/r \cdot d/dr\,(r\,K\,dT/dr) = iE, \qquad (1)$$

die wir nach Multiplikation mit r einmal integrieren können, wenn wir annehmen dürfen, daß infolge der Zylindersymmetrie die Feldstärke E nicht vom Radius r abhängt. Man erhält

$$-r \cdot K \cdot dT/dr = I(r) \cdot E. \qquad (2)$$

[1] K. H. Höcker u. W. Finkelnburg, Z. Naturforschg. 1, 305 [1946].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Es bedeutet i die Stromdichte, $I(r)$ die durch den Querschnitt πr^2 hindurchtretende Stromstärke, E die elektrische Feldstärke in der Richtung der Entladung.

Wir behaupten: ein Bogen kann nicht stabil brennen, wenn seine Mittelpunktstemperatur in einem Gebiet liegt, in dem mit steigender Temperatur der vollständige Wärmeleitungskoeffizient abnimmt.

Zum Beweis nehmen wir an, sie läge darin. Wenn dann durch eine statistische Schwankung an einer der Bogenachse genügend nahen Stelle $r = r_1$ und einer gewissen Umgebung die Temperatur über den angenommenen Wert steigt, so wäre an dieser Stelle K niedriger anzusetzen, und da in einem Teilbereich auch dT/dr abnimmt, ist die gesamte Energieabgabe nach außen an dieser Stelle geringer als zuvor. Das bedeutet aber eine Zunahme des Energieinhalts dieses Bereichs, d. h. eine Zunahme der Temperatur usw. Und zwar gilt dies so lange, wie die Voraussetzung gültig ist, d. i. nach Abb. 3 der zitierten Arbeit bis zu etwa 6600°. *Also kann ein Bogen in Luft oder Stickstoff mit einer Mittelpunktstemperatur im Bereich* $5400 \leq T_0 \leq 6600^0$ *nicht stabil brennen.*

Wenn wir an der Vorstellung festhalten, daß die Entladung des Lichtbogens getragen wird durch Elektronen, die im Gegensatz zur Glimmentladung durch thermische Ionisation erzeugt werden, so muß die Achsentemperatur des Bogens oberhalb dieses Intervalles liegen. Unterhalb sollte sie i.a. deshalb nicht liegen, weil dort die durch thermische Ionisation entstehende Elektronendichte zu gering wäre, um bei der großen Wärmeableitung den Ladungstransport aufrecht zu erhalten. Jeder stabil brennende Lichtbogen, der auf Grund thermischer Ionisation der Luft zustande kommt, hat eine Achsentemperatur oberhalb des Minimums des vollständigen Wärmeleitungskoeffizienten, wie gering die Leistung des Bogens auch sei. (Die Gastemperatur der Glimmentladung liegt aus denselben Überlegungen unterhalb 2700°.)

Wesentlich oberhalb der Temperatur des K-Minimums wird die Achsentemperatur des Lichtbogens aber auch nicht liegen, solange nicht eine besonders große Zahl von Elektronen die Luftstrecke zu durchqueren hat. Vielmehr wird bei zunehmender Stromstärke der Querschnitt der Entladung wachsen, ohne daß die Maximaltemperatur und die Elektronendichte nennenswert zunehmen. Das ist allerdings begrenzt dadurch, daß der Querschnitt des kathodenseitigen Ansatzes des Bogens wegen der Aufheizung der Kathode klein sein muß (Kathodenbrennfleck), so daß eine Richtkraft auf die Elektronen in radialer Richtung ausgeübt wird. Es ist also nicht möglich, einen sehr dicken Bogen durch ein zylindrisches Modell zu beschreiben. Die Richtkraft bewirkt eine Einschnürung der Entladung und damit eine Erhöhung der Temperatur über die Minimumstemperatur von K hinaus. Eine solche Entladungsform können wir in Anlehnung an Weizel[2] als durch die Elektroden bestimmt bezeichnen.

Daneben gibt es noch einen anderen Grund, der Entladungen mit beliebig großem Querschnitt unmöglich macht: das ist das magnetische Eigenfeld des Bogens. Auch das bewirkt eine Kontraktion des Entladungsschlauches und damit eine Erhöhung der Temperatur. Wie in vielen Versuchen von W. Finkelnburg und Mitarbeitern[3] nachgewiesen wurde, ist diese magnetische Rückwirkung des Bogens auf sich selbst charakteristisch für den Hochstrombogen. Wir wollen dem Übergang vom Niederstrom- zum Hochstrombogen an dieser Stelle nicht rechnerisch nachgehen, da es uns für die Zwecke dieser Betrachtung genügt, qualitativ festzustellen, daß die Säulentemperatur des durch das magnetische Eigenfeld bestimmten Hochstrombogens je nach Kontraktion mehr oder weniger über der Temperatur des Niederstrombogens liegen muß. Die Existenz des Hochstrombogens mit Temperaturen oberhalb der Temperatur des K-Minimums steht also nicht im Widerspruch zu dem hier entwickelten Minimumprinzip.

Das Minimum des vollständigen Wärmeleitungskoeffizienten liegt zwischen 6600° und 6900°. Wir können durch unsere Überlegung wohl nicht ausschließen, daß die Achsentemperatur der Bogensäule um einiges (ΔT) über der exakten Minimumstemperatur liegt, wobei ΔT so begrenzt ist, daß $K(T_{Min} + \Delta T) - K(T_{Min}) \leq K(T_{Min})$. Wegen des steilen Anstieges von K für $T > 7000^0$ ist die maximale Achsentemperatur der Niederstrombogensäule bei dem gezeichneten Verlauf ziemlich genau auf 7000° K festzulegen. — Nun ist der Anstieg von K nach dem Minimum abhängig von den Ionisierungsspannungen der N- und O-Atome, die in die Berechnung von mit 14,5 und 13,5 V einge-

[2] W. Weizel, Z. techn. Physik **24**, 90 [1943]; Z. Physik **122**, 620 [1944]; R. Rompe, W. Thouret u. W. Weizel, Z. Physik **122**, 1 [1944].

[3] W. Finkelnburg u. Mitarbeiter, Zitate in[1].

setzt sind. Wenn im Bogen die effektive Ionisierungsspannung infolge Mikrofelder etwa um 1 V herabgesetzt ist, so steigt K bereits bei etwas tieferen Temperaturen steil an. Die Achsentemperatur geht dann nicht über 6800° hinaus.

In unserer Untersuchung der Hochstrombogensäule haben wir diese dadurch definiert, daß bei ihr die Wärmeabfuhr überwiegend durch Elektronenwärmeleitung geschieht. Durch diese Definition ist der Hochstrombogen deutlich von dem hier betrachteten Niederstrombogen abgegrenzt. Denn gerade die Elektronenwärmeleitung spielt bei dem gewöhnlichen Niederstrombogen, auf den sich unsere Notiz bezieht, keine Rolle.

Wir fassen zusammen: Jene Gruppe von Lichtbögen, bei denen wir keine Säulenkontraktionen beobachten — dazu gehören alle in Luft oder Stickstoff frei brennenden Bögen mit einer Stromstärke unterhalb etwa 60 Amp., sog. Niederstrombögen —, hat auf Grund des Verlaufs des vollständigen Wärmeleitungskoeffizienten eine Achsentemperatur von 6800 bis 6900° K.

Die Bedeutung des Stickoxydes für die Trägerdichte in einer Niederstrombogensäule in Luft

Von Karl-Heinz Höcker

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, Hechingen)

(Z. Naturforschg. **1**, 384—387 [1946]; eingegangen am 3. Juni 1946)

Es wird eine Berechnung der Elektronendichte $n(r)$ auf Grund thermischer Ionisation unter konsequenter Berücksichtigung der Ionisation des Stickoxydes vorgenommen. Es ergibt sich danach Übereinstimmung zwischen der bekannten Ionisierungsspannung und dem experimentell bestimmten Ionisierungsgrad des Trägergases.

Bei einer Achsentemperatur von 6800°, die wir auf Grund unseres Minimumprinzips für den Lichtbogen annehmen müssen, sind die Luftmoleküle vollständig dissoziiert. Die Elektronendichte bei dieser Temperatur ist also bedingt durch die Ionisierungsspannung der Atome $U_i^N = 14{,}5$ V und $U_i^O = 13{,}5$ V. Für diese Ionisierungsspannungen liefert die Saha-Gleichung bei 6800° jedoch eine Elektronendichte, die so gering ist, daß, um die gemessene Elektrizitätsmenge von 10 Amp. zu transportieren, ein sehr dicker Entladungsschlauch nötig wäre. Ein solcher ist jedoch unter Normalbedingungen nicht beobachtet worden. Wir wollen prüfen, wie weit an diesem Ergebnis die Vernachlässigung des Vorkommens von Stickoxyd ursächlich sein kann. Stickoxyd ist maximal zwar nur mit wenigen Prozenten an der Zusammensetzung der Luft beteiligt, doch wird dieses ausgeglichen durch die geringe Ionisierungsspannung von nur 9,5 V.

Bei der Untersuchung dieser Frage stellen wir mangels einer umfassenden Theorie den radialen Temperaturverlauf in der Bogensäule dar durch

$$T = T_0 (1 - a_2 r^2) . \qquad (1)$$

Nach dem Minimumprinzip ist $T_0 = 6800°$ K[1]. Setzen wir $a_2 = 10$, so wird der durch H. Hörmann[2] gemessene Temperaturverlauf in der Säule des 10-Amp.-Bogens gerade richtig dargestellt. Während die von uns angegebene Achsentemperatur mit dem Hörmannschen Meßergebnis $6000 \leq T_0 \leq 7000°$ gut im Einklang ist, folgert Hörmann aus seinen Messungen eine Ionisierungsspannung zwischen 8,5 und 10,5 V in Parallele zu dem obigen Temperaturbereich. Zu der Achsentemperatur von 6800° würde die über dem Bogenquerschnitt konstante Ionisierungsspannung von 10,1 V gehören. Mit der Annahme dieser Ionisierungsspannung würde die Integration über die Stromdichte den geforderten Wert von 10 Amp. ergeben. Wegen der Dissoziation der Moleküle dürfen wir in der Achse der Entladung jedoch nur die Ionisierungsspannung der Atome mit 13,5 V und 14,5 V annehmen. Es ist zu fragen, wie diese Ionisierungsspannungen mit dem Hör-

[1] Vergl. die vorangehende Arbeit.

[2] Z. Physik **95**, 539 [1935].

setzt sind. Wenn im Bogen die effektive Ionisierungsspannung infolge Mikrofelder etwa um 1 V herabgesetzt ist, so steigt K bereits bei etwas tieferen Temperaturen steil an. Die Achsentemperatur geht dann nicht über 6800° hinaus.

In unserer Untersuchung der Hochstrombogensäule haben wir diese dadurch definiert, daß bei ihr die Wärmeabfuhr überwiegend durch Elektronenwärmeleitung geschieht. Durch diese Definition ist der Hochstrombogen deutlich von dem hier betrachteten Niederstrombogen abgegrenzt. Denn gerade die Elektronenwärmeleitung spielt bei dem gewöhnlichen Niederstrombogen, auf den sich unsere Notiz bezieht, keine Rolle.

Wir fassen zusammen: Jene Gruppe von Lichtbögen, bei denen wir keine Säulenkontraktionen beobachten — dazu gehören alle in Luft oder Stickstoff frei brennenden Bögen mit einer Stromstärke unterhalb etwa 60 Amp., sog. Niederstrombögen —, hat auf Grund des Verlaufs des vollständigen Wärmeleitungskoeffizienten eine Achsentemperatur von 6800 bis 6900° K.

Die Bedeutung des Stickoxydes für die Trägerdichte in einer Niederstrombogensäule in Luft

Von Karl-Heinz Höcker

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, Hechingen)

(Z. Naturforschg. **1**, 384—387 [1946]; eingegangen am 3. Juni 1946)

Es wird eine Berechnung der Elektronendichte $n(r)$ auf Grund thermischer Ionisation unter konsequenter Berücksichtigung der Ionisation des Stickoxydes vorgenommen. Es ergibt sich danach Übereinstimmung zwischen der bekannten Ionisierungsspannung und dem experimentell bestimmten Ionisierungsgrad des Trägergases.

Bei einer Achsentemperatur von 6800°, die wir auf Grund unseres Minimumprinzips für den Lichtbogen annehmen müssen, sind die Luftmoleküle vollständig dissoziiert. Die Elektronendichte bei dieser Temperatur ist also bedingt durch die Ionisierungsspannung der Atome $U_i^N = 14{,}5$ V und $U_i^O = 13{,}5$ V. Für diese Ionisierungsspannungen liefert die Saha-Gleichung bei 6800° jedoch eine Elektronendichte, die so gering ist, daß, um die gemessene Elektrizitätsmenge von 10 Amp. zu transportieren, ein sehr dicker Entladungsschlauch nötig wäre. Ein solcher ist jedoch unter Normalbedingungen nicht beobachtet worden. Wir wollen prüfen, wie weit an diesem Ergebnis die Vernachlässigung des Vorkommens von Stickoxyd ursächlich sein kann. Stickoxyd ist maximal zwar nur mit wenigen Prozenten an der Zusammensetzung der Luft beteiligt, doch wird dieses ausgeglichen durch die geringe Ionisierungsspannung von nur 9,5 V.

Bei der Untersuchung dieser Frage stellen wir mangels einer umfassenden Theorie den radialen Temperaturverlauf in der Bogensäule dar durch

$$T = T_0 (1 - a_2 r^2) . \qquad (1)$$

Nach dem Minimumprinzip ist $T_0 = 6800°$ K[1]. Setzen wir $a_2 = 10$, so wird der durch H. Hörmann[2] gemessene Temperaturverlauf in der Säule des 10-Amp.-Bogens gerade richtig dargestellt. Während die von uns angegebene Achsentemperatur mit dem Hörmannschen Meßergebnis $6000 \leq T_0 \leq 7000°$ gut im Einklang ist, folgert Hörmann aus seinen Messungen eine Ionisierungsspannung zwischen 8,5 und 10,5 V in Parallele zu dem obigen Temperaturbereich. Zu der Achsentemperatur von 6800° würde die über dem Bogenquerschnitt konstante Ionisierungsspannung von 10,1 V gehören. Mit der Annahme dieser Ionisierungsspannung würde die Integration über die Stromdichte den geforderten Wert von 10 Amp. ergeben. Wegen der Dissoziation der Moleküle dürfen wir in der Achse der Entladung jedoch nur die Ionisierungsspannung der Atome mit 13,5 V und 14,5 V annehmen. Es ist zu fragen, wie diese Ionisierungsspannungen mit dem Hör-

[1] Vergl. die vorangehende Arbeit.

[2] Z. Physik **95**, 539 [1935].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

mannschen Meßergebnis in Einklang zu bringen sind.

Wenn wir in der Berechnung der Elektronendichte die Ionisation des Stickoxydes berücksichtigen wollen, haben wir uns vorerst Rechenschaft über den Anteil des NO am Trägergas zu geben. Eine Berechnung des Gleichgewichtes zwischen den Atomen N und O, den Molekülen N_2, O_2 und den verschiedenen Stickoxyden ist von Briner und Susz im Gebiet des Maximums der NO-Konzentration durchgeführt worden[3]. Von den Stickoxyden ist bei den uns interessierenden Temperaturen nur das NO stabil. Abb. 1 gibt die Partialdrucke der Bestandteile der Luft im Gebiet zwischen 3000° und 4000° nach Briner und Susz, im übrigen nach eigenen Berechnungen wieder. Der Abfall des N_2-Partialdruckes beruht bis zu 4000° im wesentlichen auf der früh einsetzenden Dissoziation des Sauerstoffes, zum geringeren Teil auf der NO-Bildung. Oberhalb von 4000° verursacht das Einsetzen der Dissoziation des Stickstoffmoleküls den stärkeren Abfall der N_2-Konzentration. Der Sauerstoff erreicht nahezu den Partialdruck 0,33, der bei vollkommener Dissoziation der O_2-Moleküle und keiner Dissoziation des Stickstoffes angenommen würde. Das Maximum der Sauerstoffkonzentration liegt bei 4500° K. Oberhalb dieses Wertes wird der Partialdruck des Sauerstoffs durch die beginnende Stickstoffdissoziation zurückgedrängt.

Auf Grund der Abb. 1 sind in Abb. 2 Kurven eingetragen, die die Teilchenzahlen der verschiedenen Komponenten der Luft als Funktion der Temperatur wiedergeben; dort sind die Werte für die Ableitungen dn_N/dT und dn_O/dT abzunehmen, die bei der Berechnung des Wärmeleitungskoeffizienten $\varkappa_d$ benötigt werden (vergl.[4]).

Die Berechnung der Dissoziation der Luft und der Partialdrucke der verschiedenen Bestandteile, wie wir sie oben gegeben haben, wird den wahren Verhältnissen noch nicht ganz gerecht. Das liegt daran, daß unser Rechenverfahren die gegenseitige Diffusion der verschiedenen Komponenten der Luft unberücksichtigt läßt. So wird z. B. das Maximum im Partialdruck des atomaren Sauerstoffs bei 4500°, einer Temperatur, die der Randzone der Bogensäule einzuordnen ist, Anlaß zur Diffusion der Sauerstoffatome in Richtung auf die Bogenachse sein. Wir werden daher in der Bogenachse eine höhere Sauerstoffkonzentration als in Luft bei Zimmertemperatur haben. Diese Feinheiten können wir hier außer acht lassen, da von ihnen das Ergebnis unserer Rechnung nicht merklich abhängen kann, denn Sauerstoff- und Stickstoffatome sind für die Ionisation praktisch gleichwertig. Die höhere Ionisierungsspannung des Stickstoffatoms wird durch eine für die Ionisierung günstigere Verteilung der Anregungszustände ausgeglichen.

Wir wollen die Anzahl der Elektronen im Gebiet der Moleküldissoziationen berechnen unter der Voraussetzung, daß der Beitrag der Ionisierung von Stickstoff und Sauerstoff zur Elektronenzahl zu vernachlässigen ist, so daß wir für die Ionisierung lediglich das Stickoxyd verantwortlich machen. Die Rechtfertigung zu diesem Vorgehen bis zu einer Temperatur von etwa 5600° ergibt ein Blick auf die Ionisierungskurven für NO ($U_i = 9{,}5$ V) und für die N- und O-Atome in I, Abb. 2, unter Berücksichtigung der Partialdrucke (Abb. 1). Auf Grund des Massenwirkungsgesetzes gilt

$$\frac{c_{NO^+} \cdot c_e}{c_{NO}} = K_c \,. \tag{2}$$

Unter unserer Voraussetzung ist $c_e = c_{NO^+}$. Also gilt

$$c_e = \sqrt{K_c \cdot c_{NO}} \,. \tag{3}$$

Die Elektronenzahl ist also proportional zur Wurzel aus der NO-Konzentration. Aus I, Abb. 2, ist die Elektronenzahl abzulesen, die einer NO-Atmosphäre zukommen würde. Und zwar benutzen

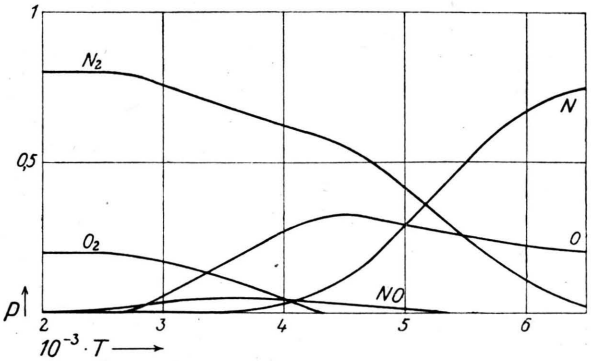


Abb. 1. Partialdrucke für die Bestandteile der Luft aufgetragen als Funktion der Temperatur.

[3] Helv. chim. Acta **14**, 594 [1931]; **18**, 1468 [1935].
[4] K. H. Höcker und W. Finkelnburg, Z. Naturforschg. **1**, 305 [1946], hinfort mit I zitiert.

wir die Kurven für $U_i = 8{,}5$ und 9,5 V. Die letztere Zahl ist der gewöhnlich in der Literatur angegebene Wert für die Ionisierungsspannung des NO, doch ist es wahrscheinlich, erstens, daß infolge der Mikrofelder unseres Plasmas dieser Wert um einiges reduziert wird, und zweitens, daß die statistischen Gewichte des NO und NO^+ die effektive

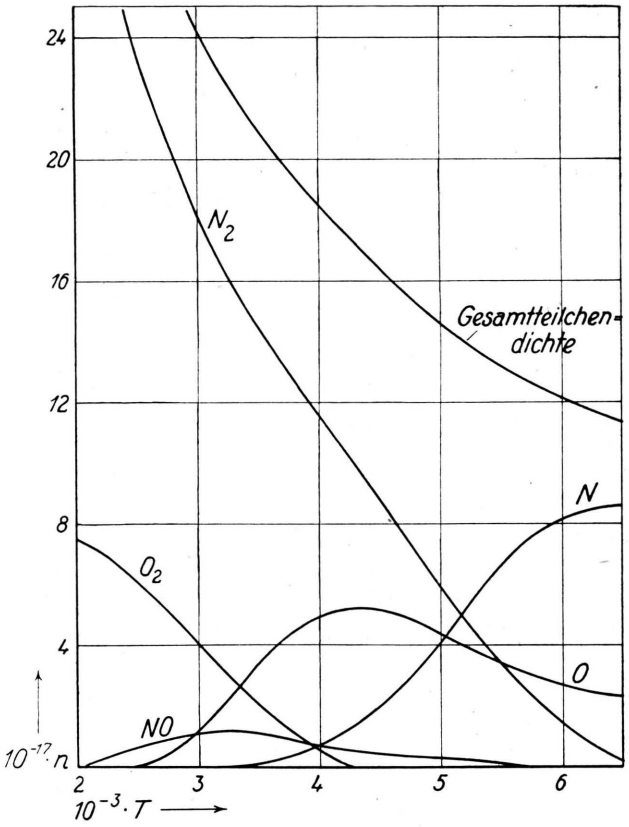


Abb. 2. Teilchendichten der Bestandteile der Luft als Funktion der Temperatur.

Ionisierungsspannung, die die statistischen Gewichte nicht gesondert berücksichtigt, niedriger erscheinen lassen als die normale. Tab. 1 gibt unter Benutzung von Gl. (3) einige Werte für die Anzahl von Elektronen, die im Lichtbogen bei einer NO-Bildung gemäß Abb. 1 vorhanden sind.

Tab. 1 veranschaulicht, daß erst bei einer Temperatur oberhalb der totalen Dissoziation des NO (5500° K) die Anzahl der Elektronen, die vom NO gebildet werden, durch die Zahl derjenigen übertroffen wird, die aus den N- und O-Atomen losgelöst werden. Das Maximum der Ionisierung liegt unterhalb dieser Grenze bei etwa 5200° K. Mit Hilfe der Tab. 1 und I, Abb. 2 sind die Kurven der Abb. 3 und 4 berechnet, die den Verlauf der Elektronendichte als Funktion der Temperatur und als Funktion des Radius auf Grund der Vorstellung der thermischen Ionisation darstellen. Wo wir die durch die Ionisierung des NO bei mittleren Temperaturen entstehenden Elektronen mit einer Ionisierungsspannung von 9,5 V berechnet haben, setzen wir bei höheren Temperaturen die Ionisierungsspannung mit 13,5 und 14,5 V ein (Fall A). Wenn wir annehmen, daß die effektive Ionisierungsspannung des NO um 1 V zu reduzieren ist, so tun wir dasselbe auch mit den Ionisierungsspannungen der Sauerstoff- und Stickstoffatome (Fall B).

Berechnen wir nun für beide Fälle die durch die Bogensäule fließende Stromstärke, so erhalten wir bei einer Feldstärke von 15 V/cm im Falle A 4 Amp., im Falle B 11 Amp.

Als Ergebnis stellen wir fest, daß bei einer exakten Berücksichtigung der Beimengung von Stickoxyd die beobachteten und erschlossenen Stromdichten in der Niederstrombogensäule durchaus vereinbar sind mit den allgemein bekannten Ionisierungsspannungen. Diese sind im Bogen im Mittel lediglich um nicht ganz 1 V verringert anzunehmen, was auf Grund der in der Säule bestehenden Mikrofelder durchaus zu erwarten ist. Der Unterschied im Dichteverlauf auf Grund der exakten Berechnung gegenüber älteren Vorstellungen ergibt sich durch den Vergleich der Kurve B mit der gestrichelt eingezeichneten Kurve in Abb. 4, die die Elektronendichte bei einer konstanten mittleren Ionisierungsspannung darstellt. Unsere Abbildung zeigt weniger Elektronen in der Achse der Entladung, dagegen den steilen Abfall erst bei größerem Radius.

T	3600	4000	4200	4400	4600	4800	5000	5200	5400	5600
c_{NO}	0,045	0,038	0,033	0,029	0,026	0,023	0,020	0,013	0,003	0,0005
$10^{-13} \cdot n$ bei $U_i = 8{,}5$ V	1,05	2,9	4,8	8,2	13	19	26	29	22	12
$10^{-13} \cdot n$ bei $U_i = 9{,}5$ V	0,2	0,7	1,3	2,2	3,6	5,5	8,2	9,7	7,7	4,4

Tab. 1. Elektronenzahlen im Gebiet der Dissoziation der Moleküle.

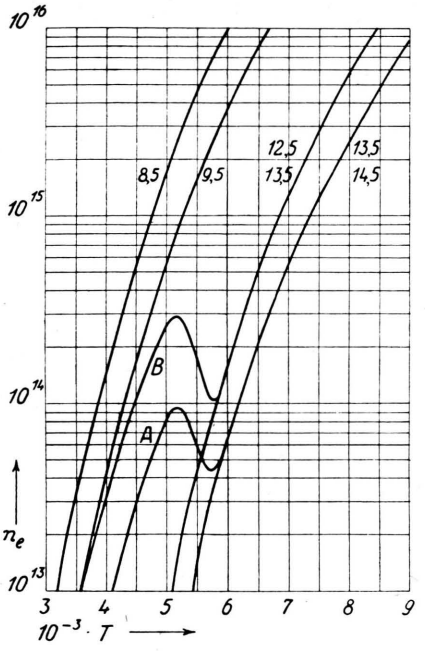


Abb. 3. *Thermische Ionisation im Bereich der Dissoziation der Moleküle.* Die Kurven 9,5 und 8,5 geben die Elektronendichte für eine NO-Atmosphäre ($U_i = 9{,}5$ V bzw. 8,5 V) wieder. Die beiden Kurven rechts bezeichnen die Elektronendichte für vollkommen dissoziierte Luft ($U_i^{N} = 14{,}5$. $U_i^{O} = 13{,}5$ V bzw. $U_i^{N} = 13{,}5$ V, $U_i^{O} = 12{,}5$ V; N : O = 4 : 1). Die Kurven A und B veranschaulichen den Verlauf der Elektronendichte unter Berücksichtigung der Konzentration des NO.

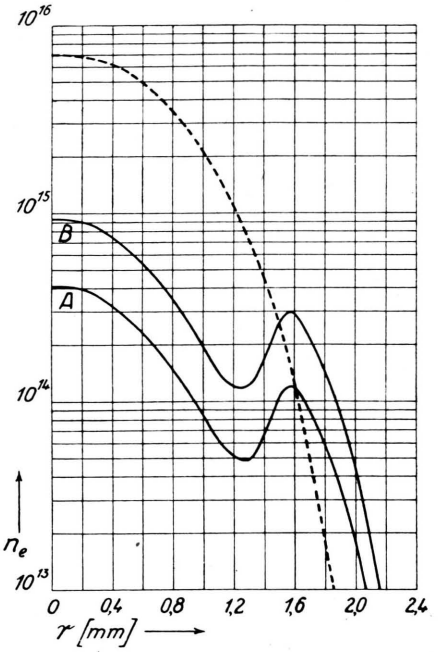


Abb. 4. *Elektronendichte als Funktion des Radius.* Kurve A unter Benutzung der üblichen Ionisierungsspannungen, Kurve B unter Berücksichtigung der Herabsetzung dieser Werte im Plasma um 1 V. Gestrichelte Kurve: Elektronendichte auf Grund des gemessenen mittleren Ionisierungsgrades von $0{,}17 \cdot 10^{-2}$ bei einheitlicher Ionisierungsspannung.

Will man die hier diskutierte variable Ionisierungsspannung bei einer theoretischen Behandlung des Bogenproblems berücksichtigen, so ist die linke Seite der Gl. (1) der voranstehenden Arbeit zu ergänzen durch das Glied

$$e \cdot D_a \cdot dn/dr \cdot dU_i/dr = e \cdot D_a \cdot dU_i/dT \cdot dn/dT \cdot (dT/dr)^2 .$$

Man sieht dieses am einfachsten, wenn man die von Rompe, Thouret und Weizel gegebene ausführliche Ableitung der erweiterten Elenbaas-Hellerschen Differentialgleichung[5] durch die Annahme einer variablen Ionisierungsspannung erweitert. Allerdings kann dieses Glied infolge der hohen Dissoziationswärmeleitung

$$1/r \cdot d/dr\,(\varkappa_d\, r\, dT/dr)$$

ebenso wie die übrigen Beiträge zur Wärmeableitung vernachlässigt werden.

[5] R. Rompe, W. Thouret u. W. Weizel, Z. Physik **122**, 1 [1944].

Über den Widerstand und die Kapazität an den Grenzflächen elektrochemischer Elektroden

Von Georg Falk und Erich Lange

Aus dem Physikalisch-Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen

(Z. Naturforschg. **1**, 388—392 [1946]: eingegangen am 16. April 1946)

An elektrochemischen Elektroden zwischen Metallphase und Elektrolyt vorhandene Grenzschichten verursachen im Stromfluß einen als Widerstandspolarisation bezeichneten Anteil der Gesamtpolarisation. Bei hohem spezifischem Widerstand ist der Aufbau des Ohmschen Spannungsgefälles mit Raumladungen und daher mit merklichen Anlauf- und Abklingzeiten verknüpft. Bei sehr kurzen Strombelastungen, insbesondere im Wechselstrom hoher Frequenz, macht sich dies wie ein Wirk- bzw. Blindwiderstand bemerkbar. Die Messungen an den Systemen Cu/Cu-Ionenlösung und Pb/*4-m.* Schwefelsäure ergaben Widerstände von 1,5 Ohm · cm² bzw. 5,5 Ohm · cm². Die zum Teil unerwartete Größe hat verschiedene theoretisch interessante und praktisch wichtige Bedeutung.

1. Problemstellung

Bei elektrochemischen Elektroden kann eine zwischen Metallphase und Elektrolyt vorhandene, u. U. sonst kaum nachweisbare, schlechtleitende Schicht im stationären Stromfluß ein Ohmsches Spannungsgefälle bewirken, das als *Widerstandspolarisation* bezeichnet und gemessen wird. Bei einer solch dünnen Widerstandsschicht von hohem spezifischen Widerstand sind die zum Aufbau des Ohmschen Spannungsgefälles benötigten Raumladungen nicht zu vernachlässigen; daher benötigt die Einstellung des stationären Ohmschen Spannungsgefälles bei Stromschluß und das Verschwinden desselben nach Stromöffnung, etwa wie eine Parallelschaltung von Kondensator und Ohmschem Widerstand, endliche Zeit. Im folgenden soll nun versucht werden, von der an einer einfachen elektrochemischen Elektrode im Stromfluß auftretenden, im wesentlichen auf Konzentrations-, Aktivierungs- und Widerstandspolarisation beruhenden Gesamtpolarisation die Widerstandspolarisation[1] und den Kapazitätseinfluß mit geeigneten experimentellen Mitteln abzutrennen. Bisweilen kann zwar während und infolge der elektrolytischen Stoffumsetzungen an einer anfänglich einfachen Elektrode zu der zugehörigen einen potentialbestimmenden Ionenart, wie bei einer mehrfachen Elektrode, noch eine andere hinzukommen oder gar vorherrschend werden, wodurch eine Änderung des Ruhegalvanipotentials bewirkt würde. Diese sog. Abscheidungspolarisation dürfte aber im folgenden, dank der Wahl des Systems und der Untersuchungsmethode, keine Rolle spielen.

[1] Eine ausführliche Literaturzusammenstellung findet sich in: Gmelins Handb. d. anorgan. Chemie, 8. Aufl., Verlag Chemie Berlin 1942, Syst.-Nr. 68 Pt Tl. B, Lieferung 3, S. 200 u. S. 226.

2. Theoretische Gesichtspunkte zur Untersuchungsmethode

Verändert man beispielsweise die Dauer der Polarisierung einer elektrochemischen Elektrode bei konstantem Strom, so wird sich im allgemeinen auch der Wert der an einer Elektrode auftretenden Polarisation

$$\Delta\Delta\varphi = \Delta\varphi_{\text{Strom}} - \Delta\varphi_{\text{Ruhe}}{}^{2},$$

der eine Funktion der Zeit und der geflossenen Elektrizitätsmenge ist, verändern. Man kann aber von der Annahme ausgehen, daß die Widerstandspolarisation, ungeachtet ihrer erforderlichen Anlaufzeit, schneller als die anderen Polarisationsarten zur Ausbildung kommt, so daß die bei sehr kurzen Polarisierungszeiten meßbare Gesamtpolarisation praktisch nur Widerstandspolarisation darstellt und noch keine anderen Polarisationsarten enthält.

Eine bequeme Methode zur Variation und Herabsetzung der Polarisierungszeit bietet die Verwendung von Wechselströmen hoher Frequenz.

[2] Über die verschiedenen Potentiale an elektrochemischen Systemen s. bei E. Lange, Handb. d. Experimentalphysik XII, 2. Tl.; II Elektrochemie, Tl. VII Elektrochemie der Phasengrenzen, S. 265 ff.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Hierbei werden sich *reversible* Anteile der Polarisation als sog. *Blindwiderstand* $R_b = 1/\omega C = P/\omega = dE/dq \cdot 1/\omega$ und *irreversible Anteile* als *Wirkwiderstand* $R_w = N/J^2$ bemerkbar machen, wobei C die fiktive Polarisationskapazität, $P = dE/dq$ die Polarisierbarkeit und N den Leistungsverlust beim Strom J_{eff} darstellen. Vollständig reversibel wäre die Gesamtpolarisation einer Elektrode, wenn die für die Entstehung und Aufrechterhaltung einer bestimmten Polarisation $\Delta\Delta\varphi$ während der Zeit t bei konstanter Stromdichte i aufzuwendende Polarisationsarbeit $i \cdot \Delta\Delta\varphi \cdot t$ zahlenmäßig gerade so groß wäre wie die Depolarisationsarbeit, die erforderlich ist, damit die nachfolgende Umkehrung desselben Stromes i während der gleichen Zeit t gerade ein Wiederverschwinden von $\Delta\Delta\varphi$ zur Folge hat. Jede Abweichung hiervon beruht auf irreversiblen Polarisationsanteilen, die gemessen werden an Hand eines im Zeitmittel auftretenden irreversiblen Arbeitsverbrauches oder der Wärmeentwicklung. So wie jede zu unterscheidende Grundpolarisationsart läßt sich auch die Widerstandspolarisation in einen solchen reversiblen und in einen irreversiblen Anteil aufteilen. Bei ihr ist ersterer durch das rückwärtige Wiederabfließen der in der Widerstandsschicht angehäuften Raumladungen, letzterer durch den irreversiblen Stromfluß und die Joulesche Wärme in dieser Schicht bedingt.

3. Praktische Gesichtspunkte zur Methode

Die *praktische Untersuchung* der Widerstands- und Kapazitätseigenschaften der Grenzflächenschicht einer Elektrode im Rahmen einer ganzen Zelle wurde *mit der Wechselstrombrücke* durchgeführt. Als *Versuchsgefäß* diente ein zylindrisches Leitfähigkeitsgefäß aus Trolitul mit auswechselbaren Elektroden von gleichem Querschnitt wie die zylindrische Höhlung. Die Elektroden, die auf der Stirnfläche von Trolitulzylindern Z (Abb. 1) sitzen, konnten konzentrisch, stabil und dicht von beiden Seiten her in das Versuchsgefäß eingeschoben werden. Verschiedene, willkürlich wählbare und ausreichend reproduzierbare meßbare Entfernungen zwischen den Elektrodenoberflächen konnten dadurch eingestellt werden, daß zunächst die Elektroden bis zur völligen Berührung zusammengeschoben wurden. Dann wurde die eine Elektrode nach Heranschieben des Metallstückes M an die geschliffene Stirnfläche des Trolituldeckels D und Festschrauben auf der konzentrischen Stromzuführung A so weit wieder nach außen verschoben, daß die Lücke zwischen der Anfangs- und der Endstellung des Metallstückes M gerade durch eine bekannte Metall-Lehre L ausgefüllt wurde. Zwei in die Trolitulwand gegenüberstehend einmündende Löcher von 1 mm ∅ gestatteten die Einführung und ständige Erneuerung des benutzten Elektrolyten, der vorher nach Durchfließen einer Glasrohrschlange in einem Thermostaten auf konstante Temperatur gebracht worden war. Da die Öffnung, durch die der Elektrolyt einfloß, schräg gebohrt war, konnte eine gute Durchwirbelung des Elektrolyten während der Messung gewährleistet werden. Die Meßbrücke[3] selbst bestand aus zwei gleichen Widerständen von 100 Ohm, die an einem Ende aneinandergelötet waren. Ihre freien Enden waren mit den Ausgangsbuchsen eines symmetrischen Schwebungssummers fest verbunden, während ihre Lötstelle zum Nullzweig der Brücke führte. Der Nullstrom wurde über einen Verstärker dem Nullinstrument zugeleitet. Als solches diente im Bereich von 1000 bis 4000 Hz ein Telephon, bei höheren Frequenzen ein mittels Parallelschwingkreis selektiv gemachtes Röhrenvoltmeter. Zum Abgleich der Brücke benützten wir im Vergleichszweig einen Kurbeldekadenwiderstand von 0,1 bis 1111 Ohm mit Wicklung nach Wagner und Wertheimer und einen Stöpselrheostaten von 0,1 bis 111111 Ohm mit Chaperon-Wicklung sowie einen Drehkondensator bis 1000 cm und einen Kurbeldekadenkondensator von 0,001 bis 1,11 μF. Weitere einzelne Kondensatoren konnten hierzu im Bedarfsfalle parallel geschaltet werden.

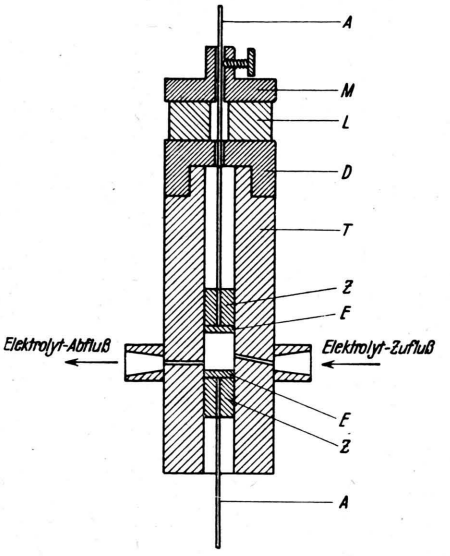


Abb. 1. Versuchsgefäß im Schnitt. A Kupferstäbe 2 mm ∅ als Stromzuleitung, M Metallstück mit Rändelschraube, L Metall-Lehre, D Trolituldeckel, T Trolitulrohr mit Bohrung, Z Trolitulzylinderchen, E Elektroden.

Die Ermittlung des Wirkwiderstandes des *Elektrolyten* sowie des Blindwiderstandes der *Erdkapazität* und der *geometrischen Kapazität* der sich gegenüberstehen-

[3] Ausführliche Literaturangaben, die wesentlichen Teile derartiger Brückenschaltungen betreffend, finden sich z. B. im Handb. d. Experimentalphysik XIV, 1, Leitfähigkeit in flüssigen Elektrolyten 2. Kap. Die Messung der Leitfähigkeit von flüssigen Elektrolyten. S. 16 ff.

den *Elektroden* erfolgte mit zwei platinierten Platinelektroden im gleichen Gefäß, bei deren Verwendung sich der komplexe Widerstand der gesamten Leitfähigkeitszelle erfahrungsgemäß lediglich aus dem Wirkwiderstand des Elektrolyten und dem Blindwiderstand der geometrischen und der Erdkapazität zusammensetzt. Hierauf wurde die eine der beiden platinierten Platinelektroden durch eine zu untersuchende Elektrode bei gleichem Elektrodenabstand ersetzt; der vorher ermittelte komplexe Widerstand der Zelle blieb im Vergleichszweig eingestellt, während die unbekannten Beträge von R und C bei stets gutem Minimum bestimmt wurden. Es liegt zur rechnerischen Vereinfachung nahe, als Vergleich jeweils eine Serienschaltung von Ohmschem Widerstand und Kondensator zu verwenden[4]; denn dann ist der resultierende Wirkwiderstand dieser Ersatzschaltung gleich dem Wert ihres rein Ohmschen

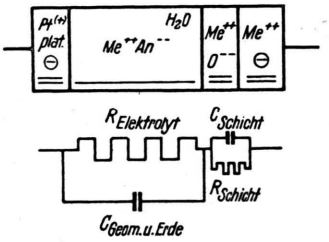


Abb. 2. Ersatzschaltbild einer Leitfähigkeitszelle, mit einer plat. Platinelektrode.

Widerstandes, während sich ihr resultierender Blindwiderstand in einfacher Weise aus der Kapazität C des Kondensators nach $1/\omega c$ errechnet. Entsprechend der wahrscheinlichen Natur der Grenzflächenschichten (Abbildung 2) wurde jedoch zum Vergleich eine Parallelschaltung von Ohmschem Widerstand und Kondensator benützt.

4. Experimentelle Ergebnisse

In Abb. 3 und 4 sind die an den *Systemen Cu/Cu-Ionenlösung* und *Pb/4-m. Schwefelsäure* gewonnenen und in Tab. I und II angeführten *Meßergebnisse*, vor allem in Form von R und C der angenommenen Elektrodenschichten, alle in Abhängigkeit von der Meßfrequenz eingetragen. Wir nehmen an, daß der oberhalb 12000 Hz innerhalb der Meßgenauigkeit konstant gefundene Wirk- und Blindwiderstand auf eine Grenzflächenschicht von bestimmtem Widerstand und bestimmter Kapazität zurückzuführen ist und kein merklicher Einfluß einer etwaigen Aktivierungspolarisation hereinspielt[5]. Die bei niederen Frequenzen wie 12000 Hz auftretenden größeren Werte von C und R sind offenbar auf andere, langsamer entstehende, reversible und irreversible Polarisationsarten zurückzuführen.

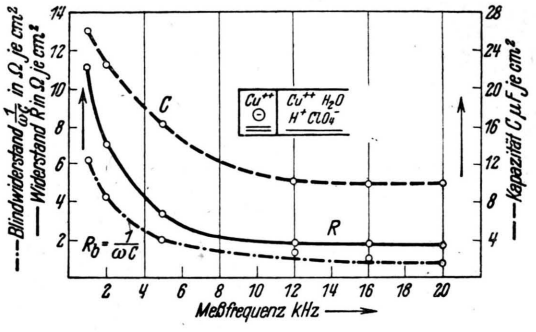


Abb. 3. Ergebnis der Brückenmessung am System Cu/Cu^{++}. $C_{Cu++} = m/100$, $C_{H+} = m/1000$.

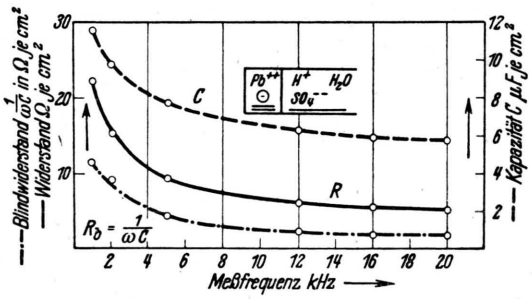


Abb. 4. Ergebnis der Brückenmessung am System Pb/H_2SO_4. $C_{H+} = m/100$.

5. Diskussion der Ergebnisse

Aus dem *experimentellen Ergebnis* lassen sich nun einige wichtige Tatsachen entnehmen. Zunächst erscheint die *Größe des Widerstandes* einer Grenzflächenschicht am System Pb/*4-m.* Schwefelsäure wegen der an diesem System bekannten und sichtbaren Bildung einer Bleisulfatschicht von ca. 5,5 Ohm · cm² vielleicht nicht unerwartet. Dagegen dürfte am System Cu/Cu-Ionenlösung die Anwe-

[4] Siehe hierzu F. Ender, Zur Methodik der elektrolytischen Leitfähigkeitsmessung, Z. Elektrochem. **43**, 217 [1937].

[5] Ähnliche experimentelle Ergebnisse bezüglich merklicher Widerstands- und Kapazitätseigenschaften von Elektrodengrenzflächen s. bei P. Dolin u. B. Ershe-ler, Kinetics of Processes on the Platinum Electrode. Acta physicochim. URSS **XIII**, 747 ff. [1940]. Die dortigen Befunde werden im Sinne einer Aktivierungspolarisation gedeutet, während die Möglichkeit eines entsprechenden Schichtwiderstandseinflusses nicht in Betracht gezogen wird. Wir neigen, wie erwähnt, zu der Auffassung, daß ein solcher aus verschiedenen Gründen nicht zu vernachlässigen ist. Allerdings wird schließlich jeder Widerstand einer Schicht, insbesondere von atomarer Dicke, im Sinne zu überwindender Ablösearbeiten aufzufassen sein. Siehe hierzu z. B. Handb. d. Experimentalphysik XII, 1; Tl. III, Leitfähigkeit und Überführungszahlen in festen Elektrolyten, S. 435 ff.

Meßfrequenz f in kHz	Parallelwiderstand R in Ω x cm²		Parallelkapazität C in μF/cm²		Blindwiderstand $1/\omega C$ des Parallelkondensators in Ω x cm²	Resultierender Wirkwiderstand der Parallelschaltung $R_w = R/(1+\omega^2 R^2 C^2)$ in Ω x cm²	Resultierender Blindwiderstand der Parallelschaltung $R_b = R^2\omega C/(1+\omega^2 R^2 C^2)$ in Ω x cm²
	Mittelwert	Mittlerer Fehler des Mittels $F_m = \sqrt{\frac{\Sigma \Delta^2}{n(n-1)}}$	Mittelwert	Mittlerer Fehler des Mittels $F_m = \sqrt{\frac{\Sigma \Delta^2}{n(n-1)}}$			
1	11	± 1,1	26	± 1,5	6,1	2,5	4,6
2	7	± 0,44	19	+ 1,5	4,2	1,8	3,1
5	3,3	± 0,21	16	± 1,1	2,0	0,9	1,5
12	1,7	± 0,13	10	± 1,1	1,3	0,6	0,9
16	1,7	± 0,17	10	± 0,71	1	0,44	0,8
20	1,5	± 0,14	11	± 1,3	0,7	0,3	0,6

Tab. 1. Ergebnis der Wechselstrommessung am System Cu in *m*/100-$Cu(ClO_4)_2$ mit *m*/100-$HClO_4$.

Meßfrequenz f in kHz	Parallelwiderstand R in Ω x cm²		Parallelkapazität C in μF/cm²		Blindwiderstand $1/\omega C$ des Parallelkondensators in Ω x cm²	Resultierender Wirkwiderstand der Parallelschaltung $R_w = R/(1+\omega^2 R^2 C^2)$ in Ω x cm²	Resultierender Blindwiderstand der Parallelschaltung $R_b = R^2\omega C/(1+\omega^2 R^2 C^2)$ in Ω x cm²
	Mittelwert	Mittlerer Fehler des Mittels $F_m = \sqrt{\frac{\Sigma \Delta^2}{n(n-1)}}$	Mittelwert	Mittlerer Fehler des Mittels $F_m = \sqrt{\frac{\Sigma \Delta^2}{n(n-1)}}$			
1	22	± 0,35	11,5	± 0,26	11,0	6,2	9,9
2	15	± 0,31	9,6	± 0,11	9,2	3,6	6,5
5	9,2	± 0,4	7,7	± 0,3	4,2	1,6	3,5
12	6,0	± 0,24	6,3	± 0,2	2,1	0,7	1,9
16	5,5	± 0,26	5,9	± 0,17	1,7	0,5	1,5
20	5,3	± 0,25	5,7	± 0,3	1,4	0,4	1,3

Tab. 2. Ergebnis der Wechselstrommessung am System Pb/*4-m.* Schwefelsäure.

senheit einer praktisch kaum sichtbaren schlechtleitenden Oxydschicht mit einem Widerstand von ca. 1,5 Ohm · cm² immerhin ziemlich überraschend sein.

Ferner wurde eingangs darauf hingewiesen, daß auch eine Widerstandspolarisation eine gewisse Zeit zum Ausbilden und Abklingen braucht, was bisher in der Literatur nicht immer beachtet wurde. Man ist nunmehr für die beiden gemessenen Systeme in der Lage, die von der Dicke der jeweiligen Schicht unabhängige Abklingzeit nach $\tau = R \cdot C$ zu berechnen. So ergibt sich für die *Abklingzeit* der Widerstandspolarisation beim System Cu / Cu-Ionenlösung $\tau = 1{,}7 \cdot 10^{-5}$ sek und für das System Pb/*4-m.* Schwefelsäure $\tau = 3 \cdot 10^{-5}$ sek. Es ist vielleicht kein Zufall, daß diese Abklingzeiten größenordnungsmäßig übereinstimmen mit der Belastungsdauer während einer Viertelperiode derjenigen Wechselstromfrequenz, oberhalb der die gemessenen Beträge C und R frequenzunabhängig werden.

Unter plausibler Annahme einer Schichtdicke von 100 Å ergibt sich z. B. für die Bleisulfatschicht ein *spezifischer Widerstand* $\varrho = 5 \cdot 10^6$ Ohm · cm. Für die auf der Oberfläche der Kupferelektrode *angenommene Oxydschicht*, unter der Annahme einer Schichtdicke von 10 Å, würde der *spezifische Widerstand* $1{,}5 \cdot 10^7$ Ohm · cm betragen, was größenordnungsmäßig zwischen dem angegebenen spezif. Widerstand für CuO von $2 \cdot 10^6$ Ohm · cm und dem für Cu_2O zu $0{,}6 \cdot 10^6$ bis $2 \cdot 10^7$ Ohm · cm liegt. Ferner muß bei so schlecht leitenden Grenzflächenschichten auf Elektroden der auf den Elektrodenabstand 0 extrapolierte Widerstand einer Leitfähigkeitszelle einen endlichen Wert besitzen, wie sich im Versuch unmittelbar bestätigen läßt. Solche Grenzflächenschichten können an einer stromlosen definierten einfachen Elektrode das chemisch-thermodynamische Gleichgewicht und das dazugehörige Galvanipotential nicht stören; ja u. U., wie bei Elektroden zweiter Art, sind sie sogar dazu sehr wesentlich. Dagegen können sie sehr wohl das Mischpotential einer stromlosen Mehrfachelektrode und vor allen Dingen die Polarisationseigenschaften einer gleichstromdurchflossenen einfachen Elektrode mitbeeinflussen.

Soweit sich Widerstandspolarisation bemerkbar macht, ist allerdings zu beachten, daß die Dicke solcher Schichten stark abhängig ist von der Vorgeschichte und der Behandlung der Elektrode. Insbesondere kann durch Gleichstrombelastungen eine Vergrößerung bzw. Verkleinerung der Schichtdicke dieser Grenzflächenschichten erfolgen. So würde man im allgemeinen bei anodischer Belastung der Elektrode eine weitere Bildung von Oxyd und damit eine Erhöhung des Widerstandes erwarten dürfen, während bei kathodischer Belastung die Reduktion solcher Oxydschichten und damit eine Verringerung des Widerstandes erfolgen kann. Andererseits ist umgekehrt durch Absprengen von Oxydschichten beim anodischen Inlösunggehen von Metallionen auch eine anodische Erniedrigung und durch kathodische Bildung von Hydridschichten eine kathodische Erhöhung der Widerstände von Grenzflächenschichten denkbar. Man kann also natürlich aus dem im unbelasteten Zustand einer Elektrode gemessenen Widerstand einer Grenzflächenschicht auch keine allzu weitgehenden Schlüsse auf die bei stärkeren Gleichstrombelastungen auftretende Gesamtpolarisation ziehen.

Anmerkung bei der Korrektur: Bei der Fortsetzung der vorstehenden Untersuchung wurde festgestellt: 1. Die Frequenz-Unabhängigkeit von R und C tritt auch bei der Ausdehnung der Frequenzen bis zu 100000 Hz auf. 2. Am System Ag/AgJ/Ag+-Lösung nehmen mit zunehmender, anodisch hergestellter Schichtdicke von AgJ die frequenzunabhängigen Werte von R und C erwartungsgemäß zu bzw. ab, während $\tau = R \cdot C$ — außer bei den dünnsten Schichten — verhältnismäßig konstant bleibt.

Wir benützen gern die Gelegenheit, Hrn. Prof. Dr. Heinrich Faßbender als Gast und Hrn. Dipl.-Ing. Karl Hoffmann für wertvolle elektrotechnische Ratschläge und Hilfeleistung verbindlichst zu danken.

Zur Biochemie der Schilddrüsenfunktion IV[1]: Mehlnährveränderungen der Kaninchen-Thyreoidea

Von Theodor Wagner-Jauregg und Friedrich Hüter

Aus dem Institut für Chemotherapie „Georg-Speyer-Haus", Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. **1**, 392—395 [1946]; eingegangen am 20. Mai 1946)

Einseitige Fütterung von Kaninchen mit Weizenmehl ruft nach einigen Wochen eine histologische Schilddrüsenveränderung, ohne Vergrößerung, hervor, die als Anzeichen einer beginnenden Organschädigung zu betrachten ist. Gleichzeitige Verabreichung von C-Vitamin unterdrückt diesen Effekt, B-Vitamine oder Spuren Jod beeinflussen ihn nicht. Roggenmehlernährung ergibt normale Schilddrüsen. Die Kohlkropfnoxe wird in ihrer Wirkung durch Weißmehlfutter abgeschwächt.

Die über einen längeren Zeitraum täglich durchgeführte Verabreichung von Präparaten mit der Schlundsonde stellt für Kaninchen eine unphysiologische, nicht ungefährliche Belastung dar. Eine andere Möglichkeit der peroralen Behandlung ist das Verfüttern von mit Wasser angeteigten und nachher getrockneten *Mehlplätzchen*, denen bei der Zubereitung der zu prüfende Stoff beigemengt wird. Wir stellten aber vor einigen Jahren fest, daß die während mehrerer Wochen durchgeführte einseitige Ernährung mit täglich 80 g Weizenmehl (Type 1050), neben Heu, nicht ohne Einfluß auf die Kaninchenschilddrüse bleibt: es kommt zwar nicht zur Vergrößerung, aber zu einer deutlichen histologischen Veränderung des Organs, bei erniedrigtem Jodgehalt[2]. Die damals nur an zwei Tieren erhobenen Befunde konnten im Laufe der letzten Jahre durch weitere Beispiele bestätigt werden, wobei täglich 5 γ Jod oder 200 γ Vitamin B_1 bzw. beides zugefüttert wurde, ohne daß sich der Befund wesentlich änderte (Tab.). Im mikroskopischen Bild ist das charakteristischste Merkmal wohl die *vermehrte Epithelbildung*; die Follikel sind verkleinert, vielfach nur teilweise gefüllt, häufig überhaupt leer (Abb. 1 u. 2). Der Kontrollversuch mit *Roggenmehlplätzchen* (Kaninchen 446 und 439, Tab.) ergab, mit oder ohne Zulage

[1] III. Mitteilg.: F. Hüter, diese Z. **1**, 283 [1946].

[2] Th. Wagner-Jauregg u. J. Koch, unveröffentlicht.

Soweit sich Widerstandspolarisation bemerkbar macht, ist allerdings zu beachten, daß die Dicke solcher Schichten stark abhängig ist von der Vorgeschichte und der Behandlung der Elektrode. Insbesondere kann durch Gleichstrombelastungen eine Vergrößerung bzw. Verkleinerung der Schichtdicke dieser Grenzflächenschichten erfolgen. So würde man im allgemeinen bei anodischer Belastung der Elektrode eine weitere Bildung von Oxyd und damit eine Erhöhung des Widerstandes erwarten dürfen, während bei kathodischer Belastung die Reduktion solcher Oxydschichten und damit eine Verringerung des Widerstandes erfolgen kann. Andererseits ist umgekehrt durch Absprengen von Oxydschichten beim anodischen Inlösunggehen von Metallionen auch eine anodische Erniedrigung und durch kathodische Bildung von Hydridschichten eine kathodische Erhöhung der Widerstände von Grenzflächenschichten denkbar. Man kann also natürlich aus dem im unbelasteten Zustand einer Elektrode gemessenen Widerstand einer Grenzflächenschicht auch keine allzu weitgehenden Schlüsse auf die bei stärkeren Gleichstrombelastungen auftretende Gesamtpolarisation ziehen.

Anmerkung bei der Korrektur: Bei der Fortsetzung der vorstehenden Untersuchung wurde festgestellt: 1. Die Frequenz-Unabhängigkeit von R und C tritt auch bei der Ausdehnung der Frequenzen bis zu 100000 Hz auf. 2. Am System Ag/AgJ/Ag+-Lösung nehmen mit zunehmender, anodisch hergestellter Schichtdicke von AgJ die frequenzunabhängigen Werte von R und C erwartungsgemäß zu bzw. ab, während $\tau = R \cdot C$ — außer bei den dünnsten Schichten — verhältnismäßig konstant bleibt.

Wir benützen gern die Gelegenheit, Hrn. Prof. Dr. Heinrich Faßbender als Gast und Hrn. Dipl.-Ing. Karl Hoffmann für wertvolle elektrotechnische Ratschläge und Hilfeleistung verbindlichst zu danken.

Zur Biochemie der Schilddrüsenfunktion IV[1]: Mehlnährveränderungen der Kaninchen-Thyreoidea

Von Theodor Wagner-Jauregg und Friedrich Hüter

Aus dem Institut für Chemotherapie „Georg-Speyer-Haus", Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. **1**, 392—395 [1946]; eingegangen am 20. Mai 1946)

Einseitige Fütterung von Kaninchen mit Weizenmehl ruft nach einigen Wochen eine histologische Schilddrüsenveränderung, ohne Vergrößerung, hervor, die als Anzeichen einer beginnenden Organschädigung zu betrachten ist. Gleichzeitige Verabreichung von C-Vitamin unterdrückt diesen Effekt, B-Vitamine oder Spuren Jod beeinflussen ihn nicht. Roggenmehlernährung ergibt normale Schilddrüsen. Die Kohlkropfnoxe wird in ihrer Wirkung durch Weißmehlfutter abgeschwächt.

Die über einen längeren Zeitraum täglich durchgeführte Verabreichung von Präparaten mit der Schlundsonde stellt für Kaninchen eine unphysiologische, nicht ungefährliche Belastung dar. Eine andere Möglichkeit der peroralen Behandlung ist das Verfüttern von mit Wasser angeteigten und nachher getrockneten *Mehlplätzchen*, denen bei der Zubereitung der zu prüfende Stoff beigemengt wird. Wir stellten aber vor einigen Jahren fest, daß die während mehrerer Wochen durchgeführte einseitige Ernährung mit täglich 80 g Weizenmehl (Type 1050), neben Heu, nicht ohne Einfluß auf die Kaninchenschilddrüse bleibt: es kommt zwar nicht zur Vergrößerung, aber zu einer deutlichen histologischen Veränderung des Organs, bei erniedrigtem Jodgehalt[2]. Die damals nur an zwei Tieren erhobenen Befunde konnten im Laufe der letzten Jahre durch weitere Beispiele bestätigt werden, wobei täglich 5 γ Jod oder 200 γ Vitamin B_1 bzw. beides zugefüttert wurde, ohne daß sich der Befund wesentlich änderte (Tab.). Im mikroskopischen Bild ist das charakteristischste Merkmal wohl die *vermehrte Epithelbildung*; die Follikel sind verkleinert, vielfach nur teilweise gefüllt, häufig überhaupt leer (Abb. 1 u. 2). Der Kontrollversuch mit *Roggenmehlplätzchen* (Kaninchen 446 und 439, Tab.) ergab, mit oder ohne Zulage

[1] III. Mitteilg.: F. Hüter, diese Z. **1**, 283 [1946].

[2] Th. Wagner-Jauregg u. J. Koch, unveröffentlicht.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

von B-Vitaminen, eine ziemlich normale, jodhaltige Schilddrüse, deren histologisches Bild Abb. 3 wiedergibt. Das dunkle Mehl ist also auch hinsichtlich der Schilddrüse ernährungsmäßig höher einzuschätzen als das weiße.

Daß Menge und Art der Ernährung das histologische Bild der Schilddrüse beeinflussen können, ist bekannt[3]. Es wurden außer dem Kohlkropf vor allem Veränderungen beschrieben, die durch *Hunger, Vitaminmangel,* einseitige *fett-* und *eiweißreiche* Nahrung entstehen. Nach Fordyce[3] zeigt die Rattenschilddrüse bei reiner *Milch*-Nahrung große kolloidreiche Bläschen mit kleinen Epithelien, während bei Darreichung von *Milch und Brot* die Bläschen kleiner und kolloidärmer sind und das Epithel zylindrisch wird. W. Hoffmann[4] berichtete vor einiger Zeit über die Entwicklung eines Kropfes bei einem 2-jährigen Knaben nach etwa 5-mon. einseitiger Milch-Mehl-Ernährung. Ausschließliche *Mehl*-Nahrung verursacht nach Watson[3] bei jungen *Ratten* neben allgemeinem Gewichtsverlust ein mehr zelluläres Aussehen der Schilddrüsen mit kleineren Bläschen, größeren Epithelien und weniger Kolloid, als man es bei Tieren sieht, welche Milch und Brot erhalten haben. Die beschriebenen Schilddrüsenbefunde decken sich im wesentlichen mit den von uns an Weizenmehl-*Kaninchen* jetzt erhobenen.

O. Stiner[5] fütterte *Meerschweinchen* mit stark gekochter Milch und Zwieback aus feinstem *Weizenmehl.* Das sind Bedingungen, die beim Säugling zu Skorbut führen. Auch bei den so ernährten Versuchstieren traten die Erscheinungen des Vitamin-C-Mangels auf, außerdem war aber auch die Thyreoidea stark hyperämisch, oft deutlich vergrößert und asymmetrisch. Die histologische Untersuchung ergab einfache Hyperplasien bis zur typisch parenchymatösen Struma.

Da skorbutische Symptome beim Kaninchen unbekannt sind, war äußere Manifestation eines Ascorbinsäuredefizites in unseren Versuchen nicht zu erwarten. Daß aber ein relativer Vitaminmangel[6] bei der Weißmehlfütterung tatsächlich vorliegt, geht daraus hervor, daß *ein unter Ascorbinsäure-Zulage mit Weizenmehl ernährtes Kaninchen* (Nr. 467 Tab.) *vollkommen normale Schilddrüsenverhältnisse zeigte.* Danach muß man die einseitige Weizenmehlkost als eine C-Vitamin verbrauchende Belastung ansehen, die sich nur durch äußere Zufuhr von Ascorbinsäure ausgleichen läßt. Die Verhältnisse sind offenbar ähnliche wie bei Kohlfütterung, wo die Kohlnoxe auch nur bei C-Vitamin-Armut Struma erzeugt[7]. Ungeklärt bleibt noch der in der histologischen Struktur der Schilddrüse zum Ausdruck kommende ernährungs-

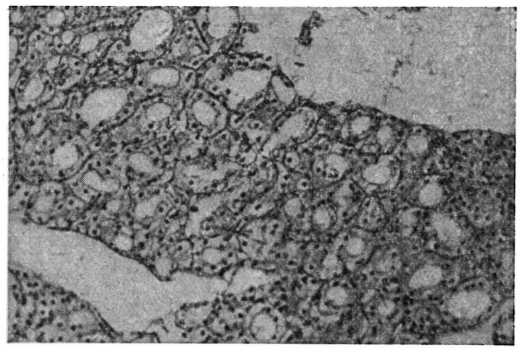


Abb. 1. Kaninchen Nr. 443. 50 Tage 80 g Weizenmehl + 200 γ Vitamin B_1 pro die (Vergr. 150/1).

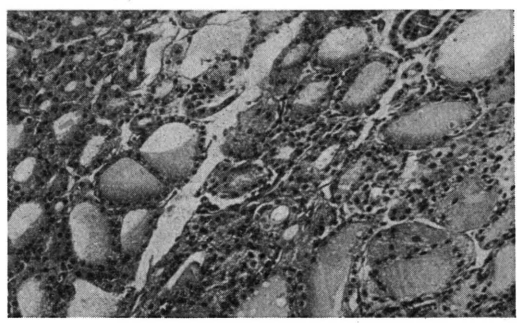


Abb. 2. Kaninchen Nr. 430. 47 Tage 80 g Weizenmehl + 5 γ Jod pro die. Roter SD-Lappen (Vergr. 150/1).

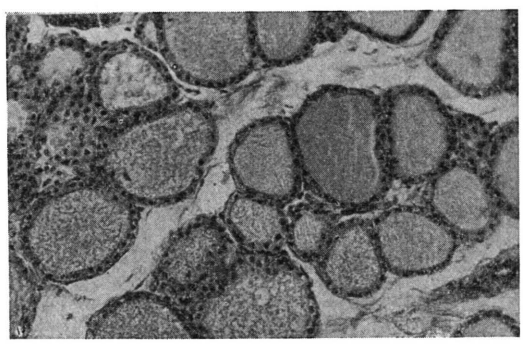


Abb. 3. Kaninchen Nr. 446. 50 Tage 80 g Roggenmehl pro die (Vergr. 150/1).

physiologische Unterschied des Weizen- und Roggenmehles, der sicher nicht auf einem so viel höheren C-Vitamin-Gehalt letzterer Getreidesorte beruhen kann.

Es war von Interesse, festzustellen, ob und in

[3] Literatur bei C. Wegelin in Henke-Lubarsch, Handbuch d. spez. pathol. Anatomie u. Physiologie, Bd. 8, S. 64—68. Verlag J. Springer Berlin 1926.

[4] Schweiz. med. Wschr. **24**, 95 [1943].

[5] ebenda **5**, 391 [1924].

[6] Im Sinne von Kl. Schwarz, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **281**, 109 [1944].

[7] Webster, Bericht über die II. internat. Kropfkonferenz, Bern 1933; Marine u. Mitarb., J. exp. Medicine **57**, 121 [1933]; F. Hüter, diese Z. **1**, 283 [1946].

Kaninchen			Futter (außer Heu + dest. H_2O) pro die	Versuchsdauer	Anfangs-Gewichte in g	Gewichtzunahme in g	End-Gewichte in g	Schilddrüse (SD)					Leber			
Nr.	Geschl.	Rasse						Aussehen	Frischgew. in g	g/kg Körpergew.	mg % Jod**	Histologisches Bild****	Aussehen	Frischgew. in g	% d. Körpergew.	% Glykogen***
430	♀	Chinchilla	80 g Weizenmehl (Typ 1050) + 5 γ J	2. 6.—26. 7. 44 47 Tage	2130	+760	2890	Ein Lappen blaßrot der andere rot	0,08	0,027	nicht ermittelt	Roter Lappen: Mittelgroße Follikel; zum großen Teil mit gefärbtem Kolloid gut gefüllt. Die Zellen kubisch, Protoplasma dunkel, Kerne dicht (Abb. 2). Blaßroter Lappen: Ziemlich übereinstimmender Befund.	normal	88	3,0	5,58
444	♀	feldgraues Tier	wie oben	1.11.—21.12.44 50 Tage	1550	+320	1870	rot	0,12	0,064	4,78	Kleine Follikel, meist ohne Kolloid; hohes Epithel. Beginnende Struma diffusa parenchymatosa. Aehnlich SD Nr. 443, aber Epithel noch stärker entwickelt.	blaß	79,8	4,2	5,34
433	♂	schwz.-braun. Tier	wie oben + zusätzlich 200 γ Vit. B_1 ab 9. 8.	14. 6.—18. 9. 44 96 Tage	2010	+690	2700	blaßrot	0,11	0,040	13,41	Follikel mittelgroß, Zellen kubisch, dunkel, Protoplasma homogen. Kerne dicht. Das Kolloid gleichmäßig rot gefärbt.	normal	47	2,7	5,52
443	♀	mausgraues Tier	80 g Weizenmehl + 200 γ Vit. B_1	1.11.—21.12.44 50 Tage	2060	+360	2420	rot	0,18	0,074	nicht ermittelt	Mittelgroße, kolloidfreie Follikel mit regelmäßigem, hohem Epithel. Plasma wabig, Kerne rund (Abb. 1). Aehnlichkeit mit SD Nr. 444.	normal	102	4,2	10,84
467	♂	Bastard	80 g Weizenmehl + 25 mg Vit. C (Na-Salz)	13.2.46—9.4.46 55 Tage	1950	+650	2600	blaß	0,14	0,054	10,53	Normale Schilddrüse.	schokoladenbraun brüchig	70,1	2,7	10,08
446	♀	schwz. Riese	80 g Roggenmehl	30.11.44-20.1.45 50 Tage	1780	+440	2220	blaßrot	0,11	0,049	24,91	Große Follikel, meist mit gleichmäßig blaßrotem Kolloid, z. T. mit feinkörnigen Ausfällungen gefüllt. Zellen groß und regelmäßig, Plasma hell, aufgelockert. Kerne mitteldicht. Bild einer fast normalen SD (Abb. 3).	graubraun	102,8	4,63	8,10
439	♀	schwz. Riese	80 g Roggenmehl +B-Vitamin-Komplex* „Roche“	28.9.—17.11.44 50 Tage	1690	+840	2530	rot	0,16	0,063	10,02	Ziemlich normale Schilddrüse, ähnlich Nr. 446.	normal	93,5	3,7	8,8
450	♀	Albino	80 g Weizenmehl + 80 g Trockenweißkr.	11.12.44-19.1.45 39 Tage	2530	+370	2900	rot—sattrot	0,31	0,107	nicht ermittelt	Kleine, leere Follikel; Epithelwucherung. Beginnende Struma diffusa parenchymatosa.	dunkelrotbraun	89,2	3,07	1,74
445	♀	schwz.-graues Hängeohr-Kaninchen	57 g Weizenmehl + 14 g weißer Senfsamen	1.11.44-10.1.45 70 Tage	1740	+370	2110	blaßrot	0,18	0,085	3,27	Große, leere Follikel, vereinzelt mit Kolloidgerinnsel. Basedowähnliche SD, wie Abb. 2 i. d. Arbeit Wagner-Jauregg u. E. Schreiber[9] (Allylthioharnstoff-Versuch).	normal	53,9	2,55	1,59
436	♀	Chinchilla	80 g Weizenmehl + 700 mg Sinalbin + 35 ccm Myrosinlösung	6. 9.—7. 10. 44 31 Tage	1920	+330	2250	blaß (rote Stelle)	0,13	0,058	15,90	Leere und mit Kolloid gefüllte Follikel, anomale Formen. SD-Veränderung im Sinne einer beginnenden Struma diff. parench. Wie Arbeit Maschmann[8], Abb. 10 (gekochtes Sauerkraut).	normal	88	3,9	8,68

Übersicht über die Versuchsergebnisse

welcher Weise die Weizenmehlfütterung die Wirkung der pflanzlichen Kropfnoxe beeinflußt. Mit täglich 80 g *Trockenweißkraut* + 80 g *Weißmehl* erhielten wir nach 39 Tagen eine mäßig vergrößerte Schilddrüse (Kaninchen 450, Tab., 107 mg SD/kg Körpergewicht), mit 14 g weißem *Senfsamen* + 57 g *Weizenmehl* pro die nach 70-tägiger Versuchsdauer ebenfalls eine nur sehr geringe Hyperplasie (Kaninchen 445, Tab., 85 mg Schilddrüse pro 1 kg Körpergewicht, gegen 40—60 mg SD/kg Körpergewicht bei unseren Normaltieren). E. Maschmann, R. Frey und E. Schreiber[8] fanden dagegen beim Verfüttern von täglich 20 g Senfsamen mit nur 10 g Weizenmehl nach 2 Mon. beträchtlich vergrößerte Schilddrüsen von durchschnittlich 1 g Gewicht. Die Weizenmehlnahrung bereitet demnach keineswegs der im Weißkraut bzw. Senfsamen vorhandenen Kropfnoxe den Boden, sondern schwächt diese eher in ihrer Wirkung ab, obwohl beide Noxen hinsichtlich der Hervorrufung eines relativen C-Mangels gleichsinnig funktionieren. Im oben angeführten Versuch mit dem Weißkraut war die Thyreoidea jodfrei, im Senfsamen-Experiment jodarm. Bemerkenswert scheint der niedrige Leberglykogengehalt bei diesen beiden Tieren trotz guten Ernährungszustandes und Gewichtszunahme während des Versuches.

Da *Allylthioharnstoff* und *Benzylthioharnstoff* (die aus den entsprechenden Senfölen durch Anlagerung von Ammoniak gebildet werden) beim Kaninchen vergrößerte Schilddrüsen erzeugen[9], war das gleiche auch von *Sinalbin*, dem Thioglucosid des weißen Senfsamens, zu erwarten, aus dem bei der enzymatischen Spaltung mit Myrosin *p-Oxybenzylsenföl* entsteht. Ein früherer Versuch mit peroraler Verabreichung von Sinalbin + Myrosin durch die Schlundsonde schien auch für eine beginnende Schilddrüsenhyperplasie zu sprechen[2]. Die Verfütterung von tägl. 80 g Weizenmehl + 700 mg *Sinalbin* + 35 ccm *Myrosin*lösung[10] in Form von Keks ergab nach 31 Tagen Versuchsdauer eine Thyreoidea von normaler Größe (Tab., Kaninchen 436). Es hat demnach den Anschein, daß auch in diesem Falle das *Weizenmehl der pflanzlichen Kropfnoxe antistrumigen entgegenwirkt.* Das mikroskopische Schilddrüsenpräparat dieses Kaninchens zeigte allerdings schon die Zeichen einer beginnenden Struma diffusa parenchymatosa.

Von den Getreidearten kommt nach F. Blum[11] auch dem *Hafer*, in größerer Menge neben dem Weißkraut verfüttert, antistrumigene Wirkung zu. Diese Beispiele demonstrieren experimentell den günstigen Einfluß einer „gemischten Kostform" bezüglich der Kompensation zweier Nährschäden.

Die Beziehungen zwischen krankhaften Schilddrüsenveränderungen und Ernährungsfaktoren sind möglicherweise von allgemeinerer Bedeutung, als bisher angenommen wurde. So spielt die Art des Futters vielleicht auch bei einer vielen Tierärzten wohlbekannten Erscheinung, dem sogenannten *Herztod der Schweine*, mit eine Rolle. Das Krankheitsbild entspricht hier in vielen Punkten den Thyreotoxikosen des Menschen und ist nach J. Dobberstein und D. Matthias[12] primär als Schilddrüsenstörung zu deuten.

Frl. E. Schreiber wirkte an der Durchführung der Versuche gewissenhaft mit.

[8] Mitteil. Staatl. Institut experim. Therapie u. Forschungsinstitut f. Chemotherapie, Frankfurt a. M., Heft 44, S. 16 [1944]. Verlag G. Fischer, Jena.

[9] Th. Wagner-Jauregg u. E. Schreiber, Biochem. Z. **317**, 21 [1944].

[10] Darst. nach Bamann-Myrbäck, Methoden d. Fermentforschung, S. 1835, Verlag G. Thieme, Leipzig 1940.

[11] Schweiz. med. Wschr. **24**, 1048 [1943].

[12] Berlin. u. Münch. tierärztl. Wschr. **1943**, 251; **1944**, 69; Z. Infek.-Krankh. usw. d. Haustiere **60**, 296 [1944].

Anmerkungen zu nebenstehender Tabelle:

* täglich: 0,1 mg Aneurin, 0,2 mg Lactoflavin, 2 mg Nicotinsäureamid, 0,2 mg Adermin, 0,3 mg pantothensaures Calcium. Wir verdanken der Firma Hoffmann-Laroche die Überlassung dieses Präparates.

** Bestimmung nach Blum, Schweiz. med. Wschr. **22**, 841 [1941].

*** Bestimmung nach Pflüger.

**** Für Beratung in der Beurteilung der Schnitte sind wir Hrn. Prof. Dr. A. Dietrich zu großem Dank verbunden.

Trägergranula und Ommochrompigmente in den Augen verschiedener Rassen und Transplantat-Träger von *Ephestia kühniella Z.* und *Ptychopoda seriata Schrk.*

Von Gisela Hanser

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biologie, Abt. Kühn, Hechingen

(Z. Naturforschg. **1**, 396—399 [1946]; eingegangen am 26. April 1946)

Die Ommochromfarbstoffe der Augenpigmente von *Ephestia* und *Ptychopoda* sind an Eiweiß-Trägergranula gebunden. Das Corneazellpigment unterscheidet sich von dem der übrigen pigmentierten Ommatidienzellen in der Pigmentkorngröße; an Stelle von Skotommin führt es in den *Ephestia*-Augen Xanthommin. Durch *a* wird der Skotommin- und der Xanthommingehalt vermindert, durch *a*+-Stoff-Zufuhr (durch +-Implantate oder Kynurenin-Injektion) wird er in *a*-Tieren gesteigert. In den Augen der *wa-Ephestien* fällt die zur Pigmentbildung notwendige Trägersubstanz aus. Das hellgelbe Pigment der *dec-Ptychopoda*-Augen färbt sich im kurzwelligen Licht rot aus. Die Fähigkeit zur +-Pigmentbildung in *a*-Augen nach +-Stoff-Zufuhr beginnt und erlischt in den einzelnen Zellelementen zu verschiedenen Zeiten.

Die genabhängige Augenpigmentbildung bei Insekten bietet ein günstiges Modell entwicklungsphysiologisch-genetischer Vorgänge[1].

Aus Tryptophan wird unter Wirkung eines Gens *(a*+*-Ephestia = v*+*-Drosophila)* Kynurenin gebildet[2] und aus diesem das *Ommochrom*, der Farbstoff der Insekten-Augenpigmente, aufgebaut [3, 4]. Die Untersuchung der quantitativen Beziehung zwischen zugeführtem Kynurenin und Ommochrom in den *Ephestia*-Augen ergab, daß etwa doppelt soviel *Skotommin* (Ommochrom der Schmetterlingsaugen) gebildet wie Kynurenin zugeführt wird[5], also entsteht das Skotommin aus Kynurenin in Verbindung mit andern, noch unbekannten Stoffen. In den Dipterenaugen bildet sich aus Kynurenin Ommatin, ein Ommochrom von geringerer Molekulargröße.

Die fertigen Augenpigmente sind im Pigmentkorn mit Eiweiß zu einem Chromoproteid verbunden[4]. Die letzte Stufe der Pigmentbildung verläuft strukturgebunden auf einer Trägersubstanz[6], die wahrscheinlich mit dem Eiweißkörper des Pigmentkorns identisch ist. Diese strukturgebundenen Vorgänge werden, wie Transplantationsversuche [7, 8] zeigten, durch die Mutation *wa* bei *Ephestia* und *dec* bei *Ptychopoda*, ebenso wie durch *w* bei *Drosophila*[9], gestört.

Außer dem in Ammoniak und Ameisensäure löslichen Skotommin (der „Rotkomponente") läßt sich noch eine wasserlösliche „Gelbkomponente" aus den *Ephestia*-Augen extrahieren. Letztere zerfällt in undialysables *Xanthommin* und einen dialysablen Anteil[3].

Die Zellelemente eines Ommatidiums des Superpositionsauges von *Ephestia* und *Ptychopoda* zeigt Abb. 1. Das Pigment häuft sich hauptsächlich in den Nebenpigmentzellen; die Retinulazellen sind bei *Ephestia* distal der Kernzone pigmentiert, bei *Ptychopoda* pigmentfrei. Die Corneapigmentzellen enthalten eine einschichtige Pigmentkornlage.

Bei +-*Ephestia* stellte ich *zwei verschiedene Augenpigmente in Granulaform* fest: ein dunkelbraunes, in Wasser unlösliches Pigment in den Retinula- und Nebenpigmentzellen und ein dunkelgelbes, wasserlösliches Pigment in den Corneapigmentzellen, dessen Pigmentkörner sich auch

[1] Zusammenfassung: A. Kühn, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Physik. Kl. [1941].
[2] A. Butenandt, W. Weidel u. E. Becker, Naturwiss. **28**, 63 [1940].
[3] E. Becker, Biol. Zbl. **59**, 597 [1939].
[4] E. Becker, Z. indukt. Abstammg. Vererbungsl. **80**, 157 [1942].
[5] A. Kühn u. E. Becker, Biol. Zbl. **62**, 303 [1942].
[6] R. Danneel, Biol. Zbl. **61**, 388 [1941].
[7] A. Kühn u. V. Schwartz, Biol. Zbl. **62**, 226 [1942].
[8] V. Schwartz, Biol. Zbl. **61**, 253 [1941].
[9] B. Ephrussi u. S. Chevais, Bull. Biol. France Belg. **72** [1938].

	Ephestia						*Ptychopoda*			
	+		*a*		*wa*		+		*dec*	
	Pigment	*entpig-mentiert*	*Pigment*	*entpig-mentiert*	*Pigment*	*entpig-mentiert*	*Pigment*	*entpig-mentiert*	*Pigment*	*entpig-mentiert*
Cornea-pigmentzellen	X	○	X	○	—	—	S	○	L	○
Neben-pigmentzellen	S	○	S	○	—	—	S	○	L	○
Retinulazellen	S	○	S	○	—	—	—	—	—	—

Tab. 1. Schematischer Vergleich der Pigmentarten, Pigmentmengen und Granulagrößen in verschiedenen Zellelementen bei verschiedenen Rassen von *Ephestia kühniella* und *Ptychopoda seriata*.
X = Xanthommin, S = Skotommin, L = im Licht aus färbbares Pigment.

durch größere Dimensionen von dem der übrigen Zellen unterscheidet (Abb. 1, Tab. 1). Das dunkelbraune Pigment zeigt das für *Skotommine* charakteristische Redoxverhalten[4]. Bei dem dunkel-

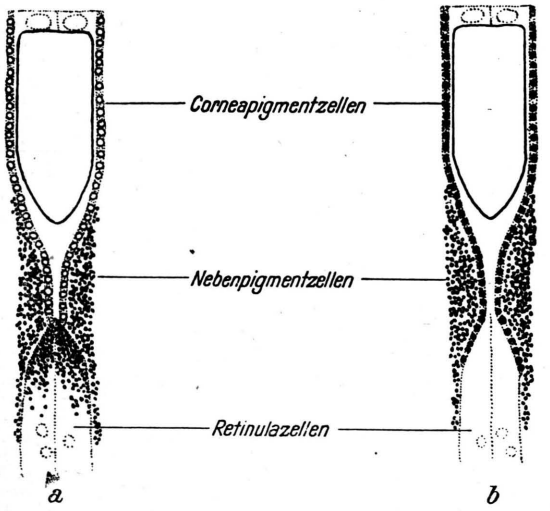


Abb. 1. Distalabschnitte von Ommatidien der Wildformen in Hellstellung (schematisch) a) *Ephestia*, b) *Ptychopoda*.

gelben Pigment der Corneapigmentzellen handelt es sich vermutlich um den von Becker mit *Xanthommin*[3] bezeichneten Stoff; darauf läßt die Wasserlöslichkeit schließen, das Redoxverhalten fehlt. Mit Heidenhainschem Hämatoxylin gefärbte Schnitte durch ein +-Auge enthalten in den Corneapigmentzellen kein Pigment mehr, sondern nur blaugefärbte Granula. Aus ihrer Verteilung kann man schließen, daß sie die Trägergranula des herausgelösten gelben Farbstoffs sind. Nach Entpigmentieren durch essigsaures $NaNO_2$ oder mittels der Palschen Bleichmethode bleiben auch an Stelle der dunkelbraunen Pigmentkörner der übrigen pigmentierten Zellen mit Hämatoxylin schwach färbbare Granula zurück (Tab. 1). Die *Trägergranula* besitzen eine geringe Größe (ca. 0,2 μ).

In der +-*Puppe* der Wildrasse tritt das Pigment zunächst in den Retinulazellen (0—200 Stdn. alte Puppe bei 20° Entwicklungstemperatur), von einem dorso-caudalen Augenbezirk aus über die Ommatidien fortschreitend, auf[10]. In den Nebenpigmentzellen entsteht das Pigment im Alter von 220 bis 240 Stdn. in allen Ommatidien gleichzeitig. Zuletzt erscheint das gelbe Xanthomminpigment in den Corneapigmentzellen (am 13. Tag der Puppenruhe). Mit zunehmendem Alter des Einzelkorns gehen Wachstum und Farbvertiefung einher. Als *Vorstufe der Pigmentkörner* sieht man in den Nebenpigmentzellen (220 Stdn.) mit Heidenhain-Hämatoxylin blaß blau gefärbte Granula auftreten, die sich allmählich durch braunes Pigment verdunkeln und wachsen. In den Retinulazellen sind Prägranula durch das dichte Plasma und chromatinreiche Kerne nicht sichtbar. Eine Beziehung der Prägranula zu Mitochondrien, die Voinov[11] als Pigmentvorstufe bei *Simulium*-Larven fand, konnte ich nicht feststellen; die Kullsche Mitochondrienfärbung fiel negativ aus.

Zu dem Gen a^+ kennen wir die Allele a („rotäugig") und a^k („kaffeebraunäugig")[12]. Das Augenpigment der a-Falter ist kleinkörniger als das von a^+[13], zeigt aber entsprechende Verteilung und Korngrößenunterschiede wie in den Zellen der

[10] W. Umbach, Z. Morph. Ökol. **28**, 561 [1934].
[11] V. Voinov, Arch. Zool. exp. gén. **67**, 233 [1928].
[12] H. Piepho, Roux' Arch. **133**, 495 [1935].
[13] E. Plagge, Roux' Arch. **132**, 648 [1935].

Schwarzäugigen. Das Pigment der Corneapigmentzellen ist wie im Wildauge grobkörniger als das der übrigen Pigmentzellen (Tab. 1). Der Vergleich ungefärbter Augenschnitte im Vergleichsmikroskop läßt erkennen, daß die Pigmentkörner der Corneapigmentzellen im *a*-Auge etwas heller gefärbt und kleiner als im +-Auge sind. Also wird *nicht nur der Skotommingehalt der Retinula- und Nebenzellpigmentkörner, sondern auch der Xanthommingehalt der Granula in den Corneapigmentzellen durch a vermindert.* Dieser histologische Befund stimmt mit Beckers[3] Feststellung bei der chemischen Analyse überein. Die Ommochrome sind im *a*-Auge wie im Wildauge an *Trägergranula* gebunden (Tab. 1), die nach Entpigmentierung zurückbleiben. In den *a*-Puppen erfolgt die Pigmentbildung in derselben Reihenfolge wie bei den Wildaugen[13], aber das *a*-Pigment bildet sich in einem späteren Entwicklungsstadium der Zellen.

Die weißäugige *Ephestia*-Mutante *wa* [1, 8] kann a^+ kryptomer führen; *wa* wird immer manifest, wenn das mutierte Allel homozygot vorhanden ist. Transplantate mit *wa* lösen in *a*-Wirtsaugen Ommochrombildung aus; *wa*-Augenimplantate geben mehr a^+-Stoff an *a*-Wirtsaugen ab als +-Implantate, da *wa*-Augen selbst kein a^+-Pigment bilden[7]. Die histologische Untersuchung von *wa* zeigt, daß nicht nur das Pigment fehlt, sondern auch keine mit Hämatoxylin färbbaren Granula gebildet sind (Tab. 1). Das wa^+-Gen greift bei der Prägranula-Bildung in den Entwicklungsgang ein; *wa unterdrückt die zur Augenpigmentsynthese notwendige Bildung von Trägersubstanz.*

Bei *Ptychopoda* fehlt in den Retinulazellen das Pigment vollständig (Abb. 1b). In den Corneapigmentzellen liegen wie bei a^+ größere Pigmentgranula als in den Nebenpigmentzellen; sie führen aber kein Xanthommin wie bei *Ephestia*, sondern dunkelbraunes Skotommin wie die Nebenpigmentzellen (Abb. 1b, Tab. 1). An Hand der Korngröße des Corneazellpigments kann man im helladaptierten Auge feststellen, daß die Corneapigmentzellen sehr weit proximalwärts reichen und die distale Spitze der Retinulazellen glockenförmig umfassen (Abbildung 1b); sie können auf diese Weise das fehlende Retinulazellpigment bei *Ptychopoda* in der Hellstellung funktionell ersetzen.

Die Mutation *dec* von *Ptychopoda* hat im Dunkeln aufgezogen *hellgelbe Augen.* Das *dec*-Pigment ist kleinkörniger als das des dec^+-Auges und fehlt wie bei der Wildform in den Retinulazellen. Die Pigmentkörner der Corneapigmentzellen sind größer als die der Nebenpigmentzellen, aber ebenfalls hellgelb (Tab. 1). Der gelbe Farbstoff des Cornea- und Nebenzellpigments löst sich in Wasser. Im Augenpigment-Ausstrich bleiben bei dec^+ und *dec* nach Pigmententfernung *Trägergranula* wie bei a^+ und *a* zurück (Tab. 1). Die *dec*-Augen besitzen die Eigentümlichkeit, daß sie sich *im Licht von Gelb über Orange zu Rot ausfärben*[14]. Die Ausfärbung beruht auf direkter Lichtwirkung; bei einseitiger Beleuchtung wird die vom Licht abgewandte Seite nicht ausgefärbt. Zur Ermittlung der bei der Ausfärbung wirksamen Wellenlängen wurden die Köpfe der *dec*-Falter mit einem Quecksilber-Monochromator bestrahlt[15]. Die *größte Wirksamkeit zeigten Strahlen der Wellenlänge 313* mμ, kurzwelligere Strahlen (302 mμ) wirken tödlich. Bei $\lambda = 546$ mμ erfolgt keine Pigmentausfärbung. Das histologische Präparat zeigt, daß die gelben Pigmentgranula in Cornea- und Nebenpigmentzellen sich bei Belichtung in gleicher Weise rot ausfärben und an Größe zunehmen. In welcher chemischen Beziehung das lichtausfärbbare *dec*-Pigment zum Skotommin steht, kann durch die histologische Untersuchung nicht beantwortet werden. Es könnte ein Zusammenhang zwischen *dec*-Pigment und dem Stoffbestand bestehen, der neben Kynurenin zur Hälfte an der Skotomminbildung beteiligt ist; oder es könnte sich um einen Stoff außerhalb des bisher bekannten Weges der Augenpigment-Synthese handeln. Daß das gelbe *dec*-Pigment an denselben Granula entsteht, die in dec^+-Augen das Skotommin bilden, wird dadurch bewiesen, daß die *dec*-Pigmentkörner dieselbe Lage in den Zellen und dieselben Größenunterschiede zwischen Corneazellpigment einerseits und Nebenzellpigment andererseits aufweisen. Transplantationsversuche[8, 14] zeigen, daß *dec-Tiere* +-Stoff bilden, den sie selbst nicht zur Skotomminsynthese verwenden können. Ob man bei der Mutation $dec^+ \rightarrow dec$ den Grund dafür in einer Änderung der Natur des Trägereiweißes oder des Fermentsystems, welches normalerweise bei der Skotomminbildung beteiligt ist, suchen muß, kann durch die histologische Untersuchung nicht entschieden werden.

Die Retinulazellen der Augen von *Ptychopoda* und *wa-Ephestia* machen, obwohl sie kein Pigment

[14] A. Kühn, Naturwiss. **27**, 787 [1939]. — A. Kühn, Z. indukt. Abstammg. Vererbungsl. **78**, 1 [1940].

[15] Die Versuche wurden im Institut für Strahlenforschung der Universität Berlin durchgeführt; ich danke Hrn. Prof. Dr. Friedrich für seine Unterstützung.

enthalten, bei Dunkeladaptation dieselben Formveränderungen durch wie die Retinulazellen der +-Augen.

Die Pigmentbildung in den einzelnen Zellelementen des Ommatidiums im *a*-Auge nach a^+-Stoff-Zufuhr ist von dem Zeitpunkt der Zufuhr abhängig. Die histologische Untersuchung der durch +-Augenimplantate ausgefärbten *a*-Falteraugen läßt drei Stufen unterscheiden:

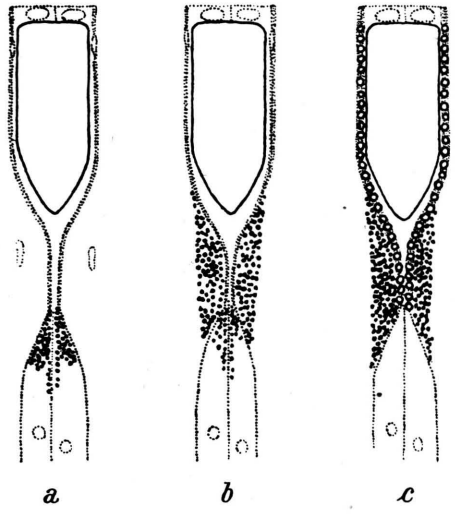


Abb. 2. Durch +-Implantate ausgefärbte Augen von *a-Ephestia* (distale Ommatidien-Abschnitte, schematisch): a) +-Implantat in Vorpuppe, b) +-Implantat in junge Puppe, c) +-Implantat in ältere Puppe.

1. Wird ein Stück +-Auge in das Auge einer *a-Vorpuppe* eingepflanzt, so bildet sich im Wirtsauge +-Pigment in den Retinulazellen; Neben- und Corneapigmentzellen enthalten nur *a* entsprechendes Pigment (Abb. 2a).

2. Nach Implantation in eine *junge Puppe* wird im Wirtsauge in den Retinulazellen nur wenig, in den Nebenpigmentzellen reichlich +-Pigment gebildet; in den Corneapigmentzellen ist das *a*-Pigment nicht ausgefärbt (Abb. 2b).

3. +-Implantate in *ältere Puppen* veranlassen im Wirtsauge in Neben- und Corneapigmentzellen +-Pigmentbildung. Die Retinulazellen bleiben ohne +-Pigment (Abb. 2c).

Injiziert man 10 γ Kynurenin in eine 1—5 Tage alte *a*-Puppe, so entspricht die Pigmentierung der Imaginalaugen der zweiten Stufe, nur sind auch die Corneapigmentzellen +-gemäß ausgefärbt, da der +-Stoff, im Gegensatz zu dem von Implantaten gelieferten, im Überschuß zur Verfügung steht. Bei Kynurenin-Injektion nach mehr als 7 Tagen Puppenruhe entspricht die Pigmentbildung der Stufe 3. Nach dem 12. Tag nach der Verpuppung bleiben +-Implantate[16] und Kynureningaben[5] wirkungslos; die Zellen haben ihr Ausfärbungsvermögen verloren. *Die einzelnen Zellelemente des Auges sprechen also zu verschiedenen Entwicklungszeiten auf +-Stoff in unterschiedlichem Maße an.*

Nach Implantation von Augenanlagen (0 bis 24 Stdn. nach Verpuppung) von *Ptychopoda dec*$^+$ und *dec* in *Ephestia a* stellte sich heraus, daß die *a*-Falteraugen mit *dec*$^+$-Implantaten (9 Exemplare) die Pigmentbildung entsprechend Abb. 2a, die mit *dec*-Implantaten (4 Exemplare) die Pigmentierung entsprechend Abb. 2c aufweisen. Die Pigmentbildung entsprechend Abb. 2b tritt bei *dec*$^+$- (3 Exemplare) und *dec*- (4 Exemplare) Transplantatträgern auf. Offenbar *setzt die +-Stoffabgabe bei dec später ein als bei dec*$^+$.

Die Transplantations- und Injektionsversuche zeigen außerdem, daß nicht nur die Skotommin-, sondern *auch die Xanthomminsynthese in den Corneapigmentzellen durch +-Stoff-Zufuhr gesteigert wird.* Hiermit wird die *Verwandtschaft des Xanthommins mit den Ommochromen*, die Becker[3] vermutete, bewiesen. Hierauf wies auch die Tatsache hin, daß bei *Ptychopoda* die den Xanthomin-Granula von *Ephestia* entsprechenden großen Granula der Corneapigmentzellen Skotommin bilden.

In den *Ephestia*-Augen sind die Zellelemente des Ommatidiums nicht nur morphologisch, sondern auch in ihrem chemischen Bildungsvermögen differenziert.

[16] E. Plagge, Z. indukt. Abstammg. Vererbungsl. **72**, 127 [1936].

Hirnbioelektrische Untersuchungen zur Frage der α-Wellen beim Kaninchen*

Von Reinhold Grüttner

Aus dem ehemaligen Kaiser-Wilhelm-Institut für Hirnforschung, Berlin-Buch

(Z. Naturforschg. **1**, 400—410 [1946]; eingegangen am 29. April 1946)

Bei Ableitungen von der Hirnrinde (oder genauer von der Dura) des nicht aufgespannten, nicht narkotisierten Kaninchens fanden sich über der ganzen Konvexität gleichartige, regelmäßige, sinusförmige Potentialschwankungen von etwa 5 bis 7 Hz. Diese „6-Hz-Schwankungen", die stets vorhanden waren, wenn das Kaninchen sich bewegte, unterscheiden sich deutlich von den erheblich größeren, unregelmäßigeren und durchschnittlich trägeren Potentialschwankungen, die man von der Rinde des unbeweglich aufgespannten Kaninchens erhält („Feldeigenströme" nach A. E. Kornmüller). Die „Feldeigenströme" konnte man auch von der Rinde des nicht aufgespannten Kaninchens ableiten, aber nur, wenn dieses sich vollkommen ruhig verhielt.

Es wird die Frage erörtert, inwieweit die 6 Hz-Schwankungen den α-*Wellen* des Menschen, die „Feldeigenströme", den vom *schlafenden* Menschen abgeleiteten Potentialschwankungen entsprechen.

Die fruchtbare Weiterentwicklung der hirnbioelektrischen Forschung wird dadurch behindert, daß die Ergebnisse der *tierexperimentellen* Untersuchungen mit den am *Menschen* gemachten Befunden immer noch nicht völlig in Übereinstimmung gebracht werden konnten. Denn da man beim Menschen im wesentlichen auf die Ableitung der durch die Kopfhaut erfaßbaren, von der Hirnrinde der Konvexität stammenden Potentialschwankungen angewiesen ist und eine Ableitung von tiefer liegenden Hirnabschnitten oder auch von anderen Rindengebieten kaum möglich ist, wird ein wirkliches Verständnis der am Menschen beobachteten hirnbioelektrischen Erscheinungen nur durch das Tierexperiment zu erzielen sein. Solange aber die Frage ungeklärt oder auch nur in erheblichem Maße strittig ist, inwieweit die im Tierexperiment gemachten Beobachtungen sich auf den Menschen übertragen lassen (und umgekehrt), wird ein sicheres Vorwärtsschreiten auf diesem Forschungsgebiet nicht möglich sein.

Für die spontane elektrische Aktivität des menschlichen Gehirns (soweit sie sich durch Ableitung von der Kopfhaut erfassen läßt) ist der von H. Berger[1] entdeckte α-Rhythmus charakteristisch, wenn man von kleineren, frequenteren, bisher wegen ihrer Kleinheit noch nicht genauer erforschten Schwankungen (β-Wellen nach Berger) absieht. Es dürfte heute, insbesondere durch die Untersuchungen von A. E. Kornmüller und R. Janzen[2] sowie M. A. Rubin[3] als entschieden gelten, daß es keine bevorzugten Orte (wie etwa den occipitalen Fokus Adrians[4]) für die Entstehung des α-Rhythmus gibt, sondern *alle* Teile der Hirnrinde imstande sind, α-Wellen, also annähernd sinusförmige Potentialschwankungen, deren Frequenz zwischen 8 und 12 Hz liegt, zu produzieren. Diese α-Wellen zeigen zwar bezüglich ihrer Amplitude und Frequenz, bezüglich ihrer Phase und der Kontinuität ihres Auftretens gewisse lokale Unterschiede, jedoch ist der Grundtypus der Schwankungen bei einem gesunden, wachen, nicht ermüdeten Menschen über der ganzen Konvexität der gleiche (s. Abb. 5 A). Im Gegensatz hierzu ist die Frage, ob es auch beim *Tier* über der ganzen Konvexität gleichartige Potentialschwankungen vom Typ der α-Wellen gibt, nach wie vor strittig. Gegenüber den grundlegenden Untersuchungen Kornmüllers[5], der je nach dem architektonischen Feld der Hirnrinde, von dem abgeleitet wurde, einen anderen Typus von Potentialschwankungen fand, die er daher als

* Die Arbeit ist im Winter 1942/43 entstanden.

[1] Das Elektrenkephalogramm des Menschen, Nova acta Leopoldina. N. F., **6**, 173 ff. [1938].

[2] Arch. Psychiatr. **110**, 224 [1939]; Z. Neurol. **166**, 287 [1939].

[3] J. Neurophysiol. **1**, 313 [1938].

[4] E. D. Adrian u. B. H. C. Matthews. J. Physiol. **80**, 1 [1933]; E. D. Adrian u. K. Yamagiwa, Brain **58**, 323 [1935].

[5] A. E. Kornmüller, Die bioelektrischen Erscheinungen der Hirnrindenfelder, Thieme Leipzig 1937.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Feldeigenströme[5a] bezeichnete, wollen andere Autoren auch beim Tier in ähnlicher Weise wie beim Menschen einen α-Rhythmus gefunden haben[6]. Abgesehen davon, daß teilweise unter unphysiologischen Bedingungen gearbeitet wurde[7], oder daß man manchen Befunden, wie z. B. denen von Ectors, skeptisch gegenüberstehen muß, hat keiner dieser Autoren Stellung zu der Frage genommen oder eine befriedigende Erklärung dafür gegeben, wie sich ihre eigenen Befunde mit den Befunden Kornmüllers vereinigen lassen. Andererseits haben die einzigen Autoren (H. Rohracher[8] und H. Schaefer[9]), die zu dieser Frage Stellung genommen haben, selber keine hirnbioelektrischen Tierversuche ausgeführt.

Die hier mitgeteilten Versuche sind veranlaßt worden durch zufällige Beobachtungen bei hirnbioelektrischen Untersuchungen am Kaninchen, deren Problemstellung mit der Frage, ob es auch beim Tier α-Wellen gebe, ursprünglich nichts zu tun hatte. Die Tiere waren auf ein Tierbrett gespannt und zeigten, wie üblich, die von Kornmüller beschriebenen Feldeigenströme. Hierbei kam es vor — das war an sich nichts Ungewöhnliches —, daß die Feldeigenströme vorübergehend eine „Hemmung" aufwiesen. Die abgeleiteten Kurven zeigten hierbei fast gerade Linien, die sich aber bei genauerem Zusehen als ganz leicht gewellt erwiesen, und bei höherem Verstärkungsgrad traten diese Wellen deutlicher in Erscheinung.

Dieser Befund konnte dann immer wieder gemacht werden. Die Wellen waren auch bei Ableitung von subcortikalen Gebieten vorhanden, und es konnten auch Bedingungen gefunden werden, von denen das Verschwinden der Feldeigenströme und das Auftreten der regelmäßigen, an Amplitude wesentlich kleineren Wellen abhing. Aus Gründen, auf die später eingegangen wird, wurden die Versuche unter möglichst physiologischen Bedingungen, also am nicht aufgespannten, möglichst freibeweglichen Tier fortgesetzt.

[5a] Als Versuchstiere dienten Kornmüller Kaninchen und Affen. Die Kaninchen waren auf ein Tierbrett gespannt, die Affen befanden sich in Pernokton-Narkose.

[6] L. Ectors, Arch. int. Physiol. **43**, 267 [1936], Versuchstier Kaninchen; G. Ito u. K. Kaketa, Tohoku J. exp. Med. **30**, 546 [1937], Versuchstier Kaninchen; F. Bremer, L'activité électrique de l'écorce cérébrale, Paris 1938 (Hermann & Cie.), Hase u. Katze; M. B. Rheinberger u. H. Jasper, Amer. J. Physiol. **119**, 186 [1937], Katze. Ausführliche Literaturnachweise zu dieser Frage finden sich bei Bremer, Rohracher[8] u. Schaefer[9].

Methodik

Es wurde von der Dura abgeleitet. Als Elektroden dienten ursprünglich zylindrische Kölbchen aus V2A-Stahl, die durch kleine, in den Schädelknochen gebohrte Trepanlöcher auf die Dura gesenkt wurden. Die Befestigung dieser Elektroden erfolgte nach dem Vorbild der von W. R. Heß[10] zur Reizung und Ausschaltung subcortikaler Gebiete angegebenen Elektroden: ein als Elektrode dienendes Kölbchen war in eine Fassung eingekittet, mit der es auf die Leitstifte eines am Schädelknochen über dem Trepanloch angeschraubten Sockels aufgesteckt wurde. Mit einem Schräubchen konnte die Fassung an einem der beiden Leitstifte festgeklemmt werden. Diese Elektroden lieferten gute Resultate, solange das Tier sich nicht zu sehr bewegte; bei lebhafteren Bewegungen jedoch zeigten die Registrierungen Störungen, die offenbar durch Erschütterungen der an sich sehr fest sitzenden Elektroden hervorgerufen wurden. Es kam also darauf an, Elektroden von noch geringerer Masse zu finden, die sich gut am Knochen befestigen ließen. Als solche bewährten sich schließlich in hervorragender Weise kleine Schräubchen, die in den Schädelknochen eingedreht wurden und gerade so lang waren, daß sie bis auf die Dura reichten. Diese Schräubchen waren nicht größer als die vorher zum Befestigen der Elektrodensockel benutzten. Nur bestanden sie nicht wie diese aus Messing, sondern aus V2A-Stahl. Sie hatten einen Gewindedurchmesser von 1,2 mm und waren, abgesehen von dem der Dura aufliegenden Ende, mit Bakelitlack überzogen, um seitliche Einstreuungen von Potentialschwankungen durch den Knochen zu verhindern.

An die Schräubchen war ein sehr dünner, isolierter Kupferdraht angelötet, der vor dem Versuch nach Art einer Schraubenfeder auf einen Bleistift gewickelt wurde. Dadurch entstand eine sehr elastische Zuleitung, die auch bei stärkeren Bewegungen des Tieres nicht so leicht abgerissen werden konnte.

Es wurde unipolar gegen das Nasenbein abgeleitet. Als Indifferente diente eine mit Kochsalzlösung getränkte Wollfaden-Elektrode, die auf dem Nasenbein befestigt wurde. Der Wollfaden befand sich in einem kleinen, dünnwandigen Kupferzylinder von 2,5 mm äußerem Durchmesser, der oben zu einem Gefäß von 5 mm Durchmesser erweitert war, um einen möglichst langen Wollfaden aufnehmen zu können. Dadurch hielt sich der Faden über längere Zeit feucht. Gefäß und Ansatzstück waren je 5 mm lang. Die Befestigung des Kupferzylinders mit dem nach unten etwas überstehenden Wollfadendocht erfolgte in ähnlicher Weise wie bei den oben erwähnten Kölbchen-Elektroden.

[7] So Ito u. Kaketa am curaresierten Tier, Bremer an Katzen, bei denen unter Schonung der Gefäße das Gehirn vom Rückenmark durch einen Schnitt getrennt war (cerveau isolé).

[8] Die elektrischen Vorgänge im menschlichen Gehirn, Barth, Leipzig 1941.

[9] Elektrophysiologie II. Bd., Deuticke Wien 1942.

[10] Die Methodik der lokalisierten Reizung und Ausschaltung subcortikaler Hirnabschnitte, Thieme Leipzig 1932.

Bei den ersten Versuchen diente, da als Eingangsverstärker ein Differentialverstärker benutzt wurde, zur Erdung des Versuchstieres eine Ohrklappe. Diese war aber den Tieren offensichtlich lästig, denn sie versuchten sie abzustreifen. Außerdem wurden die Ableitungen durch Aktionsströme, die von den Ohrmuskeln stammten, gestört. Später wurde daher unter Verzicht auf das Differentialprinzip die Ohrklappe fortgelassen.

Zum Anbringen der Elektroden wurde das Versuchstier nach dem Anlegen eines Kopfhalters auf ein Tierbrett gespannt, dann wurde unter Lokalanästhesie die Kopfhaut durch einen möglichst weit nach vorn reichenden Längsschnitt gespalten, die Kopfhaut zurückgeschlagen und das Periost abgeschabt. Nach Anbringen der Elektroden, deren genaue Lage bei der Mitteilung der Versuchsergebnisse angegeben wird, wurde, und zwar meist von drei Stellen gleichzeitig, zunächst vom *aufgespannten* Tier abgeleitet; einmal, um den Sitz der Elektroden zu kontrollieren, und dann, um die Aktionsströme des aufgespannten und des frei beweglichen Tieres miteinander vergleichen zu können. Hierauf wurde das Tier vorsichtig aus seinen Fesseln gelöst und in einen geräumigen Kasten auf Stroh gesetzt.

Die Aktionsströme wurden mit dem Polyneurographen von Tönnies verstärkt und in unmittelbar sichtbarer Tintenschrift aufgezeichnet.

Es wurden im ganzen sechs Kaninchen benutzt, von denen fünf Angora-Kaninchen waren und ein (braunes) Kaninchen einer anderen Rasse angehörte.

Versuchsergebnisse

Vor der Besprechung der hirnbioelektrischen Ergebnisse muß kurz auf das *Verhalten* der Tiere während des Versuches eingegangen werden, da die Kenntnis dieses Verhaltens für die Beurteilung der Versuchsergebnisse wesentlich sein wird.

Vor dem Versuch waren die meisten Tiere, die sich in dem oben erwähnten Kasten befanden, sehr lebhaft: sie schnupperten ständig umher, waren fast ununterbrochen in Bewegung und versuchten immer wieder, über den Rand des Kastens zu steigen. Auf den Versuch, den Kopfhalter anzubringen, reagierten die meisten Tiere, wenn man nicht sehr vorsichtig zu Werke ging, leicht mit starken Abwehrbewegungen. Sobald jedoch der Kopfhalter, der stark auf das Nasenbein drückt, angebracht war, ließen die Abwehrbewegungen in vielen Fällen wesentlich nach, und man konnte die Tiere ohne besondere Mühe auf das Tierbrett festspannen. Während der Operation waren (bei ausreichender Lokalanästhesie) an den Tieren irgendwelche Schmerz- oder sonstige Reaktionen nicht wahrzunehmen. Nach der Operation verhielten sich die aufgespannten Tiere im allgemeinen völlig ruhig. Jedenfalls deutet absolut nichts darauf hin, daß ein aufgespanntes Tier sich in ängstlicher Erregung befindet, wie Rohracher annimmt. Beim Abspannen von dem Tierbrett machten die Tiere meist heftige Abwehrbewegungen, und man mußte sie gut festhalten, damit sie sich nicht die Elektroden, deren Zuleitungen an einem Klemmbrett befestigt waren, ausrissen. Nach dem Abspannen lagen die meisten Tiere eine ganze Weile wie erschöpft da, und erst allmählich fingen sie an, sich normal zu bewegen. Das erste zu den Versuchen benutzte Tier versuchte, nachdem es abgespannt war, sich die Elektroden (es handelte sich um die oben erwähnten zuerst benutzten Kölbchen-Elektroden) mit den Vorderpfoten abzustreifen, die übrigen Tiere dagegen fühlten sich durch die Elektroden (abgesehen von der anfangs benutzten Ohrklappe) offenbar nicht belästigt. Die Tiere waren, nachdem sie von dem Tierbrett abgespannt waren, zeitweise genau so lebhaft wie vor dem Beginn des Versuches und fraßen eine vorgelegte Kohlrübe mit offensichtlich großem Appetit. Im ganzen gab es jedoch viel längere Perioden, in denen die Tiere vollkommen unbeweglich, den Kopf in eine Ecke des Kastens gesteckt, dasaßen. Die Augen hatten die Tiere hierbei meist geöffnet, jedoch gab es auch Tiere, die die Augen zeitweise schlossen, wobei sie — wie Tiere oft tun, wenn sie schlafen — mit der hinteren Körperhälfte auf der Seite lagen, statt wie sonst auf den Hinterbeinen zu sitzen. Noch ein auffallender Unterschied war an den Tieren vor und nach dem Aufspannen auf das Tierbrett zu bemerken. Nach dem Abspannen waren die Tiere außerordentlich scheu. Trat man an den Kasten heran und versuchte, sie anzufassen, so duckten sie sich ganz in sich zusammen und saßen mit stieren Augen völlig unbeweglich da. In dieser Haltung blieben sie oft noch längere Zeit sitzen, nachdem man sich von dem Kasten entfernt hatte. Vor der Operation konnte ein solches Verhalten nie beobachtet werden.

Bei den im folgenden zu beschreibenden Versuchen wurde von je drei Stellen der linken und der rechten Hemisphäre abgeleitet, von denen je zwei symmetrisch zur Pfeilnaht lagen. Die ungefähre Lage der Elektroden in bezug auf die Hirnrinde wurde durch Vergleich mit einem von Rose stammenden Kaninchenschädel festgestellt, auf dem die architektonische Gliederung der Großhirnrinde eingetragen war. Eine genauere histologische Lokalisation der Ableitestellen erschien unnötig, da es bei den Versuchen, die einen mehr orientierenden Charakter haben sollten, auf eine feinere Differenzierung der Ergebnisse zunächst nicht ankam. Bei den abgebildeten Kurven handelt es sich um gleichzeitige Ableitungen von drei Stellen der rechten Hemisphäre (1, 2, 3), von denen die vorderste über der area praecentralis granularis (ar. praec. gr.), die mittlere über dem Parietalfeld ar. par. 3 (vielleicht auch etwas weiter hinten über dem von Rose als ar. par. 3 + str. bezeichneten Feld), die hinterste über der area striata (ar. str.) lag. Die Ableitungen von den symmetrisch dazu gelegenen Stellen der *linken* Hemisphäre ergaben keinen faßbaren Unterschied gegenüber den Ableitungen von der rechten Hemisphäre.

Es sei zunächst das wichtigste Ergebnis der Versuche vorweggenommen. Es zeigte sich, daß man bei der Ableitung vom *nicht* aufgespannten Tier im allgemeinen Kurven erhält (Abb. 1 A), die sich wesentlich von den vom aufgespannten Tier stammenden Kurven (Abb. 1 B) unterscheiden.

Letztere stimmen überein mit den von Kornmüller beschriebenen *Feldeigenströmen* des Kaninchens. Die Bezeichnung „Feldeigenströme" soll daher zur Kennzeichnung dieses Kurventyps beibehalten werden. Ihr hervorstechendstes Merkmal sind die auf allen drei Ableitungen vorhandenen unregelmäßigen, großen trägen Schwankungen, die über 2 und 3 teilweise (aber keines-

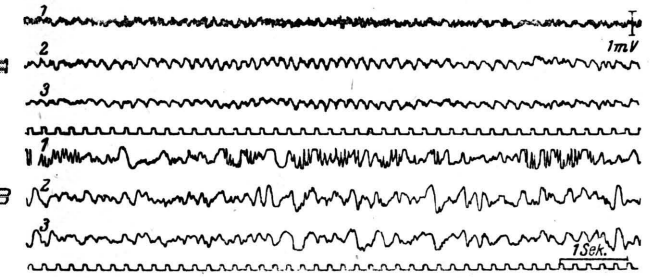


Abb. 1. *A* und *B*: Gleichzeitige Ableitungen von der ar.praec.gr. (1), von der ar.par. 3 (2) und der ar.str. (3). *A:* Tier nicht aufgespannt. Über der ganzen Konvexität gleichartige, sinusförmige Schwankungen mit einer Frequenz von etwa 5—7 Hz. *B*: Tier aufgespannt. Die Potentialschwankungen sind erheblich größer und unregelmäßiger. Vorwiegend träge Schwankungen. Auf Ableitung 1 Gruppen von 15-Hz-Schwankungen. Papiergeschwindigkeit 33 mm/sec.

wegs immer) gleiche, über 1 jedoch davon deutlich verschiedene Ablaufsformen besitzen. Außerdem zeigt die Ableitung 1 von der ar. praec. gr. für diese Region typische, auf den beiden anderen Ableitungen nicht vorhandene Gruppen von Schwankungen mit einer Frequenz von etwa 15 Hz (im folgenden kurz als „15-Hz-Gruppen" bezeichnet).

Ein ganz anderes, von dem unregelmäßigen Kurvenbild der Feldeigenströme gänzlich verschiedenes Aussehen zeigen die vom nicht aufgespannten Tier abgeleiteten Kurven. Sie setzen sich zusammen aus erheblich kleineren, sehr regelmäßigen sinusförmigen Schwankungen, deren Frequenz zwischen etwa 5 Hz und 7 Hz liegt. Diese Potentialschwankungen, die kurz als „6-Hz-Schwankungen" bezeichnet werden sollen, sind in gleicher Weise auf allen drei Ableitungen vorhanden, wenn es auch Unterschiede in der Größe der Schwankungen über den einzelnen Regionen gibt. Und zwar waren in allen Versuchen die Amplituden der Schwankungen praecentral[11] am kleinsten und parietal am größten. Die Amplituden der von der ar.str.abgeleiteten 6-Hz-Schwankungen lagen im allgemeinen zwischen diesen beiden Extremen, jedoch waren die Amplituden der von *verschiedenen* Stellen der ar. str. abgeleiteten Schwankungen unter sich keineswegs gleich, vielmehr nahmen sie in kaudaler Richtung ab. (Diese Verhältnisse müssen im einzelnen noch genauer studiert werden.)

Das oben wiedergegebene Hauptergebnis der Untersuchungen trifft allerdings, wie schon betont wurde, nur im *allgemeinen* zu; denn es kann vorkommen, daß man auch vom freibeweglichen Tier Kurven erhält, die den Kurven *B* der Abb. 1 ähnlich sind, wie man andererseits auch vom aufgespannten Tier Kurvenstücke ableiten kann, die mit den Kurven *A* der Abb. 1 übereinstimmen. Um also über die physiologische Bedeutung der einen oder anderen Art von Potentialschwankungen etwas aussagen zu können, wird es wesentlich darauf ankommen, die Bedingungen zu kennen, unter denen beide Arten von Potentialschwankungen auftreten.

Schon einleitend wurde erwähnt, daß die Feldeigenströme, die man gewöhnlich vom *aufgespannten* Tier ableitet, gelegentlich spontan, d. h. ohne daß sich eine bestimmte Ursache ermitteln ließ, eine Hemmung erfuhren und gleichzeitig kleine regelmäßige Potentialschwankungen, also 6-Hz-Schwankungen, auftraten. Diese Hemmung der Feldeigenströme mit dem gleichzeitigen Auftreten von 6-Hz-Schwankungen ließ sich auch willkürlich hervorrufen, wenn man Sinnesreize verschiedenster Art auf das Tier wirken ließ: Kneifen des Versuchstieres, stärkere Geräusche (Klatschen), Geruchsreize (Blasen von Zigarettenrauch gegen die Nase des Versuchstieres) hatten die gleiche Wirkung. *Lichtreize* dagegen brachten, im Gegensatz zu den gleich zu beschreibenden Versuchen am freibeweglichen Tier, die Feldeigenströme meist nicht zum Verschwinden. Die Dauer des Verschwindens der Feldeigenströme bzw. des Auftretens der 6-Hz-Schwankungen, die meist mehrere Sekunden betrug, schien mit der Stärke und der Dauer des Rei-

[11] Bei den kleinen raschen Potentialschwankungen, von denen die 6-Hz-Schwankungen der praecentralen Ableitung (auch auf den Abbildungen 2, 3 und 4) überdeckt sind, handelt es sich offenbar um Muskelaktionsströme, die in die nahe dem Orbitalrand gelegene Elektrode hineingestreut sind.

zes zuzunehmen. Bemerkenswert ist, daß die vom aufgespannten Tier abgeleiteten 6-Hz-Schwankungen stets bedeutend kleiner waren als die vom freibeweglichen Tier abgeleiteten.

Bei letzterem ließen sich, wie gesagt, ebenfalls beide Arten von Potentialschwankungen beobachten, und zwar traten Feldeigenströme beim freibeweglichen Tier nur dann auf, wenn das Tier

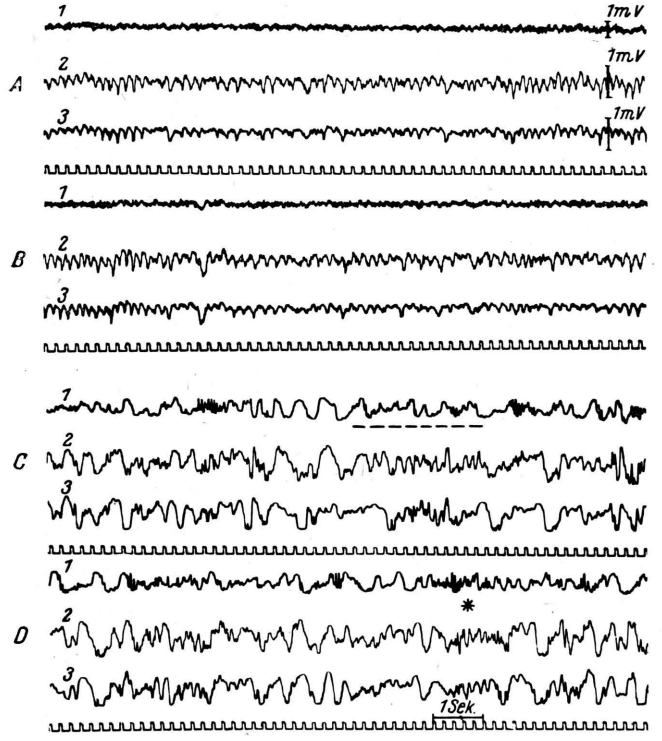


Abb. 2. Dieselben Ableitungen wie Abb. 1 *A* und *B* (fortlaufend registriert): Das Tier bewegt sich im Kasten hin und her. *C* und *D* (fortlaufend registriert): Das Tier hat längere Zeit völlig still gesessen. Näheres im Text. Papiergeschwindigkeit 20 mm/sec.

absolut still saß (oder lag, s. oben), dagegen niemals, wenn das Tier sich bewegte. Sobald das Tier in Bewegung war, sei es, daß es nur den Kopf bewegte, sei es, daß es im Kasten umherhoppelte oder sich hochaufrichtend versuchte, über den Rand des Kastens zu klettern, stets waren 6-Hz-Schwankungen vorhanden. Lag oder saß das Tier, nachdem es eine gewisse Zeit in Bewegung gewesen war, längere Zeit still, so konnte man häufig einen allmählichen, manchmal auch einen mehr plötzlichen Übergang von den 6-Hz-Schwankungen zu den Feldeigenströmen beobachten. Einen solchen allmählichen Übergang zeigt Abb. 3[12] (Streifen *A* bis *F* dieser Abb. sind fortlaufend registriert). Zunächst war das Tier längere Zeit in sehr lebhafter Bewegung gewesen. Ein Ausschnitt aus den hierbei registrierten Kurven ist auf den fortlaufend registrierten Streifen *A* und *B* der Abb. 2 wiedergegeben, die wieder über allen Ableitestellen regelmäßige Potentialschwankungen von 5—7 Hz zeigen. Einige Zeit später blieb das Tier ganz ruhig in einer Ecke des Kastens sitzen. Dabei zeigten die Potentialschwankungen zunächst während längerer Zeit keine Veränderungen gegenüber *A* und *B* der Abb. 2; bis dann plötzlich eine kurze Gruppe großer träger Schwankungen auftrat (2. Hälfte von *A* der Abb. 3). Diese Gruppe ist das erste Anzeichen der sich nunmehr vollziehenden Veränderung des hirnbioelektrischen Zustandsbildes. Zunächst bleibt das Hirnstrombild so wie vor dem Auftreten der trägen Gruppe, jedoch schon wenige Sekunden später (Anfang von *C*) fangen die Potentialschwankungen an, unregelmäßiger zu werden, dann erfolgt eine kurz dauernde Reduktion der Spannungsproduktion (kurz vor der Mitte von *C*), hierauf treten (besonders deutlich auf 2) zwei durch trägere Schwankungen unterbrochene Gruppen von Potentialschwankungen auf, deren Frequenz annähernd der Frequenz der vorhergehenden 6-Hz-Schwankungen entspricht, deren Amplitude jedoch bedeutend größer ist, und anschließend (Anfang von *D*) erscheint auf 2 und 3 eine Gruppe von großen, trägen Schwankungen, während gleichzeitig auf 1 eine 15-Hz-Gruppe zu sehen ist. Damit ist eigentlich der Übergang zum Bild der „Feldeigenströme" vollzogen. Aber noch einmal werden diese abgelöst durch plötzlich wiederauftretende 6-Hz-Schwankungen. Nicht lange jedoch, und aus den wieder unregelmäßig werdenden 6-Hz-Schwankungen (*E*) entwickelt sich wie zuvor das Bild der Feldeigenströme (*F*), die anschließend an *F* für längere Zeit fast ununterbrochen das Kurvenbild beherrschten, wobei das Tier dauernd unbeweglich in einer Ecke des Kastens saß. Nur gelegentlich wurden die Feldeigenströme von kurzen Strecken mit 6-Hz-Schwankungen unterbrochen. Hierbei erfuhren die Feldeigenströme im Laufe der Zeit be-

[12] Man beachte bei den Abb. 2, 3 und 4, daß der Verstärkungsgrad für die Ableitung 1 nur halb so groß war wie für die Ableitungen 2 und 3 (s. die Eichstriche). Er wurde herabgesetzt, weil die Gipfel der großen trägen Schwankungen auf Ableitung 1 teilweise abgeschnitten wurden, wie Abb. 1 B zeigt. Ferner beachte man, daß die Papiergeschwindigkeit bei den Registrierungen der Abb. 2, 3 und 4 nur 20 mm/sec betrug, bei den Registrierungen der Abb. 1 dagegen 33 mm/sec.

merkenswerte Änderungen. Man vergleiche die fortlaufend registrierten Streifen *C* und *D* der Abb. 2 mit dem Streifen *F* der Abb. 3. Erstere sind mehrere Minuten *nach* letzterem registriert. Man

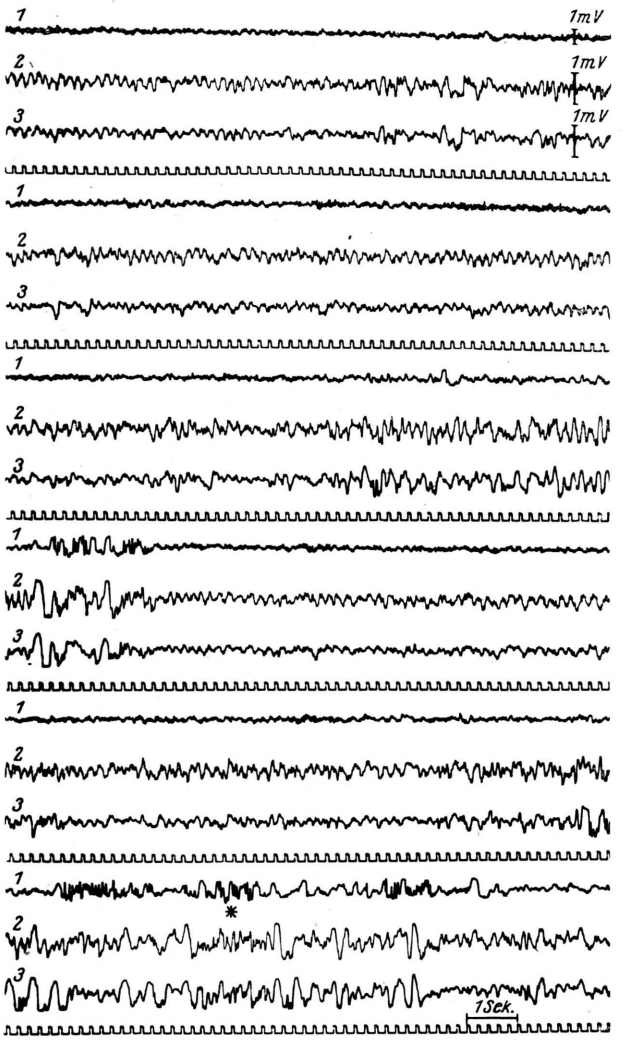


Abb. 3. Dieselben Ableitungen wie Abb. 1, fortlaufende Registrierung vom stillsitzenden Kaninchen. Allmählicher Übergang von dem Bild der 6-Hz-Schwankungen in das Feldeigenstrombild. Näheres im Text. Papiergeschwindigkeit 20 mm/sec.

sieht, daß auf *C* und *D* der Abb. 2 die großen, unregelmäßigen, trägen Schwankungen noch erheblich träger geworden sind als auf *F* der Abb. 3 und auch die 15-Hz-Gruppen über der Ableitungsstelle 1 sich verändert haben: sie sind wesentlich kürzer und die Amplituden der Schwankungen im ganzen kleiner geworden. Manchmal sind sie nur gerade eben noch angedeutet wie an der durch eine punktierte Linie markierten Stelle auf *C* der Abb. 2.

Hierbei seien einige Bemerkungen über die 15-Hz-Schwankungen eingeschaltet. Oben wurde gesagt, daß diese für die ar.praec.gr. typisch seien. Wenn man den vom aufgespannten Tier stammenden Streifen *B* der Abb. 1 betrachtet, so hat man auch durchaus diesen Eindruck. Auf vielen vom freibeweglichen Tier abgeleiteten Kurven finden sich jedoch gleichzeitig mit den 15-Hz-Schwankungen der ar.praec.gr. auch auf den anderen Ableitungen Gruppen von Schwankungen derselben Frequenz, nur sind hier die Amplituden meist kleiner, oder aber die raschen Schwankungen sind größeren trägen Schwankungen so aufgelagert, daß sie nicht in so deutlichen Gruppen in Erscheinung treten wie über der ar.praec.gr. Letzteres ist z. B. der Fall zu Beginn des Streifens *D* der Abb. 3, kurz bevor die 6-Hz-Schwankungen auftreten. Aber auch an der durch einen Stern markierten Stelle von *F* der Abb. 3 hat man durchaus den Eindruck, daß der 15-Hz-Gruppe auf Ableitung 1 ähnliche Gruppen auf den Ableitungen 2 und 3 entsprechen. Einen sehr bemerkenswerten Befund zeigt die durch einen Stern markierte Stelle auf *D* der Abb. 2, welcher Streifen, wie oben angegeben, mehrere Minuten nach *F* der Abb. 3 registriert wurde. Auf Ableitung 1 (ar.praec.-gr.) ist hier eine 15-Hz-Gruppe zu sehen, auf Ableitung 3 dagegen (ar.str.) gleichzeitig eine Gruppe von Schwankungen, deren Frequenz etwa $7^1/_2$ Hz, also die Hälfte der Frequenz der 15-Hz-Gruppen beträgt, während auf Ableitung 2 (ar.par. 3) eine Gruppe von Schwankungen vorhanden ist, die sozusagen ein Übergangsstadium von der 15-Hz- zur $7^1/_2$-Hz-Gruppe darstellt. Denn die größeren Schwankungen dieser Gruppe haben eine Frequenz von $7^1/_2$ Hz, einigen derselben ist jedoch je eine kleine Zacke aufgelagert, deren jede offenbar ein Äquivalent einer entsprechenden Schwankung der 15-Hz-Gruppe darstellt. Es hat hier zweifellos, gleichzeitig mit der Zunahme der Länge der großen trägen Schwankungen, eine Frequenzhalbierung der 15-Hz-Gruppen stattgefunden. Etwas Ähnliches findet sich auch darüber auf Streifen *C*. Diese Feststellungen werden bei der Diskussion der Frage nach der physiologischen Bedeutung der Feldeigenströme zu berücksichtigen sein.

Weiter oben wurde mitgeteilt, daß sich bei dem aufgespannten Tier durch Sinnesreize der verschiedensten Art eine vorübergehende Hemmung der Feldeigenströme mit gleichzeitigem Auftreten von 6-Hz-Schwankungen erzielen ließ. Genau dasselbe konnte am nicht aufgespannten Tier beobachtet werden. Ein Beispiel dafür bringt Abb. 4. Der Sinnesreiz (Pfeil auf Streifen *B*) bestand in einem leisen Klopfen. Man sieht, wie im Moment des Klopfens die Feldeigenströme verschwinden und dafür 6-Hz-Schwankungen auftreten. Dieses Auftreten der 6-Hz-Schwankungen, während dessen an dem ganz still sitzenden Tier keine Veränderung wahrzunehmen war, dauert nur wenige Sekunden; etwa vom Beginn des Streifens *C* ab entwickelt sich all-

mählich wieder das unregelmäßige Bild der Feldeigenströme. Hierbei ist noch auf einen bemerkenswerten Befund aufmerksam zu machen, den Abb. 4 zeigt. Man beachte die auf Streifen *B*, Ableitung 1, durch Kreuze markierten monophasischen, nach oben gerichteten Schwankungen. Diese gehören an sich nicht zu dem während ihres Auftretens vorhandenen 6-Hz-Wellenbild. Jedenfalls konnten sie niemals beobachtet werden, wenn das Tier sich bewegte. Dagegen waren sie, wenn das Tier still saß, häufig Vorboten des allmählichen Überganges in

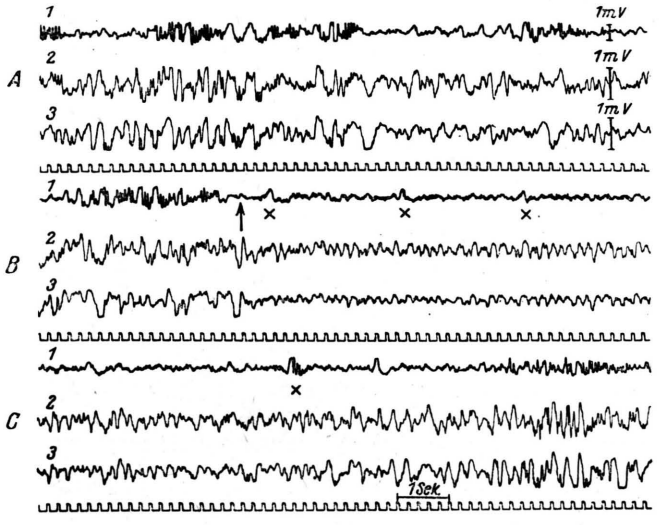


Abb. 4. Dieselben Ableitungen wie Abb. 1, fortlaufende Registrierung vom stillsitzenden Kaninchen. Klopfreiz (markiert durch Pfeil auf *B*) bewirkt vorübergehendes Verschwinden der Feldeigenströme und Auftreten von 6-Hz-Schwankungen. Papiergeschwindigkeit 20 mm/sec.

das Feldeigenstrombild, oder genauer des Auftretens von 15-Hz-Gruppen auf Ableitung 1; denn die 15-Hz-Gruppen, und zwar zuerst ganz kurze, aus nur 2 bis 3 Schwankungen bestehende, dann zunehmend längere, entstanden meist im Anschluß an solche monophasische Schwankungen. Ein Ansatz zu einer solchen, im Anschluß an eine monophasische Schwankung auftretenden 15-Hz-Gruppe ist auf Streifen *C* zu sehen (durch Kreuz markiert), während 4 Sek. später (gegen Ende von *C*) eine voll entwickelte 15-Hz-Gruppe vorhanden ist. Aus dem Gesagten dürfte hervorgehen, daß im vorliegenden Fall das Feldeigenstrombild durch den Sinnesreiz nicht vollständig unterbrochen und durch das 6-Hz-Wellenbild abgelöst wird, sondern in sozusagen rudimentärer Form bestehen bleibt, so daß ein Zwischenstadium zwischen dem einen und dem anderen bioelektrischen Zustandsbild entsteht. In anderen Fällen konnte im Anschluß an Sinnesreize ein reines 6-Hz-Wellenbild beobachtet werden.

Oben wurde gesagt, daß es beim aufgespannten Tier im allgemeinen nicht möglich war, durch *optische* Reize die Feldeigenströme zum Verschwinden zu bringen. Beim nicht aufgespannten Tier dagegen trat dieser Fall häufig ein. Der Übergang von Dunkel zu Hell durch Einschalten einer Lampe im dunkel gehaltenen Versuchsraum oder umgekehrt bewirkte genau so wie ein akustischer oder ein anderer Sinnesreiz eine Hemmung der Feldeigenströme und ein Auftreten von 6-Hz-Schwankungen.

Es sei schließlich noch erwähnt, daß sich, wie schon einleitend bemerkt wurde, 6-Hz-Schwankungen auch von *subcortikalen* Gebieten ableiten ließen. Sie traten — beim aufgespannten Tier — auf der subcortikalen Ableitung im Anschluß an Sinnesreize stets gleichzeitig mit den Rindenableitungen auf. Waren auf letzteren Feldeigenströme vorhanden, so zeigte die subcortikale Ableitung ein sehr unregelmäßiges Kurvenbild. Jedoch war es bisher noch nicht möglich gewesen, diese Versuche in systematischer Weise unter genauer histologischer Kontrolle der Ableitestellen und beim nicht aufgespannten Tier vorzunehmen. Es soll daher hier nicht weiter darauf eingegangen und auf eine Wiedergabe von Abbildungen verzichtet werden. Doch sei bemerkt, daß bereits R. Jung und A. E. Kornmüller[13] bei Ableitung vom *Ammonshorn* und *Subiculum* als Reaktion auf Schmerzreize eine länger anhaltende Aktivierung in Form von regelmäßigen Wellen mit einer Frequenz von 5—6 Hz gefunden haben. Gleichzeitig hiermit erfolgte eine „Hemmung" der Aktionsströme des Striatums und der „motorischen" Rinde.

Besprechung der Versuchsergebnisse

Zur Deutung der Versuchsergebnisse ist zunächst zusammenfassend festzustellen: Es gibt beim Kaninchen zwei in charakteristischer Weise voneinander verschiedene Arten von Potentialschwankungen: einmal die von Kornmüller beschriebenen Feldeigenströme. Diese treten *nur dann* auf, wenn das Kaninchen sich in einem Zustande körperlicher Ruhe (der Inaktivität) befindet, wobei es gleichgültig ist, ob es sich dabei um eine durch Aufspannen auf ein Tierbrett erzwungene oder eine (beim freibeweglichen Tier) spontan auftretende Bewegungslosigkeit handelt. Neben den Feldeigenströmen gibt es jedoch — dies ist das weitere wichtige Ergebnis dieser Untersuchungen — noch eine zweite Art von Potentialschwan-

[13] Arch. Psychiatr. **109**, 1 [1938].

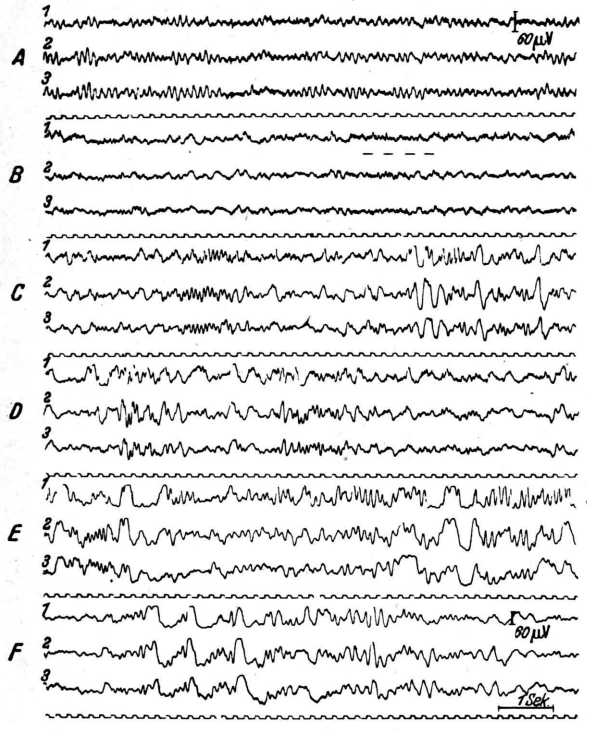


Abb. 5. Versuchsperson Kö. Abänderungen der Rindenpotentiale im Schlaf. Gleichzeitige unipolare Ableitungen von den Punkten 1 (frontal), 2 (zentral) und 3 (occipital). *A* morgens registriert. Versuchsperson gut ausgeruht. Das für den Wachzustand typische Bild. Die großen Schwankungen haben eine Frequenz von etwa 9 Hz. *B*—*F* spät abends registriert. Versuchsperson sehr müde. Ausschnitte aus einer fortlaufenden Registrierung. *B* Versuchsperson hat sich zum Schlafen hingelegt, ist aber noch längere Zeit wach. Die 9-Hz-Schwankungen fehlen völlig, die Kurven setzen sich vorwiegend aus kleinen unregelmäßigen trägen Schwankungen zusammen. *C*—*F* Versuchsperson schläft. Zwischen Strecken mit einer gegenüber dem Wachzustand verminderten Spannungsproduktion (ähnlich wie sie *B* zeigt) Strecken sehr starker Aktivität, die neben unregelmäßigen trägen Wellen (im Laufe der Zeit von 4 auf 1,5 Hz abnehmend) regelmäßige Schwankungen auszählbarer Frequenz (14, 10 und 7 Hz) aufweisen. Im Laufe des Schlafes nimmt die Amplitude der Schwankungen zu, ihre Frequenz dagegen ab. Man beachte, daß die Amplitudengrößen der Schwankungen auf *F* in Wirklichkeit im Verhältnis zu denen der vorangehenden Registrierungen wesentlich größer sind. Vergl. die Eichstriche auf *A* und *F* (*D* schließt unmittelbar an *C* an). Papiergeschwindigkeit 33 mm/sec. (Aus R. Grüttner u. A. Bonkalo, Arch. Psychiatr. **111**, 652 [1940].

kungen, deren Ablaufsform im Gegensatz zu den Feldeigenströmen über der ganzen Konvexität die gleiche ist. Diese, die 6-Hz-Schwankungen, treten *stets* dann auf, wenn das Kaninchen in Bewegung, also aktiv ist, und in gewissen mehr oder weniger lange dauernden Übergangsphasen, in denen das Kaninchen sich in einem inaktiven Zustande befindet.

Hier drängt sich jetzt die Frage auf, ob man bei den gemachten Feststellungen stehen bleiben muß, oder ob vielleicht eine darüber hinausgehende Interpretation der Versuchsergebnisse in der Weise möglich ist, daß man die beiden hirnbioelektrischen Zustandsbilder bestimmten physiologischen Zuständen zuordnen kann, für die das jeweilige motorische Verhalten nur der äußere Ausdruck ist. Es ist ja sicher, daß ein Kaninchen, das sich bewegt, *wach* ist. Ebenso kann man mit Bestimmtheit sagen, daß ein *schlafendes* Kaninchen sich nicht bewegt. Eine eindeutige Zuordnung der hirnbioelektrischen Bilder zu bestimmten physiologischen Zuständen wäre offenbar möglich, wenn auch das Umgekehrte richtig wäre, wenn man also mit Bestimmtheit wüßte, daß ein Kaninchen, das sich nicht bewegt, schläft. Das ist nun allerdings nicht der Fall, denn es wird zweifellos auch inaktive Phasen geben, in denen das Kaninchen nicht schläft. Doch haben die Versuche ja ergeben, daß es inaktive Übergangsphasen gibt, in denen zunächst das 6-Hz-Bild vorhanden ist, um erst allmählich dem Feldeigenstrombild Platz zu machen.

Außerdem gibt es zu denken, daß es auch beim *Menschen* zwei voneinander wesentlich verschiedene hirnbioelektrische Zustandsbilder gibt, die einerseits mit den beim Kaninchen gefundenen in vielen Beziehungen große Ähnlichkeit aufweisen und die sich andererseits eindeutig dem Wach- bzw. Schlafzustand zuordnen lassen. Es handelt sich hierbei einmal um das bekannte Bild der α-Wellen (s. Abb. 5, Streifen *A*), denen die 6-Hz-Schwankungen des Kaninchens insofern ähnlich sind, als sie wie jene eine annähernd sinusförmige und über der ganzen Konvexität gleiche Ablaufsform besitzen; und dann um ein gänzlich anders geartetes Bild, das für den Schlafzustand charakteristisch ist (s. Abb. 5, Streifen *C* bis *F*). Für dieses sind, wie bei den Feldeigenströmen des Kaninchens, einmal unregelmäßige träge, mit der Tiefe des Schlafes an Länge zunehmende Wellen typisch (von den Amerikanern δ-waves genannt), die an Amplitude wesentlich größer sind als die α-Wellen. Außerdem treten, auch hierin also eine große Ähnlichkeit mit den Feldeigenströmen, in unregelmäßigen Abständen spindelförmige Gruppen von Wellen auf, deren Frequenz zu Beginn des Schlafes etwa 14—16 Hz beträgt und mit der Tiefe des Schlafes abnehmen

kann. Diese „spindles", wie sie von Loomis und Mitarbeitern[14] genannt werden, sind bei manchen Menschen mehr auf die vorderen Hirnteile beschränkt, bei anderen (wie bei der Versuchsperson der Abb. 5) sind sie über der ganzen Konvexität zu finden.

Auch die 15-Hz-Gruppen des Kaninchens bleiben, wie oben gezeigt wurde, keineswegs immer auf die Ableitung von der ar.praec.gr. beschränkt, sondern finden sich ebenso wie die „spindles" beim Menschen häufig auch auf Ableitungen von weiter hinten gelegenen Hirnabschnitten. Auch kann die Frequenz dieser Gruppen (jedenfalls über hinteren Hirnabschnitten, wie früher dargelegt) ebenso wie die der unregelmäßigen trägen Schwankungen im Laufe der Zeit abnehmen.

Ist es nun denkbar, daß diese zunächst bloß äußere Ähnlichkeit der vom Menschen und vom Kaninchen abgeleiteten Potentialschwankungen auf tiefer liegende Zusammenhänge hinweist? Ist es also denkbar, daß die 6-Hz-Schwankungen des Kaninchens den α-Wellen des Menschen, die Feldeigenströme dagegen den vom schlafenden Menschen abgeleiteten Potentialschwankungen entsprechen, oder, anders ausgedrückt, daß die 6-Hz-Schwankungen Ausdruck des Wachzustandes, die Feldeigenströme dagegen Ausdruck des Schlafzustandes des Kaninchens sind?

Eine sichere Beantwortung dieser Frage wäre möglich, wenn man direkte Beweise dafür hätte, daß das Kaninchen tatsächlich schläft, wenn die Hirnrinde Feldeigenströme produziert. Da uns solche Beweise nicht zur Verfügung stehen und auch nicht leicht zu erbringen sein dürften, müssen wir uns darauf beschränken, die für und wider die gemachte Annahme sprechenden Tatsachen abzuwägen.

Gegen die Annahme einer Analogie zwischen den α-Wellen und den 6-Hz-Schwankungen scheinen zunächst folgende Beobachtungen zu sprechen: Die α-Wellen sind am besten ausgeprägt und folgen am regelmäßigsten aufeinander, wenn der Mensch sich, obzwar wach, in möglichst vollständiger körperlicher und geistiger Ruhe befindet; dagegen treten sie meist nur vereinzelt oder in kurzen Gruppen auf, falls diese Bedingungen nicht erfüllt sind. Im Gegensatz hierzu erfuhren die 6-Hz-Wellen keine Hemmung, wenn das Kaninchen sich herumschnuppernd im Kasten umherbewegte; ja, im Gegenteil, sie waren dann am regelmäßigsten. Dementsprechend ist es nicht gelungen, durch Einwirkung von Sinnesreizen, insbesondere durch optische Reize, eine vorübergehende Hemmung der 6-Hz-Schwankungen hervorzurufen, so wie das bei den α-Wellen möglich ist.

Doch ist hierbei folgendes zu bedenken. Bekanntlich sind es vor allem die optischen Sinneseindrücke, bei denen am promptesten eine Hemmung der α-Wellen eintritt (z. B. beim Augenöffnen), während andere Sinnesreize, z. B. akustische, kaum hemmend auf die α-Wellen wirken, es sei denn, daß sie überraschend kommen oder daß mit ihnen eine Schreckreaktion verbunden ist. Und zwar ruft zweifellos nicht der optische Reiz als solcher die Hemmung der α-Wellen hervor[15], sondern es ist die durch ihn erregte Aufmerksamkeit, die als hemmender Faktor wirksam ist. Exakter und vom Standpunkt des Physiologen richtiger ausgedrückt, sind es wohl die motorischen Begleitvorgänge der Aufmerksamkeit, insbesondere die mit der Beachtung eines Gegenstandes verbundenen Konvergenzbewegungen der Augen[16], die zur Unterdrückung der α-Wellen führen. Andererseits ist bekannt, daß das Kaninchen kein *Augentier*[17] ist: es fixiert niemals einen Gegenstand oder folgt ihm mit den Augen. Es braucht daher nicht gegen eine Identität der 6-Hz-Schwankungen mit den α-Wellen zu sprechen, daß die 6-Hz-Schwankungen gut ausgeprägt waren, obgleich die Kaninchen die Augen geöffnet hatten, und daß sie andererseits unter der Einwirkung optischer Reize keine Hemmung erfuhren.

Auf der anderen Seite erscheint es zunächst sehr unwahrscheinlich, daß ein *aufgespanntes* Kaninchen (dessen Hirnrinde ja vorwiegend Feldeigen-

[14] A. L. Loomis, E. N. Harvey u. G. Hobart, Science [New York] **81**, Nr. 2111, 597 [1935]; **82**, Nr. 2122, 198 [1935]; J. Neurophysiol. **1**, 413 [1938].

[15] So fanden z. B. E. D. Adrian u. B. H. C. Matthews (Brain **57**, 355 [1934]), daß die α-Wellen bei dem Blick auf eine völlig gleichmäßig erleuchtete Mattscheibe, die das ganze Gesichtsfeld einnahm, ebensogut ausgeprägt waren, als wenn die Augen geschlossen waren, daß sie dagegen bei der unwillkürlichen Beachtung der geringsten Unregelmäßigkeit in der erleuchteten Mattscheibe verschwanden.

[16] Vergl. dazu A. E. Kornmüller, Z. Sinnesphysiol. **68**, 119 [1940].

[17] Die Tatsache, daß das Kaninchen kein Augentier ist, kommt u. a. darin zum Ausdruck, daß bei diesem nach Untersuchungen von Szymanski (Z. allg. Physiol. XVIII, 1920) im Laufe von 24 Stdn. ein von Tag und Nacht unabhängiger, häufiger Wechsel zwischen aktiven und inaktiven Phasen statthat, während bei ausgesprochenen Augentieren nur zwei solche Phasen vorhanden sind, die mit Tag und Nacht zusammenfallen. — Außerdem schläft das Kaninchen wohl meist mit offenen Augen.

ströme produziert) sich in einem fast dauernden Schlafzustand oder zumindest schlafähnlichen Zustand befinden soll.

Hat doch H. Rohracher sogar gemeint, die ganze Versuchssituation, in der sich ein aufgespanntes Kaninchen befindet, sei dazu angetan, das Tier in höchste ängstliche Erregung zu versetzen; schon allein der Umstand, daß es am Operationstisch festgebunden sei und sich wehrlos den operativen Maßnahmen ausgesetzt sehe, rufe eine starke und ständige Unruhe hervor, die sich zweifellos auf das Gehirn auswirke. Ein in ängstlicher Erregung befindliches Tier ist aber sicher wach und befindet sich nicht in einem schlafähnlichen Zustand. Nun ist aber in Wirklichkeit einem aufgespannten Kaninchen im allgemeinen nichts von ängstlicher Erregung anzumerken, es verhält sich vielmehr meist vollkommen ruhig.

Es entsteht also die Frage, ob es denkbar ist, daß ein aufgespanntes Kaninchen in Schlaf oder einen schlafähnlichen Zustand verfällt. Diese Frage muß durchaus bejaht werden. Zunächst ist es eine bekannte Tatsache, daß Kaninchen ebenso wie Meerschweinchen leicht in einen hypnotischen oder Immobilitätszustand versetzt werden können. Unter Umständen genügt es schon, ein Kaninchen eine Zeitlang unbeweglich festzuhalten, um einen hypnotischen Zustand hervorzurufen. Wie eine Durchsicht der einschlägigen Literatur[18] ergab, sind folgende Bedingungen für die Herbeiführung eines hypnotischen Zustandes besonders geeignet: die Verhinderung der normalen Bewegungsfreiheit, die gleichzeitige Einwirkung eines einförmigen Reizes — und zwar ist besonders wirksam ein auf den Kopf des Tieres ausgeübter Druck — und die möglichste Ausschaltung aller übrigen Sinnesreize. Gerade diese Bedingungen sind aber bei einem aufgespannten Tier erfüllt. Weiterhin ist bemerkenswert, daß, wie vor allem Pawlow und seine Schüler nachgewiesen haben, derartige Immobilitätszustände leicht in *echten* Schlaf übergehen können bzw. daß dieselben Bedingungen, die zur Entstehung eines hypnotischen Zustandes führen, geeignet sind, den Schlaf hervorzurufen.

Es liegt demnach durchaus im Bereich der Möglichkeit, daß ein unbeweglich aufgespanntes Tier, bei dem insbesondere durch den Kopfhalter ein starker gleichmäßiger Druck auf den Kopf ausgeübt wird, zunächst in einen hypnotischen Zustand versetzt wird, der nach einiger Zeit in echten Schlaf übergeht. (Die Vermutung, daß es sich so verhalten könnte und daß infolgedessen die am aufgespannten Tier nur gelegentlich beobachteten 6-Hz-Schwankungen beim nicht aufgespannten Tier die Regel sein könnten, war es übrigens, die zu den vorstehend beschriebenen Versuchen geführt hatte.)

Daß die Feldeigenströme durch Sinnesreize der verschiedensten Art (Geräusche, Kneifen usw.) zum Verschwinden gebracht und von 6-Hz-Schwankungen abgelöst werden können, ließe sich, falls die Feldeigenströme tatsächlich Ausdruck eines schlafähnlichen Zustandes sein sollten, sehr einfach verstehen; nämlich so, daß die betreffenden Reize *Weckreize* darstellen. Beim schlafenden Menschen hat man, wie R. Grüttner und A. Bonkálo[19] gefunden haben, etwas ganz Entsprechendes: während im Wachzustande Sinnesreize im allgemeinen eine Hemmung der α-Wellen zur Folge haben, können im Schlaf, ohne daß die Versuchsperson wach zu werden braucht, auf geringfügige äußere Reize hin über allen Rindengebieten gleichzeitig vorübergehend α-Wellen — unter gleichzeitigem Verschwinden der für den Schlaf charakteristischen Potentialschwankungen — auftreten.

Daß beim aufgespannten Kaninchen die im Anschluß an Sinnesreize auftretenden 6-Hz-Schwankungen im allgemeinen weniger deutlich ausgeprägt waren als die vom freibeweglichen Kaninchen abgeleiteten, daß außerdem bei letzterem wesentlich geringere Reize nötig waren, um die Feldeigenströme zum Verschwinden zu bringen, als bei jenem, und daß schließlich beim freibeweglichen Tier auch optische Reize[20] dazu imstande waren, beim aufgespannten Tier dagegen nicht, alles dies ließe sich dann so erklären, daß das freibewegliche Tier sich im allgemeinen in einem weniger tiefen Schlafzustand befunden hat und daher leichter erweckbar war als das aufgespannte.

Im ganzen läßt sich sagen, daß sehr vieles *für* die oben gemachte Annahme spricht, während man kein entscheidendes Argument *dagegen* geltend machen kann. Trotzdem wäre sie erst dann mehr als eine bloße Arbeitshypothese — von allerdings hohem Wahrscheinlichkeitswert —, wenn es gelänge, etwa an Hand des veränderten Muskeltonus, der veränderten Atmung u. dgl. das Vorhandensein eines Schlafzustandes direkt nachzuweisen, oder wenn es möglich wäre, durch vergleichende

[18] Näheres s. Mangold, Tierische Hypnose, Handwörterbuch d. Naturwiss. 5. Aufl., 5. Bd., S. 522 [1934] und die dort angeführte Literatur, besonders Beritoff, Z. Biol. **89**, 77 [1929] und Ten Cate, Biol. Zbl. **48**, 348 [1928].

[19] Arch. Psychiatr. **111**, 652 [1940].

[20] Wenn das Kaninchen auch kein Augentier ist, so ist damit doch nicht gesagt, daß Hell- und Dunkelreize überhaupt keinen Einfluß auf den Aktivitätszustand haben müßten.

Untersuchungen, am besten an höheren Säugetieren (Katze, Hund), zu zeigen, daß auch bei diesen ähnliche Beziehungen zwischen Wach- und Schlafzustand auf der einen und dem bioelektrischen Zustandsbild der Rinde auf der anderen Seite vorhanden sind wie beim Menschen und wie sie beim Kaninchen vorzuliegen scheinen.

Gewisse Anhaltspunkte für das Vorhandensein derartiger Beziehungen liefern übrigens die hirnbioelektrischen Untersuchungen von R. Klaue über den Wach- und Schlafzustand der *Katze*. Nach Klaue[21] ist bei dieser der Schlafzustand (oder genauer der nicht sehr tiefe Schlaf) hirnbioelektrisch charakterisiert durch das Auftreten von unregelmäßigen trägen Schwankungen, die an Amplitude wesentlich größer sind als die erheblich regelmäßigeren Wellen des Wachzustandes. Außerdem traten (besonders deutlich im künstlichen Schlaf durch Veronal, aber auch im natürlichen Schlaf) in unregelmäßigen Abständen Gruppen regelmäßiger Schwankungen von etwa 12 Hz auf. Doch wäre es erwünscht, daß diese Untersuchungen mit einer verbesserten Versuchstechnik wiederholt würden.

Sollte die hier geäußerte Vermutung über die Bedeutung der 6-Hz-Schwankungen und der Feldeigenströme zutreffen, so müßte damit die Frage nach der Existenz von „Feldeigenströmen", also von Potentialschwankungen, die eine für jedes architektonische Feld der Rinde charakteristische Ablaufsform besitzen, aufs neue eingehend geprüft werden. Ferner aber wäre im Zusammenhang mit der Tatsache, daß die 6-Hz-Schwankungen auch von subcortikalen Gebieten abgeleitet werden konnten, ein Weg zur experimentellen Beantwortung der Frage nach dem Ursprung der für den Wachzustand charakteristischen Potentialschwankungen (also beim Menschen der α-Wellen) gewiesen. Damit würde vielleicht auch ein neues Licht auf jenen verborgenen Mechanismus fallen, der den Übergang vom Wach- in den Schlafzustand und umgekehrt regelt. Daß dabei im Zusammenhang mit gleichzeitigen Ableitungen von der Rinde und von subcortikalen Gebieten u. a. auch die Methoden der Reizung und Ausschaltung subcortikaler Hirnabschnitte anzuwenden sein werden, braucht kaum besonders betont zu werden.

[21] J. Psychol. Neurol. **47**, 510 [1937].

Das einstige und heutige Vorkommen der wilden Weinrebe im Oberrheingebiet

Von Franz Kirchheimer

(Z. Naturforschg. **1**, 410—413 [1946]; aus Freiburg i. Br. eingegangen am 22. Mai 1946)

Aus einer der Zukunft vorbehaltenen größeren Darstellung werden die heutigen und früheren Standorte der im Oberrheingebiet urwüchsigen *Vitis silvestris* mitgeteilt. Die Verwüstung der stromnahen Wälder durch den Krieg läßt befürchten, daß die wilden Weinreben überwiegend den Untergang fanden und die folgenden Angaben lediglich als ein Nachruf auf das einstige Vorkommen eines der bemerkenswertesten Gewächse der mitteleuropäischen Flora zu bewerten sind.

Mit dem Auftreten der als *Vitis silvestris* bekannten wilden Weinrebe im Oberrheintal habe ich mich unter besonderer Berücksichtigung der nördlichsten Standorte beschäftigt[1]. Inzwischen wurde die Gesamtheit ihrer früheren und gegenwärtigen Vorkommen zu erfassen versucht. Die Grundlage dieser Erhebung bildete eine Rundfrage bei sämtlichen Forstämtern des Gebietes. Begehungen der dem Rheine benachbarten Wälder dienten zur Prüfung der erhaltenen Angaben und sonstiger Nachrichten über die Standorte der wilden Weinrebe.

[1] Vergl. Wein u. Rebe **46**, 15—22 [1944]; Der Deutsche Weinbau **23**, 207—209 [1944]. In diesen Darstellungen sind die wichtigsten Schriften über *Vitis silvestris* und ihre nördlichen Vorkommen nachgewiesen.

Den Ablauf dieser Untersuchungen haben die Zeitverhältnisse erheblich beeinträchtigt. Jedoch mußten sie fortgesetzt werden, da die kriegerischen Ereignisse im Oberrheintal und die mit ihnen verbundenen Wehrbauten zu Zweifeln an der weiteren Erhaltung der *Vitis silvestris* veranlaßten. Schwierig hat sich die Erfassung der früheren Standorte nach dem Schrifttum und älteren Akten der Forstbehörden gestaltet. Das für die Durchsicht vorgesehene Material konnte nicht vollständig beschafft werden.

Ein Vorkommen wilder Weinreben in Mitteleuropa wurde früher von den meisten Autoren bestritten oder angezweifelt. Man hat das als *Vitis silvestris* Gmelin beschriebene Gewächs für eine verwilderte Form der

Untersuchungen, am besten an höheren Säugetieren (Katze, Hund), zu zeigen, daß auch bei diesen ähnliche Beziehungen zwischen Wach- und Schlafzustand auf der einen und dem bioelektrischen Zustandsbild der Rinde auf der anderen Seite vorhanden sind wie beim Menschen und wie sie beim Kaninchen vorzuliegen scheinen.

Gewisse Anhaltspunkte für das Vorhandensein derartiger Beziehungen liefern übrigens die hirnbioelektrischen Untersuchungen von R. Klaue über den Wach- und Schlafzustand der *Katze*. Nach Klaue[21] ist bei dieser der Schlafzustand (oder genauer der nicht sehr tiefe Schlaf) hirnbioelektrisch charakterisiert durch das Auftreten von unregelmäßigen trägen Schwankungen, die an Amplitude wesentlich größer sind als die erheblich regelmäßigeren Wellen des Wachzustandes. Außerdem traten (besonders deutlich im künstlichen Schlaf durch Veronal, aber auch im natürlichen Schlaf) in unregelmäßigen Abständen Gruppen regelmäßiger Schwankungen von etwa 12 Hz auf. Doch wäre es erwünscht, daß diese Untersuchungen mit einer verbesserten Versuchstechnik wiederholt würden.

Sollte die hier geäußerte Vermutung über die Bedeutung der 6-Hz-Schwankungen und der Feldeigenströme zutreffen, so müßte damit die Frage nach der Existenz von „Feldeigenströmen", also von Potentialschwankungen, die eine für jedes architektonische Feld der Rinde charakteristische Ablaufsform besitzen, aufs neue eingehend geprüft werden. Ferner aber wäre im Zusammenhang mit der Tatsache, daß die 6-Hz-Schwankungen auch von subcortikalen Gebieten abgeleitet werden konnten, ein Weg zur experimentellen Beantwortung der Frage nach dem Ursprung der für den Wachzustand charakteristischen Potentialschwankungen (also beim Menschen der α-Wellen) gewiesen. Damit würde vielleicht auch ein neues Licht auf jenen verborgenen Mechanismus fallen, der den Übergang vom Wach- in den Schlafzustand und umgekehrt regelt. Daß dabei im Zusammenhang mit gleichzeitigen Ableitungen von der Rinde und von subcortikalen Gebieten u. a. auch die Methoden der Reizung und Ausschaltung subcortikaler Hirnabschnitte anzuwenden sein werden, braucht kaum besonders betont zu werden.

[21] J. Psychol. Neurol. **47**, 510 [1937].

Das einstige und heutige Vorkommen der wilden Weinrebe im Oberrheingebiet

Von Franz Kirchheimer

(Z. Naturforschg. **1**, 410—413 [1946]; aus Freiburg i. Br. eingegangen am 22. Mai 1946)

Aus einer der Zukunft vorbehaltenen größeren Darstellung werden die heutigen und früheren Standorte der im Oberrheingebiet urwüchsigen *Vitis silvestris* mitgeteilt. Die Verwüstung der stromnahen Wälder durch den Krieg läßt befürchten, daß die wilden Weinreben überwiegend den Untergang fanden und die folgenden Angaben lediglich als ein Nachruf auf das einstige Vorkommen eines der bemerkenswertesten Gewächse der mitteleuropäischen Flora zu bewerten sind.

Mit dem Auftreten der als *Vitis silvestris* bekannten wilden Weinrebe im Oberrheintal habe ich mich unter besonderer Berücksichtigung der nördlichsten Standorte beschäftigt[1]. Inzwischen wurde die Gesamtheit ihrer früheren und gegenwärtigen Vorkommen zu erfassen versucht. Die Grundlage dieser Erhebung bildete eine Rundfrage bei sämtlichen Forstämtern des Gebietes. Begehungen der dem Rheine benachbarten Wälder dienten zur Prüfung der erhaltenen Angaben und sonstiger Nachrichten über die Standorte der wilden Weinrebe.

[1] Vergl. Wein u. Rebe **46**, 15—22 [1944]; Der Deutsche Weinbau **23**, 207—209 [1944]. In diesen Darstellungen sind die wichtigsten Schriften über *Vitis silvestris* und ihre nördlichen Vorkommen nachgewiesen.

Den Ablauf dieser Untersuchungen haben die Zeitverhältnisse erheblich beeinträchtigt. Jedoch mußten sie fortgesetzt werden, da die kriegerischen Ereignisse im Oberrheintal und die mit ihnen verbundenen Wehrbauten zu Zweifeln an der weiteren Erhaltung der *Vitis silvestris* veranlaßten. Schwierig hat sich die Erfassung der früheren Standorte nach dem Schrifttum und älteren Akten der Forstbehörden gestaltet. Das für die Durchsicht vorgesehene Material konnte nicht vollständig beschafft werden.

Ein Vorkommen wilder Weinreben in Mitteleuropa wurde früher von den meisten Autoren bestritten oder angezweifelt. Man hat das als *Vitis silvestris* Gmelin beschriebene Gewächs für eine verwilderte Form der

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

unter *V. vinifera* L. vereinigten Kulturreben gehalten, obwohl sich eine *erhebliche Verschiedenheit* erkennen läßt. Der als funktionelle Diözie beschriebenen Erscheinung begegnet man nur bei den wilden Reben. Lediglich vereinzelt ist die den angebauten Formen in der Regel eigene Zwitterblütigkeit anzutreffen. Diesem für die *Vitis silvestris* bezeichnenden geschlechtlichen Unterschied entspricht ein deutlicher Dimorphismus der vegetativen Organe. Blätter der männlich blühenden Pflanzen erscheinen gegenüber dem fast ungelappten Laub der weiblichen Stöcke ± eingeschnitten. Ferner sind die wilden Weinreben in den nördlichen Teilen des Areals fast nur Waldbewohner und bevorzugen feuchte Standorte, besonders die an den größeren Flußläufen gelegenen Auen. Die Samen der angepflanzten Reben werden zwar nicht selten an solche Stellen verschleppt, haben aber niemals zu einem Verwildern ihrer Formen geführt. In der Kultur erwiesen sich die Merkmale der *Vitis silvestris* als beständig. Auch ist festgestellt, daß unter keinen Bedingungen eine Konvergenz der angepflanzten Reben nach der fast stets blaufrüchtigen wilden Art erreicht wird. Selbst die viele Jahrzehnte „verwilderten" Stöcke aufgelassener Kulturen bewahren die der betreffenden Sorte eigenen Merkmale, so daß sie unschwer von *Vitis silvestris* zu unterscheiden sind.

Diese Befunde beseitigen die Zweifel an der *Urwüchsigkeit der Weinrebe im Gebiet der mitteleuropäischen Flora.* Trotzdem erteilen selbst neuzeitliche Lehr- und Handbücher der Botanik keinen Hinweis auf ihr Vorkommen. Das Verhältnis der *Vitis silvestris* zu den Kulturreben wird verschieden beurteilt. Gmelin[2] hat die wilde Weinrebe für eine besondere Art gehalten. Andere Autoren betrachten sie lediglich als spontane „Varietät" der *Vitis vinifera* und auch vom Mansfeldschen Verzeichnis wird das Gewächs in diesem Sinne geführt[3]. Jedoch hat „*Vitis vinifera*" zunächst lediglich die angebauten Reben bezeichnet. Man ist aber nicht berechtigt, eine Pflanze erwiesener Urwüchsigkeit in den nur für Kulturformen geprägten Namen einzuschließen. Nach dieser Sachlage kann für die Wildreben der mitteleuropäischen Flora nur die Gmelin sche Bezeichnung *Vitis silvestris* verwendet werden. Ein Teil der im Gebiet angepflanzten Sorten dürfte von heimischen Rassen dieser Art abstammen oder sie eingekreuzt enthalten. Andere Kulturreben erinnern an einige der im Mittelmeerbereich und Kaukasus vorkommenden Wildreben, ohne daß ihr näheres Verhältnis zu diesen Formen der *Vitis silvestris* bestimmt werden kann.

Ungeachtet der zeitbedingten Lücken ist eine Übersicht der im Oberrheingebiet festgestellten einstigen Standorte von *Vitis silvestris* wichtig. Mit der Bedeutung des heutigen Vorkommens und seiner nunmehr durchgeführten Erfassung hat sich meine erwähnte Schrift beschäftigt. Wahrscheinlich ist die Mehrzahl der in den Jahren 1943 und 1944 festgestellten Stöcke dem Kriege oder seinen Folgen zum Opfer gefallen. Nur der völlige Schutz kann die drohende Gefahr des Verschwindens der wilden Weinrebe aus dem Oberrheintal bannen. Nähere Einzelheiten über die Standorte der *Vitis silvestris* und ihr früheres Vorkommen bleiben einer späteren Darstellung größeren Umfanges vorbehalten. Sie wird sich auch mit der Beschaffenheit der Früchte und den für Fragen des Weinbaus wichtigen Feststellungen zu beschäftigen haben.

[2] Flora badensis I, 543—545 [1806].

[3] Verzeichnis d. Farn- u. Blütenpflanzen des Deutschen Reiches, S. 166 [Jena 1940].

I. Gegenwärtiges Vorkommen nach den Angaben der Forstämter und eigenen Erhebungen

Die wichtigsten Standorte der *Vitis silvestris* finden sich auf der Rheininsel unweit Ketsch, im Stadtwald von Mannheim und bei Hördt. An diesen Stellen wurden neben den überwiegenden männlichen Stöcken einzelne weibliche und zwitterige Reben festgestellt. Sie reifen sämtlich blaue Früchte, deren Geschmack zwischen sauer und angenehm süßlich schwankt. Auch die seit mehreren Jahrzehnten bekannte Rebe im Waldpark Neckarau und ein bei Otterstadt gedeihender Stock entwickeln Trauben von der gleichen Farbe. Die Gesamtzahl der wilden Weinreben des Oberrheingebietes wurde gegen das Ende des Jahres 1944 auf weniger als 60 geschätzt. Der schnelle Rückgang des Bestandes während der jüngsten Vergangenheit ergibt sich besonders aus dem Vergleich der im Bezirk des Forstamtes Erstein wiederholten Zählungen, über die umfangreiche Akten berichten.

Bischweiler i. Elsaß (Gemeindewald Offendorf Abt. 12 a, ein Stock unweit der Pflanzschule).

Erstein i. Elsaß (ein Stock im Gemeindewald Matzenheim Abt. 12; zwei Stöcke im Gemeindewald Sermersheim Abt. 1 u. 3).

Germersheim i. d. Pfalz (zehn Stöcke im Staatswald Hördt Abt. IX u. XI).

Kolmar i. Elsaß (drei Stöcke im Gemeindewald Fronholz Abt. 34 u. 41, Neuland Abt. 17).

Ludwigshafen i. d. Pfalz (ein Stock im Stadtpark)[4].

Mannheim i. Baden (sieben Stöcke im Stadtpark auf der Reißinsel; ein Stock im Waldpark Neckarau).

Schwetzingen i. Baden (etwa zwanzig Stöcke im Dienstbezirk I, Rheinwald Distrikt III Abt. 8 u. 9, sog. Rheininsel b. Ketsch; ein Stock im Distrikt IV Abt. 8, sog. Kollerinsel b. Brühl).

Speyer i. d. Pfalz (vier Stöcke im Gemeindewald Otterstadt Abt. 5 u. 6, sog. Angelwald).

[4] Fliegerbomben haben diese Rebe und einen Teil der für Mannheim erwähnten Stöcke erheblich beschädigt.

II. Gegenwärtiges Vorkommen fraglich

An den Standorten der folgenden Liste hat sich die wilde Weinrebe ohne Zweifel vorgefunden. Ein Teil von ihnen ist im früheren Schrifttum erwähnt oder durch Herbarexemplare für vergangene Jahrzehnte belegt. Jedoch konnte die *Vitis silvestris* an diesen Stellen weder von den zuständigen Forstämtern noch durch meine Bemühungen gefunden werden. Für einige Standorte ist der Zeitpunkt des Absterbens bestimmter Stöcke bekannt. Immerhin besteht die Möglichkeit, daß in den schwer zugänglichen und durch ein dichtes Unterholz unübersichtlichen rheinnahen Wäldern auch gegenwärtig einzelne Reben ein verborgenes Dasein führen. Allerdings haben zahlreiche Nachfragen und sonstige Bemühungen keine Hinweise auf weitere Vorkommen der *Vitis silvestris* im Gebiet ergeben.

Breisach i. Baden (zwischen Jechtingen und Saßbach an der Sponeck bis 1939).
Germersheim i. d. Pfalz (Stadtwald auf der Insel Elisabethenwörth; nach Auskunft des zuständigen Forstamtes erloschen).
Graben i. Baden (Gemeindewald Linkenheim; ein Stock in der Abt. II 16 während des Winters 1941/1942 abgestorben).
Markolsheim i. Elsaß (Privatwald am Forsthaus Mauchen bis 1914).
Rheinau i. Elsaß (Auwald, Issler 1938).
Rufach i. Elsaß (Thurwald, Issler 1938).
Schlettstadt i. Elsaß (bei Sundhausen, Issler 1938).

III. Vorkommen nach den Angaben des Schrifttums

Das folgende Verzeichnis erfaßt die als Standorte der wilden Weinrebe erwähnten Örtlichkeiten im Oberrheingebiet. Die Durchsicht des gegenwärtig nicht verfügbaren Schrifttums wird zu einer Erweiterung dieser Liste führen. Viele Standortsangaben beziehen sich lediglich auf die Stromebene oder größere Städte, z. B. selbst in der grundlegenden Darstellung Bronners aus dem Jahre 1857. Sie werden vom Verzeichnis zugunsten der genaueren Hinweise übergangen[5].

Durch den Vergleich der zahlreichen Namen auf der folgenden Liste mit den wenigen Standorten der Gegenwart wird ein dem Aussterben sich nähernder Rückgang der *Vitis silvestris* während der letzten Jahrzehnte angezeigt[6]. Selbst seit 1943 sind z. B. die Vorkommen westlich von Darmstadt bei Erfelden und Groß-Gerau erloschen. Einige der erwähnten Standorte könnten nach ihrer Lage zu früheren oder heutigen Rebenpflanzungen als Kulturrelikte zu deuten sein. Diese Möglichkeit wird in meiner größeren Darstellung erörtert und für sie verneint.

a) Schweiz.

Baden a. d. Limmat (v. Haller 1742).
Brugg a. d. Aare (Gesner 1561).
Münchenstein a. d. Birs (v. Haller 1742).

b) Baden.

Badenweiler b. Müllheim („Bottenwäldchen": Gmelin 1806).
Müllheim (rheinnahe Wälder: Spenner 1829; Döll 1862; Seubert 1875, 1880, 1891 u. 1905).
Neuenburg b. Müllheim (Döll 1862; Schildknecht 1863).
Sponeck a. Kaiserstuhl (Oberlin 1900; Jechtingen, Neuberger 1912; Sleumer 1934; Müller 1937 u. 1938; Bertsch 1939 u. 1940 Sasbach u. Jechtingen, Müller-Stoll 1941).
Rust b. Lahr (Schildknecht 1863).
Au b. Karlsruhe (Gmelin 1806).
Dachslanden b. Karlsruhe (Gmelin 1806; Döll 1862; Kneucker 1886).
Knielingen b. Karlsruhe (Gmelin 1806; Döll 1862; Kneucker 1886; Oberlin 1900).
Eggenstein b. Karlsruhe (Döll 1862; Kneucker 1886).
Linkenheim b. Bruchsal (Gmelin 1806).
Neulußheim b. Wiesloch (Döll 1862).
Wiesloch (rheinnahe Wälder: Schmidt 1857; Döll 1862; Seubert 1875, 1880 u. 1891; Oberlin 1900; Müller 1930).
Ketsch b. Schwetzingen (Schultz 1846; Scheu 1937; Kirchheimer 1939).
Schwetzingen (rheinnahe Wälder: v. Kettner 1815; Döll 1862).
Heidelberg (Sümpfe am „Haarlaß": Dierbach 1819).
Neckarau b. Mannheim (Succow 1822; Oberlin 1900 u. 1907; v. Bassermann-Jordan 1923).
Mannheim (rheinnahe Wälder: Döll 1862 u. A.).

c) Frankreich (Elsaß).

Rülisheim b. Mülhausen (Oberlin 1900).
Rufach b. Kolmar (Thurwald, Oberlin 1900; Issler 1938).
Kolmar (Blaeschweier, Fronholz, Neuland, Oberlin 1900; Fronholz, Issler 1924, 1926 und 1938).
Arzenheim b. Markolsheim (Oberlin 1900).
Sundhausen b. Schlettstadt (Issler 1938).
Müttersholz b. Schlettstadt (Krause 1913).
Diebolsheim b. Rheinau (Oberlin 1900).
Friesenheim b. Rheinau (Issler 1938 nach Oberlin 1913).
Rheinau (Issler 1938 nach Oberlin 1913).
Sermersheim b. Erstein (Oberlin 1900; Wanner 1917; Issler 1938 nach Oberlin 1889 u. 1913).

[5] Die Standorte sind mit den Namen der Autoren und dem Jahr ihrer Mitteilung belegt. Der Nachweis dieser Schriften erfolgt in der angekündigten Abhandlung über die wilden Weinreben des Oberrheingebietes.

[6] Die Mehrzahl der Angaben aus den früheren Jahrzehnten bezieht sich auf vor langer Zeit erloschene und zum Teil überbaute Standorte.

Hüttenheim b. Erstein (Issler 1938 nach Oberlin 1889 u. 1913).
Bonfeld b. Erstein (Issler 1938 nach Oberlin 1913).
Matzenheim b. Erstein (Gemeindewald, Solms-Laubach 1901; Issler 1938 nach Oberlin 1889 und 1913).
Osthausen b. Erstein (Gemeindewald, Issler 1938 nach Oberlin 1889 u. 1913).
Ostwald b. Illkirch (Mappus 1742; Gmelin 1806).
Ostwinkel b. Straßburg (Mappus 1742; Gmelin 1806).
Offendorf b. Bischweiler (Oberlin 1900).
Drusenheim b. Bischweiler (Oberlin 1900; Krause 1913).

d) Pfalz.

Wörth b. Landau (v. Bassermann-Jordan 1923).
Rohrbach b. Landau (Wüst 1924).
Essingen b. Landau (Gemeindewald: v. Bassermann-Jordan 1923).
Neupfotz b. Germersheim (Morio 1921; v. Bassermann-Jordan 1923).
Leimersheim b. Germersheim (Gmelin 1806; Bertsch 1936).
Hördt b. Germersheim (v. Bassermann-Jordan 1923; Scheu 1937; Staatswald, Hepp 1939).
Sondernheim b. Germersheim (v. Bassermann-Jordan 1907; Vollmann 1914; Morio 1921: v. Bassermann-Jordan 1923; Wilde 1935; Bertsch 1939 u. 1940; Kling 1941).
Germersheim (Vollmann 1914; Stadtwald, v. Bassermann-Jordan 1923; Hegi 1923; Müller 1930; Werth 1931; Wilde 1935; Bertsch 1939 u. 1940; Elisabethenwörth, Kling 1941).
Lingenfeld b. Germersheim (Gemeindewald: v. Bassermann-Jordan 1923).
Harthausen b. Speyer (Schultz 1846).
Otterstadt b. Speyer (Gemeindewald, Schultz 1846; Hepp 1939).
Speyerdorf b. Neustadt a. d. Weinstraße (Bensenloch, v. Bassermann-Jordan 1907, Wilde 1918 und 1935; Morio 1921; v. Bassermann-Jordan 1923).
Ludwigshafen (Stadtpark, Wilde 1935; Bertsch 1939 u. 1940).

e) Hessen.

Erfelden (Kühkopf, Secretam 1929; Kühkopf, Knoblochsaue, Schwedensäule, Kirchheimer 1944).
Dornberg b. Groß-Gerau (Fasanerie, Kirchheimer 1944).
Büttelborn b. Darmstadt („Hecken": Dosch u. Scriba 1873, 1878 u. 1888; Kirchheimer 1944).
Vilbel (Hexenberg: Gärtner, Meyer u. Scherbius 1799; Röhling 1812; Becker 1828; Fresenius 1932; Cassebeer u. Theobald 1849; Kirchheimer 1944).

IV. Vermeintliche Vorkommen

Ein Teil der im Schrifttum wiederholten Angaben über Funde der *Vitis silvestris* bezieht sich ohne Zweifel auf die Reste früherer Kulturen, von denen einzelne Stöcke ihren Untergang überlebt haben. Dagegen ist mir aus dem Gebiet kein sicherer Fall einer „Verwilderung" der Edelreben durch verschleppten Samen bekannt. Einige Hinweise dürften Standorte der *Vitis silvestris* bezeichnen, obwohl sich die betreffenden Stöcke nicht in den stromnahen Wäldern fanden. Feuchte Stellen der die Rheinebene säumenden Hügel haben ihr sehr ähnliche Lebensbedingungen geboten. So entsprechen die Einzelheiten eines zu Beginn des vergangenen Jahrhunderts bemerkten Vorkommens auf dem Schönberg unweit Freiburg wohl nur der wilden Form. Jedoch ist in diesem Fall und bei ähnlichen Standorten, z. B. oberhalb Wiesloch, kein Beweis für die Urwüchsigkeit zu erbringen, da die Reben von den Hügeln des Gebietes längst verschwunden sind. Mit Sicherheit wurden lediglich die folgenden Vorkommen als Reste eines früheren Weinbaues erkannt:

Überlingen i. Baden (Hügel zwischen Goldbach und Sipplingen: Höfle 1850; Seubert 1875, 1880, 1891 u. 1905).
Dossenheim b. Heidelberg i. Baden (Oberlin 1900; Scheu 1937).
Niederaspach i. Elsaß (Oberlin 1900).
Mutzig i. Elsaß (Dreispitz, Krause 1913).
Dieuze i. Lothringen (Oberlin 1900; Hegi 1923 u. A.).
Leistadt b. Bad Dürkheim i. d. Pfalz (Zimmermann 1907).
Bad Kreuznach (König 1843).

Auch die Umfrage nach dem Vorkommen der wilden Weinrebe wurde von einigen Forstämtern mit Hinweisen auf Kulturrelikte beantwortet:

Hohentwiel b. Singen (Württemberg).
Kadelburg b. Waldshut (Baden).
Bombach b. Kenzingen (Baden).
Ehrenstetten b. Staufen (Baden).
Pfirt (Elsaß).

Nach einer von mir veranlaßten Erhebung durch die Oberforstämter der Kantone des Rheingebietes finden sich in der Schweiz keine wilden Weinreben, sondern nur Reste aufgelassener Kulturen. Auch die Stöcke an einzelnen Hängen südlich von Basel dürften entgegen einer gelegentlich geäußerten Meinung diese Herkunft besitzen. Selbst die alten Angaben über Vorkommen bei Baden, Brugg und Münchenstein sind nicht mit Notwendigkeit auf die *Vitis silvestris* zu beziehen. Jedoch ist ihre einstige Urwüchsigkeit an diesen Örtlichkeiten wahrscheinlich, da die sie berührenden Flußläufe von Auwäldern begleitet wurden. Ferner lassen die Erklärungen eines Glossars des Klosters Reichenau aus dem 13. Jahrhundert ein bis in das Bodenseegebiet ausgedehntes früheres Vorkommen der wilden Weinrebe vermuten.

Die Perioden-Helligkeits-Beziehung der langperiodischen Veränderlichen

Von GERHARD MICZAIKA

Aus der Badischen Landessternwarte auf dem Königstuhl bei Heidelberg

(Z. Naturforschg. **1**, 421—425 [1946]; eingegangen am 17. April 1946)

Die langperiodischen veränderlichen Sterne der großen Wolke im Cygnus zeigen eine um so kleinere Helligkeit, je länger die Periode ihres Lichtwechsels ist. Der Zusammenhang beruht im wesentlichen auf dem mit der Lichtwechselperiode steigenden Einfluß der Titanoxyd Absorption im Spektrum der Veränderlichen. Eliminiert man ihn, so zeigt sich, daß die Helligkeit der langperiodischen Veränderlichen keine Abhängigkeit von der Periode mehr aufweist. Messungen der Infrarothelligkeit dieser Sterne (Hetzler) beweisen ebenfalls, daß die Perioden-Helligkeits-Beziehung bei diesen Sternen nur eine Folge verschieden starker Molekülbildungen (verschieden starke Bandenabsorption) in den Atmosphären ist.

Über die Perioden-Helligkeits-Beziehung der langperiodischen Veränderlichen ist bisher wenig bekannt. Da in den außergalaktischen Nebeln und Kugelhaufen keine Langperiodischen (ausgenommen 3 Objekte in 47 Tucanae) gefunden worden sind, hat man keine Gruppen von gleich weit entfernten Sternen zur Verfügung, aus denen die Perioden-Helligkeits-Beziehung ähnlich wie bei den Cepheiden abgeleitet werden kann. Die systematische Absuchung einiger Nebel und Haufen nach Langperiodischen ergibt jedenfalls, daß sie z. B. in der kleinen Magellanschen Wolke absolut schwächer als $-0^m.5$ photographisch* im Maximum sein müssen.

Shapley[1] schließt, daß die absolute photographische Helligkeit der 3 Sterne in 47 Tucanae nicht kleiner als $-2^m.0$ sein kann, allerdings ist die Parallaxe von 47 Tucanae nicht sehr zuverlässig bekannt, und so ist das Resultat recht unsicher. Einen ähnlichen Wert findet Shapley für die Langperiodischen und Clusterveränderlichen, die Miss Swope[2] im Milky Way Field 185 in der Nähe des galaktischen Zentrums entdeckt hat, unter der Annahme, daß sie gemeinsame Mitglieder einer Wolke sind. Ihre photographische absolute Helligkeit soll dann im Maximum etwa $-1^m.0$ betragen. Die mittlere Periode der Sterne in 47 Tucanae beträgt 202^d gegenüber 250^d der Sterne im MWF 185, wie sich aus den dortigen Angaben ermitteln läßt. Shapley findet jedoch keinen Zusammenhang zwischen Periode und absoluter Helligkeit; er vermutet, daß mehrere Gruppen von langperiodischen Veränderlichen existieren, die sich überlagern und den Effekt verwischen.

Merrill und Strömberg[3] finden als mittlere visuelle absolute Maximumshelligkeit für Me-Sterne aus Parallaxen und Eigenbewegungen $+0^m.1$. Die Sterne kürzerer Periode scheinen heller zu sein als die längerer.

Oort[4] findet bei der Untersuchung der galaktischen Rotation aus Eigenbewegungen eine absolute visuelle Helligkeit von $-2^m.0$. Er benutzte bei der Ableitung im wesentlichen die gleichen Eigenbewegungen wie Merrill und Strömberg, schloß aber solche mit wahrscheinlichen Fehlern $> 0''.010$ aus.

* Sämtliche Helligkeitsangaben sind in den astronomisch üblichen „Größenklassen" gemacht. Scheinbare Helligkeit ist die Helligkeit, die ein Stern unmittelbar dem Beobachter zeigt, im Gegensatz zur absoluten Helligkeit, die der Stern in einer Einheitsentfernung haben würde. Es besteht im allgemeinen ein Unterschied zwischen der photographischen und visuellen Helligkeit, weil die Platte im Kurzwelligen empfindlicher ist als das Auge. Scheinbare Helligkeiten sind durch m_{vis} und m_{phg}, absolute durch M_{vis} und M_{phg} gekennzeichnet. Je heller ein Stern, um so kleiner m und M. Die bolometrische Helligkeit charakterisiert die Gesamtstrahlung unabhängig von der Empfindlichkeitsfunktion der Empfangsapparatur.

[1] Proc. Nat. Acad. Sci. USA. **14**, 958 (Harvard Observatory Reprint 53) [1928].

[2] Harvard Observatory Bull. 857 u. 862.

[3] Astrophysic. J. **59**, 97 (Mt. Wilson Contribution 267) [1924].

[4] Bull. Astronom. Inst. Netherlands **4**, 83 [1927].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Gyllenberg[5] erhält aus 101 Eigenbewegungen nachstehende Werte für die absoluten visuellen Helligkeiten M:

P	M_{vis}
90^d — 250^d	$-3^m.5$
251 — 340	$-1 \cdot 4$
> 340	$+0 \cdot 1$

Tab. 1.

Schließlich bestimmt Gerasimovič[6] aus Eigenbewegungen (EB) und Radialgeschwindigkeiten (RG) folgende visuelle absolute Helligkeiten M:

P	M_{vis}	$\overline{P}$
100^d — 250^d	$-2^m.3$	197^d
251 — 340	$-1 \cdot 1$	299
> 340	$+0 \cdot 3$	401

Tab. 2.

Die $\overline{P}$ sind nach Gyllenberg[5] gegeben.

Gyllenberg und Gerasimovič finden also zum erstenmal eine zahlenmäßig festgelegte Perioden-Helligkeits-Beziehung. Sie verläuft jedoch entgegengesetzt zu der der Cepheiden. Die Sterne langer Periode haben die kleineren absoluten Helligkeiten.

Ganz abgesehen davon, daß sich die Perioden-Helligkeits-Beziehung der Cepheiden rein zahlenmäßig nicht zu der der Langperiodischen fortführen läßt, dürfte sie auch physikalisch eine andere Ursache haben als diese, worüber später noch einiges gesagt werden wird**.

Baade[7] benutzt die Perioden-Helligkeits-Beziehung von Gerasimovič, um die Entfernung der Cygnus-Wolke abzuleiten. Er bestimmt in einem Gebiet von 50′ Durchmesser um 22 Cygni das Entfernungsmodul*** m-M für 14 Bedeckungsveränderliche, 10 Langperiodische und die O- und B-Sterne der Wolke, alle drei Werte sind in guter Übereinstimmung. Dabei zeigte es sich, daß die langperiodischen Sterne bis auf einen in der Wolke liegen und eine Abhängigkeit der scheinbaren photographischen Helligkeit von der Periode aufweisen.

** Der Mechanismus der Veränderlichkeit der Langperiodischen ist wohl sicher ein anderer als der der kurzperiodischen Cepheiden.

*** Der Unterschied (m—M) zwischen der scheinbaren Helligkeit und der absoluten ist ein Maß für die Entfernung des Sterns.

Zur Zeit sind 23 langperiodische Veränderliche vom Spektraltypus M und N in Richtung auf die Cygnus-Wolke bekannt. Sie sind in Tab. 3 aufgeführt.

Stern	m_{phg}	P	Sp
WX Cygni	$12^m.9$	410^d	N 3 e
FZ Cygni	12 · 5	195	—
GN Cygni	11 · 5	156	N
KO Cygni	13 · 0	353	—
KS Cygni	13 · 8	312	—
NT Cygni	14 · 5	390	—
NW Cygni	14 · 2	388	—
PP Cygni	13 · 2	297	—
PT Cygni	16 · 3	160	—
PX Cygni	14 · 0	309	M 5 e
V 338 Cygni	13 · 1	321	M 5 e
V 341 Cygni	14 · 0	351	M 5 e
V 342 Cygni	14 · 4	447	—
V 419 Cygni	13 · 0	223	—
V 421 Cygni	13 · 0	400	—
V 422 Cygni	14 . 1	262	—
V 427 Cygni	10 · 9	143	—
V 430 Cygni	12 · 4	258	—
V 433 Cygni	15 · 1	417	—
V 434 Cygni	14 · 3	278	—
V 436 Cygni	13 · 0	317	—
V 439 Cygni	12 · 6	260	—
—	16 · 0	407	—

Tab. 3.

P	$\overline{P}$	m_{phg}	n
100^d — 200^d	164^d	$11^m.6$	3
200 — 300	263	13 · 3	6
300 — 400	338	13 · 7	9
400 — 500	420	14 · 6	4

Tab. 4.

In Abb. 1 sind die scheinbaren mittleren Maximalhelligkeiten m_{phg} gegen die Perioden aufgetragen. Die Existenz einer Perioden-Helligkeits-

[5] Medd. Lunds Astronom. Observat. (2) Nr. 53 [1930].
[6] Proc. Nat. Acad. Sci. USA. **14**, 963 (Harvard Observatory Reprint 54) [1928].
[7] Astrophysic. J. **79**, 475 (Mt. Wilson Contribution 493) [1934].

Beziehung ist unverkennbar. Die in Tab. 4 gegebenen Mittelwerte sind in Abb. 2 dargestellt.

Aus dem allgemeinen Zusammenhang heraus fällt nur PT Cygni, von dem bereits Baade annahm, daß er sich hinter der Cygnus-Wolke befindet, wo auch noch eine Reihe von anderen Veränderlichen (Cepheiden) anzutreffen sind.

Der Nullpunkt der Skala im absoluten Helligkeitssystem kann leider nicht ohne Abhängigkeit von anderen Bestimmungen der absoluten Helligkeiten der langperiodischen Veränderlichen bestimmt werden. Für Sterne mit $P \approx 300^d$ liegen die in Tab. 5 zusammengestellten Angaben über die mittlere absolute Helligkeit vor.

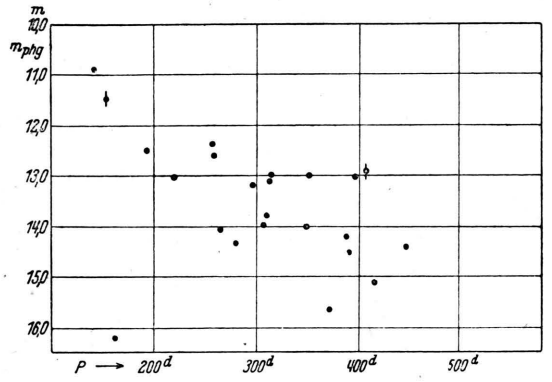


Abb. 1. Scheinbare photographische Helligkeit und Periode der Langperiodischen der Cygnus-Wolke
♦ Stern mit N-Spektrum

Ahnert	-0^m2	aus Milchstraßenfeldern
Gerasimovič	$+0 \cdot 3$	aus *EB* und *RG*
Gyllenberg	$-0 \cdot 3$	aus *EB*
Lundmark	$0 \cdot 0$	o Ceti und *R* Leonis
Oort	$-0 \cdot 6$	aus *EB* und *RG*
Mittel	$-0 \cdot 2$	

Tab. 5.

Zum Teil sind diese Werte aus den Angaben der Autoren von mir abgeleitet worden. Soweit sie in der visuellen Skala lagen, wurden sie mit dem von Gerasimovič und Shapley[8] gegebenem Farbenindex der M-Sterne von $+1^m35$, der unabhängig von Periode und spektraler Unterklasse ist und den Baade[7] an Hand unveröffentlichten Materials bestätigt, auf die photographische Skala umgerechnet. Der mit „Lundmark" bezeichnete Wert betrifft o Ceti und R Leonis und ist von Ahnert[9] aus den Angaben des Catalogue of stars brighter than 5^m0 von Lundmark[10] bestimmt worden (visuell -1^m39).

Ahnert[11] selbst hat die mittlere absolute Helligkeit der Langperiodischen aus einer Betrachtung von 198 Mirasternen und 25 Raschwechselnden in einer Wolke östlich G Scorpii und 50 Mirasternen und 4 langperiodischen Cepheiden des Sonneberger Feldes bei 67 Ophiuchi zu -1^m60 visuell abgeleitet.

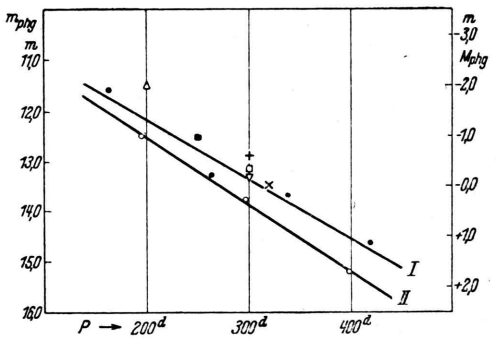


Abb. 2. $\bar{m}_{phg}$, $\bar{M}_{phg}$ und P
● Langperiodische der Cygnus-Wolke (Kurve I)
○ Langperiodische nach Gerasimovič (Kurve II)
▽ Mittelwert von Ahnert
□ „ „ Gyllenberg
× „ „ Lundmark
\+ „ „ Oort
△ „ „ Shapley (47 Tucanae)
■ „ „ Shapley (MWF 185)

Der Mittelwert $M_{phg} = -0^m2$, $P = 300^d$ entspricht einer mittleren scheinbaren Maximumshelligkeit von 13^m3 phg. für die Langperiodischen der Cygnus-Wolke, $m - M$ beträgt also 13^m5.

In der Abb. 2 sind außerdem eine Reihe von Bestimmungen der absoluten Helligkeit eingetragen, die zum großen Teil schon genannt wurden. Soweit sie photographisch gegeben sind, wurden sie mit dem Farbenindex $+1^m35$ in die visuelle Skala umgerechnet. Die meisten Mittelwerte habe ich aus den Angaben der einzelnen Autoren bestimmt. Sie sind alle in guter Übereinstimmung mit der hier abgeleiteten Beziehung. Eingetragen ist ferner die von Gerasimovič abgeleitete Perioden-Helligkeitsbeziehung, die im Mittel 0^m5 tiefer liegt als die hier aufgestellte.

[8] Harvard Observatory Bull. 872 [1930].
[9] Astronom. Nachr. **269**, 248 [1939].
[10] Handb. d. Astrophysik **5**, 1077 [1933].
[11] Astronom. Nachr. **269**, 241 [1939].

P	M_{phg}	M_{vis}	P	M_{phg}	M_{vis}
150^d	$-1^m.9$	$-3^m.3$	350^d	$+0^m.4$	$-1^m.0$
200	$-1 \cdot 3$	$-2 \cdot 7$	400	$+1 \cdot 0$	$-0 \cdot 4$
250	$-0 \cdot 7$	$-2 \cdot 1$	450	$+1 \cdot 6$	$+0 \cdot 2$
300	$-0 \cdot 2$	$-1 \cdot 6$			

Tab. 6.

Als endgültige Perioden-Helligkeits-Funktion wurden aus der Abb. 2 die in der Tab. 6 enthaltenen Werte entnommen.

Eine Beziehung zwischen Periode und absoluter Helligkeit hat auch Ahnert[11] auf einem Umweg abgeleitet. Er bestimmt für die Ludendorffschen Kurventypen* α, β und γ die mittleren scheinbaren Maximumsgrößen, wandelt sie in mittlere absolute Größen um, wobei er zur Nullpunktsbestimmung seine bereits oben genannte Untersuchung der Felder bei G Scorpii und 67 Ophiuchii neben anderen Ableitungen benutzt, und findet über die Beziehung zwischen Kurventypus und mittlerer Periodenlänge eine Perioden-Helligkeits-Beziehung, die für die mittleren und längeren Perioden praktisch dieselben Werte wie hier ergibt, bei $P = 200^d$ aber etwas tiefer liegt (etwa 1^m). Dazu ist zu sagen, daß diese Punkte der Kurve von Ahnert eine Folge der α_1, α_2, α_3, β_1 ... sind, wobei die Klasse γ ganz herausfällt.

Allen bisher durchgeführten Untersuchungen haftet der Nachteil an, daß auf den mittleren Fehler der scheinbaren Maximumshelligkeiten sowie auf die Streuung der absoluten Helligkeiten keine Rücksicht genommen worden ist. Mittlerer Fehler und Streuung zusammen bewirken einen systematischen Fehler in den abgeleiteten mittleren absoluten Helligkeiten, die sich als zu groß ergeben. Da bei den langperiodischen Veränderlichen der Fehler der scheinbaren Maximumshelligkeiten infolge von Unregelmäßigkeiten des Lichtwechsels ziemlich groß sein dürfte, ist es ohne weiteres möglich, daß aus dem genannten Grund die absoluten Helligkeiten um $0^m.5$ bis $1^m.0$ zu groß sind.

Die Perioden-Helligkeits-Beziehung der langperiodischen Veränderlichen hat zweifellos andere physikalische Ursachen als die der Cepheiden. In der Tab. 7 sind die zu den P gehörigen mittleren Spektraltypen nach der Untersuchung von Campbell und Miss Cannon[12] eingetragen.

Die Absorption der Titanoxydbanden beeinflußt die Helligkeit der M-Sterne erheblich. Gabovitš[13] berechnet den Einfluß der Bandenabsorption auf die Helligkeit. Zieht man seine Korrektionsgröße ΔC_{TiO}, die in der Tab. 7 ebenfalls gegeben ist, von den absoluten visuellen Größen ab, so ergeben sich die absoluten Helligkeiten der Spalte M'_{vis}, die jetzt frei vom Einfluß der TiO-Absorption sein sollen. Überraschenderweise ist die Perioden-Helligkeits-Beziehung so gut wie verschwunden. Nur die Sterne mit $P < 200^d$ sind noch etwas heller als die anderen. Diese Werte sind aber vermutlich die unsichersten, da nur wenige Werte zu ihrer Ableitung zur Verfügung standen. Die Abb. 1 und 2 legen die Vermutung nahe, daß die wirklichen Werte etwas kleiner sind. Wenn man aus den Werten für die Sterne mit $P > 200^d$ auf sie schließt, ist es wahrscheinlich, daß sie etwa $0^m.5$ zu groß sind. Man kommt dann übrigens in die Nähe der Werte von Ahnert. Damit würden aber auch die korrigierten absoluten Helligkeiten der Sterne mit $P < 200^d$ etwas kleiner. Man kann also annehmen, daß die absolute visuelle Maximumshelligkeit der Langperiodischen nach Berücksichtigung der Titanoxydabsorption unabhängig von Periode und Spektraltypus ist und etwa $-2^m.6$ beträgt.

Ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn man die bolometrischen Helligkeiten betrachtet. Die Temperatur der M-Riesen nimmt von $M1$ bis $M8$ in der Skala von Kuiper[14] von $3300^0\,K$ auf $2600^0\,K$ ab. Dem entspricht eine bolometrische Korrektion $-1^m.3$ bzw. $-2^m.6$ in der photovisuellen Skala von Hertzsprung[15] oder von etwa $-1^m.7$ bis schätzungsweise -5^m bis -6^m in der empirischen bolometrischen Größenskala von Kuiper, die man für tiefe Temperaturen wohl bevorzugen muß. Damit ergibt sich, daß die Langperiodischen kürzerer Periode etwa -5^m und die längerer Periode etwa -5^m bis -6^m in der bolometrischen Skala hell sind, und dies ist genau die gleiche Helligkeit, die sich aus den radiometrischen Messungen von Pettit und Nicholson[16] für das Helligkeits-

* Die Ludendorffschen Kurventypen charakterisieren den Verlauf der Lichtkurven der langperiodischen Veränderlichen.

[12] Harvard Observatory Bull. 862 [1928].

[13] Publ. observat. astronom. Tartu **28**, Nr. 5 [1936].

[14] Astrophysic. J. **88**, 248 [1938].

[15] Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. **30**, 173 [1931].

[16] Astrophysic. J. **68**, 279 (Mt. Wilson Contribution 369) [1928]; **78**, 320 (Mt. Wilson Contribution **478**) [1933].

P	M_{vis}	Sp	C_{TiO}	M'_{vis}	T_e	ΔC_{8500}	M_{8500}
150^d	$-3^m.3$	$M1$	$+0^m.14$	$-3^m.4$	3300^0 K	$-2^m.5$	$-5^m.8$
200	$-2 \cdot 7$	$M2$	$+0 \cdot 28$	$-3 \cdot 0$	3200	$-3 \cdot 0$	$-5 \cdot 7$
250	$-2 \cdot 1$	$M3$	$+0 \cdot 48$	$-2 \cdot 6$	3065	$-3 \cdot 5$	$-5 \cdot 6$
300	$-1 \cdot 6$	$M4.5$	$+0 \cdot 98$	$-2 \cdot 6$	2895	$-4 \cdot 0$	$-5 \cdot 6$
350	$-1 \cdot 0$	$M6$	$+1 \cdot 65$	$-2 \cdot 6$	2750	$-4 \cdot 5$	$-5 \cdot 5$
400	$-0 \cdot 4$	$M7$	$+2 \cdot 2:$	$-2 \cdot 6$	2670	$-5 \cdot 1$	$-5 \cdot 5$
450	$+0 \cdot 2$	$M8$	$+2 \cdot 8:$	$-2 \cdot 6$	2590	$-5 \cdot 6$	$-5 \cdot 4$

Tab. 7.

maximum der Langperiodischen ergibt, wenn man als mittlere visuelle absolute Helligkeit $-1^m.5$ zugrunde legt. Die entsprechende Helligkeit im Minimum ist nur wenig kleiner als -5^m, so daß man als mittlere Helligkeit der Langperiodischen -5^m in der bolometrischen Skala annehmen darf. Die Bandenabsorption beeinflußt bei Strahlungsgleichgewicht die Gesamtstrahlung des Sterns nicht, da dann der in der Bande absorbierte Strahlungsanteil in die Photosphäre zurückgestrahlt, über alle Wellenlängen verteilt und remittiert wird. Mit einer mittleren absoluten bolometrischen Helligkeit von -5^m liegen die Langperiodischen immer noch erheblich unter dem aus einer Extrapolation der Perioden-Helligkeits-Beziehung der Cepheiden zu erwartenden Wert.

Für eine Anzahl Langperiodischer hat C. Hetzler[17] infrarote Lichtkurven, effektive Wellenlänge bei 8500 Å, abgeleitet. Dieses Gebiet ist für strahlungsenergetische Untersuchungen besonders geeignet, da es durch Absorptionsbanden nicht oder nur sehr wenig gestört ist. Der Vergleich mit gleichzeitigen visuellen Beobachtungen erlaubt die Bestimmung des Helligkeitsunterschiedes $m_{vis} - m_{8500}$ für die verschiedenen Phasen des Lichtwechsels. Die infraroten Amplituden sind etwa nur halb so groß wie die visuellen. Trägt man die Werte $m_{vis} - m_{8500}$ für die Maxima gegen die Perioden auf, so ergibt sich der in Abb. 3 wiedergegebene Zusammenhang. Einige N-, R- und S-Sterne sind dort besonders markiert. Die Sterne längerer Periode sind also visuell viel schwächer als die kürzerer Periode. Der Unterschied beträgt zwischen $P = 450^d$ und $P = 150^d$ etwa 3^m. Die oben gefundenen absoluten visuellen Helligkeiten lassen sich mit den aus Abb. 3 und in Tab. 7 gegebenen Infrarotindices ΔC_{8500} leicht in infrarote verwandeln. Das Ergebnis enthält ebenfalls Tab. 7 in der letzten Spalte M_{8500}. Der Nullpunkt ist sicher etwas zweifelhaft, aber das spielt für das Ergebnis, daß nämlich für die Infrarothelligkeiten bereits die Perioden-Helligkeits-Beziehung fast völlig verschwindet,

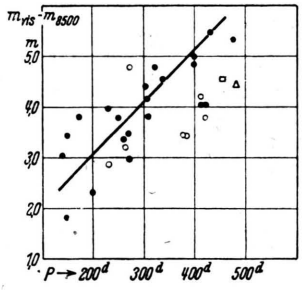


Abb. 3. Rot-Indices langperiodischer Veränderlicher. ● M-Sterne □ R-Sterne △ N-Sterne ○ S-Sterne

keine Rolle. Dieses Verschwinden ist ein weiterer Beweis dafür, daß ihre Existenz bei den visuellen und photographischen Helligkeiten nur eine Folge der TiO-Bandenabsorption bzw. Bandenabsorption allgemein infolge vermehrter Molekülbildung ist. Ein geringer verbleibender Rest ist hier vielleicht dem Umstand zuzuschreiben, daß bei Temperaturen unter 3000^0 K das Verhältnis von visueller zur Gesamtstrahlung rasch abnimmt, ohne daß sich dieses selbst allzusehr ändert.

Die S-Sterne, bei denen an die Stelle des Titans Zirkon tritt, verhalten sich ganz ähnlich wie die M-Sterne. Nach einer Untersuchung ihrer Eigenbewegungen findet Strashny[18] eine mittlere visuelle Helligkeit von $-1^m.1$ für $\overline{P} = 346^d$ und dies ist genau derselbe Wert wie er sich für die M-Sterne oben ergeben hat. Photographisch sind sie etwa $0^m.5$ schwächer als die M-Sterne, möglicherweise deshalb, weil die Zirkonbanden etwas weiter nach dem kurzwelligen Ende des sichtbaren Spektrums reichen als die Titanbanden.

[17] Astrophysic. J. **83**, 372 [1936].

[18] Astronom. Nachr. **242**, 21 [1931].

Zur Quantentheorie der gewinkelten Valenz, I. Mitteilung: Eigenfunktion und Valenzbetätigung des Zentralatoms.

Von KURT ARTMANN

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Hamburg

(Z. Naturforschg. **1**, 426—432 [1946]; eingegangen am 26. Juni 1946)

Die Slater-Paulingsche Theorie der gewinkelten Valenz (= Tatsache, daß mehratomige Moleküle wie NH_3 Pyramidenform und CH_4 Tetraederform besitzen) wird in der Richtung vervollständigt, daß das *Zentralatom* wesentlich als Vielelektronenproblem behandelt wird. (Die Behandlung des *Moleküls* soll in der II. Mitteilg. erfolgen.) Es wird in schlüssigerer Weise als bei Slater nachgewiesen, daß die gewinkelte Valenz eine Eigenschaft ist, die dem Zentralatom bereits innewohnt. D. h. es wird gezeigt, daß z. B. die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der drei Valenzelektronen des Stickstoffs am größten in drei senkrecht aufeinander stehenden Richtungen ist, und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der vier Valenzelektronen des Kohlenstoffs am größten in vier Richtungen ist, die nach den vier Ecken eines regulären Tetraeders weisen.

In diesem Zusammenhang wird abweichend von Hückel die Stabilität des Benzolrings nicht durch die sechs Elektronen erklärt, die nicht an einzelnen Atomen lokalisierbar sind, sondern durch die (gewinkelte) Valenzbetätigung des *drei*wertigen Kohlenstoffatoms, dessen Valenzarme vom Mittelpunkt eines gleichseitigen Dreiecks aus nach dessen Ecken gerichtet sind.

1. Problemstellung. Eine Reihe von mehratomigen Molekülen besitzt die Eigenschaft, daß ihre Atome nicht auf einer Geraden liegen, sondern von einem Zentralatom aus gesehen, unter gewissen Winkeln angeordnet sind. Die typischsten Beispiele sind H_2O, NH_3, CH_4. Das Sauerstoffatom des Wassers bindet die beiden Wasserstoffatome unter einem Winkel von ungefähr 110°; die drei H-Atome des NH_3 lagern sich an das N-Atom in drei Richtungen an, die (näherungsweise) aufeinander senkrecht stehen; und beim CH_4 bilden die vier H-Atome die Ecken eines regulären Tetraeders mit dem C-Atom als Mittelpunkt.

Diese sogenannte *gewinkelte Valenz* tritt nach der Theorie von J. C. Slater[1] und L. Pauling[2] immer dann ein, wenn p-Elektronen des Zentralatoms an der Bindung beteiligt sind. Das sind Elektronen, deren Eigenfunktion nach Slater[1] in der Form

$$\psi_p = (\mathfrak{a}\,\mathfrak{r}^0)\cdot f(r) \qquad (1{,}1)$$

dargestellt werden. Hierbei ist $\mathfrak{r} = \mathfrak{r}^0 \cdot r$ ($|\mathfrak{r}^0| = 1$, $|\mathfrak{r}| = r$) der Ortsvektor des Elektrons und $\mathfrak{a}$ ein mit dem Atomkern fest verbunden gedachter (von $\mathfrak{r}$ unabhängiger) Einheitsvektor. Die ( ) bedeutet das skalare Produkt der (Einheits-) Vektoren $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{r}^0$. Bei der gewinkelten Valenz können auch s-Elektronen beteiligt sein, deren Eigenfunktion bekanntlich die Gestalt

$$\psi_s = g(r) \qquad (1{,}2)$$

besitzt, wobei $g(r)$ wie $f(r)$ zum Atomrand ($r \to \infty$) exponentiell abklingen.

Um auch dem mit der Literatur weniger vertrauten Leser einen möglichst raschen Einblick in den hier angeschnittenen Problemkreis zu ermöglichen, soll zunächst die Theorie des Verfassers entwickelt werden, ohne auf frühere Arbeiten anderer Autoren eingehend Bezug zu nehmen. Dies wird in aller Ausführlichkeit erst in der III. Mitteilg. geschehen. Nur am Beispiel des Sauerstoffs soll schon hier der Unterschied zwischen der Theorie des Verfassers und der Slater-Paulingschen Auffassung in groben Zügen skizziert werden.

Die Grundlage dieser Arbeit bildet die Slatersche Theorie des Atom- und Molekülbaus, die jedoch in etwas anderer Weise ausgebaut wird*, als es bei Slater geschieht. Hierdurch wird der bereits von Slater und Pauling vertretene

[1] Physic. Rev. **37**, 481 [1931]; **38**, 1109 [1931].
[2] J. Amer. chem. Soc. **53** 1367 [1931]; Physic. Rev. **37**, 1185 [1931].

* Vergl. hierzu die Schlußbemerkung dieser Mitteilung.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Grundgedanke, daß *die gewinkelte Valenz eine Eigenschaft ist, die dem Zentralatom* (O, N, bzw. C) *bereits innewohnt*, und nicht von der Art der zu bindenden Atome abhängt, bedeutend ausgeprägter als bei Slater und Pauling zum Ausdruck kommen.

In diesem Zusammenhang ist es besonders einfach verständlich, warum der *Benzolring* die Form eines *ebenen Sechsecks* besitzt. Dieses Problem ist zwar schon von E. Hückel[3] behandelt worden. Da aber hier eine andere Begründung für die besonders große Stabilität des ebenen *Sechser*-Rings gegeben wird als von Hückel, so ist dieses Problem im Zusammenhang mit der gewinkelten Valenz noch einmal aufgegriffen worden.

2. Die Heisenberg-Slater-Determinante. Zu einem raschen Verständnis für die gewinkelte Valenz gelangt man schon, wenn man die Eigenfunktion des *Zentralatoms* (O, N, bzw. C) berechnet. Hierbei beschränken wir uns darauf, die Eigenfunktion der *Valenz*-Elektronen aufzustellen. Das sind diejenigen Elektronen, deren Spin nicht schon durch den entgegengesetzt gerichteten Spin eines anderen Elektrons des Zentralatoms kompensiert (abgesättigt) wurde. Diese Valenzelektronen haben demnach parallelen Spin. Ihre Anzahl n ist die Wertigkeit des betreffenden Atoms. Die übrigen (abgesättigten) Elektronen des Zentralatoms denkt man sich kugelsymmetrisch um den Kern verschmiert. Sie bilden zusammen mit dem Kern das Rumpfpotential.

Wir vernachlässigen die Coulombsche Wechselwirkung zwischen den Valenzelektronen. Wegen des Pauli-Prinzips, das Antisymmetrie der Eigenfunktion bei Vertauschung zweier Elektronen verlangt, läßt sich dann die Eigenfunktion unseres Zentralatoms in Form einer Determinante darstellen. Bezeichnen $\varphi_k\,(k=1,\ldots n)$ die n Eigenfunktionen der n Valenzelektronen und bezeichne das an irgendeiner dieser Funktionen φ_k angebrachte Argument i $(1\leq i\leq n)$ die Nummer des Elektrons: $\varphi_k(i)$, so lautet die Heisenberg-Slater-Determinante:

$$\psi=\begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \varphi_3(1) \ldots\ldots \varphi_n(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \varphi_3(2) \ldots\ldots \varphi_n(2) \\ \varphi_1(3) & \varphi_2(3) & \varphi_3(3) \ldots\ldots \varphi_n(3) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \varphi_1(n) & \varphi_2(n) & \varphi_3(n) \ldots\ldots \varphi_n(n) \end{vmatrix};(1,3)$$

[3] Z. Physik **70**, 204 [1931]; **76**, 628 [1932]; **83**, 632 [1933].

ψ hängt also von den n *Ortsvektoren* $\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, \ldots \mathfrak{r}_n$ der n Valenzelektronen ab.

Nun ist $|\psi|^2$ proportional der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons i an der Stelle $\mathfrak{r}$. Andererseits besteht nach W. Heitler und F. London[4] das Wesen der chemischen Bindung zwischen zwei Atomen darin, daß die Valenzelektronen von einem Atom zum anderen übertreten können und daher dauernd ihre Plätze auswechseln. Wie bereits Slater bemerkte, leuchtet es ein, daß sich einwertige Atome an unser Zentralatom in denjenigen Richtungen anlagern werden, in welchen dieser Platzwechsel am häufigsten auftreten kann. Das sind die Richtungen, in welchen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi|^2$ der Valenzelektronen des Zentralatoms am größten ist. Zur strengen Begründung dieses Gedankengangs wird in der II. Mitteilg. gezeigt werden, daß die Energie des Moleküls in diesem Fall den tiefsten Wert hat.

Aufgabe dieser Mitteilung ist es daher, das Ergebnis dieser Energieberechnung in möglichst einfacher Weise zu illustrieren. Das geschieht am zweckmäßigsten dadurch, daß man in den $\varphi_k(i)$ von (1,3) die Beträge r_i der Ortsvektoren, die ja unabhängig voneinander beliebige Werte annehmen können, willkürlich einander gleich setzt, *und dann diejenigen Richtungen* $\mathfrak{r}_i^0$ *der Ortsvektoren der Valenzelektronen aufsucht, bei welcher die Determinante* (1,3) *ihren größten Wert annimmt.* In diesen Richtungen werden sich bei der Molekülbildung einwertige Atome an unser Zentralatom anlagern, wenn die Wechselwirkung zwischen den gebundenen Atomen zunächst vernachlässigt wird. Wir beschränken uns hierbei auf die Fälle, daß die Valenzelektronen *s*- oder *p*-Elektronen sind, d. h. wir setzen für die $\varphi_k(i)$ in (1,3) die Darstellung (1,2) bzw. (1,1) der *s*- bzw. *p*-Funktionen ein. Eine Erweiterung der Theorie auf *d*-Elektronen ist im Prinzip zwar möglich. Da sich dann aber die Determinante (1,3) nicht mehr in so einfacher Weise auswerten läßt, wie es bei den *s*- und *p*-Elektronen der Fall sein wird, so sehen wir von dieser Erweiterung der Theorie ab, zumal die für die Praxis wichtigsten Atome nur *s*- und *p*-Elektronen als Valenzelektronen besitzen.

3. Die Eigenfunktion ψ_{pp}. Wir beginnen mit der Berechnung der Determinante (1,3) für den Fall des Sauerstoffs, Hier ist $n=2$, und beide Valenzelektronen sind *p*-Elektronen. Deshalb wird die Eigenfunktion mit ψ_{pp} bezeichnet. Die willkürlich

[4] Z. Physik **44**, 455 [1927].

annehmbaren (mit dem Atomkern fest verbunden gedachten) Achsenvektoren mögen $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{b}$ genannt werden. Dann lautet die Sauerstoff-Eigenfunktion nach (1,1), (1,3):

$$\left.\begin{aligned}\psi_{pp} &= \begin{vmatrix} (\mathfrak{a}\,\mathfrak{r}_1^0)\cdot f(r_1) & (\mathfrak{b}\,\mathfrak{r}_1^0)\cdot f(r_1) \\ (\mathfrak{a}\,\mathfrak{r}_2^0)\cdot f(r_2) & (\mathfrak{b}\,\mathfrak{r}_2^0)\cdot f(r_2) \end{vmatrix} \\ &= f(r_1)\cdot f(r_2)\cdot\{(\mathfrak{a}\,\mathfrak{r}_1^0)(\mathfrak{b}\,\mathfrak{r}_2^0)-(\mathfrak{a}\,\mathfrak{r}_2^0)(\mathfrak{b}\,\mathfrak{r}_1^0)\} \\ &= f(r_1)\cdot f(r_2)\cdot([\mathfrak{a}\,\mathfrak{b}]\,[\mathfrak{r}_1^0\,\mathfrak{r}_2^0])\,.\end{aligned}\right\} \quad (1,4)$$

Wir führen nun in (1,4) für das Vektorenprodukt $[\mathfrak{a}\,\mathfrak{b}]$ die Abkürzung $\mathfrak{c}$ ein und setzen ferner $\mathfrak{c} = c\cdot\mathfrak{c}^0$ mit $|\mathfrak{c}^0| = 1$. Dann ist $c = |\mathfrak{c}| = |[\mathfrak{a}\mathfrak{b}]| = \sin\gamma$, wenn γ der Winkel ist, den die Achsenvektoren $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{b}$ miteinander bilden. Dann geht (1,4) über in

$$\psi_{pp} = \sin\gamma\cdot f(r_1)\cdot(f\,r_2)\,(\mathfrak{c}^0\,[\mathfrak{r}_1^0\,\mathfrak{r}_2^0])\,. \quad (1,4')$$

Der Winkel γ der beiden Achsenvektoren $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{b}$ geht in (1,4') nur in Form des konstanten Faktors $\sin\gamma$ ein. Nun ist nur die auf 1 normierte Eigenfunktion von Interesse. Bei dieser Normierung fällt der Faktor $\sin\gamma$ heraus, so daß ψ *(nach Normierung) vom Winkel γ der beiden Achsenvektoren $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{b}$ unabhängig ist.*

Wir denken uns die beiden Valenzelektronen des Sauerstoffs auf einer festen Kugel $r_1 = r_2 = r$ beweglich. Dann hat die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi_{pp}|^2$ dann ihren größten Wert, wenn das skalarvektorielle Produkt $(\mathfrak{c}^0[\mathfrak{r}_1^0\mathfrak{r}_2^0])$ seinen größten Wert annimmt. Da $(\mathfrak{c}^0[\mathfrak{r}_1^0\mathfrak{r}_2^0])$ gleich dem Volumen des Parallelepipeds ist, das von den Einheitsvektoren $\mathfrak{c}^0$, $\mathfrak{r}_1^0$, $\mathfrak{r}_2^0$ gebildet wird, so hat $(\mathfrak{c}^0[\mathfrak{r}_1^0\mathfrak{r}_2^0])$ seinen größten Wert, wenn diese drei Einheitsvektoren senkrecht aufeinander stehen, speziell also *der Ortsvektor* $\mathfrak{r}_1 = r_1\cdot\mathfrak{r}_1^0$ *des* 1. *Valenzelektrons senkrecht auf dem Ortsvektor* $\mathfrak{r}_2 = r_2\cdot\mathfrak{r}_2^0$ *des* 2. *Valenzelektrons steht.* Es ist daher plausibel, daß das O-*Atom* im H_2O *zwei* H-*Atome unter rechtem Winkel bindet,* wenn die Wechselwirkung zwischen den beiden H-Atomen vernachlässigt wird.

Da eine chemische Bindung zwischen zwei Atomen nach Heitler und London nur durch Elektronen mit antiparallelem Spin bewirkt wird, so müssen die Elektronen der beiden vom Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome einen Spin besitzen, der antiparallel dem Spin der beiden (spingleichen) Valenzelektronen des Sauerstoffs ist. Es müssen also auch die Elektronen der beiden H-Atome spingleich sein. Zwei solche Atome stoßen sich aber nach der Heitler-Londonschen Theorie ab. Die Wechselwirkung zwischen den beiden H-Atomen ist also bestrebt, den rechten Winkel, unter dem die beiden H-Atome bei Vernachlässigung ihrer gegenseitigen Wechselwirkung am O-Atom gebunden wären, zu vergrößern. Auf diese Weise ist es verständlich, daß der beobachtete Valenzwinkel am Sauerstoff nicht genau 90°, sondern 110° beträgt. Entsprechend ist die gewinkelte Form von H_2S zu verstehen, weil S genau wie O zwei *p*-Elektronen als Valenzelektronen besitzt.

4. Der Unterschied gegenüber der Slater-Paulingschen Theorie. Während bei *uns* die gewinkelte Valenzbetätigung des O-Atoms darauf zurückgeführt wird, daß der *Orts*-Vektor $\mathfrak{r}_1$ des 1. Valenzelektrons mit größter Wahrscheinlichkeit senkrecht auf dem *Orts*-Vektor $\mathfrak{r}_2$ des 2. Valenzelektrons steht, soll dagegen nach Slater und Pauling die gewinkelte Valenzbetätigung des Sauerstoffatoms darauf beruhen, daß die *Achsen*-Vektoren $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{b}$ der *p*-Funktionen senkrecht aufeinander stehen müssen. Diese Orthogonalitätseigenschaft der Achsenvektoren $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{b}$ ist nach Slater und Pauling eine Folge der Tatsache, daß irgend zwei Eigenfunktionen des Zentralatoms — im Falle des Sauerstoffs die Funktionen $(\mathfrak{a}\mathfrak{r}^0)\cdot f(r)$ und $(\mathfrak{b}\mathfrak{r}^0)\cdot f(r)$ — orthogonal sein müssen. D. h. $\int_{-\infty}^{+\infty}(\mathfrak{a}\mathfrak{r}^0)(\mathfrak{b}\mathfrak{r}^0)\cdot f^2(r)\,dx\,dy\,dz = 0$, woraus $\mathfrak{a}\perp\mathfrak{b}$ folgt. Da aber in unserer Theorie der Winkel γ der Achsenvektoren $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{b}$ nicht mehr vorkommt, so *kann im Rahmen unserer Theorie aus der Orthogonalitätsforderung $\mathfrak{a}\perp\mathfrak{b}$ nichts für die gewinkelte Valenz des Sauerstoffatoms folgen.* Das ist der wesentliche Punkt, in dem wir uns von Slater und Pauling unterscheiden.

5. Die Eigenfunktion ψ_{sp}. Wir gehen nunmehr zu einem zweiwertigen Atom über, dessen eines Valenzelektron ein *s*- und dessen anderes Valenzelektron ein *p*-Elektron ist. Die zugehörige Eigenfunktion, die mit ψ_{sp} bezeichnet werden soll, lautet nach (1,1), (1,2), (1,3):

$$\left.\begin{aligned}\psi_{sp} &= \begin{vmatrix} g(r_1) & (\mathfrak{a}\,\mathfrak{r}_1^0)\,f(r_1) \\ g(r_2) & (\mathfrak{a}\,\mathfrak{r}_2^0)\,f(r_2) \end{vmatrix} \\ &= g(r_1)\cdot f(r_2)\,(\mathfrak{a}\,\mathfrak{r}_2^0) - g(r_2)\cdot f(r_1)\cdot(\mathfrak{a}\,\mathfrak{r}_1^0).\end{aligned}\right\} \quad (1{,}5)$$

Denken wir uns auch hier die beiden Valenzelektronen auf einer festen Kugel $r_1 = r_2 = r$ beweglich, so nimmt (1,5) die Gestalt an

$$\psi_{sp} = g(r)\cdot f(r)\,(\mathfrak{a}\,,\,\mathfrak{r}_2^0 - \mathfrak{r}_1^0)\,. \qquad (1{,}5')$$

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi_{sp}|^2$ *hat demnach ihren größten Wert,* wenn das skalare Produkt $(\mathfrak{a}, \mathfrak{r}_2^0 - \mathfrak{r}_1^0)$ seinen größten Wert hat, d. h. *wenn* $\mathfrak{r}_1^0 = -\mathfrak{r}_2^0\ (= \pm\mathfrak{a})$ ist. *Ein solches Atom müßte daher zwei einwertige Atome in gestreckter Form binden.* Die Wechselwirkung zwischen den beiden gebundenen Atomen ändert an der gestreckten Form dieses Moleküls nichts mehr.

Auf diese Weise ist die gestreckte Form von $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2 zu verstehen. Das isolierte Hg-Atom besitzt nämlich in der äußersten (*P*-) Schale zwei *s*-Elektronen mit entgegengesetztem Spin, wäre also zunächst als nullwertig anzusehen. Da aber Hg in den oben genannten Molekülen erfahrungsgemäß zweiwertig auftritt, so müssen in diesen Verbindungen die beiden äußeren Elektronen des Hg-Atoms parallelen Spin besitzen. Da sich nach dem Pauli-Prinzip nicht zwei Elektronen mit parallelem Spin in einer *s*-Bahn aufhalten können [die zugehörige Eigenfunktion ψ_{ss} wäre nach (1,2), (1,3) identisch Null], so muß man annehmen, daß bei der Bildung des $HgCl_2$-Moleküls infolge innermolekularer Kräfte eines der beiden *s*-Elektronen unter Spinumkehr aus der *s*-Bahn herausgebracht wird. Es ist naheliegend anzunehmen, daß dieses Elektron in eine *p*-Bahn gelangt, so daß das Hg-Atom im Molekülverband ein *s*- und ein *p*-Elektron als Valenzelektronen besitzt. Das Hg-Atom besitzt daher (im Molekülverband) die Eigenfunktion (1,5) und bindet daher zwei einwertige Atome in gestreckter Form.

Nach dieser Auffassung müßten auch die Erdalkalien zwei einwertige Atome in gestreckter Form binden. Denn das einzelne Erdalkali-Atom besitzt genau wie das einzelne Hg-Atom in der äußersten Schale zwei (abgesättigte) *s*-Elektronen, tritt aber im Molekülverband zweiwertig auf. Man muß daher annehmen, daß die Erdalkalien sich bei der Molekülbildung wie Hg verhalten. Über den experimentellen Befund ist dem Verfasser allerdings nichts bekannt.

6. Die Eigenfunktion ψ_{ppp}. Gehen wir jetzt zum Stickstoff über, so liegt hier der Fall vor, daß drei Valenzelektronen in *p*-Bahnen gebunden sind. Ihre willkürlich zu denkenden Achsenrichtungen mögen $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$ genannt werden. Nach (1,1), (1,3) lautet daher die Stickstoff-Eigenfunktion

$$\psi_{ppp} = \begin{vmatrix} (\mathfrak{a}\,\mathfrak{r}_1^0)\cdot f(r_1) & (\mathfrak{b}\,\mathfrak{r}_1^0)\cdot f(r_1) & (\mathfrak{c}\,\mathfrak{r}_1^0)\cdot f(r_1) \\ (\mathfrak{a}\,\mathfrak{r}_2^0)\cdot f(r_2) & (\mathfrak{b}\,\mathfrak{r}_2^0)\cdot f(r_2) & (\mathfrak{c}\,\mathfrak{r}_2^0)\cdot f(r_2) \\ (\mathfrak{a}\,\mathfrak{r}_3^0)\cdot f(r_3) & (\mathfrak{b}\,\mathfrak{r}_3^0)\cdot f(r_3) & (\mathfrak{c}\,\mathfrak{r}_3^0)\cdot f(r_3) \end{vmatrix}. \quad (1{,}6)$$

Nach einem bekannten Satz der Determinantentheorie läßt sich ψ_{ppp} in der Form schreiben

$$\psi_{ppp} = (\mathfrak{a}\,[\mathfrak{b}\,\mathfrak{c}])\cdot(\mathfrak{r}_1^0\,[\mathfrak{r}_2^0\,\mathfrak{r}_3^0])\cdot f(r_1)\cdot f(r_2)\cdot f(r_3). \quad (1{,}7)$$

Hierbei ist $(\mathfrak{r}_1^0[\mathfrak{r}_2^0\,\mathfrak{r}_3^0])$ gleich dem Volumen des aus den drei Einheitsvektoren $\mathfrak{r}_1^0, \mathfrak{r}_2^0, \mathfrak{r}_3^0$ gebildeten Parallelepipeds. Entsprechendes gilt für das skalar-vektorielle Produkt $(\mathfrak{a}[\mathfrak{b}\,\mathfrak{c}])$. Nun ist aber auch hier nur die auf 1 normierte Eigenfunktion ψ_{ppp} von Interesse. Da ψ_{ppp} von den Achsenrichtungen nur in Form eines konstanten Faktors $(\mathfrak{a}[\mathfrak{b}\,\mathfrak{c}])$ abhängt, so ist ψ_{ppp} *nach der Normierung von den drei* (mit dem Kern fest verbunden gedachten) *Achsenrichtungen* $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$ *unabhängig.*

Bei festem Abstand $r_1 = r_2 = r_3 = r$ hat die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi_{ppp}|^2$ *dann ihren größten Wert,* wenn das Volumen $(\mathfrak{r}_1^0[\mathfrak{r}_2^0\mathfrak{r}_3^0])$ des Parallelepipeds seinen größten Wert hat. Das ist dann der Fall, *wenn die drei Einheitsvektoren* $\mathfrak{r}_1^0, \mathfrak{r}_2^0, \mathfrak{r}_3^0$ *aufeinander senkrecht stehen.* In diesen Richtungen werden sich bei der NH_3-Bildung die drei H-Atome an das N-Atom anlagern. Genau wie beim H_2O bewirkt die Abstoßung zwischen den H-Atomen eine Spreizung der rechten Winkel zwischen den drei Richtungen, so daß die beobachtete nicht mehr genau rechtkantige Pyramidenform des NH_3 entsteht.

Genau wie N verhalten sich die Elemente P, As, Sb, deren äußerste Schale dieselbe Elektronenkonfiguration wie N besitzt, nämlich drei spingleiche

p-Elektronen. Es ist daher verständlich, daß Verbindungen wie PH_3, AsH_3, PCl_3, $AsCl_3$, $SbCl_3$, AsF_3, $AsBr_3$, AsJ_3 genau wie NH_3 Pyramidengestalt besitzen mit dem P- bzw. As- bzw. Sb-Atom als Pyramidenspitze.

7. *Die Eigenfunktion* ψ_{spp}. Unsere Theorie gibt auch die Erklärung dafür, warum in anderen Verbindungen wie GaJ_3, BF_3, BCl_3, $AlBr_3$ jeweils das erstgenannte Atom im Mittelpunkt und die an zweiter Stelle stehenden Atome an den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks sitzen, daß diese Moleküle also im Gegensatz zum NH_3 *ebene* Gestalt besitzen: Die Zentralatome (Ga, B, Al) besitzen in ihrer äußersten Schale zwei s-Elektronen (mit entgegengesetztem Spin) und ein p-Elektron, sind also zunächst als *ein*wertig anzusehen. Da diese Atome aber in den oben genannten Verbindungen *drei*wertig auftreten, muß man genau wie bei der $HgCl_2$-Bildung annehmen, daß z. B. bei der Bildung des GaJ_3-Moleküls infolge innermolekularer Kräfte eines der beiden s-Elektronen unter Spinumkehr in eine p-Bahn gebracht wird, so daß das Ga-Atom im Molekülverband ein s- und zwei-p-Elektronen als Valenzelektronen besitzt. Nennt man $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{b}$ die (willkürlich zu denkenden) Achsenrichtungen der beiden p-Elektronen, so lautet die Eigenfunktion der so entstehenden dreiwertigen Elemente Ga, B, Al, nach (1,1), (1,2), (1,3):

$$\left.\begin{aligned}\psi_{spp} &= \begin{vmatrix} g(r_1) & (\mathfrak{a}\,\mathfrak{r}_1^0)\cdot f(r_1) & (\mathfrak{b}\,\mathfrak{r}_1^0)\cdot f(r_1)\\ g(r_2) & (\mathfrak{a}\,\mathfrak{r}_2^0)\cdot f(r_2) & (\mathfrak{b}\,\mathfrak{r}_2^0)\cdot f(r_2)\\ g(r_3) & (\mathfrak{a}\,\mathfrak{r}_3^0)\cdot f(r_3) & (\mathfrak{b}\,\mathfrak{r}_3^0)\cdot f(r_3)\end{vmatrix}\\ &= g(r_1)f(r_2)f(r_3)([\mathfrak{a}\,\mathfrak{b}]\,[\mathfrak{r}_2^0\,\mathfrak{r}_3^0]) + g(r_2)f(r_3)f(r_1)([\mathfrak{a}\,\mathfrak{b}]\,[\mathfrak{r}_3^0\,\mathfrak{r}_1^0])\\ &\quad + g(r_3)f(r_1)f(r_2)([\mathfrak{a}\,\mathfrak{b}]\,[\mathfrak{r}_1^0\,\mathfrak{r}_2^0])\,.\end{aligned}\right\}\quad(1{,}8)$$

Wir denken uns auch jetzt wieder die drei Valenzelektronen auf einer Kugel $r_1 = r_2 = r_3 = r$ beweglich. Dann wird, wenn die Abkürzung

$$\mathfrak{x} = [\mathfrak{r}_1^0\,\mathfrak{r}_2^0] + [\mathfrak{r}_2^0\,\mathfrak{r}_3^0] + [\mathfrak{r}_3^0\,\mathfrak{r}_1^0] \qquad (1{,}9)$$

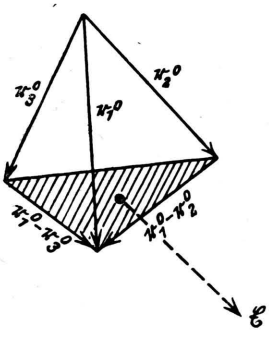
eingeführt wird:

$$\psi_{spp} = g(r)f^2(r)([\mathfrak{a}\,\mathfrak{b}]\,\mathfrak{x})\,. \qquad (1{,}10)$$

Da $\mathfrak{x}$ ersichtlich auch in der Form

$$\mathfrak{x} = [\mathfrak{r}_1^0 - \mathfrak{r}_2^0,\ \mathfrak{r}_1^0 - \mathfrak{r}_3^0]$$

geschrieben werden kann, so ist $\mathfrak{x}$ ein Vektor, der senkrecht auf der Grundfläche der Pyramide steht,



von deren Spitze die drei Einheitsvektoren $\mathfrak{r}_1^0$, $\mathfrak{r}_2^0$, $\mathfrak{r}_3^0$ ausgehen (siehe Abb.). Der Absolutbetrag des Vektors $\mathfrak{x}$ ist gleich dem doppelten Inhalt der Pyramiden-Grundfläche. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi_{spp}|^2$ nimmt nach (1,10) dann ihren größten Wert an, wenn 1) $\mathfrak{x} \parallel [\mathfrak{a}\mathfrak{b}]$ ist und 2) diese Grundfläche $|\mathfrak{x}|$ ihren größten Wert besitzt. Das letztere ist dann der Fall, wenn diese drei Einheitsvektoren $\mathfrak{r}_1^0$, $\mathfrak{r}_2^0$, $\mathfrak{r}_3^0$ in einer Ebene liegen und miteinander einen Winkel von 120° einschließen. Dann ist die Pyramide auf ihre (gleichseitige) Grundfläche zusammengeschrumpft, und *die drei Einheitsvektoren* $\mathfrak{r}_1^0$, $\mathfrak{r}_2^0$, $\mathfrak{r}_3^0$ *weisen vom Mittelpunkt eines gleichseitigen Dreiecks nach dessen Ecken.*

In diesen Richtungen der wahrscheinlichsten Elektronenverteilung werden sich dann andere einwertige Atome zur Molekülbildung anlagern. In diesen Richtungen sind also bei den zuletzt genannten dreiwertigen Elementen die Valenzstriche zu ziehen. Die Theorie liefert also auch hier dieselbe ebene Molekülstruktur wie die Erfahrung.

8. *Die Eigenfunktion* ψ_{sppp}. Der vierwertige Kohlenstoff, wie er z. B. im CH_4 und in der Paraffinbindung auftritt, ist auf den ersten Blick nicht recht verständlich, weil das isolierte C-Atom nach spektroskopischen Untersuchungen *zwei*wertig ist. Das Kohlenstoffatom hat nämlich zwei der vier Elektronen seiner äußersten Schale mit antiparallelem Spin in s-Bahnen gebunden (= abgeschlossene Unterschale) und die restlichen beiden Elektronen als Valenzelektronen mit parallelem Spin in p-Bahnen. Um den *vier*wertigen Kohlenstoff, etwa im CH_4, zu erklären, muß man nach Pau-

ling annehmen, daß beim Heranbringen der H-Atome infolge zwischenatomarer Kräfte das eine s-Elektron unter Spinumkehr in eine p-Bahn befördert wird, so daß beim C in den vierwertigen Verbindungen eines der Valenzelektronen ein s-Elektron ist, die übrigen drei p-Elektronen sind.

Nennt man die Achsenrichtungen der drei p-Elektronen $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$, so lautet nach (1,1), (1,2), (1,3) die Eigenfunktion des vierwertigen Kohlenstoffs:

$$\left.\begin{aligned}\psi_{s\,p\,p\,p} &= \begin{vmatrix} g(r_1) & (\mathfrak{a}\,\mathfrak{r}_1^{\,0})\cdot f(r_1) & (\mathfrak{b}\,\mathfrak{r}_1^{\,0})\cdot f(r_1) & (\mathfrak{c}\,\mathfrak{r}_1^{\,0})\cdot f(r_1) \\ g(r_2) & (\mathfrak{a}\,\mathfrak{r}_2^{\,0})\cdot f(r_2) & (\mathfrak{b}\,\mathfrak{r}_2^{\,0})\cdot f(r_2) & (\mathfrak{c}\,\mathfrak{r}_2^{\,0})\cdot f(r_2) \\ g(r_3) & (\mathfrak{a}\,\mathfrak{r}_3^{\,0})\cdot f(r_3) & (\mathfrak{b}\,\mathfrak{r}_3^{\,0})\cdot f(r_3) & (\mathfrak{c}\,\mathfrak{r}_3^{\,0})\cdot f(r_3) \\ g(r_4) & (\mathfrak{a}\,\mathfrak{r}_4^{\,0})\cdot f(r_4) & (\mathfrak{b}\,\mathfrak{r}_4^{\,0})\cdot f(r_4) & (\mathfrak{c}\,\mathfrak{r}_4^{\,0})\cdot f(r_4) \end{vmatrix} \\ &= (\mathfrak{a}\,[\mathfrak{b}\,\mathfrak{c}])\cdot f(r_1)\cdot f(r_2)\cdot f(r_3)\cdot f(r_4)\cdot\left\{\frac{g(r_1)}{f(r_1)}(\mathfrak{r}_2^{\,0}\,[\mathfrak{r}_3^{\,0}\,\mathfrak{r}_4^{\,0}])\right. \\ &\quad \left. -\frac{g(r_2)}{f(r_2)}(\mathfrak{r}_3^{\,0}\,[\mathfrak{r}_4^{\,0}\,\mathfrak{r}_1^{\,0}]) + \frac{g(r_3)}{f(r_3)}(\mathfrak{r}_4^{\,0}\,[\mathfrak{r}_1^{\,0}\,\mathfrak{r}_2^{\,0}]) - \frac{g(r_4)}{f(r_4)}(\mathfrak{r}_1^{\,0}\,[\mathfrak{r}_2^{\,0}\,\mathfrak{r}_3^{\,0}])\right\}\end{aligned}\right\} \quad (1{,}11)$$

Genau wie beim Stickstoff treten auch hier die Achsenvektoren $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$ nur in Form eines konstanten Faktors auf, der bei der Normierung der Funktion $\psi_{s\,p\,p\,p}$ herausfällt. Denken wir uns auch hier die vier Valenzelektronen auf einer festen Kugel $r_1 = r_2 = r_3 = r_4 = r$ beweglich, so lautet $\psi_{s\,p\,p\,p}$ nach Fortlassung des unwesentlichen konstanten Faktors $(\mathfrak{a}[\mathfrak{b}\,\mathfrak{c}])$:

$$\psi_{s\,p\,p\,p} = f^3(r)\,g(r)\left\{(\mathfrak{r}_2^{\,0}\,[\mathfrak{r}_3^{\,0}\,\mathfrak{r}_4^{\,0}]) - (\mathfrak{r}_3^{\,0}\,[\mathfrak{r}_4^{\,0}\,\mathfrak{r}_1^{\,0}]) + (\mathfrak{r}_4^{\,0}\,[\mathfrak{r}_1^{\,0}\,\mathfrak{r}_2^{\,0}]) - (\mathfrak{r}_1^{\,0}\,[\mathfrak{r}_2^{\,0}\,\mathfrak{r}_3^{\,0}])\right\}. \quad (1{,}12)$$

Jedes Glied der geschweiften Klammer ist das sechsfache Volumen der aus den betreffenden drei Einheitsvektoren gebildeten Pyramide. Die geschweifte Klammer ist daher gleich dem sechsfachen Volumen des Tetraeders, dessen Ecken die Enden der vier Einheitsvektoren $\mathfrak{r}_1^{\,0}$, $\mathfrak{r}_2^{\,0}$, $\mathfrak{r}_3^{\,0}$, $\mathfrak{r}_4^{\,0}$ bilden. *Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit* $|\psi_{s\,p\,p\,p}|^2$ *hat also dann ihren größten Wert*, wenn das Tetraedervolumen seinen größten Wert annimmt, also dann, *wenn die Einheitsvektoren nach den vier Ecken eines regulären Tetraeders zeigen.* In diesen Richtungen lagern sich bei der CH_4-Bildung die vier H-Atome an. Die Wechselwirkung der vier H-Atome untereinander ändert nichts mehr an der regulären Tetraederanordnung. Denn vier auf einer Kugel bewegliche, sich gegenseitig abstoßende H-Atome sind schon beim Fehlen des zentralen C-Atoms nur dann stabil angeordnet, wenn sie sich an den Ecken eines *regulären* Tetraeders befinden.

Aus den vorangegangenen Betrachtungen geht deutlich hervor, daß die tetraederartige Valenzbetätigung des Kohlenstoffs und allgemein *die gewinkelte Valenz überhaupt eine Eigenschaft ist, die bereits im freien* (C- *bzw.* N- *bzw.* O-) *Atom ausgebildet ist* und nicht von der Art der zu bindenden Atome, also von Kräften zwischen den gebundenen H-Atomen abhängt. Denn alle Aussagen über die Molekülgestalt konnten wir allein auf Grund der Eigenfunktion des *Zentralatoms* machen. Dafür spricht auch die Tatsache, daß z. B. bei Ersetzung zweier H-Atome des CH_4 durch Cl-Atome das so entstandene CH_2Cl_2 trotz der Verschiedenheit der vier gebundenen Atome weitgehende Tetraedersymmetrie besitzt. Aus diesem Grunde sind von einem vierwertigen Kohlenstoffatom die Valenzstriche stets nach den vier Ecken eines regulären Tetraeders zu ziehen. Deshalb ist die Paraffinbindung (wo der Kohlenstoff vierwertig auftritt) geknickt, d. h. in den Paraffinen sind die C-Atome nicht geradlinig angeordnet, sondern in Form einer Zickzackkette mit dem Tetraederwinkel von 109° 28′.

Genau wie der Kohlenstoff verhalten sich die Elemente Si, Ge, Sn, deren äußerste Schale denselben Elektronenaufbau wie der Kohlenstoff besitzt. Es ist daher verständlich, daß Verbindungen wie $SiCl_4$, $GeCl_4$, $SnCl_4$ genau wie CH_4 und CCl_4 Tetraedersymmetrie besitzen.

9. Benzolring und Graphitbindung. Auf Grund der vorangegangenen Betrachtungen ist es einfach einzusehen, warum beim *Benzolring und der Graphitbindung die C-Atome in Form eines ebenen Sechsecks angeordnet sind und keine Tetraederstruktur besitzen.* Beim Benzolring und der Graphitbindung bewegen sich die Elektronen in einem

periodischen Potentialfeld. Wie in der Elektronentheorie der Metalle gezeigt wird, können sich dann die Elektronen auf einem „erlaubten Energieband" infolge Tunneleffekts durch den *ganzen* (periodisch gebauten) Körper hindurchfressen. Und zwar hat, sofern der betreffende Stoff ein elektrischer Leiter ist, *ein* Elektron pro Atom die Eigenschaft, bedeutend lockerer am Atomrumpf gebunden zu sein als die übrigen, und bewirkt als Leitungselektron die elektrische Leitfähigkeit des betreffenden Stoffes. Diese Elektronen sind nach Hückel[5] nicht am einzelnen Atom lokalisierbar, sondern gehören dem *gesamten* Kristall bzw. Molekül an. Da die *p*-Elektronen lockerer am Atomrumpf gebunden sind als die *s*-Elektronen, so müssen wir annehmen, daß die nicht am einzelnen Kohlenstoffatom lokalisierbaren Leitungselektronen *p*-Elektronen sind. Dann verbleiben jedem vorher vierwertigen Kohlenstoffatom des Benzolrings noch ein *s*- und zwei *p*-Elektronen als Valenzelektronen mit parallelem Spin. Diese bewirken nach (1,10), daß *das Valenzwinkelgerüst des so entstandenen dreiwertigen Kohlenstoffs (Eigenfunktion: ψ_{spp}) aus drei vom Kohlenstoffkern ausgehenden Geraden besteht, die in einer Ebene liegen, und die miteinander einen Winkel von 120° bilden.*

Man erkennt sofort, daß mit diesem Valenzwinkelgerüst als *einziger ebener Ring nur der Sechserring* (C_6H_6) *möglich* ist. Hiermit ist die quantenmechanische Begründung für das Auftreten des ebenen Sechserrings bei den aromatischen Kohlenstoffverbindungen und der (dreiwertigen) Graphitbindung erbracht. In dieser Begründung für die besondere Stabilität des ebenen *Sechser*-Rings unterscheiden wir uns grundlegend von Hückel, der die sechs im Ring nicht lokalisierbaren Elektronen als wesentlich für die Bindungsfestigkeit des Benzolrings ansieht. Auf eine nähere Diskussion der Hückelschen und der unserigen Auffassung kann jedoch erst in der III. Mitteilg. eingegangen werden.

Die Tatsache, daß der Kohlenstoff dagegen im Diamantgitter vierwertig, also tetraedrisch auftritt, ist dadurch zu erklären, daß der Diamant im Gegensatz zum Graphit ein ausgezeichneter elektrischer Isolator ist. Das bedeutet: Im Diamant gibt das einzelne Kohlenstoffatom nicht wie beim Graphit ein Leitungselektron an den ganzen Kristall ab, sondern bleibt auch im Kristallgitter vierwertig, betätigt seine (vier) Valenzen also in den Tetraederrichtungen.

Hrn. Prof. W. Lenz bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit zu Dank verpflichtet. Sie beruhte auf einer Kritik der Slaterschen Theorie der gewinkelten Valenz. Es wurde von ihm die Notwendigkeit betont, die Valenzwinkel nicht auf die Orthogonalität von Eigenfunktionen zurückzuführen, sondern energetisch zu begründen, d. h. die Achsen-Vektoren $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$ nicht orthogonal zu nehmen, und die gewinkelte Molekülgestalt durch die Forderung kleinster Energie des gebundenen Zustands zu ermitteln. Die Antwort auf die hierin enthaltene Frage wird in der II. Mitteilg. erbracht und ist im wesentlichen in den obigen Formeln (1,4′), (1,5′), (1,7), (1,10), (1,12) enthalten.

[5] Z. Physik **70**, 204 [1931]; **76**, 628 [1932].

Zur elektrochemischen Aktivierungspolarisation

Von KURT NAGEL

Aus dem Physikalisch-Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen

(Z. Naturforschg. **1**, 433—438 [1946]; eingegangen am 16. April 1946)

Widerstands-, Konzentrations- und Aktivierungspolarisation werden als elektrochemische Grundpolarisationsarten gekennzeichnet, auf die sich die verwickelteren Polarisationserscheinungen zurückführen lassen. Zur Erläuterung der noch am wenigsten geklärten Aktivierungspolarisation wird für eine einfache Metallelektrode der Verlauf der maßgebenden chemischen, elektrischen und elektrochemischen Potentiale graphisch dargestellt. Die stationäre Stromspannungskurve ergibt sich durch Überlagerung einer anodischen und einer kathodischen Teilstrom-Spannungs-Kurve. Außerdem werden Beziehungen für die Durchtrittswärme der Metallionen und für den Temperaturkoeffizienten der Aktivierungspolarisation abgeleitet.

1. Problemstellung

Um die energetisch-stofflichen Verhältnisse elektrochemischer Mehrphasensysteme möglichst übersichtlich zu kennzeichnen, hat sich in früheren Arbeiten über das elektrochemische *Gleichgewicht* und reversible Vorgänge[1] die Darstellung des Verlaufs der maßgebenden chemischen, elektrischen und elektrochemischen Potentiale bewährt. Im folgenden soll versucht werden, in gleicher Weise auch die *Kinetik des potentialbestimmenden Ionenübergangs* zu erläutern, und zwar soll von den drei grundlegenden Polarisationsarten der Widerstands-, Konzentrations- und Aktivierungspolarisation insbesondere die letztgenannte Polarisationsart an Hand der einschlägigen thermodynamischen und kinetischen Grundlagen betrachtet werden.

2. Definition und Kennzeichnung der Grundpolarisationsarten

An der Phasengrenze eines elektrochemischen Zweiphasensystems mit den Phasen I und II, kurz „Elektrode" genannt, tritt bekanntlich ein Sprung im inneren elektrischen Potential φ, das Galvani-Potential ${}_I\Delta_{II}\varphi \equiv {}_I\varphi - {}_{II}\varphi$, auf. Wird die Elektrode von einem der Einfachheit halber konstant angenommenen Strom der Stromdichte i durchflossen, so kommt es zu einer mehr oder weniger großen Verschiebung $\Delta\Delta\varphi$ dieses Galvani-Potentials von einem stromlosen Ruhewert ${}_I\Delta_{II}\varphi_{\text{Ruhe}}$ zu einem Stromwert ${}_I\Delta_{II}\varphi_i$, zur *„Polarisation" der untersuchten Elektrode:*

$$\Delta\Delta\varphi \equiv {}_I\Delta_{II}\varphi_i - {}_I\Delta_{II}\varphi_{\text{Ruhe}}. \qquad (1)$$

Bei anodischer Belastung hat $\Delta\Delta\varphi$ einen positiven, bei kathodischer Belastung einen negativen Zahlenwert. Mit der Zeit t bzw. der Strommenge Q nimmt normalerweise $|\Delta\Delta\varphi|$ nach einer bestimmten monotonen Funktion $|\Delta\Delta\varphi|(t)$ bzw $|\Delta\Delta\varphi|(Q)$ zu, in gewissen einfachen Fällen bis zu einem praktisch stationären Wert. Auch die nach Öffnung des Polarisierungsstromes verbleibende Verschiebung des Galvani-Potentials wird als Polarisation bezeichnet. Will man sie von der im Stromfluß gemessenen Verschiebung, der „Strompolarisation", unterscheiden, kann man sie als „Nachpolarisation" bezeichnen.

Eine nähere Betrachtung der Polarisationserscheinungen erstreckt sich zweckmäßigerweise zunächst auf die sog. *einfache Elektrode* mit nur 1 potentialbestimmenden Ionenübergang j. Im

[1] E. LANGE, Elektrochemie der Phasengrenzen, Handb. d. Experimentalphysik, Bd. XII/2, 265; E. LANGE u. K. NAGEL, Über Stoff-Strom-Arbeit-Beziehungen im idealen elektrochemischen Mehrphasen-System, Z. Elektrochem. **41**, 575 [1935]; Grundsätze zur Verwirklichung idealer Ketten und ihre Anwendung bei Normalelementen, galvanischen Elementen und Sammlern, Z. physik. Chem. (A) **181**, 1 [1937]; Zur Thermodynamik zweifacher Elektroden mit zwei ungehemmten Ionenübergängen im stromlosen Zustand, Z. Elektrochem. **44**, 792 [1938]; Zur Thermodynamik zweifacher Elektroden mit gehemmten Ionenübergängen im stromlosen Zustand, Z. Elektrochem. **44**, 856 [1938].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

stromlosen Zustand herrscht dann elektrochemisches *Gleichgewicht*, gekennzeichnet durch:

$$ {}_I\Delta_{II}\varphi_{G,j} \doteq -\frac{1}{Fz_j}\cdot {}_I\Delta_{II}\mu_j\,;\; {}_I\eta_j = {}_{II}\eta_j\,. \qquad (2) $$

Die Polarisation einer solchen einfachen Elektrode ist gleich der *Fehlspannung*[2] $\Delta\varphi_{\text{bestehend}} - \Delta\varphi_{Gj}$, des gehemmten Ionenübergangs j. Im hier vorliegenden Sonderfall: $\Delta\varphi_{\text{bestehend}} = \Delta\varphi_i$ spricht man von „*Überspannung*" des Ionenüberganges j.

Zur Deutung der Polarisationserscheinungen werden in der Literatur zahlreiche Polarisationsarten unterschieden, die nicht immer mit der wünschenswerten Exaktheit und Einheitlichkeit definiert sind. Mit Rücksicht darauf, daß stets Hemmungen des potentialbestimmenden Ionenüberganges eine wesentliche Ursache für die Verschiebung des Galvani-Potentials darstellen, erscheint es gerechtfertigt, die Polarisation nach Art und Ort dieser *Hemmungen* zu unterteilen. Es ergeben sich dann drei verschiedene[3] Polarisationsarten.

1. *Widerstandspolarisation* $\Delta\Delta\varphi_{\text{Widerst.}}$[4]: Bewegungshemmungen von Ionen *innerhalb* der am Aufbau der Elektrode beteiligten *Phasen* wirken sich im Sinne eines Ohmschen Widerstandes R aus. Die meßbare Verschiebung $\Delta\Delta\varphi$ des Galvani-Potentials enthält einen entsprechenden Ohmschen Spannungsabfall $i.R$, insbesondere innerhalb einer auf dem Metall befindlichen Deckschicht (Deckschichtpolarisation).

2. *Konzentrationspolarisation* $\Delta\Delta\varphi_{\text{Konz.}}$: Durch einen Strom-Stoff-Umsatz wird die Konzentration der potentialbestimmenden oder mitpotentialbestimmenden[5] Ionen oder Moleküle an der Phasengrenze und damit das elektrochemische Gleichgewicht unter Einstellung eines neuen $\Delta\varphi_G$-Wertes verschoben. Zwischen Phasengrenze und unverändertem Lösungsinneren entsteht in einer „Diffusionsschicht" ein Konzentrationsgefälle Δc. Die Größe von Δc, und damit von $\Delta\Delta\varphi$, wird maßgebend von den *Diffusionshemmungen* der potentialbestimmenden Ionen oder Moleküle beeinflußt.

3. *Aktivierungspolarisation* $\Delta\Delta\varphi_{\text{Aktiv.}}$: Der *Übergang* der potentialbestimmenden Ionen von I nach II oder umgekehrt ist gehemmt.

Zur experimentellen Unterscheidung dieser 3 Polarisationsarten können die $\Delta\Delta\varphi(t)$-Kurven und die stationären Strom-Spannungs-Kurven herangezogen werden. Am langsamsten ist das Anlaufen und Abklingen der Konzentrationspolarisation, während für eine reine, praktisch kapazitätsfreie Widerstandspolarisation Anlauf- und Abklingzeiten vernachlässigbar klein wären. Experimentell leichter aufnehmbar und theoretisch einfacher sind die stationären Strom-Spannungs-Kurven, die deshalb oft allein zur Kennzeichnung der 3 Polarisationsarten verwendet werden.

Widerstands-, Konzentrations- und Aktivierungspolarisation kann man als *Grundpolarisationsarten* bezeichnen, auf die sich die verwickelteren Polarisationserscheinungen zurückführen lassen. Zu solchen *Verwicklungen* kommt es, wenn gleichzeitig mehrere der genannten Hemmungen die Verschiebung des Galvani-Potentials maßgebend beeinflussen. Die Polarisation setzt sich dann additiv aus entsprechenden Anteilen der Grundpolarisationsarten zusammen, im allgemeinen Falle also nach

$$ \Delta\Delta\varphi = \Delta\Delta\varphi_{\text{Widerst.}} + \Delta\Delta\varphi_{\text{Konz.}} + \Delta\Delta\varphi_{\text{Aktiv.}} \qquad (3) $$

Größere Verwicklungen entstehen dadurch, daß die Wirkung des an der Elektrode stattfindenden Strom-Stoff-Umsatzes über die bisher angenommene, zur Konzentrationspolarisation führende Ausbildung eines stationären Konzentrationsgefälles in einer dünnen Diffusionsschicht hinausgeht, indem z. B. durch Ab- oder Aufbau von Deckschichten der Ohmsche Widerstand sich ändert. Solche Rückwirkungen der Elektrolyse auf die Polarisation verhindern die Ausbildung eines stationären Wertes von $\Delta\varphi_i$ und können zu „anomaler" Polarisation führen. Bei genügender Stromdichte und genügender Strommenge kann es darüber hinaus zu einem neuen, zusätzlichen Ionen-

[2] Eine genauere Definition der Fehlspannung findet sich bei E. Lange u. K. Nagel, Z. Elektrochem. **44**, 857 [1938].

[3] Auf gewisse zwischen den genannten Polarisationsarten bestehende Beziehungen soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden. Als Beispiele seien erwähnt, daß sowohl für die Widerstands- als auch für die Konzentrationspolarisation Ionenbeweglichkeiten von Bedeutung sind und daß auch bei der Widerstandspolarisation in einer Deckschicht Aktivierungsenergien im Sinne von Ablösearbeiten der beweglichen Ionen eine Rolle spielen.

[4] Diese Widerstandspolarisation wird in der angelsächsischen Literatur als „resistance overpotential" bezeichnet, z. B. bei J. N. Agar u. F. P. Bowden, The kinetics of electrode reactions Proc. Roy. Soc. [London] **169**, 206 [1938], und Irreversible electrode processes, Annu. Rep. Progr. Chem. **35**, 90 [1939].

[5] Vergl. hierzu E. Lange u. K. Nagel, Z. Elektrochem. **44**, 797 [1938].

übergang und damit zum Übergang einer einfachen Elektrode in eine zweifache Elektrode kommen. Die damit verbundenen Polarisationserscheinungen sind als *„Abscheidungspolarisation"*[6] bezeichnet worden.

3. Thermodynamische und kinetische Grundlagen der Aktivierungspolarisation. Verlauf der einschlägigen Potentiale

Als Beispiel einer einfachen Elektrode wird im folgenden das elektrochemische Zweiphasensystem Metall/Metallsalzlösung näher betrachtet, bei dem der potentialbestimmende Ionenübergang im Übergang der Metallionen von einem Gitterplatz der Metallphase I zum hydratisierten Metallion in der Lösungsphase II oder umgekehrt besteht. Die meßbar auftretende Verschiebung des Galvani-Potentials soll hier nur durch *Hemmungen beim Durchtritt der potentialbestimmenden Metallionen* durch die Doppelschicht verursacht werden. Es wird also angenommen, daß der Ohmsche Widerstand, insbesondere in Form einer Deckschicht, vernachlässigbar klein ist und daß keine ins Gewicht fallende Konzentrationspolarisation auftritt.

In der Abb. 1 ist der *Verlauf der wichtigsten Potentiale* sowohl für das elektrochemische Gleichgewicht als auch für den anodischen Stromfluß graphisch dargestellt. Man erkennt, daß im Gleichgewicht der elektrische Potentialsprung $\Delta\varphi$ den in gleichen Einheiten gemessenen chemischen Potentialsprung $\Delta\mu_{Me^+}$ kompensiert, während im Stromfluß das Galvani-Potential um die Polarisation $\Delta\Delta\varphi$ angewachsen ist. Das elektrochemische Potential η_{Me^+}, das ursprünglich in beiden Phasen gleich ist, weist im Stromfluß einen Abfall $\Delta\eta_{Me^+}$ auf, der als Affinität für den Übergang der Metallionen angesehen werden kann. Die Änderung der partiellen Entropie der Metallionen ${}_I\Delta_{II}s_{Me^+}$ bestimmt nach $T_I\Delta_{II}s_{Me^+} = {}_{I,II}L_{Me^+}$ die latente Durchtrittswärme L. Die Durchtrittshemmung für den Übergang der Metallionen von I nach II bzw. von II nach I kommt in einer *Potentialschwelle* $\dot{E}_1$ bzw. $\dot{E}_2$ zum Ausdruck. Da die Aufladung der Phasengrenze in Form der elektrochemischen Doppelschicht je nach Ladungssinn zu einer Erleichterung oder Erschwerung des Ionenübergangs führen muß, ist von vornherein damit zu rechnen, daß eine gewisse Beeinflussung der Potentialschwellen durch das an der Elektrode herrschende Galvani-Potential erfolgt[7]. Bezeichnet man die ohne elektrische Anteile wirksamen Potentialschwellen mit E_1 bzw. E_2, so kann man den Zusammenhang zwischen den E- und den $\dot{E}$-Werten ausdrücken durch:

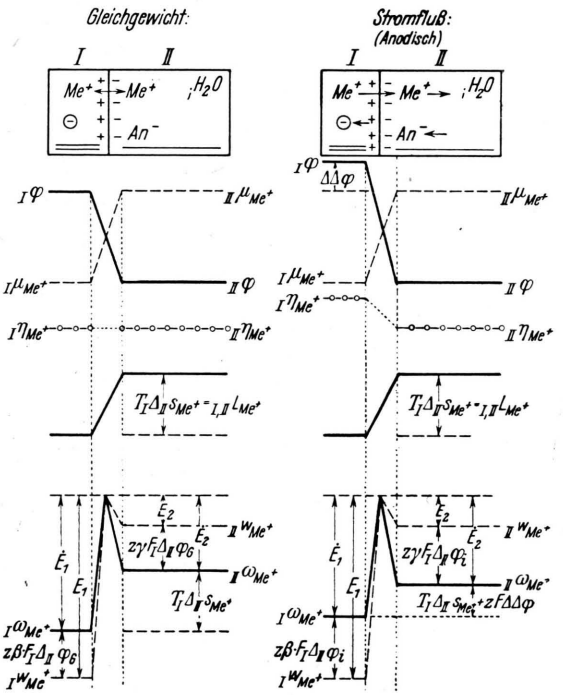


Abb. 1. Schematischer Potentialverlauf bei stationärer Aktivierungspolarisation. Die feste Phase ist durch zweimaliges, die flüssige Phase durch einmaliges Unterstreichen gekennzeichnet. Vorzeichen und Größe der Potentialdifferenzen sind willkürlich angenommen.

$$\dot{E}_1 = E_1 - z\beta F \cdot {}_I\Delta_{II}\varphi\,; \qquad \dot{E}_2 = E_2 + z\gamma F \cdot {}_I\Delta_{II}\varphi\,. \tag{4}$$

z: Wertigkeit der Metallionen

Die Faktoren β und γ, welche zum Ausdruck bringen, in welchem Umfang die Aktivierungsenergien durch das Galvani-Potential beeinflußt

[6] Z. B. von E. Baars, Handb. d. Physik Bd. XVI, Elektrochemische Messungen, S. 662.

[7] Im Gegensatz hierzu sind die oben erwähnten, für den Ohmschen Widerstand R einer Deckschicht maßgebenden Ablösearbeiten konstant. Damit wird R unabhängig von i und die Strom-Spannungs-Kurve der Widerstandspolarisation geradlinig, während die Aktivierungspolarisation zu der unten abgeleiteten verwickelteren Beziehung zwischen i und $\Delta\Delta\varphi$ führt.

werden, ändern sich nach dem Ergebnis zahlreicher Untersuchungen nicht mit $\Delta\varphi$. Während allgemein gilt: $\beta+\gamma=1$, ist in Abb. 1 und 2 der oft verwirklichte Sonderfall: $\beta=\gamma=1/2$ dargestellt.

Die Differenz E_2-E_1 ist bestimmt durch die Differenz des partiellen Wärmeinhalts der potentialbestimmenden Metallionen:

$$E_2-E_1={}_{I}w_{Me+}-{}_{II}w_{Me+}$$
$$={}_{I}\Delta_{II}w_{Me+}={}_{I}\Delta_{II}\mu_{Me+}+T\cdot{}_{I}\Delta_{II}s_{Me+}. \quad (5)$$

Bezeichnet man mit $\vec{N}_0$ bzw. $\overleftarrow{N}_0$ die Zahl der ohne Mitwirkung von Potentialschwellen, im Sinne einer Stoßzahl, zum Übergang von I nach II bzw. von II nach I befähigten Mole Metallionen, so lassen sich die wirklichen Geschwindigkeiten für den Übergang I→ II bzw. II→ I ausdrücken durch:

$$\vec{N}=\vec{N}_0\exp\left(-\frac{\dot{E}_1}{RT}\right)$$
$$=\vec{N}_0\exp\left(-\frac{E_1-z\beta F\Delta\varphi_i}{RT}\right);$$
$$\overleftarrow{N}=\overleftarrow{N}_0\exp\left(-\frac{\dot{E}_2}{RT}\right)$$
$$=\overleftarrow{N}_0\exp\left(-\frac{E_2+z\gamma F\Delta\varphi_i}{RT}\right) \quad (6)$$

Die N_0-Werte stehen nach

$$R\cdot ln\,\vec{N}_0/\overleftarrow{N}_0=-{}_{I}\Delta_{II}s_{Me+} \quad (7)$$

im Zusammenhang mit der Übergangsentropie der Metallionen.

Faßt man die Ionenübergänge als einen *anodischen* bzw. *kathodischen Teilstrom* $\vec{i}$ bzw. $\overleftarrow{i}$ auf und ordnet man, wie es meist geschieht, dem anodischen Teilstrom ein positives, dem kathodischen Teilstrom ein negatives Vorzeichen zu, so ergeben sich folgende Beziehungen:

Anodischer Teilstrom:

$$\vec{i}=zF\vec{N}_0\exp\left(-\frac{E_1-z\beta F\Delta\varphi_i}{RT}\right). \quad (8a)$$

Kathodischer Teilstrom:

$$\overleftarrow{i}=-zF\overleftarrow{N}_0\exp\left(-\frac{E_2+z\gamma F\Delta\varphi_i}{RT}\right). \quad (8b)$$

Im äußeren Stromkreis meßbarer Gesamtstrom:

$$i=\vec{i}+\overleftarrow{i}$$
$$=+zF\vec{N}_0\exp\left(-\frac{E_1-z\beta F\Delta\varphi_i}{RT}\right)$$
$$-zF\overleftarrow{N}_0\exp\left(-\frac{E_2+z\gamma F\Delta\varphi_i}{RT}\right). \quad (9)$$

Bei anodischem äußerem Strom ist: $i>0$, $|\vec{i}|>|\overleftarrow{i}|$.

Bei kathodischem äußerem Strom ist: $i<0$, $|\vec{i}|<|\overleftarrow{i}|$.

Speziell für das elektrochemische Gleichgewicht mit $\Delta\varphi=\Delta\varphi_G$ gilt:

$$\vec{i}_G=+zF\vec{N}_0\exp\left(-\frac{E_1-z\beta F\Delta\varphi_G}{RT}\right);$$
$$\overleftarrow{i}_G=-zF\overleftarrow{N}_0\exp\left(-\frac{E_2+z\gamma F\Delta\varphi_G}{RT}\right);$$
$$|\vec{i}_G|=|\overleftarrow{i}_G|. \quad (10)$$

Teilt man in Gleichung (9) $\Delta\varphi_i$ nach $\Delta\varphi_i=\Delta\varphi_G+\Delta\Delta\varphi$ auf und führt die i_G-Werte nach Gleichung (10) ein, so erhält man:

$$i=\vec{i}_G\exp\left(\frac{z\beta F\Delta\Delta\varphi}{RT}\right)+\overleftarrow{i}_G\exp\left(-\frac{z\gamma F\Delta\Delta\varphi}{RT}\right)$$
$$=|i_G|\left[\exp\left(\frac{z\beta F\Delta\Delta\varphi}{RT}\right)-\exp\left(-\frac{z\gamma F\Delta\Delta\varphi}{RT}\right)\right]. \quad (11)$$

Man kann sich also, wie in Abb. 2 dargestellt, die stationäre Strom-Spannungs-Kurve der Aktivierungspolarisation durch *Überlagerung zweier Teilstrom-Spannungs-Kurven* entstanden denken. Die benutzten Werte $\beta=\gamma=1/2$ und $i_G=10^{-5}$ $[A\cdot cm^{-2}]$ entsprechen experimentellen Ergebnissen[8], wie sie bei der Zinkelektrode Zn/0,5-*n*. $ZnSO_4$-Lösung gefunden wurden.

In einiger Entfernung vom Gleichgewicht, etwa bei $|\Delta\Delta\varphi|\geq 0{,}050$ *V*, fällt die durch Überlagerung entstehende Kurve praktisch mit der anodischen bzw. kathodischen Teilstrom-Kurve zusammen. Man kann dann die stationäre Aktivierungspolarisation in *vereinfachter Form* durch eine der bei-

[8] W. A. Rojter, W. A. Juza u. E. S. Polujan, Elektrochemische Polarisation der Metallelektroden, II. Polarisation der Zinkelektrode, Acta physicochim. URSS **10**, 845 [1939].

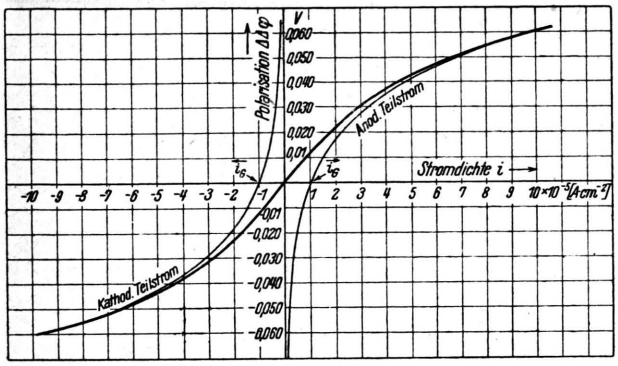


Abb. 2. Aktivierungspolarisation: $i(\Delta\Delta\varphi)_{\text{stat.}}$-Kurve, berechnet nach: $i = \overrightarrow{i} + \overleftarrow{i} = \overrightarrow{i_G} \exp(z \cdot \beta F \cdot \Delta\Delta\varphi/RT) + \overleftarrow{i_G} \cdot \exp(-z \cdot \gamma F \cdot \Delta\Delta\varphi/RT)$ mit $\beta = \gamma = 1/2$; $|i_G| = 10^{-5}$ [A · cm^{-2}]; $z = +2$.

den e-Funktionen darstellen, z. B. bei kathodischer Belastung durch:

$$i = \overleftarrow{i_G} \exp\left(-\frac{z\gamma F \Delta\Delta\varphi}{RT}\right),$$

$$\ln|i| = \ln|\overleftarrow{i_G}| - \frac{z \cdot \gamma \cdot F}{RT} \Delta\Delta\varphi. \qquad (12)$$

In der Literatur wird oft die gleichwertige, als Tafelsche Gleichung bezeichnete Form:

$$\Delta\Delta\varphi = a - b \log|i|; \; b = 0{,}058/z \cdot \gamma$$

(bei Zimmertemp.)

angegeben.

Definiert man nach

$${}_I\omega_{Me^+} = {}_Iw_{Me^+} + z\beta F \cdot {}_I\Delta_{II}\varphi_i$$

bzw. $${}_{II}\omega_{Me^+} = {}_{II}w_{Me^+} - z\gamma F \cdot {}_I\Delta_{II}\varphi_i$$

einen elektrochemischen Wärmeinhalt der Metallionen in der Phase I bzw. II, so gibt

$${}_I\Delta_{II}\omega_{Me^+} \equiv {}_I\omega_{Me^+} - {}_{II}\omega_{Me^+}$$

die *Durchtrittswärme* an, die beim anodischen Durchtritt von 1 Mol Metallionen im stationären Zustand an der Phasengrenze umgesetzt wird. Diese Wärme ist um den Betrag $zF\Delta\Delta\varphi$ größer als die im reversiblen Stromfluß umgesetzte latente Durchtrittswärme ${}_{I,II}\overrightarrow{L}_{Me^+}$:

$$\Delta Q_{Qb} = {}_I\Delta_{II}\omega_{Me^+} = {}_{I,II}\overrightarrow{L}_{Me^+} + zF\Delta\Delta\varphi. \qquad (13a)$$

Ein negatives Vorzeichen kennzeichnet die Aufnahme von Wärme aus einem äußeren Wärmebehälter, ein positives Vorzeichen die Abgabe von Wärme an einen äußeren Wärmebehälter Qb.

Die bei kathodischer Stromrichtung umgesetzte Wärme ist

$$\Delta Q_{Qb} = {}_{II}\Delta_I\omega_{Me^+} = {}_{I,II}\overleftarrow{L}_{Me^+} - zF\Delta\Delta\varphi. \qquad (13b)$$

Der auf die Polarisation $\Delta\Delta\varphi$ zurückgehende irreversible Anteil der Wärme hat, unabhängig von der Stromrichtung, ein positives Vorzeichen, die gesamte Polarisationsarbeit erscheint als „Wärmeverlust". Bei dieser Betrachtung weist also die Aktivierungspolarisation keinerlei reversible Anteile auf, was darauf zurückzuführen ist, daß voraussetzungsgemäß die Metallionen im *stationären* Zustand übergehen sollen. Diese Voraussetzung ist erfüllt, wenn die gewisse reversible Anteile enthaltenden Anlauf- und Abklingvorgänge im Vergleich zur Dauer des stationären Übergangs vernachlässigt werden können.

Die *Temperaturkoeffizienten* $(\partial\Delta\varphi_i/\partial T)_i$ des Galvani-Potentials $\Delta\varphi_i$ bei konstant gehaltener Stromdichte i stehen nach folgenden Beziehungen im Zusammenhang mit den Aktivierungsenergien: Anodische Richtung:

$$z\beta FT(\partial\Delta\varphi_i/\partial T)_i = -E_1 + z\beta F\Delta\varphi_i = -\dot{E}_1 \qquad (14a)$$

Kathodische Richtung:

$$z\gamma FT(\partial\Delta\varphi_i/\partial T)_i = E_2 + z\gamma F\Delta\varphi_i = \dot{E}_2. \qquad (14b)$$

Vorausgesetzt ist dabei, daß die Polarisation genügend groß ist, um die vereinfachten Strom-Spannungs-Beziehungen anwenden zu können. Teilt man den Temperaturkoeffizienten unter Benutzung von $\Delta\varphi_i = \Delta\varphi_G + \Delta\Delta\varphi$ auf, so erhält man:

$$(\partial\Delta\varphi_i/\partial T)_i = (\partial\Delta\varphi_G/\partial T) + (\partial\Delta\Delta\varphi/\partial T)_i.$$

$(\partial\Delta\varphi_G/\partial T)$ ist aus den Messungen wegen des thermoelektrischen Homogeneffektes nicht entnehmbar, wohl aber $(\partial\Delta\Delta\varphi/\partial T)_i$. Nur unter der Annahme, daß $(\partial\Delta\varphi_G/\partial T)$ gegenüber $(\partial\Delta\Delta\varphi/\partial T)_i$ vernachlässigbar klein ist, kann man aus dem meßbaren Temperaturkoeffizienten der Aktivierungspolarisation Aktivierungsenergien[9] berechnen.

[9] Solche Berechnungen werden beispielsweise von J. N. Agar u. F. P. Bowden für die Wasserstoffelektrode durchgeführt, Annu. Rep. Progr. **35**, 99 [1939].

Ändert man die Temperatur bei konstant gehaltenem $\Delta\varphi_i$, bildet also den Differentialquotienten $(\partial i/\partial T)\,\Delta\varphi_i$, so ergibt sich eine zweite Beziehung zur Bestimmung der Aktivierungsenergien:

$$\text{Anodisch:} \qquad \dot{E}_1 = R\,T^2/i\cdot(\partial i/\partial T)_{\Delta\varphi_i}. \qquad (15)$$

Abschließend möge noch darauf hingewiesen werden, daß die Hemmung beim Durchtritt der potentialbestimmenden Ionen durch die elektrochemische Doppelschicht nicht die einzige mögliche Ursache für die Ausbildung einer Aktivierungspolarisation ist. Bei allgemeiner Betrachtung muß man davon ausgehen, daß jeder Teilschritt des potentialbestimmenden Ionenüberganges auf Grund spezifischer Hemmungen die Polarisation maßgebend beeinflussen kann. Als solche Teilvorgänge seien erwähnt: die Einordnung der Metallionen in das Metallgitter[10] und die an den Durchtritt sich anschließenden oder ihm vorausgehenden Phasengrenzreaktionen, vor allem bei Reaktionsbindung[11] der potentialbestimmenden Ionen. In vielen Fällen wird sich eine zunächst als Aktivierungspolarisation gedeutete Verschiebung des Galvani-Potentials auf Widerstandspolarisation, insbesondere in einer Deckschicht, zurückführen lassen. Eine solche Möglichkeit besteht vor allem, wenn die Wirkung einer Deckschicht über die einfache Form eines Ohmschen Spannungsabfalles hinausgeht, so daß die Behandlung der Elektrode als elektrochemisches Dreiphasensystem Metall/Deckschicht/Lösung erforderlich ist, z. B. im Sinne eines *Kondensators mit der Deckschicht als Dielektrikum*[12] oder hinsichtlich der an den Phasengrenzen durchtretenden oder innerhalb der Deckschicht beweglichen Ionen. Auch die Wirkung des Strom-Stoff-Umsatzes auf die Polarisation bedarf noch einer genaueren Untersuchung. Weitere Verwicklungsmöglichkeiten ergeben sich dadurch, daß in vielen Fällen mehrere Ionenübergänge[13] an der Einstellung des Galvani-Potentials beteiligt sind. Es darf angenommen werden, daß auch bei der Behandlung der angedeuteten verwickelteren Polarisationserscheinungen sowie bei der Polarisation ganzer Ketten die im vorausgehenden verwendete Betrachtungsweise Vorteile bietet.

Hrn. Prof. Lange danke ich für wertvolle Anregungen bei der Durchführung vorstehender Arbeit.

[10] Vergl. hierzu M. Volmer u. T. Erdey-Gruz, Zur Frage der elektrolytischen Metallüberspannung, Z. physik. Chem. **157**, 165 [1931].

[11] Näheres über Reaktionsbindung findet sich bei E. Lange u. K. Nagel, Z. Elektrochem. **44**, 797 [1938].

[12] Faßt man einen solchen Deckschicht-Kondensator als Parallelschaltung einer Kapazität C und eines Ohmschen Widerstandes R auf, so können die Werte für C und R mit Hilfe einer Wechselstrombrücke bestimmt werden. Vergl. z. B. G. Falk u. E. Lange (Z. Naturforschg. **1**, 388 [1946]). P. Dolin u. B. Ershe-ler, welche ähnliche Wechselstrommessungen ausgeführt haben (Kinetics of Processes on the Platinum Electrode, Acta Physicochim. URSS **13**, 747 [1940]), verwenden zur Deutung im Sinne der Aktivierungspolarisation den „Übergangswiderstand" und die „Doppelschichtkapazität". Die Berechtigung der einen oder anderen Deutungsart soll an dieser Stelle nicht erörtert werden.

[13] Die Thermodynamik mehrfacher Elektroden wurde behandelt bei E. Lange u. K. Nagel, Z. Elektrochem. **44**, 792 [1938]; **44**, 856 [1938].

Über die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes in Bromdampf

Von GUSTAV KORTÜM und DIETRICH MÜLLER

Aus dem Physikal.-Chem. Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. **1**, 439—447 [1946]; eingegangen am 31. August 1945)

Eine zusammenfassende Darstellung der bei der Prüfung des Lambert-Beerschen Gesetzes in Gasen auftretenden Fehlerquellen wird gegeben. Die bisher vorliegenden und zum Teil sich widersprechenden Arbeiten werden zusammengestellt und kritisch diskutiert. Eigene lichtelektrische Messungen bestätigen die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes bis zu Drucken von 100 mm Hg und Temperaturen von etwa 600° C im Gebiet der sichtbaren Banden des Bromdampfes.

Im Verlauf von Untersuchungen über den Einfluß zwischenmolekularer Kräfte auf das Absorptionsspektrum wurde auch die merkwürdige Zunahme der Absorption von Gasen bei Zusatz eines nicht absorbierenden Fremdgases näher untersucht. Dieser sog. „Fremdgaseffekt" ist in den sichtbaren Banden von Jod und Brom schon lange bekannt, doch widersprechen sich die früheren Angaben in manchen Punkten, so daß eigene Untersuchungen in Angriff genommen wurden. Wenn Zusatz eines fremden Gases die Absorption erhöht, sollte man a priori annehmen, daß auch bei Zusatz von Brom selbst die Absorption dieser jetzt unter einem höheren Druck stehenden Gesamtmenge größer ist als die Summe der Absorptionen der beiden Teilmengen. Die Absorption sollte also abhängig vom Druck und das Beersche Gesetz ungültig sein. In Vorversuchen ergaben sich gegen alle Erwartung keine merklichen Abweichungen, und wegen der Wichtigkeit dieser Frage zur Klärung des Fremdgaseffektes wurde eine möglichst exakte Prüfung des Beerschen Gesetzes unternommen.

Vorausgeschickt sei eine kurze Übersicht über die Absorptionsgebiete des Broms, dann eine Besprechung der Fehler, die bei den verschiedenen Untersuchungsmethoden auftreten können, und schließlich eine Zusammenstellung und kritische Diskussion der wesentlichen Arbeiten, in denen diese Frage bei den Halogenen untersucht wurde.

Absorptionsgebiete

Gasförmiges Brom besitzt im Sichtbaren starke nach Rot abschattierte Banden, die sich von 6590 Å an mit steigender Intensität nach Blau hin erstrecken und bei 5100 Å konvergieren. Ihre Rotationsstruktur ist sehr kompliziert, *P*- und *R*-Zweig sind je dreifach, den drei Molekelsorten $Br^{79,79}$, $Br^{79,81}$ und $Br^{81,81}$ (Häufigkeit 1 : 2 : 1) entsprechend, ein *Q*-Zweig fehlt. Eine Schwingungs- und Rotationsanalyse gibt W. G. Brown[1].

An die Konvergenzstelle schließt sich ein intensives Kontinuum an, das sein Maximum bei etwa 4150 Å erreicht (vergl. Abb. 1). A. P. Acton, R. G. Aickin und N. S. Bayliss[2] nahmen es bei verschiedenen Temperaturen auf und zeigten, daß es aus zwei Teilbanden zusammengesetzt ist; jedoch ist die Zuordnung zu den verschiedenen möglichen Elektronenübergängen ebenso wie bei den Bandensystemen noch nicht ganz gesichert, vor allem nicht, ob es sich hierbei um Interkombinationen vom Typ $^3\Pi \leftarrow {}^1\Sigma$ (Singulett-Triplett) handelt, wie früher allgemein angenommen wurde (ausführliche Arbeiten hierzu bei O. Darbyshire[3] und R. S. Mulliken[4]).

Ein sehr schwaches Bandensystem liegt im Rot zwischen 7600 und 6450 Å; möglicherweise schließt sich hieran ebenfalls nach kurzen Wellen zu ein allerdings schwaches Kontinuum an, das die Hauptbanden überlagert[5,6]. Zwischen 3400 und 2200 Å liegt ein weiteres schwaches Absorptionsgebiet, das R. G. Aickin und N. S. Bay-

[1] Physic. Rev. [2] **38**, 1179 [1931]; **39**, 777 [1932].
[2] J. chem. Physics **4**, 474 [1936].
[3] J. chem. Physics **4**, 747 [1936].
[4] J. chem. Physics **4**, 620 [1936]; 8, 234 [1940]; Physic. Rev. [2] **57**, 500 [1940].
[5] W. G. Brown, Physic. Rev. [2] **37**, 1007 [1930].
[6] O. Darbyshire, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **159**, 93 [1937].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

liss[7] genauer untersuchten. Möglicherweise besitzt es Linienstruktur.

In Abb. 1 sind ferner die Absorptionskurven für flüssiges Brom[8] und für die Lösung in CCl_4[9] aufgetragen. Die Absorption in den kondensierten Phasen liegt durchweg höher, für den Übergang von gasförmigem in gelöstes oder flüssiges Brom ist das Beersche Gesetz nicht anwendbar. Die Ursache dafür liegt offenbar in den zwischenmolekularen Kräften, wenn auch die Gründe im einzelnen noch nicht genau bekannt sind; Betrachtungen hierüber siehe [10] und [11]. Auffallend ist der große Unterschied unterhalb von etwa

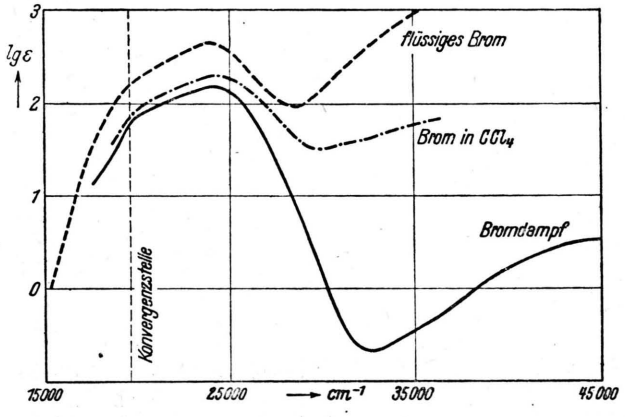


Abb. 1. Absorptionskurve von Brom.

3300 Å; dieses Gebiet scheint also gegen Einwirkungen äußerer Kräfte sehr empfindlich zu sein. Aickin und Bayliss[7] fanden hier auch einen sehr starken Fremdgaseffekt und Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes schon im Gaszustand.

Fehlerquellen

Angesichts der oft widerspruchsvollen älteren Angaben erscheint es zweckmäßig, eine etwas ausführlichere Besprechung der Fehlerquellen vorauszuschicken. Vor allem muß dabei das Beersche Gesetz vom Lambertschen streng getrennt werden, eine Unterscheidung, die bisher nur in der Literatur über ultrarote Spektren immer scharf genug durchgeführt wurde. Zwei völlig verschiedene Effekte können in einem Bandenspektrum zu Täuschungen Anlaß geben: 1. die Erscheinung der *„unvollständigen Absorption"* und 2. die *Druckverbreiterung* der Spektrallinien. Beide sind unabhängig voneinander und in ihren Wirkungen in gewissem Sinne entgegengesetzt.

1. *„Unvollständige Absorption" und Lambertsches Gesetz bei Gasen.*

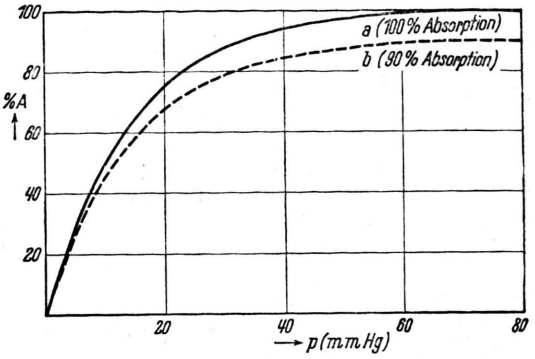


Abb. 2. Abhängigkeit der Absorption (in %) von der Schichtdicke bei „unvollständiger Absorption".

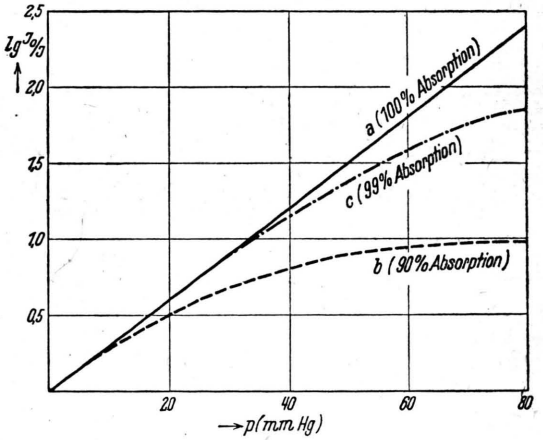


Abb. 3. Abhängigkeit der Extinktion von der Schichtdicke bei „unvollständiger Absorption".

Dieser Effekt läßt sich isolieren, indem man bei konstantem Druck arbeitet und nur die Schichtdicke variiert. Wenn der Absorptionskoeffizient in dem betrachteten Spektralbereich endlicher Breite konstant ist, wird das gesamte Licht in gleichen Schichten immer im gleichen Verhältnis geschwächt, wie es das Lambertsche Gesetz verlangt. (Abweichungen hiervon wurden noch nicht beobachtet.) Die Absorption nähert sich also

[7] Trans. Faraday Soc. **34**, 1371 [1938].
[8] D. Porret, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **162**, 414 [1937].
[9] R. G. Aickin, N. S. Bayliss u. A. L. G. Rees, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **169**, 234 [1939].
[10] C. L. Child u. O. J. Walker, Trans. Faraday Soc. **34**, 1506 [1938].
[11] N. S. Bayliss u. A. L. G. Rees, J. chem. Physics 8, 377 u. 492 [1940].

mit zunehmender Schichtdicke exponentiell dem Wert 100 %, und die Extinktion lg J_0/J steigt linear (vergl. Abb. 2 u. 3, Kurve *a*).

Völlig andere Verhältnisse hat man in einem Bandenspektrum, in dem der Absorptionskoeffizient sich innerhalb des betrachteten Spektralbereichs sehr stark ändert. Er möge hierbei denselben Mittelwert haben wie vorher. Dann ist in den Linienmitten die Absorption wesentlich größer, während in den Zwischenräumen alles Licht ungehindert durchgeht. Durch Vergrößerung der Schichtdicke ist in diesem Fall niemals eine vollständige Absorption zu erreichen. Der Absorptionskoeffizient wird von der Schichtdicke abhängig und damit das Lambertsche Gesetz scheinbar ungültig. Kurve *b* zeigt diesen Fall; dabei ist eine maximale Absorption von 90 % angenommen. (Die Absorptionswerte entsprechen etwa unseren späteren Versuchsbedingungen, also 5461 Å und 30 cm Schichtdicke bei Bromdampf.) Prinzipiell liegen hier dieselben Verhältnisse vor wie bei der Messung an steil abfallenden Ästen einer Lösungsbande[12,13]. Dieser Grenzwert der „unvollständigen Absorption" hängt ab von dem Verhältnis der Linienbreite zu den Zwischenräumen[14]. Sind z. B. die Linien halb so breit, so liegt die maximale Absorption bei 33 %, vorausgesetzt, daß alle Linien gleich intensiv sind und kein kontinuierlicher Untergrund vorhanden ist. Die Schichtdicke, bei der sich diese Erscheinung zuerst bemerkbar macht, hängt von der Intensität der Linien ab; bei starker Absorption im Linienzentrum sollte der Effekt bereits bei relativ geringen Schichtdicken festzustellen sein.

Zuerst beobachtet wurde diese „unvollständige Absorption" von Cl. Schaefer[15] bei den Ultrarotbanden des CO_2. Er schloß folgerichtig, daß die Banden Feinstruktur besitzen müßten, was erst einige Jahre später bestätigt werden konnte. Es ist kein Zufall, daß diese Erscheinung in anderen Spektralgebieten in dieser Form bisher noch nicht beobachtet wurde; die Rotationsstruktur ist im Ultraroten sehr locker, im Gegensatz zu den meist äußerst dichten Strukturen der sichtbaren und ultravioletten Elektronenbanden. Prinzipiell ist „unvollständige Absorption" und damit Ungültigkeit des Lambertschen Gesetzes in allen Bandenspektren zu erwarten, praktisch bemerkbar machen wird sie sich bei dichter Linienstruktur erst bei großen Schichtdicken. Zur Prüfung kann man statt der Schichtdicke auch die Intensität des einfallenden Lichtes ändern. In den Linienzentren bleibt das Intensitätsverhältnis des einfallenden zum durchgelassenen Licht konstant, dagegen addiert sich bei steigender Lichtintensität hierzu noch ein stetig wachsender Lichtstrom, der in den Zwischenräumen ungehindert durchgehen konnte. Das Intensitätsverhältnis von auffallendem zu durchgelassenem Licht und damit die Extinktion muß also abnehmen.

2. *Druckverbreiterung der Spektrallinien und Lambertsches Gesetz.*

Bei kleinen Drucken ($p < 1$ Atm.) ergibt sich nach der Lorentzschen Theorie der Stoßdämpfung eine Verbreiterung der Linie, die symmetrisch und dem Druck proportional ist. Da es sich um eine kurzzeitige Störung handelt, die im wesentlichen eine Phasenverschiebung der Strahlung hervorruft, wird die Gesamtintensität der Absorption nicht geändert. Man erhält also eine breitere Linie mit niedrigerem Maximum.

Bei höheren Drucken befindet sich die absorbierende Molekel dauernd im Störungsgebiet von Nachbarmolekeln. Die Druckverbreiterung läßt sich in diesem Fall statistisch berechnen; sie ist unsymmetrisch, d. h. es tritt eine Linienverschiebung auf[16].

Die erste Beobachtung einer Druckverbreiterung bei den Halogenen machte R. W. Wood[17]. Um den Übergang vom kontinuierlichen Lösungs- zum diskreten Gasspektrum zu studieren, untersuchte er Jodlösungen in Schwefelkohlenstoff oberhalb der kritischen Temperatur und fand, daß bei geringer Jodkonzentration nur die kontinuierliche Lösungsbande vorhanden war; überstieg die Jodkonzentration einen gut reproduzierbaren Grenzwert, erschien auf dem kontinuierlichen Hintergrund das Bandensystem des Joddampfes. Merkwürdigerweise blieben dagegen selbst unter dem Druck von 250 Atm. Knallgas die Linien scharf und deutlich sichtbar, so daß er die Verwaschung nicht dem Druck zuschrieb, sondern eine Art Lösungszustand des Jods in gasförmigem CS_2 und anderen organischen Lösungsmitteln annahm.

Direkte Messungen mit einem Stufengitter stell-

[12] G. Kortüm, Kolorimetrie und Spektralphotometrie, Berlin 1942, S. 11 u. 32.
[13] G. Kortüm u. H. v. Halban, Z. physik. Chem. Abt. A **170**, 212 [1934].
[14] Th. Dreisch, Handbuch d. Physik **19**, 853.
[15] Ann. Physik [4] **16**, 93 [1905].
[16] A. Unsöld, Vjschr. Astron. Ges. **78**, 213 [1943].
[17] Z. physik. Chem. **19**, 689 [1896].

ten dann Chr. Füchtbauer[18] sowie später M. G. Ribaud[19], K. Vogt und J. Koenigsberger[20] und besonders eingehend I. I. Agarbiceanu[21] an. Übereinstimmend fanden sie die Halbwertsbreite bei Brom und Jod bei geringen Drucken zu etwa 0,035 Å; Steigerung des Eigendrucks sowie Zusatz von Fremdgasen erhöhte sie beträchtlich, wobei die Wirkung der verschiedenen Zusatzgase ziemlich gleich war. Als extremen Fall führen Vogt und Koenigsberger an, daß bei Zusatz von 20 Atm. CO_2 zu Brom oder bei Erhitzen auf den gleichen Eigendruck die Linienstruktur völlig verwaschen wird. Nach Füchtbauer[18] sinkt bei der Verbreiterung das Maximum der Linie, jedoch wurde noch nie exakt durch direkte Ausmessung der Linien bei den Halogenen geprüft, ob die Gesamtabsorption der Linie tatsächlich gleich bleibt. Eine Druckverschiebung der Bromlinien wurde ebenfalls beobachtet[22,23]; sie ist sehr gering und wird zu etwa 0,028 Å pro Atm. angegeben.

Infolge der Druckverbreiterung wird die Linienstruktur mehr und mehr verwischt. Das wirkt sich nun auch auf die Erscheinung der „unvollständigen Absorption" in der Weise aus, daß die Abweichungen der Extinktion vom geradlinigen Verlauf sich erst bei größeren Schichtdicken bemerkbar machen. Außerdem wird dabei der Grenzwert der Absorption erhöht. Betrachten wir dazu den Fall, daß in den Linienzentren praktisch alles absorbiert wird, wir also den Grenzwert der Absorption schon erreicht haben. Dann läßt eine Verbreiterung der Linien die Absorption in den Linienflügeln stark ansteigen, während die Erniedrigung des Maximums kaum in Erscheinung tritt; es resultiert also eine Zunahme der Extinktion. Für den Grenzfall einer völligen Verwaschung der Linien wird offenbar die maximale Absorption gleich 100 %, Kurve *b* geht also in Kurve *a* über und das Lambertsche Gesetz wird wieder gültig. Für geringere Drucke ergeben sich Kurven, die zwischen *a* und *b* liegen.

Auch diesen Effekt hat Schaefer[15] beim CO_2 beobachtet und diskutiert. Während durch Vergrößerung der Schichtdicke allein die Absorption niemals über einen bestimmten maximalen Wert stieg, ließ sie sich durch Erhöhung des Druckes weiter steigern. Allerdings konnte er den Druck nicht so weit treiben, daß völlige Absorption erzielt wurde, doch war damit einwandfrei bewiesen, daß es sich um eine echte „unvollständige Absorption" und nicht um Streulicht handelte.

Eingehendere Betrachtungen über die Intensitätsverhältnisse bei Linienabsorption verdanken wir R. Ladenburg und F. Reiche[24]. Als Grenzgesetz für den Fall sehr dicker Schichten fanden sie unter Annahme einer Dispersionsverteilung der Linien für die Gesamtabsorption $A = \text{const}\sqrt{Ndf\gamma}$, wo N = Zahl der Molekeln, d = Dichte, f = Oszillatorenstärke und γ = Dämpfungskonstante. Eine sehr gute Diskussion gibt auch W. Lochte-Holtgreven[25].

Die Prüfung des Beerschen Gesetzes

Beide Fehlerquellen, „unvollständige Absorption" und Druckverbreiterung der Linien, werden bei der Prüfung des Beerschen Gesetzes in Erscheinung treten können. In dem Bereich, in dem das Lambertsche Gesetz gültig ist, also auf dem geradlinigen Teil der Extinktionskurve, sind auch keine scheinbaren Abweichungen vom Beerschen Gesetz zu erwarten, die durch die Linienstruktur bedingt wären, eine einwandfreie Prüfung ist also leicht möglich. In dem Bereich, in dem das Lambertsche Gesetz nicht mehr gilt, müssen natürlich auch *scheinbare* Abweichungen vom Beerschen Gesetz auftreten, selbst wenn dieses streng gültig wäre. Um es zu prüfen, muß man das Produkt $c \cdot d$ konstant halten, so daß man stets die gleiche Anzahl Molekeln unter verschiedenen Drucken beobachtet. *Wahre* Abweichungen der Extinktion machen sich dann in einer Druckabhängigkeit der Extinktion bemerkbar; sie beruhen auf der Wirksamkeit zwischenmolekularer Kräfte im weitesten Sinne, deren Einfluß bis zur Entstehung definierter Assoziationsprodukte gehen kann.

Bei Benutzung *photographischer Methoden* kann u. U. der Einfluß beider Fehlerquellen auf die Prüfung des Beerschen Gesetzes verschwinden, nämlich dann, wenn die Dispersion so groß ist, daß alle Linien in ihrer wahren Gestalt und Größe wiedergegeben werden, ohne sich zu überlappen. Jedoch zeigen Untersuchungen mit einer

[18] Physik. Z. **12**, 722 [1911].
[19] Ann. Physique [9] **12**, 107 [1919].
[20] Z. Physik **13**, 292 [1923].
[21] Ann. Physique [11] **2**, 347 [1934].
[22] A. Dufour, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **145**, 173 u. 757 [1907].
[23] A. Perot u. M. Collinet, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **180**, 2030 [1925].
[24] Ann. Physik [4] **42**, 181 [1913].
[25] Z. Physik **103**, 395 [1936].

Lummer-Gehrcke-Platte[26], daß bei der außerordentlichen Schmalheit der Halogenlinien selbst bei höchster Dispersion die Intensitätsverteilung der Linien verzerrt wird. Als Fehler der Methode werden 15—20% angegeben, eine exakte Prüfung ist also durch Messungen an den einzelnen Linien nicht möglich.

Daß beide Effekte auch bei der Intensitätsmessung einer einzelnen Spektrallinie beträchtliche Fehler bewirken können, haben Untersuchungen an Prädissoziationsspektren[27,28] gezeigt. Die Dispersion reichte nicht aus, um die Linien in ihrer wahren Schärfe wiederzugeben, so daß erst beträchtlich hinter der Prädissoziationsgrenze das Diffuswerden der Linien merklich wurde. Merkwürdigerweise trat jedoch genau an der Grenze, die durch Untersuchungen in Emission festgelegt werden konnte, eine beträchtliche Intensitätssteigerung der Linien auf. Da es sich um einen einheitlich verlaufenden Rotationszweig handelte, in dem derartige Intensitätsanomalien nicht zu erwarten waren, wurde eine analoge Deutung gegeben: die Prädissoziation bewirkt eine starke Verbreiterung der Linie bei gleichbleibender Gesamtabsorption, also ein Absinken des Maximums. In der Linienmitte wird mit und ohne Prädissoziation alles Licht absorbiert, dagegen steigt in den Linienflügeln die Absorption stark an, so daß insgesamt eine beträchtliche Intensitätssteigerung resultiert.

Bei allen anderen Verfahren wird dagegen über einen größeren Spektralbereich summiert, unabhängig davon, ob man visuell, photographisch mit geringer Dispersion oder lichtelektrisch mißt, ob man als Lichtquelle einen Ausschnitt aus einem Kontinuum oder eine einzelne Spektrallinie benutzt. Für die Brauchbarkeit der verschiedenen Methoden sind im wesentlichen dieselben Gesichtspunkte maßgebend wie bei der Untersuchung kontinuierlicher Spektren[12]. Allerdings erreicht die photographische Methode infolge der feinen Linienstruktur nur sehr geringe Genauigkeit; selbst im einfachsten Fall, dem Vergleich zweier gleicher Spektren, muß eine beträchtliche Unsicherheit in Kauf genommen werden. Am meisten empfiehlt es sich deshalb, als Lichtquelle eine kräftige Spektrallinie herauszufiltern und lichtelektrisch zu messen.

[26] W. Opechowski, Acta physic. polon. **3**, 307 [1934].
[27] G. Herzberg, Molekülspektren, Dresden 1939, S. 299.
[28] L. Farkas, Z. Physik **70**, 733 [1931].
[29] „Das Ultrarote Spektrum", Berlin 1930.
[30] G. B. B. M. Sutherland u. G. B. Callendar, Rep. Progr. Physics **9**, 18 [1943].

Frühere Arbeiten

Ausgedehnte Untersuchungen über die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes in Gasen liegen vor im ultraroten Gebiet. Hier stellte Ångström 1901 bei CO_2 starke Abweichungen fest, und 1905 entdeckte Schaefer die schon besprochene „unvollständige Absorption". Im Verlauf weiterer Arbeiten wurde dann auch eine Erhöhung der Absorption durch Zusatz von Fremdgasen gefunden und vor allem durch v. Bahr und G. Hertz näher untersucht. Eine Zusammenfassung bis 1930 geben Cl. Schaefer und F. Matossi[29], an neueren Arbeiten siehe [30] und [31]. Es handelt sich hierbei immer nur um scheinbare Abweichungen, die durch die Linienstruktur hervorgerufen werden. Selbst beim Übergang in den flüssigen Aggregatzustand treten im allgemeinen nur geringe Abweichungen in den Banden auf[32].

Im sichtbaren Gebiet hat D. L. Webster[33] wohl als erster eine genauere Prüfung an den Halogenen vorgenommen (die Messungen von B. Goering[34] sind völlig unzulänglich). Er benutzte ein Rohr mit mehreren hintereinanderliegenden Kammern, in die das Gas expandiert werden konnte, und verglich das erhaltene Spektrum visuell mit dem eines Vergleichsrohres. Über den gesamten Absorptionsbereich des Chlors und im Kontinuum des Broms fand er das Beersche Gesetz für ein Druckverhältnis von 1 : 39 gut bestätigt, dagegen ergaben sich im Bandengebiet beträchtliche Abweichungen. Für ein Kontinuum ist die Versuchsanordnung einwandfrei, wenn auch die angegebene Fehlergrenze von $^1/_2$% zu niedrig sein dürfte. Der Vergleich eines Linienspektrums mit einem Vergleichsspektrum ist jedoch unzuverlässig, so daß die beobachteten Abweichungen damit wohl ihre Erklärung finden.

Umfangreiche sorgfältige Messungen über die Absorptionskurve, die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes und den Fremdgaseffekt bei Brom verdanken wir M. G. Ribaud[35]. Seine Versuchsanordnung ist ähnlich wie bei Webster; im Kontinuum findet er ebenfalls das Beersche Gesetz bis 150 mm Druck bestätigt. Außerdem beobachtet er mit hoher Dispersion das Verhalten der einzelnen Bromlinien bei Änderung von Druck, Temperatur und Zusatz von Fremdgasen.

In einem kurzen Auszug aus der unveröffentlichten Dissertation von G. Dlugosch[36] wird das Beersche Gesetz mit einem Spektralphotometer bei den Hg-Linien 5769/90, 5461 und 4916/60 Å bei Jod bestätigt.

[31] M. Summerfield u. J. Strong, Physic. Rev. [2] **60**, 162 [1942].
[32] R. Mecke u. O. Vierling, Z. Physik **96**, 559 [1935].
[33] Physic. Rev. [2] **4**, 177 [1914].
[34] Dissertat. Königsberg 1907.
[35] Ann. Physique [9] **12**, 107 [1919].
[36] Dissertat. Breslau 1923, Auszug.

Weitere Messungen veröffentlichten K. Vogt und J. Koenigsberger[20]. Sie benutzten ein 6-*m*-Gitter und verglichen visuell bei konstantem $c \cdot d$ die Spektren von zwei Absorptionströgen. Bei Gültigkeit des Beerschen Gesetzes müssen beide Spektren in ihrer Helligkeit identisch sein; sie konnten dies sowohl im Bandengebiet als auch im Kontinuum bei Brom bis etwa 100 mm, bei Jod bis 2,75 mm Druck bestätigen; darüber hinaus traten Abweichungen auf.

H. v. Halban und K. Siedentopf[37] untersuchten die Absorption von Chlor mit ihrer lichtelektrischen Zweizellenmethode und fanden das Beersche Gesetz bis zu 1 Atm. Druck innerhalb 0,5% erfüllt.

Bei kinetischen Untersuchungen wurde öfter die Änderung der Bromkonzentration spektralphotometrisch verfolgt. Da hierbei jedoch mit breiten, herausgefilterten Lichtbändern gearbeitet wurde, ergaben sich bei den Eichmessungen naturgemäß mehr oder weniger große Abweichungen vom Beerschen Gesetz, die auf die mangelnde Spektralreinheit des Lichts zurückzuführen sind. W. Jost[38] maß bei 5910 Å als Filterschwerpunkt, L. Pusch[39] bei 4760 Å (also noch im Kontinuum).

Im Zusammenhang mit dem Fremdgaseffekt untersuchten V. Kondratjew und L. Polak[40] photographisch das Bandengebiet des Jods. Sie arbeiten mit konstantem Produkt $c \cdot d$ bei einem Schichtdickenverhältnis von 1 : 50 und fanden das Beersche Gesetz für Wellenlängen < 5430 Å nicht erfüllt; gleichzeitig beobachteten sie hier einen starken Fremdgaseffekt. Dagegen sollte es oberhalb 5430 Å gültig sein und kein Fremdgaseffekt auftreten. Dieses merkwürdige Ergebnis konnte allerdings von keinem anderen Beobachter bestätigt werden.

Mit einer völlig anderen Methodik gingen F. Koehler[41] und J. Harding[42] an die Frage heran. Sie benutzten Quecksilberlinien als Lichtquelle und maßen die Absorption lichtelektrisch. Das Beersche Gesetz konnten sie bei Jod bestätigen, wenn auch Koehler eigenartigerweise nicht den geringsten Fremdgaseffekt fand, so daß seine Arbeit nicht ganz zuverlässig erscheint.

Bei Messungen der Absorptionskurve des Jods mit Monochromator und Photozelle fanden E. Rabinowitsch und W. C. Wood[43] das Beersche Gesetz im Kontinuum von Jod und Brom bestätigt.

Über das ultraviolette Kontinuum des Broms bei 3000 Å liegen Untersuchungen vor von Aickin und Bayliss[7]. Das Beersche Gesetz erwies sich als ungültig, der Fremdgaseffekt war auffallend groß, und außerdem ergab sich für flüssiges Brom eine bis hundertfach stärkere Absorption als für gasförmiges. Da es sich hierbei jedoch vielleicht auch um ein sehr feines Bandensystem handelt, können die Abweichungen teilweise auch durch Ungültigkeit des Lambertschen Gesetzes bewirkt sein. Untersuchungen in dieser Richtung liegen noch nicht vor.

Neuerdings hat M. Kantzer[44] die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes bei Brom mit einem Gitter untersucht. Nach ihm soll der Absorptionskoeffizient im Bandengebiet mit steigendem Druck abnehmen (im Gegensatz zu Webster, Kondratjew und den Ultrarotarbeiten). Die Abweichungen sind von der Wellenlänge abhängig und können 60% erreichen.

Zum Schluß seien die früheren Untersuchungen in nebenstehender Tabelle zusammengestellt.

Eigene Untersuchungen

Methodik. Die genauesten und zuverlässigsten Ergebnisse sind bei lichtelektrischen Messungen zu erwarten, besonders bei Benutzung einer lichtstarken Spektrallinie. Im Fall des Broms empfiehlt sich die Hg-Linie 5461 Å. Sie liegt mitten im Bandengebiet, läßt sich bequem mit Selenphotoelementen messen, ist sehr intensiv und vor allem relativ breit. Die Linie darf nämlich nicht vergleichbar schmal sein mit den Absorptionslinien, denn dann würde jede geringfügige Verwaschung oder gar spektrale Verschiebung beträchtliche scheinbare Änderungen der Absorption bewirken, weil dabei die gegenseitige Lage der Linien und der Grad ihrer Überschneidung sich ändern würden. Ein gutes Beispiel hierfür bieten die Linien 5769/90 Å einer sehr gut gekühlten Hg-Lampe bei geringer Belastung, die von Joddampf fast völlig durchgelassen werden; die entsprechenden Jodlinien liegen in den äußersten Linienflügeln der Hg-Linien, so daß erst bei Verbreiterung der Linien durch stärkere Belastung der Hg-Lampe die Absorption merklich wird[45].

Als Lichtquelle diente in unseren Versuchen eine Hg-Spektrallampe, die unter einem Betriebsdruck von etwa 3 Atm. brennt und deren grüne Linie, nach Messungen von B. Rompe und R. Schulz[46] zu schließen, eine Breite von etwa 0,5—1 Å besitzt, während die Breite der Bromlinien nur 0,035 Å, also rund $^1/_{20}$ davon beträgt. Eine Reihe von Beobachtungen mit höchster Dispersion[18, 26, 35] zeigt, daß je nach der benutzten Lampe 2—7 Bromlinien auf dem Grunde der Linie 5461 Å liegen.

Die übrigen Hg-Linien wurden durch die Schott-Filter OG 1 + BG 20 unterdrückt, jedoch zeigte es sich, daß relativ beträchtliche Reste der Linien sowie das gesamte bei dieser Lampe ziemlich starke grüne Kontinuum durchgelassen wurden. Deshalb wurde noch ein lichtstarker Spektrograph eingeschaltet (Steinheil GH, 3 Glasprismen, Helligkeit 1 : 3, Spalt 0,25 mm), in dessen Bildebene eine Photozelle mit Spalt (0,4 mm) so angebracht war, daß gerade die Linie 5461 Å ausgeblendet wurde. Lediglich die unmittelbar benachbarten Teile des Kontinuums ließen sich auf diese Weise nicht entfernen, doch betrug ihre Intensität nach Vergleichsmessungen wesentlich weniger als $^1/_2$ % der Linie.

[37] Z. physik. Chem. **103**, 71 [1923].
[38] Z. physik. Chem. Abt. B **3**, 102 [1929].
[39] Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **24**, 338 [1928].
[40] Z. Physik **76**, 386 [1932].
[41] Physic. Rev. [2] **44**, 761 [1933].
[42] Philos. Mag. J. Sci. [7] **21**, 773 [1936].
[43] Trans. Faraday Soc. **32**, 540 [1936].
[44] C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **214**, 998 [1942].
[45] S. Mrozowski, Acta physic. polon. **3**, 447 [1934].
[46] Z. Physik **108**, 654 [1938].

1	Goering	1907	Br_2 J_2		visuell mit ungefiltertem Licht	nein	(Lambertsches Gesetz ungültig)
2	Webster	1914	Cl_2		spektroskopisch, visuell mit Vergleichsspektrum	ja	
			Br_2	Kontin.	„	ja	
			„	Banden	„	nein	ε wächst mit steigendem Druck
3	Ribaud	1919	Cl_2			ja	
			Br_2	Kontin.		ja	bis 150 mm Druck
4	Dlugosch	1923	J_2	Banden	Spektralphotometer, Hg-Linien 5769/90, 5461, 4916/60 Å	ja	bis etwa 1 mm Druck
5	Vogt u. Koenigsberger	1923	Br_2	Kontin. Banden	visuell mit Rowland-Gitter	ja	bis 100 mm Druck, darüber Abweichungen
			J_2	Kontin. Banden	„	ja	bis 2,75 mm Druck, darüber Abweichungen
6	v. Halban u. Siedentopf	1923	Cl_2		Lichtelektrische Zweizellenmethode Monochromator	ja	bis 1 Atm. Druck
7	Pusch	1928	Br_2	Kontin.	Spektralphotometer, Filter 4760 Å	nein	
8	Jost	1929	Br_2	Banden Kontin.	„	nein	ε fällt etwas mit steigendem Druck
9	Kondratjew u. Polak	1932	Br_2	Banden	Photographisch, kleines Gitter	ja nein	für $\lambda > 5430$ Å „ $\lambda < 5430$ Å ε wächst mit steigendem Druck
10	Koehler	1933	J_2	Banden	lichtelektr. Zweizellenmethode, Hg-Linien 5769/90, 5461 Å	ja	bis etwa 0,75 mm Druck
11	Harding	1936	J_2	Banden Kontin.	lichtelektrisch, Hg-Linien 5461 u. 4358 Å	ja	bis 25 mm Druck
12	Rabinowitsch u. Wood	1936	J_2	Kontin.	lichtelektrisch, Monochromator	ja	
			Br_2	„	„	ja	
13	Aickin u. Bayliss	1938	Br_2	Ultraviolettes Kontin.	photographisch	nein	ε wächst mit steigendem Druck
14	Kantzer	1942	Br_2	Kontin. Banden	photographisch, m. Rowland-Gitter	ja nein	ε nimmt ab mit steigendem Druck

Tab. Zusammenstellung der früheren Untersuchungen.

Bei dem Aufbau wurde vor allem sorgfältig darauf geachtet, ein schmales Bündel möglichst parallelen Lichts auszublenden, damit auch in den langen Absorptionsrohren keinerlei störende Reflexionen an den Wänden auftraten. Es wurde eine Zweizellen-Substitutionsmethode angewendet und durch eine unter 45° geneigte Glasplatte ein Teil des Lichtbündels auf die Vergleichszelle geworfen. Die Hauptmenge durchlief das Absorptionsrohr und einen sehr exakten Graukeil, um dann von einer Kondensorlinse auf den Spektrographenspalt konzentriert zu werden. Als Nullinstrument diente ein Multiflexgalvanometer Typ MG 4. Die Kompensation war so gut, daß bei Schwankungen der Lampenstromstärke um 0,1 Amp. das Galvanometer völlig in Ruhe blieb.

Die Absorptionsrohre von 1, 12,5 und 30 cm Schicht-

dicke waren aus Quarz mit aufgeschmolzenen Platten; durch ein Übergangsstück konnten sie mit einer Füllapparatur verbunden und bequem abgeschmolzen werden. Die Apparatur war auch zur Untersuchung des Fremdgaseffektes vorgesehen, sie enthielt ein Vorratsgefäß mit flüssigem Brom, ein Quecksilber- und ein Schwefelsäuremanometer sowie einen Vorratskolben für Fremdgase. Das Brom war gewaschen, über P_2O_5 getrocknet und destilliert. Vor jeder Meßreihe wurde unter wiederholtem Ausfrieren evakuiert, längere Zeit Brom in die Apparatur gelassen, um eine oberflächliche Absättigung des Schliffettes zu erzielen, und schließlich wieder evakuiert. Das Quarzrohr war vorher an der Pumpe auf etwa 600° erhitzt, um Wasserspuren möglichst zu entfernen (es hatte sich gezeigt, daß sonst gelegentlich ein schwacher Belag auftrat, der die Ergebnisse fälschte).

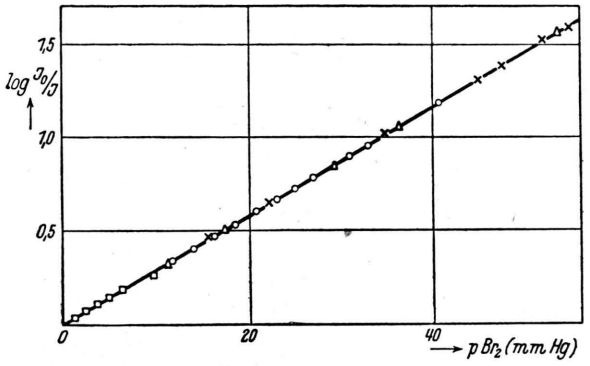


Abb. 4. Prüfung des Beerschen Gesetzes bei Bromdampf. $\lambda = 5461$ Å, $d = 30$ cm. (Die verschiedenen Zeichen entsprechen verschiedenen Meßreihen.)

Bei der Messung löste sich das Brom langsam in der Schwefelsäure des Manometers. Sowohl der Nullpunkt als auch der Umrechnungsfaktor in mm Hg änderte sich dabei, so daß die Manometer häufig verglichen werden mußten. Bei der Korrektur blieb eine Unsicherheit von 1—2%. Die verwendeten Drucke lagen so weit unterhalb des Sättigungsdruckes (etwa 150 mm bei Zimmertemperatur), daß man eine hinreichende Proportionalität zwischen Druck und Konzentration annehmen konnte. Es zeigte sich jedoch, daß die Fehler der Druckmessung bei weitem die Unsicherheit der Extinktionsbestimmung überstiegen. Um die hohe Genauigkeit der lichtelektrischen Methode besser ausnutzen zu können, machten wir außerdem eine Reihe von Messungen in abgeschmolzenen Rohren von 30 und 12,5 cm Schichtdicke bei konstantem Produkt $c \cdot d$. Dabei wurde die Konzentration durch Titration mit $n/50$-Thiosulfat und Auswägen der Rohre mit Wasser bestimmt.

Weiter wurden photographische Aufnahmen bei konstantem $c \cdot d$ mit dem kleinen Gitterspektrographen von Zeiß gemacht. Bei der geringen Dispersion blieb die Feinstruktur der Banden völlig unaufgelöst. Zur Messung wurden die Rohre zunächst an der lichtelektrischen Apparatur mit Bromdampf auf gleiche Extinktion gefüllt, abgeschmolzen und dann mit einer Punktlichtlampe als Lichtquelle eine Reihe von Doppelspektren je gleicher Belichtungszeit aufgenommen. Dabei wurde wieder sorgfältig darauf geachtet, daß ein enges Bündel paralleler Lichtstrahlen ausgeblendet wurde, um störende Wandreflexe zu vermeiden. Die Aufnahmen wurden mit einem Zeiß-Spektrallinienphotometer ausgemessen.

Ergebnisse

Zunächst prüften wir, ob sich bei der verwendeten maximalen Schichtdicke von 30 cm schon eine „unvollständige Absorption" bemerkbar macht, wie Goering[34] behauptet, mit anderen Worten, ob das Lambertsche Gesetz noch gültig ist. Hierzu wurde die Extinktion des mit Bromdampf von etwa 24 mm Druck gefüllten 30-cm-Rohres bei verschiedenen Lichtintensitäten, die im Verhältnis 1 : 2,4 variierten, gemessen. Da die Charakteristik der Photoelemente nicht völlig identisch war, bei Schwächung des Lichts sich also der Nullpunkt verschob, wurde die Nullstellung bei jeder Messung neu bestimmt. Die sich so ergebenden Extinktionen unterschieden sich im Mittel bei drei verschiedenen Meßreihen um $-0{,}2\,\%$, $+0{,}1\,\%$ und $-0{,}6\,\%$; selbst bei einer Lichtschwächung von 1 : 10 betrugen die Abweichungen erst $+1{,}6\%$, lagen also auch bei dieser wegen der geringen Lichtintensität ungenauen Messung durchaus noch innerhalb der Fehlergrenze. Das Lambertsche Gesetz erwies sich also als genügend erfüllt. Daraus geht hervor, daß die Messungen innerhalb der Genauigkeit der Methode (ca. 0,5%) noch im Bereich der Kurve *a* (Abb. 2 bzw. 3) liegen, daß also die „unvollständige Absorption" beim Bromdampf nur eine äußerst geringe Rolle spielen kann.

Das Beersche Gesetz wurde infolgedessen zunächst bei konstanter Schichtdicke und variablem Druck untersucht. Von den zahlreichen Meßreihen mit dem 30-cm-Rohr sind einige in Abb. 4 wiedergegeben. Ihre Streuung dürfte infolge der Ungenauigkeit der Druckmessung etwa $\pm 1\%$ betragen. Dabei ist noch zu bemerken, daß bei den Meßreihen, die sich bis zu Extinktionen über 1 erstreckten, die Anfangsintensität bei leerem Rohr nicht direkt gemessen werden konnte; sie ließ sich durch Extrapolation der sehr gut linear verlaufenden $\lg J$-Werte auf $p = 0$ recht genau bestimmen. Mit 30 cm Schichtdicke wurde bis etwa 60 mm, mit 1 cm bis 100 mm gemessen, doch waren die Fehler hierbei etwas größer, etwa $\pm 2\%$. Der

Grund dafür dürfte darin liegen, daß bei diesen relativ nahe an der Sättigungsgrenze liegenden Drucken das ideale Gasgesetz nicht mehr so gut erfüllt ist. Auch bei höheren Temperaturen bis zu 600° C erwies sich das Beersche Gesetz innerhalb der angegebenen Grenzen als gültig.

Einige Messungen wurden bei Zimmertemperatur mit abgeschmolzenen Rohren und konstantem Produkt $c \cdot d$ gemacht. Die Konzentration wurde durch Titration bestimmt, die Genauigkeit lag also erheblich höher. Bei 4 Bestimmungen betrugen die Fehler $+0{,}42\%$, $+0{,}29\%$, $-0{,}62\%$ und $+0{,}75\%$ bei einer Extinktion von etwa 0,6.

Es ist auffallend, daß gerade alle Autoren, die lichtelektrisch arbeiteten, das Beersche Gesetz bestätigt fanden. Für die lichtelektrische Methode spricht zunächst ihre bei relativen Messungen leicht erreichbare große Genauigkeit. Als prinzipielle Fehlerquelle käme bei der hier angewendeten Methode nur in Frage, daß durch eine Verbreiterung oder Verschiebung der Bromlinien gegenüber der Hg-Linie sich die Absorption ändert — und diese Änderung müßte dann gerade die (wahren) Abweichungen vom Beerschen Gesetz innerhalb weniger als 1% kompensieren. Das erscheint um so unwahrscheinlicher, als diese Kompensation dann in dem weiten Temperaturintervall von 20 bis 600° C stattfinden müßte. Zur eindeutigen Widerlegung dieser Möglichkeit wurde auch mit einem kontinuierlichen Lichtbündel von etwa 100 Å Breite bei verschiedenen Wellenlängen zwischen 6000 und 5000 Å gemessen. Dabei waren natürlich größere Fehler zu erwarten, immerhin stiegen sie nicht über ± 2—3%.

Um beurteilen zu können, wie weit die photographische Methode bei Bandenspektren anwendbar ist, wurde eine Reihe von Aufnahmen bei konstantem Produkt $c \cdot d$ gemacht, nachdem die Extinktion lichtelektrisch genau bestimmt war. Schon rein visuell fielen kleine Unterschiede im Gesamtbild des Bandensystems auf. Bei der Ausphotometrierung stimmten die Schwärzungswerte im Kontinuum auf einige Prozente überein, im Bandengebiet jedoch streuten die Werte sehr stark und unregelmäßig. Bei der geringen Auflösung überlappen sich die Linien, bei einer Verbreiterung kann sich das Gesamtbild wesentlich ändern, wie auch bei Aufnahmen mit etwas höherer Dispersion wiederholt festgestellt wurde.

Eine weitere Fehlerquelle bei photographischen Intensitätsmessungen an unaufgelösten Bandensystemen könnte in folgendem zu suchen sein: In der Nähe der Linienzentren ist die Absorption so stark, daß der Schwellenwert der Platte nicht immer erreicht wird. Bei der Mittelung über mehrere Linien wird deshalb die Schwärzung der Platte zu gering und damit die Absorption zu hoch erscheinen. Durch die Verbreiterung der Linien wird die Absorption sich mehr dem wahren Wert nähern, also etwas abnehmen. Versuche, diesen Effekt genauer zu fassen, schlugen fehl, da die Fehlerbreite der Aufnahmen zu groß war.

Hiernach dürfte die photographische Methode zur Prüfung des Beerschen Gesetzes bei Bandenspektren völlig ungeeignet sein. *Wahre* Abweichungen infolge der ziemlich schwachen gegenseitigen Wechselwirkungskräfte wären bei geringen Drucken höchstens in der Größenordnung von einigen Prozenten zu erwarten, sie würden sich also bei den Aufnahmen, deren Fehlergrenze man auf ± 10—20 % schätzen kann, gar nicht bemerkbar machen.

Im Kontinuum konnten wir photographisch in Übereinstimmung mit den früheren Arbeiten die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes bestätigen, ebenfalls lichtelektrisch mit der Hg-Linie 4360 Å und einer Alkalizelle mit einer Genauigkeit von $\pm 2\%$.

Nach unseren Messungen kann die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes im Bandengebiet des Broms bei Drucken bis zu 100 mm und Temperaturen bis zu 600° C als gesichert gelten. Widersprechende Angaben dürften auf Verwendung ungeeigneter Methoden zurückzuführen sein. Dieses Ergebnis wird sich für die Deutung des eingangs erwähnten „Fremdgaseffektes" als wichtig erweisen, worüber demnächst berichtet werden soll.

Der Steinheil-Spektrograph wurde uns von Hrn. Prof. Butenandt für unsere Messungen in freundlichster Weise zur Verfügung gestellt, wofür wir unseren herzlichsten Dank aussprechen.

Über die Umsetzung von Formaldehyd mit Cyclohexen und zur Kenntnis der Prinsschen Reaktion (I. Mitteilg.)

Von SIGURD OLSEN und HEDWIG PADBERG

Aus dem Allg. Chem. Laboratorium der Universität Göttingen

(Z. Naturforschg. **1**, 448—458 [1946]; eingegangen am 4. Juni 1946)

Bei der Umsetzung von Cyclohexen mit Formaldehyd unter den Bedingungen von Prins entstehen Verbindungen, die bei dieser Reaktion bisher nicht beobachtet *(Cyclohexylacetat, Tetrahydrophthalan, Hexahydrophthalanylacetat)* oder bezüglich ihrer Struktur nicht richtig gedeutet worden sind *(Hexahydrophthalanol)*. Alle Reaktionsprodukte lassen sich unter einem einheitlichen Gesichtspunkt in ein Reaktionsschema einordnen. Durch Modifizierung der Reaktionsbedingungen konnten einerseits die Ausbeuten an *Hexahydrosaligeninestern* verbessert werden, andererseits wurden dadurch auch höhere Carbonsäureester der bei der Reaktion entstehenden alkoholischen Grundkörper auf direktem Wege zugänglich. Vom *Hexahydrosaligenin-diacetat* kann man durch Essigsäureabspaltung zum *Tetrahydrobenzylacetat* gelangen. Dieses reagiert mit Essigsäure unter Rückbildung der Ausgangssubstanz oder mit Formaldehyd unter Bildung von Phthalanderivaten. Durch Essigsäureabspaltung aus *Hexahydrophthalanylacetat* erhält man *Tetrahydrophthalan.*

Nach H. J. Prins[1] lassen sich Olefine in Gegenwart von Eisessig und konz. Schwefelsäure mit Formaldehyd zu Acetaten von 1.3-Glykolen umsetzen, wobei zuweilen die Methylenäther dieser Glykole und die Acetate von ungesättigten Alkoholen entstehen. Während Prins sowie auch spätere Autoren[2–6] auf diesem Wege in erster Linie die freien Glykole darstellten und die primär entstehenden Gemische nicht näher aufklärten, haben wir im Hinblick auf die allgemeine Bedeutung der Ester und ätherartigen Verbindungen die Primärprodukte der Reaktion zunächst am Beispiel des Cyclohexens systematisch untersucht.

Bei der Einwirkung von *Formaldehyd* auf *Cyclohexen* in Gegenwart von Eisessig und Schwefelsäure wären nach Prins außer den stereoisomeren Acetaten des Hexahydrosaligenins (I) Tetrahydrobenzylacetat (II) und der Methylenäther des Hexahydrosaligenins (III) zu erwarten. J. Matti[4], der die Reaktion zur Darstellung von Hexahydrosaligenin benutzt hat, zerlegt das Reaktionsgemisch in zwei Fraktionen; die erste soll eine Mischung aus dem Methylenäther und dem Acetat eines „ungesättigten Alkohols", die zweite ein Gemisch aus Hexahydrosaligenin-mono- und -diacetat darstellen. Aus dem Verseifungsgemisch der zweiten Fraktion konnte Matti außer dem freien Glykol Kristalle $C_8H_{14}O_2$ vom Schmp. 205° erhalten. Aus dem hohen Schmelzpunkt zieht er den Schluß, daß es sich um ein Dimeres der Formel IV handelt.

Ansatz nach Prins-Matti und Aufklärung der Reaktionsprodukte

Wir haben zunächst die Vorschrift von Matti genau nachgearbeitet, das Reaktionsgemisch jedoch sorgfältig fraktioniert (s. Tab. 2). Es wurde erkannt, daß in der ersten Fraktion von Matti ($Sdp._{19}$ 65—120°) neben *Tetrahydrobenzylacetat* und *Methylenäther* (III) noch andere Produkte vorliegen, daß die zweite Fraktion von Matti ($Sdp._{19}$ 120—145°) nach den Konstanten der Fraktionen 10—18 nur in ganz unbedeutendem Umfange aus Monoacetat bestehen kann und in ihr außer dem Diacetat eine weitere Komponente

[1] Chem. Weekblad **14**, 923 [1917], **16**, 1510 [1919]; Chem. Zbl. **1918** I, 168, **1920** I, 423—425; Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **27**, 1496; Chem. Zbl. **1919** III, 1001.

[2] Fourneau u. Mitarb., Bull. Soc. chim. France (4) **47**, 858; Chem. Zbl. 1930 II, 2890.

[3] Soc. d. Us. Chim. Rhône-Poulenc, F. P. 717712 v. 12. 9. 1930; Chem. Zbl. **1932** II, 771.

[4] Bull. Soc. chim. France (4) **51**, 974; Chem. Zbl. **1932** II, 2958.

[5] Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 676 [1941].

[6] Vergl. auch Standard Oil Dev. Co., F. P. 876900 v. 19. 8. 1940; Chem. Zbl. **1943** I, 1416.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Frakt. Nr.	Druck mm	Sdp. °C	Ausbeute g	V.Z.	OH-Z.	S.Z.	J.Z.	Hauptbestandteile
1	12	47 — 49	8,7	385,4	35,0	26,2	6,6	
2		49 — 51	12,0	398,5	16,0	3,3	4,3	Cf
3		51 — 62	6,1	246,5	14,9	1,1	91,4	
4		62 — 65,5	15,4	162,3	5,0	0,2	145,6	Tp
5		65,5— 68,5	11,8	197,2	10,1	1,0	187,7	Tbf
6		68,5— 71	2,6	316,3	—	6,1	170,9	
7		71 — 72	8,9	352,9	2,0	1,3	171,8	
8		72 —100	5,6	280,3	8,0	4,5	65,9	
9		100 —114	3,6	307,1	—	2,2	4,0	Hpf
10		114 —118	22,7	375,0	5,8	2,3	1,9	
11		121	16,7	339,5	0,6	1,9	2,2	
12		121 —124	105,2	458,8	8,3	1,3	1,2	
13		124 —125	40,2	510,3	18,2	2,7	2,4	
14		125 —127,5	66,7	509,5	11,2	0,5	0,7	
15		127,5—128	35,6	528,0	2,9	1,9	5,2	Hsf
16		128 —130	22,4	508,7	—	1,0	12,6	
17		130 —131	10,0	462,2	11,7	2,6	15,5	
18	0,1	96 —128	5,2	306,4	13,8	2,2	43,5	
19		128 —138	24,8	285,3	10,2	1,2	18,5	
20		138 —150	28,5	295,1	12,8	0,6	11,3	
21		150 —157	6,2	259,3	20,2	1,1	17,2	
22		Rückstand:	69,5	Braunes Glas				

Tab. 1. Ameisensäure-Ansatz.
Theoretische Kennzahlen: Cyclohexylformiat V.Z. 438,4 (Cf); Tetrahydrophthalan J.Z. 204,7 (Tp); Tetrahydrobenzylformiat V.Z. 400,8, J.Z. 181,3 (Tbf); Hexahydrophthalanylformiat V.Z. 330,1 (Hpf); Hexahydrosaligenin-diformiat V.Z. 603,3 (Hsf).

Frakt. Nr.	Druck mm	Sdp °C	Ausbeute g	V.Z.	OH-Z.	S.Z.	J. Z.	Hauptbestandteile
1	11	58 — 60	14	169,8	12,8	2,9	105,2	
2		60 — 61,5	8	140,3	12,3	1,3	120,7	Ca,Tp
3		61,5— 63	9,5	88,9	8,1	1,4	89,8	
4		74 — 75	16,0	71,8	10,3	0,9	37,8	M
5		76,5— 78	10,7	171,2	13,8	2,7	70,4	
6		80 — 80,5	18,0	299,6	11,3	4,2	125,1	Tba
7		108 —113	4,5	291,2	12,6	4,4	2,0	
8		113 —114	49,0	294,7	15,7	1,3	1,8	Hpa
9		114 —115	8,0	298,3	19,7	0,6	2,1	
10		115 —121	16,0	302,5	26,4	0,4	1,7	
11		121 —122	22,0	350,7	30,8	0,5	3,9	
12		122 —125	18,0	378,4	24,2	1,2	1,3	
13		125 —126	58,5	415,1	29,0	2,1	0,6	
14		126 —128	7,0	442,8	21,3	2,0	0,4	
15		128 —130	44,0	470,5	16,3	2,2	0,5	
16		130 —133	56,0	483,2	12,8	3,7	0,5	Hsa
17		133 —134	16,5	467,1	5,7	4,5	0,7	
18		138 —140	6,0	400,6	11,8	10,7	2,9	
19	0,6	130 —155	5,0	229,1	54,6	10,2	50,5	
20		155 —162	6,5	233,8	20,4	1,9	26,1	
21		162 —168	22,2	228,0	11,4	0,7	20,0	
22		Rückstand:	47,0	Braunes Glas				

Tab. 2. Essigsäure-Ansatz 1 (nach Matti).
Theoretische Kennzahlen: Cyclohexylacetat V.Z. 395,1 (Ca); Tetrahydrophthalan J.Z. 204,7 (Tp); Methylenäther V.Z. 0, J.Z. 0 (M); Tetrahydrobenzylacetat V.Z. 364,4, J.Z. 164,8 (Tba); Hexahydrophthalanylacetat V.Z. 304,9 (Hpa); Hexahydrosaligenin-diacetat V.Z. 524,4 (Hsa).

enthalten sein muß, was aus der Depression der Verseifungszahlen gegenüber dem theoretischen Wert für das Hexahydrosaligenin-diacetat (V.Z. 525,4) hervorgeht. Die Verseifungs- und Jodzahlen der Fraktionen 1 und 2 schließen wegen ihrer relativ geringen Größe und im Hinblick auf den niedrigen Siedepunkt das Vorliegen einer einheitlichen Substanz von vornherein aus. Wir vermuteten daher, daß es sich um Gemische aus dem Ester eines gesättigten Alkohols und einem ungesättigten Stoff ohne Estergruppen handle. Durch Behandeln der Frakt. 1 mit der theoretischen Menge Brom in Chloroform und anschließende Destillation, wobei das Bromierungsprodukt im Rückstand verblieb, wurde *Cyclohexylacetat* isoliert, das schon Brunel[7] aus Cyclohexen und Eisessig in Gegenwart von konz. Schwefelsäure erhalten hatte. Die Frage nach der Natur des noch anwesenden ungesättigten Stoffs soll im Zusammenhang mit den Fraktionen 7—9 erörtert werden. Dieser begleitet, wie aus dem Gang der Jodzahlen ersichtlich ist, auch noch die Fraktionen 3 und 4, deren Hauptbestandteil jedoch der *Hexahydrosaligenin-methylenäther* (III) ist (Verseifungszahlen!). Der Methylenäther wurde aus Hexahydrosaligenin und Formalin in Gegenwart von konz. Salzsäure hergestellt. Sein Siedepunkt sowie seine Kennzahlen (0) stimmen mit den Tabellenwerten befriedigend überein. Frakt. 5 bildet eine Übergangsfraktion und enthält als wesentlichste Bestandteile den Methylenäther neben *Tetrahydrobenzylacetat* — dem integrierenden Produkt der darauffolgenden Frakt. 6 (V.Z., J.Z.!). Wie im folgenden noch gezeigt wird, spielt das Tetrahydrobenzylacetat in bezug auf die Deutung des Reaktionsablaufes eine ganz besondere Rolle. Nenitzescu und Przemetzky[5] haben den entsprechenden Alkohol auf analoge Weise erhalten und fassen dieses Produkt als Δ^1-Verbindung auf.

Verseift man die Fraktionen 7—9 der Tab. 2, so gelangt man in fast quantitativer Ausbeute zu einem kristallisierten Stoff $C_8H_{14}O_2$ vom Schmp. 203—205°. Diese Verbindung ist zweifellos identisch mit derjenigen, der Matti die Formel IV zugesprochen hat. Schon aus den Kennzahlen der Fraktionen 7—9 geht hervor, daß sie keine Ver-

[7] Ann. chim. (8) **6**, 216; Chem. Zbl. **1905** II, 1338.

bindung der Mattischen Formulierung, sondern nur einen Ester enthalten konnten, durch dessen Verseifung erst die kristallisierte Verbindung entstand. Ihre Alkoholnatur wurde durch die Darstellung des Acetates und des Phenylurethans bewiesen. Ferner entstand durch Wasserabspaltung mit Kaliumbisulfat eine ungesättigte Verbindung $C_8H_{12}O$ vom Sdp.$_{10}$ 60—61°, die sich mit dem die ersten Fraktionen begleitenden ungesättigten Stoff als identisch erwies. Diese Substanz addiert in Chloroform die berechnete Menge Brom. Das in ihr enthaltene Sauerstoffatom scheint ätherartig gebunden zu sein, denn sie läßt sich mit Ferrocyanwasserstoffsäure in ein Oxoniumsalz überführen und aus diesem mit Sodalösung regenerieren. Nimmt man für die ungesättigte Substanz Äthernatur an, so wird man die kristallisierte Verbindung als Ätheralkohol ansprechen dürfen, zumal die Verseifungszahlbestimmung am Acetat und die Hydroxylzahlbestimmung am freien Alkohol eindeutig eine Hydroxylgruppe erkennen lassen. Für einen Ätheralkohol und gegen die Mattische Formel spricht außerdem der Befund, daß bei der Molekulargewichtsbestimmung in Benzol die gefundenen Molekulargewichte mit abnehmender Konzentration etwa vom Wert der dimeren auf den Wert der monomeren Verbindung absinken und hier, bei weiterer Verdünnung, konstant bleiben. Dieses Verhalten sowie der relativ hohe Schmelzpunkt der Substanz dürfte mit ihrem eigentümlichen Äther-Alkohol-Charakter in Verbindung stehen und als Folge einer Assoziation durch Bildung von Wasserstoffbrücken zu deuten sein.

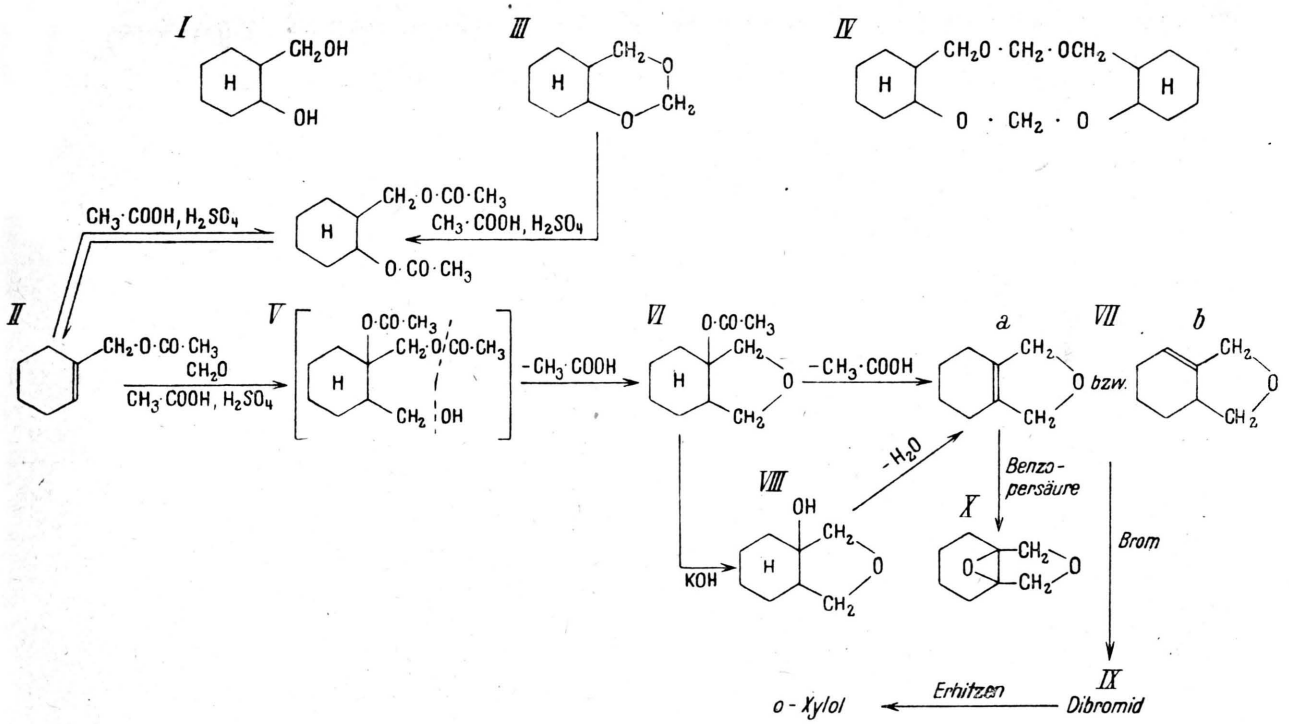
Weiteren Aufschluß über die Konstitution brachte die Umsetzung von Tetrahydrobenzylacetat in Gegenwart von Eisessig und Schwefelsäure mit Paraformaldehyd. Dabei entstand neben dem ungesättigten Äther vom Sdp.$_{10}$ 60—61° und Hexahydrosaligenin-diacetat eine Fraktion vom Sdp.$_{12}$ 115°, die das Acetat des Ätheralkohols darstellt und sich glatt zu diesem verseifen ließ. Unter der Voraussetzung, daß es sich bei dem eingesetzten Tetrahydrobenzylacetat um die Δ^1-Verbindung handelt, läßt sich die Entstehung beider Verbindungen folgendermaßen erklären: Entsprechend der Bildung von Hexahydrosaligenin-diacetat aus Cyclohexen unter den Prinsschen Bedingungen reagiert das Δ^1-Tetrahydrobenzylacetat mit Formaldehyd und Essigsäure unter Bildung des Zwischenproduktes V. Dieses ist unter den vorliegenden Bedingungen unbeständig und geht wegen der Neigung zur Ausbildung eines stabilen Fünfringes (Tetrahydrofuranring!) in das Acetat des Ätheralkohols (VI) über. Aus diesem kann durch nochmalige intramolekulare Essigsäureabspaltung der ungesättigte Äther (VII a, b) entstehen. Durch Verseifen des Acetates VI erhält man den freien Ätheralkohol VIII. Hiernach erscheint der „Ungesättigte Äther" (VII) als ein *Tetrahydrophthalan*, das „Acetat des Ätheralkohols (VI) als *Hexahydrophthalanyl-(8)-acetat** und schließlich der „Ätheralkohol" (VIII) — die kristalline Substanz von Matti — als *Hexahydrophthalanol-(8)*, ein Isomeres des Hexahydrosaligenin-methylenäthers (III). — Die Formeln VI bis VIII, die zunächst aus der konsequenten Weiterentwicklung des Prinsschen Grundgedankens hervorgegangen sind, ließen sich durch folgende Umsetzung erhärten: Das Tetrahydrophthalan lieferte das Dibromid IX, das durch Destillation bei Atmosphärendruck unter Bromwasserstoffentwicklung zu *o-Xylol* dehydriert werden konnte. Diese Dehydrierung erinnert an die von Ziegler[8] beim Monobrom-dimethyl-tetrahydrophthalsäureanhydrid beobachtete spontane Bromwasserstoffabspaltung. Durch das Dehydrierungsergebnis war die *o*-Stellung der Methylengruppen im Tetrahydrophthalan und im Hexahydrophthalanol erwiesen. Die Fraktionen 10—18 der Tab. 2 bestehen im wesentlichen aus einem Gemisch von *Hexahydrophthalanylacetat* und den stereoisomeren *Hexahydrosaligenin-diacetaten*, und zwar nimmt der prozentuale Gehalt an ersterem, wie aus den Verseifungszahlen hervorgeht, nach den höheren Fraktionen zu ab. Immerhin ist das Hexahydrophthalanylacetat nur äußerst schwer von den Diacetaten zu trennen. Selbst die Frakt. 16, die die höchste Verseifungszahl (483) aufweist, ist noch durch diese Substanz verunreinigt. Die Natur der Fraktionen 19—21 ist nicht aufgeklärt. Vermutlich liegen darin Produkte vor, die durch Selbstkondensation des Hexahydrosaligenins bzw. von dessen Acetaten entstanden sind.

Abänderung der Prins-Mattischen Reaktionsbedingungen

Wir haben die Prins-Mattischen Bedingungen dahingehend abgeändert, daß wir die Schwe-

* Bezifferung nach Beilsteins Hdb. d. organ. Chemie.

[8] K. Ziegler u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. **551**, 23 [1942].



felsäuremenge von 15% auf 1,5% (bezogen auf Eisessig-Gewicht) herabsetzten, die eingesetzte Menge Paraformaldehyd um etwa 50% erhöhten und 3 Stunden zum Sieden erhitzten (s. Tab. 3). Beim Vergleich der Tab. 2 und 3 fällt auf, daß bei dem neuen Ansatz bereits die drei ersten Fraktionen durch eine scharfe Cäsur in der Destillationstemperatur getrennt sind. Die erste Fraktion ($Sdp._{10}$ 58,5°) besteht fast ausschließlich aus *Tetrahydrophthalan,* die zweite fast ausschließlich aus *Tetrahydrobenzylacetat;* Cyclohexylacetat und der Methylenäther fehlen offenbar vollständig oder liegen zumindest in ganz untergeordneter Menge vor. Die Ausbeuten an *Hexahydrosaligenin-diacetat*-Fraktionen (7—16) ($Sdp._{11}$ 121 bis 143°) übersteigen diejenigen des Mattischen Ansatzes beträchtlich. Diese überraschenden Ergebnisse ließen vermuten, daß die möglicherweise zunächst entstandenen Stoffe Cyclohexylacetat und Methylenäther unter den vorliegenden Bedingungen unter Bildung von Hexahydrosaligenin-diacetat weiterreagieren. Dies konnte durch Versuche mit reinem Cyclohexylacetat, über die in Kürze berichtet werden soll, und reinem Methylenäther bestätigt werden. Die Überführung des Methylenäthers in Hexahydrosaligenin-diacetat durch Kochen mit Eisessig und Schwefelsäure ist

Frakt. Nr.	Druck mm	Sdp. °C	Ausbeute g	V.Z.	OH-Z.	S.Z.	J.Z.	Hauptbestandteile
1	10	58,5	44,0	44,1	5,1	0,7	180,5	Tp
2	11	80,5	21,5	346,9	12,7	2,5	148,6	Tba
3		109—113	23,5	288,9	9,0	2,2	5,6	
4		113—114	11,5	309,1	15,6	11,0	1,3	Hpa
5		114—115	2,5	318,6	14,0	15,9	2,0	
6		115—121	9,5	336,1	30,5	22,3	1,3	
7		121—122	20,5	342,4	20,3	4,8	1,1	
8		122—125	33,5	354,9	23,1	1,7	2,2	
9		125—126	61,0	407,9	16,0	2,0	2,1	
10		126—128	43,5	444,2	31,1	0,5	0,3	
11		128—130	184,5	479,3	19,1	1,1	0,3	
12		130—133	37,0	483,5	15,7	0,5	4,0	Hsa
13		133—134	1,8	469,3	16,1	1,4	6,3	
14		134—138	9,5	464,8	14,9	2,8	9,3	
15		138—140	12,5	450,0	20,8	5,6	14,4	
16		140—143	3,5	431,7	57,3	37,6	38,4	
17	0,9	159—162	31,2	359,7	22,9	6,6	29,2	
18	0,6	162—172	41,0	382,2	11,6	0,5	6,0	
19		172—185	16,5	321,1	13,8	0,9	16,9	
20		Rückstand:	61,0	Braunes Glas				

Tab. 3. Essigsäure-Ansatz 2 (abgeändertes Verfahren). *Theoretische Kennzahlen:* Cyclohexylacetat V.Z. 395,1 (Ca); Tetrahydrophthalan J.Z. 204,7 (Tp); Tetrahydrobenzylacetat V.Z. 364,4, J.Z. 164,8 (Tba); Hexahydrophthalanylacetat V.Z. 304,9 (Hpa); Hexahydrosaligenin-diacetat V.Z. 524,4 (Hsa).

besonders deshalb bemerkenswert, weil es Nenitzescu und Przemetzky[5] nicht gelungen ist,

Frakt. Nr.	Druck mm	Sdp. °C	Ausbeute g	V.Z.	OH-Z.	S.Z.	J.Z.	Hauptbestandteile
1	11	58 — 62	0,7	44,2	—	17,2	94,5	
2		62 — 62,5	9,8	37,4	74,9	3,9	184,4	Tp
3		66	17,0	83,1	17,9	6.7	164,6	
4		76	9,0	307,4	41,7	1,4	28,6	Cp
5		96,5 — 97,5	51,3	321,1	14,7	1,0	146,2	Tbp
6		120 —122	23,3	280,4	17,8	1,6	2,1	
7		122 —128	7,5	287,3	15,4	1,8	1,6	Hpp
8	0,05	85 — 86	82,0	331,7	9,7	4,4	0,6	
9		86 — 90	12,7	392,5	7,0	0,9	4,7	
10		90 — 91	5,2	387,9	12,8	1,6	3,7	
11		91 — 92	139,5	439,0	0,8	0,2	2,8	
12		92 — 95	4,8	443,0	—	0,4	1,4	
13		95 — 98	3,5	444,7	3,4	0,5	3,4	
14		98 — 99	62,0	448,7	6,8	0,4	0,1	Hsp
15		99 —100	20,0	444,9	7,4	0,3	3,4	
16		100 —102	4,5	441,1	1,0	0,4	3,3	
17		102 —104	8,8	429,5	2,7	1,6	7,9	
18		106 —109	17,5	394,5	7,3	6,7	25,1	
19		109 —115	4,0	349,9	12,7	14,4	47,7	
20		130 —133	6,6	318,5	16,5	20,8	32,9	
21		145 —147	20,0	361,6	5,6	5,1	13,5	
22		Rückstand:	59,0	Braunes Glas				

Tab. 4. Propionsäure-Ansatz.
Theoretische Kennzahlen: Tetrahydrophthalan J.Z. 204,7 (Tp); Cyclohexylpropionat V.Z. 359,7 (Cp); Tetrahydrobenzylpropionat V.Z. 334,0, J.Z. 151,1 (Tbp); Hexahydrophthalanylpropionat V.Z. 283,4 (Hpp); Hexahydrosaligenin-dipropionat V.Z. 463,7 (Hsp).

Frakt. Nr.	Druck mm	Sdp. °C	Ausbeute g	V.Z.	OH-Z.	S.Z.	J.Z.	Hauptbestandteile
1	11	58,5	8,0	50,4	51,8	3,2	151,9	Tp
2		86,5 —87	27,0	315,6	4,0	0,2	2,6	Cb
3	0,6	78	13,5	284,1	16,9	1,0	125,8	Tbb
4		104	17,0	253,4	19,8	1,7	0,8	
5		112—114	21,0	265,3	40,4	3,7	0,7	Hpb
6		114—116	6,0	266,3	59,2	3,5	1,3	
7	0,8	128 —129	21,0	264,1	79,5	0,6	2,4	
8		133—134	6,0	326,7	49,6	0,8	8,3	
9		141—142	10,5	388,5	8,1	0,2	3,8	
10		146 —147	79,0	399,2	5,0	0.2	2,2	Hsb
11		147—151	18.5	365,6	6,4	2,4	5,9	
12		Rückstand:	28,0	Braunes Glas				

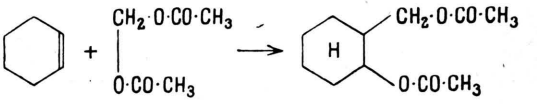
Tab. 5. Buttersäure-Ansatz.
Theoretische Kennzahlen: Tetrahydrophthalan J.Z. 204,7 (Tp); Cyclohexylbutyrat V.Z. 330,1 (Cb); Tetrahydrobenzylbutyrat V.Z. 308,3, J.Z. 139,5 (Tbb); Hexahydrophthalanylbutyrat V.Z. 264,7 (Hpb); Hexahydrosaligenin-dibutyrat V.Z. 415,6 (Hsb).

diesen thermisch oder durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren im Einschlußrohr bei 150° zu spalten. — Weiter haben wir gefunden, daß Cyclohexen auch in Gegenwart von *Ameisensäure**, *Propionsäure*, *Buttersäure* und *Isovaleriansäure* an Stelle der Essigsäure mit Formaldehyd zu reagieren vermag und daß dabei die gleichen Grundkörper entstehen. Die Alkoholgruppen sind dann natürlich durch die eingesetzte Carbonsäure verestert (vergl. Tab. 1 und 4—6).

Frakt. Nr.	Druck mm	Sdp. °C	Ausbeute g	V.Z.	OH-Z.	S.Z.	J.Z.	Hauptbestandteile
1	12	70— 73	2,5	391,3	—	387,0	41,7	V,(Tp)
2		73— 75	120,0	456,7	0,5	456,7	23,9	
3	0,15	58	25,3	253,6	0,1	8,1	5,9	Cv
4	0,05	46— 60	5,0	239,4	4,1	11,6	31,9	
5	0,1	74— 75	23,5	237,2	7,6	1,8	120,8	Tbv
6	0,05	75— 93	7,3	222,2	19,8	3,1	47,0	
7		93— 95	27,0	195,9	20,4	1,3	3,9	
8		95—100	4,5	228,7	23,1	4,5	2,9	Hpv
9		100—101	32,5	223,1	31,7	2,1	5,5	
10		108—115	4,0	267,8	20,1	1,4	14,5	
11		115—120	11,5	297,6	13,2	2,2	14,0	
12	0,15	128—132	5,2	297,0	5,2	0,5	0,6	
13		132—133	105,5	333,3	0,7	0,5	2,6	
14		136—140	15,5	352,8	1,8	0,8	3,3	Hsv
15		140—145	11,0	296,1	7,1	1,4	8,1	
16		Rückstand: 55,0		Braunes Glas				

Tab. 6. Isovaleriansäure-Ansatz.
Theoretische Kennzahlen: Tetrahydrophthalan J.Z. 204,7 (Tp); Valeriansäure V.Z. = S.Z. 550,1 (V); Cyclohexylisovalerianat V.Z. 304,9 (Cv); Tetrahydrobenzylisovalerianat V.Z. 286,3, J.Z. 129,5 (Tbv); Hexahydrophthalanylisovalerianat V.Z. 248,3 (Hpv); Hexahydrosaligenin-diisovalerianat V.Z. 376,6 (Hsv).

Schließlich schien uns die Feststellung von Bedeutung, ob bei den Essigsäureansätzen der Formaldehyd möglicherweise über die Zwischenstufe des Methylendiacetates reagiert oder ob die nicht blockierte Doppelbindung des monomolekularen Formaldehyds, der zweifellos unter den Prinsschen Bedingungen entsteht, für die Umsetzung wesentlich ist. Auf den ersten Blick erscheint das Methylendiacetat für die Synthese des Hexahydrosaligenin-diacetates besonders geeignet:



Wir haben das Methylendiacetat nach Knoevenagel[9] dargestellt und mit Cyclohexen in Gegenwart von konz. Schwefelsäure umgesetzt. Während sich aber beim Vermischen der Substanzen nach Prins-Matti bald eine lebhafte Reaktion unter erheblicher

* Ameisensäure wurde schon von Prins als Lösungsmittel verwendet.

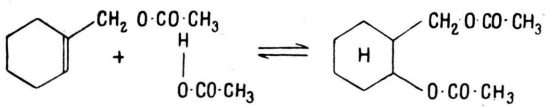
[9] Liebigs Ann. Chem. **402**, 127 [1914].

[10] Rupe u. Klemm, Helv. chim. Acta **21**, 1538 [1938].

Wärmeentwicklung bemerkbar macht, ist dieses beim Zusammengeben von Cyclohexen, Methylendiacetat und Schwefelsäure nicht der Fall, und erst beim Kochen läßt sich an der allmählich ansteigenden Temperatur der Reaktionsflüssigkeit das langsame Fortschreiten einer Umsetzung erkennen. Hierbei entstehen im wesentlichen die gleichen Produkte wie bei den Paraformaldehydansätzen. Allem Anschein nach wird bei der Umsetzung aus dem Methylendiacetat zunächst Formaldehyd regeneriert, der dann seinerseits mit Cyclohexen weiterreagiert.

Wechselseitige Übergänge unter den Reaktionsprodukten durch Essigsäure-Abspaltung oder -Anlagerung

Wie besondere Versuche ergeben haben, stehen verschiedene Reaktionsprodukte durch einen Abspaltungs- oder Anlagerungsmechanismus von Essigsäure untereinander in wechselseitiger Beziehung. Auf die Anlagerung von Essigsäure an Cyclohexen zum Cyclohexylacetat wurde bereits hingewiesen. Unter den vorliegenden Bedingungen läßt sich dieser Prozeß bis zur Erreichung eines Gleichgewichtes wieder rückgängig machen. Das gleiche gilt für das System Tetrahydrobenzylacetat — Hexahydrosaligenin-diacetat:



Die Abspaltung von Essigsäure aus Hexahydrosaligenin-diacetat unter Bildung von Tetrahydrobenzylacetat ließ sich unter verschiedenen Bedingungen erreichen. Die Abspaltung erfolgt in Gegenwart oder Abwesenheit von Eisessig durch geringe Mengen konz. Schwefelsäure. Umgekehrt läßt sich an das Molekül des Tetrahydrobenzylacetates unter sonst gleichen Bedingungen auch Essigsäure unter Entstehung von Hexahydrosaligenin-diacetat anlagern. Durch Erhitzen von Hexahydrosaligenin-diacetat mit einer geringen Menge konz. Schwefelsäure im Vakuum unter gleichzeitigem Abdestillieren der freiwerdenden Essigsäure und des entstandenen Tetrahydrobenzylacetates konnte ein Verfahren zur Darstellung von Tetrahydrobenzylacetat entwickelt werden. — Zu erwähnen wäre hier auch das System Hexahydrophthalanylacetat — Tetrahydrophthalan, wenn sich auch in diesem Falle bisher nur die Essigsäureabspaltung verwirklichen ließ, und in etwas erweitertem Sinne auch das System Hexahydrosaligenin-methylenäther — Hexahydrosaligenin-diacetat.

Das Reaktionsschema

Bezüglich des Reaktionsverlaufes ist die durchgeführte Anlagerung von Essigsäure an Tetrahydrobenzylacetat unter Bildung von Hexahydrosaligenin-diacetat insofern bemerkenswert, als dieser Versuch in bezug auf die Glykolbildung eine andere als die von Prins gegebene allgemeine Deutung zuläßt. In Übereinstimmung mit der Natur der aus den Cyclohexenansätzen hervorgehenden Syntheseprodukte und den Ergebnissen der angestellten Ergänzungsversuche läßt sich hiernach die Reaktion schematisch folgendermaßen darstellen.

Das Cyclohexen reagiert verschiedenartig:

1. Es vermag in bekannter Weise an seine Doppelbindung organische Säuren unter Bildung von Cyclohexylestern anzulagern (A).
2. Es vermag sich mit Formaldehyd zum Δ^1-Tetrahydrobenzylalkohol zu vereinigen unter anschließender Veresterung zum Tetrahydrobenzylester (B).

Der entstandene Tetrahydrobenzylester kann ebenfalls verschiedenartig reagieren:

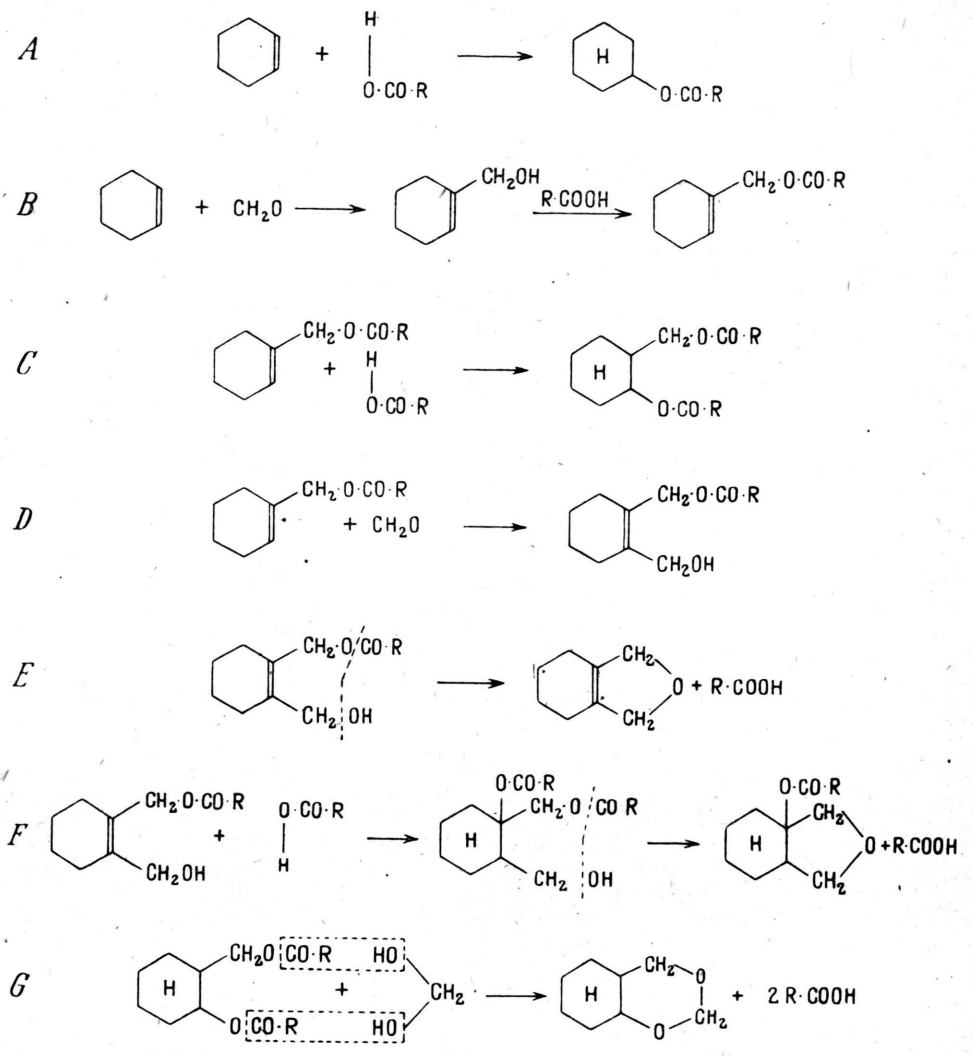
1. Durch Addition von einem Molekül Monocarbonsäure an die C:C-Doppelbindung kann sich Hexahydrosaligenin-diester bilden (C).
2. Der Tetrahydrobenzylester kann sich seinerseits mit einem weiteren Molekül Formaldehyd umsetzen (D).

Der so gebildete Glykolmonoester neigt zum Ringschluß und kann durch intramolekulare Abspaltung von organischer Säure ohne weiteres in das Tetrahydrophthalan übergehen (E).

Der Ringschluß kann aber auch erst nach erfolgter Addition von einem Molekül Monocarbonsäure erfolgen (F). Durch diesen Vorgang findet die Bildung des Hexahydrophthalanylesters ihre Erklärung.

Durch Kondensation des Hexahydrosaligenins bzw. seiner Ester mit Formaldehyd (Hydratform) ergibt sich der Methylenäther, z. B. nach Formelreihe G.

Die Umsetzungen A, C und G stellen Gleichgewichtsreaktionen dar, wenn auch im Falle der Formelreihen C und G die Bildung des Hexa-



hydrosaligenin-diesters sehr begünstigt ist. Dieses bedeutet, daß man bei Umsetzungen mit Formaldehyd in Gegenwart von Monocarbonsäuren und Schwefelsäure im Reaktionsgemisch grundsätzlich alle Stoffe der Formelreihen C bis G antreffen wird, gleichgültig, ob man hierzu als Ausgangsmaterial Cyclohexen, Cyclohexylester, Tetrahydrobenzylester, Hexahydrosaligenin-diester, den Methylenäther oder eine Verbindung* verwendet, die unter den beschriebenen Bedingungen in einen der erwähnten Stoffe übergeht. —

Dieses Reaktionsschema enthält bezüglich der Entstehung von Methylolgruppen keine besondere Annahme, vielmehr knüpften wir in den Formelreihen B und D unter Vernachlässigung der Details gedanklich an eine von Prins entwickelte Vorstellung über die Bildung ungesättigter Alkohole an.

* Z. B. Formaldehyd-dicyclohexylacetal, worüber in Kürze in dieser Zeitschrift berichtet wird.

Beschreibung der Versuche *

Cyclohexen — Paraformaldehyd in Eisessig (nach Matti)

206 g *Paraformaldehyd*, 1230 ccm *Eisessig* und 103 ccm konz. *Schwefelsäure* werden bis zur vollständigen Lösung des Paraformaldehyds unter mechanischem Rühren erhitzt. Man kühlt auf 38° ab und rührt langsam 610 ccm *Cyclohexen* unter gelegentlichem Kühlen mit Wasser ein, wobei die Temperatur 70° nicht übersteigt. Nach 24 Stdn. nimmt man die braun-schwarze Flüssigkeit in 600 ccm Äther auf und wäscht einmal mit 1000 ccm Wasser. Die Ätherlösung wird mit gesättigter Sodalösung geschüttelt, bis die untere wäßrige Schicht schwach alkalisch reagiert,

* Alle Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

und anschließend mit gesättigter Natriumsulfatlösung gewaschen. Sie wird über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und die hinterbliebene Flüssigkeit zunächst roh destilliert. Die niedrigsiedenden, zwischen 40 bis 150°/750 mm übergehenden Anteile (140 g) werden abgetrennt und nicht weiter berücksichtigt. Die höher siedenden Anteile werden durch eine sechsmalige sorgfältige Fraktionierung an der Widmer-Spirale gemäß Tab. 2 weiter zerlegt.

Cyclohexen — Paraformaldehyd in Eisessig
(abgeändertes Verfahren)

In einem 3-*l*-Rundkolben mit Anschütz-Aufsatz, Rückflußkühler und Tropftrichter werden 300 g *Paraformaldehyd*, 1150 ccm *Eisessig* und 10 ccm konz. *Schwefelsäure* vermischt und unter Rühren bis zur vollständigen Auflösung des Paraformaldehyds erhitzt. Nach Abkühlen auf 65° läßt man — ebenfalls unter Rühren — 610 ccm *Cyclohexen* im Verlaufe von ½ Stde. einfließen und erhitzt 3 Stdn. zum Sieden, wobei die Temperatur in der Flüssigkeit von 95° auf 105° ansteigt. Aus der so entstandenen braunen Flüssigkeit werden zwecks möglichst vollständiger Veresterung 100 ccm Flüssigkeit (Cyclohexen, Wasser, Essigsäure) abdestilliert und durch 100 ccm frischen Eisessig ersetzt. Diese Operation wird sechsmal wiederholt. Dann wird der größte Teil des überschüssigen Eisessigs abdestilliert und der Rückstand in 1 *l* Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wird, wie vorstehend beschrieben, behandelt. Zwischen 41 bis 144°/751 mm gehen 23,2 g einer farblosen Flüssigkeit über, die nicht weiter berücksichtigt werden. Den Rückstand fraktioniert man, wie beim vorstehenden Ansatz beschrieben, und erhält die in Tab. 3 angegebenen Fraktionen.

Cyclohexen — Paraformaldehyd in anderen Säuren

Cyclohexen und *Paraformaldehyd* werden, wie beim 2. Ansatz beschrieben, in *Ameisensäure*, *Propionsäure*, *Buttersäure* oder *Isovaleriansäure* umgesetzt mit dem Unterschied, daß nach Beendigung des Erhitzens der Zusatz weiterer Mengen der betreffenden organischen Säuren unterbleibt. Zu den Ansätzen werden folgende Mengen verwendet:

900 g *Ameisensäure* (95-proz.), 610 ccm Cyclohexen, 210 g Paraformaldehyd, 10 ccm konz. Schwefelsäure;

1185 g *Propionsäure*, 610 ccm Cyclohexen, 210 g Paraformaldehyd, 10 ccm konz. Schwefelsäure;

616 g *Buttersäure*, 310 ccm Cyclohexen, 103 g Paraformaldehyd, 5 ccm konz. Schwefelsäure;

715 g *Isovaleriansäure*, 310 ccm Cyclohexen, 103 g Paraformaldehyd, 5 ccm konz. Schwefelsäure.

Die Ergebnisse der Feinfraktionierung zeigen die Tab. 1 und 4 bis 6. Die unter „Hauptbestandteile" angegebenen Abkürzungen beziehen sich auf die am Fuße jeder Tabelle aufgeführten Substanzen; sie sollen nur einen ungefähren Anhaltspunkt geben.

Hexahydrophthalanol-(8) (VIII) aus Hexahydrophthalanyl-acetat

Die aus dem Essigsäure-Ansatz 2 (Tab. 3) erhaltenen Fraktionen 3, 4 und 5 ($Sdp._{11}$ 109—115°) werden vereinigt und mit methylalkohol. Kalilauge 3 Stdn. gekocht. Der Methylalkohol wird weitgehend abdestilliert, der Rückstand mit gesättigter Natriumsulfatlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird die Ätherlösung eingeengt, woraufhin das *Hexahydrophthalanol* beim Erkalten in farblosen Nadeln auskristallisiert. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Äther findet man einen Schmelzpunkt von 203—205°. Kennzahlen: V.Z. 0; S.Z. 0; J.Z. 0,5; OH-Z. 388,5 (Theorie 396).

$C_8H_{14}O_2$. Ber. C 67,61, H 9,86. Gef. C 67,67, H 9,95.

Phenylurethan des Hexahydrophthalanols: Aus Alkohol farblose Kristalle Schmp. 149—151°.

$C_{15}H_{19}O_3N$. Ber. C 68,97, H 7,28, N 5,36.
Gef. 68,79, 7,37, 5,29.

Hexahydrophthalanyl-(8)-acetat (VI): 20 g Hexahydrophthalanol-(8) erhitzt man 2 Stdn. mit 100 g Essigsäureanhydrid zum Sieden. Durch Destillation bei 13 mm erhält man 23,5 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 114—115° (Geruch nach Schimmel). Kennzahlen: V.Z. 322,7 (Theorie 304,9); S.Z. 3,7; OH-Z. 0; J.Z. 0; n_D^{18} 1,47607.

$C_{10}H_{16}O_3$. Ber. C 65,22, H 8,70; Gef. C 64,39, H 8,71.

Der Ester läßt sich mit methylalkohol. Kalilauge wieder zu Hexahydrophthalanol-(8) verseifen. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Äther Schmp. 205 bis 208°.

$C_8H_{14}O_2$. Ber. C 67,61, H 9,86. Gef. C 67,84, H 9,85.

Tetrahydrophthalan (VII)

1. *Aus Hexahydrophthalanol:* Man verreibt 30 g *Hexahydrophthalanol* mit 90 g *Kaliumbisulfat* und erhitzt in einem Claisen-Kolben allmählich auf 215°, wobei zuerst Wasser, dann eine organische Flüssigkeit, welche sich im Auffanggefäß als obere Schicht (17,5 ccm) abscheidet, bis zu einer Destillationstemperatur von etwa 160° abdestilliert. Der Rückstand wird mit so viel Wasser erwärmt, wie zum Auflösen des Salzes erforderlich ist, und im Scheidetrichter zusammen mit der bereits abdestillierten organischen Flüssigkeit mit 50 ccm Äther geschüttelt. Die Ätherlösung wird, wie früher beschrieben, behandelt. Nach mehrmaliger Destillation erhält man eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch vom $Sdp._{10}$ 60,2—61° (J.Z. 190,1, Theorie 204,7).

$C_8H_{12}O$. Ber. C 77,42, H 9,68. Gef. C 77,18, H 9,78.

Für die Bereitung von Tetrahydrophthalan ist es nicht erforderlich, das Hexahydrophthalanol erst in Substanz zu isolieren. Man kann z. B. Mischungen aus Hexahydrosaligenin und Hexahydrophthalanol, in denen dieses durch Destillation angereichert ist, ohne weiteres nach der vorstehenden Vorschrift oder mit

Hilfe einer geringen Menge konz. Schwefelsäure auf Tetrahydrophthalan verarbeiten. Verwiesen sei hier auf die in einem späteren Versuch zu beschreibende Darstellung aus Hexahydrophthalanylacetat.

2. *Aus Tetrahydrobenzylalkohol:* 30 g *Tetrahydrobenzylalkohol* (unreines Präparat: J.Z. ca. 100 [Theorie 165], $Sdp._{18}$ 87,5—80°) werden in einem Destillierkolben mit 10 g *Paraformaldehyd* und 2 ccm konz. *Schwefelsäure* allmählich erhitzt. Bei 110° (in der Flüssigkeit gemessen!) erfolgt heftiges Aufschäumen. Es wird langsam weiter erhitzt, wobei zunächst Wasser, dann mit den Wasserdämpfen ein farbloses Öl und schließlich nur dieses Öl zwischen 160—180° destilliert. Man nimmt das Destillat in 20 ccm Äther auf und wäscht die Ätherlösung, wie früher beschrieben. Nach Verjagen des Äthers wird unter vermindertem Druck destilliert.

1. $Sdp._{15}$ 45—47°, 0,1 g, farbl.,
2. $Sdp._{14}$ 60—68,5°, 6,0 g, farbl., Geruch nach Tetrahydrophthalan,
3. „ 73—86°, 4,6 g, farbl.,
4. Rückstand, 12,0 g, dickfl., braun.

8.9-Dibrom-hexahydrophthalan (IX)

Zu 28,5 g *Tetrahydrophthalan* ($Sdp._{11}$ 60—62°, V.Z. 1,4, S.Z. 0,5, OH-Z. 25,3, J.Z. 179,4) in 100 ccm Chloroform läßt man unter Rühren und Kühlen eine Lösung von 31,9 g Brom in 100 ccm Chloroform fließen. Diese wird vollständig entfärbt. Nach Verdampfen des Chloroforms destilliert ohne größeren Vorlauf und Rückstand die Substanz im wesentlichen zwischen 163—165°/11 mm unter geringer Bromwasserstoffentwicklung. Hierbei fällt auf, daß die Verbindung, die im Kolbenhals noch farblos ist, beim Eintritt in den Kühler zunehmend blau wird. Ausb. 52,8 g. Blaue Flüssigkeit.

Verseifung: 50 g Dibromid IX werden mit einem Überschuß methylalkohol. Kalilauge 5 Stdn. gekocht. Die überstehende Flüssigkeit wird dekantiert, der Salz-Rückstand mit 100 ccm Methylalkohol nachgespült. Die Lösungen werden vereinigt und der Methylalkohol weitgehend abdestilliert. Den Rückstand säuert man mit verd. Schwefelsäure an und schüttelt dreimal mit je 50 ccm Chloroform aus. Die vereinigten Chloroformlösungen werden mit gesättigter Natriumsulfatlösung neutral gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Vertreiben des Chloroforms fraktioniert man einige Male unter vermindertem Druck und erhält eine farblose Flüssigkeit vom $Sdp._{10}$ 97—98°. Sie enthält vermutlich als Hauptbestandteil *8.9-Oxido-hexahydrophthalan.*

$C_8H_{12}O_2$. Ber. C 68,57, H 8,57; Gef. C 67,64, H 8,69.

8.9-Oxido-hexahydrophthalan (X) (?)

5,8 g *Tetrahydrophthalan* in 20 ccm Chloroform werden in Kältemischung auf —2° abgekühlt und langsam mit einer Lösung von 6,5 g *Benzopersäure* in 130 ccm Chloroform versetzt. Die Temperatur hält man während des Zugebens auf —2°. Das Reaktionsgefäß wird nun aus der Kältemischung herausgenommen, woraufhin die Temperatur auf 25° ansteigt und hier längere Zeit konstant bleibt. Die Chloroformlösung wird fünfmal mit je 20 ccm verd. Natronlauge durchgeschüttelt, zum Schluß noch einmal mit schwach angesäuertem Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Chloroforms erhält man durch einmalige Destillation ca. 3 g eines farblosen Öles, das bei 14 mm in der Hauptsache bei etwa 100° übergeht und eine Brom-Chloroform-Lösung nicht entfärbt.

Thermische Zersetzung des 8.9-Dibrom-hexahydrophthalans:* 115 g eines Gemisches aus Tetrahydrophthalan und Cyclohexylacetat (J.Z. ca. 90), enthaltend ca. 49 g *Tetrahydrophthalan,* werden in 200 ccm Chloroform gelöst und unter Kühlen und Rühren mit so viel einer Lösung von 20 ccm *Brom* in 200 ccm Chloroform versetzt, bis die Farbe des freien Broms eben bestehen bleibt. Nach Verjagen des Chloroforms wird das Cyclohexylacetat unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand, der aus *Dibrom-hexahydrophthalan* besteht, wird nach dem Erkalten in einem Claisen-Kolben bei Atmosphärendruck allmählich wieder erhitzt, wobei plötzlich unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung eine gelbliche Flüssigkeit, offenbar im Gemisch mit Wasser, zu destillieren beginnt. Das Erhitzen wird eine Zeitlang fortgesetzt, um so eine weitere Menge des Destillates zu erhalten. Die Bromwasserstoffentwicklung bleibt während der ganzen Zeit äußerst lebhaft. Der Destillationsrückstand raucht stark an der Luft. Das Destillat, das aus zwei Schichten besteht und heftig zu Tränen reizt, wird in Äther aufgenommen und, wie früher beschrieben, gewaschen und getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers gewinnt man durch Destillation u. a. 6,2 g einer braunvioletten Flüssigkeit vom $Sdp._{748}$ 126 bis 152°, die undeutlich nach Xylol, aber stechend riecht. Durch nochmalige Destillation dieser Fraktion erhält man eine Substanz vom $Sdp._{745}$ 139 bis 145°, die schon reiner nach Xylol, aber noch immer stechend riecht und noch eine positive Beilstein-Reaktion liefert. Sie wird etwa 1 Stde. mit Natrium gekocht und alsdann von diesem abdestilliert. Wasserhelle, konstant übergehende Flüssigkeit vom $Sdp._{745}$ 139° von eindeutigem Xylolgeruch.

C_8H_{10}. Ber. C 90,57, H 9,43. Gef. C 90,61, H 9,41.

Zur Identifizierung wird die Substanz durch Kochen mit überschüss. Kaliumpermanganat in *Phthalsäure* und diese durch Destillation in *Phthalsäureanhydrid* übergeführt. Beide Reaktionsprodukte schmelzen mit entspr. analysenreinen Kontrollpräparaten ohne Depression.

Hexahydrosaligenin (I) *aus Hexahydrosaligenin-diacetat*

Die aus dem Essigsäure-Ansatz 2 (Tab. 3) erhaltene Frakt. 11 ($Sdp._{11}$ 128—130°) wird mit einem Überschuß methylalkohol. Kalilauge mehrere Stunden gekocht. Nach weitgehendem Abdestillieren des Methylalkohols wird der Rückstand mit verd. Schwefelsäure

* Mitbearbeitet von Hildegard Stoffregen.

angesäuert und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge werden in üblicher Weise gewaschen und getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers erhält man durch einmalige Destillation eine Fraktion vom Sdp.$_{12}$ 137—138° als farbloses, dickflüssiges Öl (OH-Z. 803,7, Theorie 863,2).

Hexahydrosaligenin-bis-phenylurethan: Aus Benzol Schmp. 152—152,5°. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol erhöht den Schmelzpunkt nur unwesentlich (152,5—153°). Wird die Substanz kurze Zeit über den Schmelzpunkt erhitzt, so kann nach dem Erstarren bei einer zweiten Schmelzpunktsbestimmung ein Schmelzpunkt von 160—161° beobachtet werden. Aus den Mutterlaugen erhält man Substanzen, deren Schmelzpunkte zwischen 152—161° liegen können. Andererseits schmilzt ein aus einem anderen Hexahydrosaligeninpräparat gewonnenes Bis-phenylurethan schon nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 160—161° (Umlagerung der *cis-* in die *trans*-Form?).

$C_{21}H_{24}O_4N_2$. Ber. C 68,48, H 6,52, N 7,61
Gef. C 68,53, H 6,72, N 7,74
68,63, 6,68, 7,63.

Hexahydrosaligenin-methylenäther (Hexahydrosaligenin-formaldehyd-acetal)* (III)

Ein Gemisch aus 50 g *Hexahydrosaligenin* (Sdp.$_{12}$ 134—137°, OH-Z. 681,5) und 50 g 30-proz. *Formalin*-Lösung wird unter Umschwenken vorsichtig mit 25 ccm konz. *Salzsäure* versetzt. Es tritt Gelbfärbung und starke Erwärmung ein. Im Anschluß wird 20 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Es haben sich dann zwei Schichten gebildet. Im Scheidetrichter wird das Reaktionsgemisch mit 20 ccm Äther geschüttelt, die wäßrige Schicht abgezogen und die Ätherlösung in bekannter Weise gewaschen und getrocknet. Nach 2-maliger Destillation an der Widmer-Spirale erhält man 39,5 g einer farblosen, beweglichen Flüssigkeit vom Sdp.$_{11}$ 69,5° (Sdp.$_{10}$ 63—67° nach Nenitzescu und Przemetzky[5]).

$C_8H_{14}O_2$ Ber. C 67,61, H 9,86. Gef. C 67,76, H 9,89.

*Eisessig-Schwefelsäure-Spaltung des Hexahydrosaligenin-methylenäthers**

20 g des *Methylenäthers* III werden mit 40 g *Eisessig* und 2 ccm konz. *Schwefelsäure* 8 Stdn. gekocht. Das braune Reaktionsgemisch wird in 100 ccm Äther aufgenommen und in üblicher Weise zur Destillation vorbereitet. Eine einmalige Destillation an der Widmer-Spirale ergibt folgende Fraktionen:

				V.Z.	OH-Z.	S.Z.	J.Z.
1. Sdp.$_{13}$	70—104°	2,5 g	farbl. fl.	202,7	17,2	2,7	80,3
2. „	104—121°	1,0 g	„ „	403,0	32,3	1,0	—
3. „	121—128°	3,5 g	„ „	453,6	50,0	0,1	—
4. „	128—129°	9,2 g	„ „	465,4	42,5	0,4	—
5. „	129—161°	1,3 g	„ „	—	—	—	—
6. Rückstand		4,5 g	braun, zähfl.	—	—	—	—

* Mitbearbeitet von Ursula Weiss.

Tetrahydrophthalan (VII) *und Tetrahydrobenzylacetat* (II) *aus Hexahydrophthalanylacetat bzw. Hexahydrosaligenin-diacetat*

300 g eines Gemisches (Sdp.$_{12}$ 113—143°, V.Z. 403), enthaltend etwa 134 g *Hexahydrosaligenin-diacetat* und 166 g *Hexahydrophthalanyl-acetat*, werden mit 10 ccm konz. *Schwefelsäure* in einem Rundkolben mit aufgesetzter Widmer-Spirale unter vermindertem Druck allmählich erhitzt. Dabei destilliert bei ca. 25 mm eine Flüssigkeit zwischen 26—78°. Sobald die Destillation in diesem Temperaturbereich zum Stocken kommt, gibt man 10 ccm konz. Schwefelsäure hinzu und setzt die Destillation fort. Das Destillat wird in üblicher Weise in Äther aufgenommen und behandelt. Nach Abdampfen des Äthers wird mehrmals an der Widmer-Spirale fraktioniert. So erreicht man ohne Schwierigkeit eine Ausbeute von etwa 50% d. Th. an *Tetrahydrophthalan* (Sdp.$_{11}$ 59,5—59,9°) und *Tetrahydrobenzylacetat* (Sdp.$_{11}$ 82°).

Hexahydrosaligenin-diacetat aus Tetrahydrobenzylacetat

40 g *Tetrahydrobenzylacetat* (Sdp.$_{10}$ 80—81,5°, V.Z. 287,9, S.Z. 0, J.Z. 128,5) werden in 100 g *Eisessig* gelöst, mit 1 ccm konz. *Schwefelsäure* versetzt und 6 Stdn. gekocht. Das braun-schwarze Reaktionsgemisch wird in üblicher Weise aufgearbeitet und zweimal an der Widmer-Spirale destilliert:

				V.Z.	OH-Z.	S.Z.	J.Z.
1. Sdp.$_{11}$	70— 80°	2,5 g	farbl. fl.	—	—	—	—
2. „	80— 82°	11,2 g	„ „	330,3	7,5	0,4	147,4
3. „	129—132°	11,5 g	„ „	441,4	12,6	0,3	6,7
4. „	132—135°	8,5 g	„ „	494,5	7,4	0,2	1,4
5. Rückstand		8,0 g	braun. Oel	—	—	—	—

Hexahydrosaligenin-diacetat siedet nach Rupe u. Klemm[10] bei 133°/13 mm. Das verwendete Tetrahydrobenzylacetat ist nicht rein, sondern enthält als Verunreinigung 21% Methylenäther (Kennzahlen!). Da der Methylenäther unter den vorliegenden Bedingungen in Hexahydrosaligenin-diacetat überzugehen vermag (vergl. früheren Versuch!), wäre es denkbar, daß die Diacetatfraktionen 3—5 durch Spaltung des Methylenäthers entstanden seien und das Tetrahydrobenzylacetat an deren Bildung nicht teilgenommen hätte. Eine einfache Rechnung liefert jedoch den Beweis, daß hauptsächlich das Tetrahydrobenzylacetat an der Bildung des Hexahydrosaligenin-diacetates beteiligt gewesen ist.

Umesterung des Hexahydrosaligenin-diacetates zum Hexahydrosaligenin (I)

6,5 g der vorstehend beschriebenen Fraktion 4 (Sdp.$_{11}$ 132—135°) werden mit 20 ccm 2-proz. *methylalkohol. Salzsäure* 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man ein zähflüssiges Öl vom Sdp.$_{11}$ 143—144°.

$C_7H_{14}O_2$. Ber. C 64,62, H 10,77. Gef. C 64,34, H 10,69.

Bisphenylurethan nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol Schmp. 153—153,5°; schmilzt mit dem

aus dem Essigsäure-Ansatz 2 gewonnenen Präparat ohne Depression.

Tetrahydrobenzylacetat — Paraformaldehyd in Eisessig

87 g *Tetrahydrobenzylacetat* (Sdp.$_{10}$ 80,5—81°, V.Z. 335,2, OH-Z. 12,9, S.Z. 0,4, J.Z. 151,7; dargestellt gemäß Essigsäure-Ansatz 2) läßt man unter lebhaftem Rühren in eine Lösung von 21 g *Paraformaldehyd* in 102 g *Eisessig* und 1,5 ccm konz. *Schwefelsäure* langsam eintropfen. Gleichzeitig wird von außen allmählich erwärmt. Bei 85° setzt unter Rotfärbung eine lebhafte Reaktion ein, die sich durch einen schnellen Temperaturanstieg auf 109° kundtut. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion wird 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der überschüssige Eisessig wird abdestilliert und der Rückstand wie üblich aufgearbeitet. Nach dreimaliger Fraktionierung liegen, unter Fortlassung unbedeutender Zwischenläufe, folgende Fraktionen vor:

		Ausb. g	V.Z.	OH-Z.	S.Z.	J.Z.
1.	Sdp.$_{12}$ 62°	4,1	15,0	10,5	1,0	192,4
2.	„ 77—78,5°	2,9	301,2	11,5	0,5	102,7
3.	„ 115°	6,4	270,7	18,9	0,1	0,7
4.	Sdp$_{11}$ 123—127°	16,6	300,0	25,6	0,3	4,4
5.	Sdp.$_{13}$ 130—132°	7,1	324,6	34,7	0,2	13,0
6.	„ 132—135°	3,2	342,8	47,4	0,3	23,5
7.	„ 135—139°	3,5	357,4	31,1	0,6	39,0
8.	Sdp.$_{0,1}$ 130—178°	21,5	—	—	—	—
9.	Rückstand	10,0	—	—	—	—

Die Fraktion 3 läßt sich durch Verseifen mit methylalkohol. Kalilauge in eine kristallisierte Substanz vom Schmp. 202—204° überführen; der Mischschmelzpunkt mit Hexahydrophthalanol ist ohne Depression.

Cyclohexen — Methylendiacetat

In eine Mischung von 82 g *Cyclohexen* und 153 g *Methylendiacetat* (Sdp.$_{12}$ 64—64,8°) läßt man unter Rühren 10 ccm konz. *Schwefelsäure* eintropfen, wobei schwache Erwärmung eintritt. Das Gemisch wird unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Temperatur der Flüssigkeit steigt dabei im Verlaufe von 2 Stdn. von 98 auf 118°. Das braune Reaktionsgemisch wird wie üblich aufgearbeitet. Nach zweimaliger Destillation liegt folgendes Ergebnis vor:

1.	Sdp.$_{11}$ 57— 59°	5,5 g	farbl. fl.	Geruch nach Methylendiacetat, V.Z. 464,7
2.	„ 59°	19,8 g	„	„	Geruch nach Methylendiacetat, V.Z. 414,6
3.	„ 60— 62°	4,5 g	„	„	Geruch nach Cyclohexylacetat, V.Z. 266,4
4.	Sdp.$_{12}$ 74— 81°	2,8 g	„	„	V.Z. 296,9
5.	„ 81—118°	8,0 g	„	„	V.Z. 311,9
6.	„ 118°	8,0 g	„	„	V.Z. 315,2
7.	„ 121—128°	6,5 g	„	„	V.Z. 342,5
8.	Sdp.$_{13}$ 128—129°	16,4 g	„	„	V.Z. 450,0
9.	„ 129—130°	2,5 g	„	„	V.Z. 409,0
10.	Rückstand	8,0 g,	braunes Oel		

Zu etwa den gleichen Fraktionen gelangt man, wenn man für diese Reaktion Eisessig als Lösungsmittel verwendet.

An dieser Stelle danken wir Frl. Gertrud Merkel für die Ausführung der chemischen Kennzahlanalysen.

Über die biologische Prüfung von Verbindungen mit Vitamin-K-Wirksamkeit

Von Erich Vincke

Aus dem Pharmakologischen Institut der Universität Hamburg

(Z. Naturforschg. **1**, 458—460 [1946]; eingegangen am 27. Mai 1946)

In einer früheren Arbeit[1] war ein Verfahren angegeben worden, mittels dessen es relativ leicht möglich ist, Substanzen auf eine etwaige Vitamin-K-Wirksamkeit zu prüfen. Es wurde hierzu die Tatsache benutzt, daß die durch Salze Seltener Erden (z. B. Neodymchlorid) bei intravenöser Applikation bewirkte Verminderung des Prothrombingehaltes des Blutes durch vitamin-K-wirksame Verbindungen aufgehoben bzw. gehemmt wird. Ein derartiger Effekt kann leicht festgestellt werden durch Bestimmung des Prothrombingehaltes des Blutes nach Quick nach Applikation von Seltenen Erden allein und von Seltenen Erden + Vitamin K.

Als Vitamin-K-Präparat wurde damals das leicht wasserlösliche Vitamin K_5 [4-Amino-2-methyl-naphthol-(1)-Hydrochlorid (I)[2]] verwendet, über dessen vorzügliche klinische Eignung u. a. A. D. Emmett, O. Kamm und E. A. Sharp[3] be-

[1] E. Vincke u. E. Schmidt, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **273**, 39 [1942].

[2] P. T. Sah u. W. Brüll, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 552 [1941].

[3] J. biol. chem. **133**, 285 [1940].

aus dem Essigsäure-Ansatz 2 gewonnenen Präparat ohne Depression.

Tetrahydrobenzylacetat — Paraformaldehyd in Eisessig

87 g *Tetrahydrobenzylacetat* (Sdp.$_{10}$ 80,5—81°, V.Z. 335,2, OH-Z. 12,9, S.Z. 0,4, J.Z. 151,7; dargestellt gemäß Essigsäure-Ansatz 2) läßt man unter lebhaftem Rühren in eine Lösung von 21 g *Paraformaldehyd* in 102 g *Eisessig* und 1,5 ccm konz. *Schwefelsäure* langsam eintropfen. Gleichzeitig wird von außen allmählich erwärmt. Bei 85° setzt unter Rotfärbung eine lebhafte Reaktion ein, die sich durch einen schnellen Temperaturanstieg auf 109° kundtut. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion wird 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der überschüssige Eisessig wird abdestilliert und der Rückstand wie üblich aufgearbeitet. Nach dreimaliger Fraktionierung liegen, unter Fortlassung unbedeutender Zwischenläufe, folgende Fraktionen vor:

		Ausb. g	V.Z.	OH-Z.	S.Z.	J.Z.
1.	Sdp.$_{12}$ 62°	4,1	15,0	10,5	1,0	192,4
2.	„ 77—78,5°	2,9	301,2	11,5	0,5	102,7
3.	„ 115°	6,4	270,7	18,9	0,1	0,7
4.	Sdp$_{11}$ 123—127°	16,6	300,0	25,6	0,3	4,4
5.	Sdp.$_{13}$ 130—132°	7,1	324,6	34,7	0,2	13,0
6.	„ 132—135°	3,2	342,8	47,4	0,3	23,5
7.	„ 135—139°	3,5	357,4	31,1	0,6	39,0
8.	Sdp.$_{0,1}$ 130—178°	21,5	—	—	—	—
9.	Rückstand	10,0	—	—	—	—

Die Fraktion 3 läßt sich durch Verseifen mit methylalkohol. Kalilauge in eine kristallisierte Substanz vom Schmp. 202—204° überführen; der Mischschmelzpunkt mit Hexahydrophthalanol ist ohne Depression.

Cyclohexen — Methylendiacetat

In eine Mischung von 82 g *Cyclohexen* und 153 g *Methylendiacetat* (Sdp.$_{12}$ 64—64,8°) läßt man unter Rühren 10 ccm konz. *Schwefelsäure* eintropfen, wobei schwache Erwärmung eintritt. Das Gemisch wird unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Temperatur der Flüssigkeit steigt dabei im Verlaufe von 2 Stdn. von 98 auf 118°. Das braune Reaktionsgemisch wird wie üblich aufgearbeitet. Nach zweimaliger Destillation liegt folgendes Ergebnis vor:

1.	Sdp.$_{11}$ 57— 59°	5,5 g	farbl. fl.	Geruch nach Methylendiacetat, V.Z. 464,7
2.	„ 59°	19,8 g	„ „	Geruch nach Methylendiacetat, V.Z. 414,6
3.	„ 60— 62°	4,5 g	„ „	Geruch nach Cyclohexylacetat, V.Z. 266,4
4.	Sdp.$_{12}$ 74— 81°	2,8 g	„ „	V.Z. 296,9
5.	„ 81—118°	8,0 g	„ „	V.Z. 311,9
6.	„ 118°	8,0 g	„ „	V.Z. 315,2
7.	„ 121—128°	6,5 g	„ „	V.Z. 342,5
8.	Sdp.$_{13}$ 128—129°	16,4 g	„ „	V.Z. 450,0
9.	„ 129—130°	2,5 g	„ „	V.Z. 409,0
10.	Rückstand	8,0 g,	braunes Oel	

Zu etwa den gleichen Fraktionen gelangt man, wenn man für diese Reaktion Eisessig als Lösungsmittel verwendet.

An dieser Stelle danken wir Frl. Gertrud Merkel für die Ausführung der chemischen Kennzahlanalysen.

Über die biologische Prüfung von Verbindungen mit Vitamin-K-Wirksamkeit

Von Erich Vincke

Aus dem Pharmakologischen Institut der Universität Hamburg

(Z. Naturforschg. **1**, 458—460 [1946]; eingegangen am 27. Mai 1946)

In einer früheren Arbeit[1] war ein Verfahren angegeben worden, mittels dessen es relativ leicht möglich ist, Substanzen auf eine etwaige Vitamin-K-Wirksamkeit zu prüfen. Es wurde hierzu die Tatsache benutzt, daß die durch Salze Seltener Erden (z. B. Neodymchlorid) bei intravenöser Applikation bewirkte Verminderung des Prothrombingehaltes des Blutes durch vitamin-K-wirksame Verbindungen aufgehoben bzw. gehemmt wird. Ein derartiger Effekt kann leicht festgestellt werden durch Bestimmung des Prothrombingehaltes des Blutes nach Quick nach Applikation von Seltenen Erden allein und von Seltenen Erden + Vitamin K.

Als Vitamin-K-Präparat wurde damals das leicht wasserlösliche Vitamin K_5 [4-Amino-2-methyl-naphthol-(1)-Hydrochlorid (I)[2]] verwendet, über dessen vorzügliche klinische Eignung u. a. A. D. Emmett, O. Kamm und E. A. Sharp[3] be-

[1] E. Vincke u. E. Schmidt, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **273**, 39 [1942].

[2] P. T. Sah u. W. Brüll, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 552 [1941].

[3] J. biol. chem. **133**, 285 [1940].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Formel	I	II	III	IV	V
Verbindung	*Vitamin K_5* rosafarbene Nadeln (aus Salzsäure) Schmp. 280°	*Vitamin-K_5-N-essigsäureester* weiße Nadeln Schmp. 209°	*Vitamin-K_5-diessigsäureester* weiße Nadeln Schmp. 194°	*Vitamin-K_5-N-buttersäureester* weiße Nädelchen Schmp. 156°	*Vitamin-K_5-diphosphorsäureester* Natriumsalz: amorphes Pulver (12,59% P)
Bruttoformel	$C_{11}H_{12}ONCl$	$C_{13}H_{13}O_2N$	$C_{15}H_{15}O_3N$	$C_{15}H_{17}O_2N$	$C_{11}H_{13}O_7NP_2$
Mol.-Gew.	209,56	215,04	257,16	243,18	333,19

Tab. 1. Zusammenstellung der geprüften wirksamen Verbindungen.

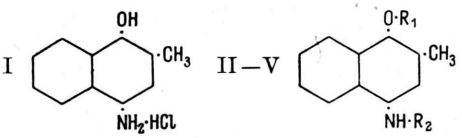
richten. Wäßrige Lösungen dieses Stoffes zersetzen sich jedoch an der Luft sehr schnell, was die Möglichkeit ihrer klinischen Anwendung erheblich beeinträchtigt. Diesen Nachteil der geringen Haltbarkeit weisen geeignete Ester des Vitamins K_5 nicht auf, so daß derartige Verbindungen leichter klinisch verwendet werden könnten. Dabei war jedoch noch die Frage zu prüfen, ob durch die Veresterung nicht etwa derart schwer spaltbare Derivate erhalten wurden, daß sich die Vitamin-K-Wirksamkeit verringerte.

Es zeigte sich, daß die beiden Essigsäureester und der Buttersäureester sehr gute Vitamin-K-Wirksamkeit besitzen.

Die Prüfung des Diphosphorsäureesters ergab ebenfalls eine gute Wirksamkeit. Bei der Prüfung der Verträglichkeit dieses Derivates traten bei sehr hohen Dosen schwere, zum Tode der Versuchstiere führende Blutungen auf.

Die Erklärung für die Blutungen — und damit offenbar auch für den Tod der Tiere — dürfte darin liegen, daß bei der Aufspaltung des Esters große Mengen Phosphorsäure frei werden, die das Calcium des Blutes teilweise ausfällen und dadurch die Gerinnungsfähigkeit des Blutes hemmen bzw. aufheben. Diese Erscheinung ist von Phosphaten und Phosphorsäureestern bekannt[4].

Die geschilderte Eigenschaft, die zunächst bei einem antihämorrhagisch wirkenden Vitamin paradox anmutet, dürfte für die Verwendbarkeit des genannten Phosphorsäureesters in der Humanmedizin kaum eine Rolle spielen, da die bei der Verträglichkeitsprüfung angewandten Dosen sehr hoch über den therapeutisch in Betracht kommenden liegen. Sie müßte jedoch in dem Falle beachtet werden, in dem beabsichtigt wird, solche Phosphorsäureester von vitamin-K-wirksamen Verbindungen in sehr hohen Dosen zu applizieren.



II. $R_1 = -H$; $R_2 = -OC \cdot CH_3$
III. R_1 und $R_2 = -OC \cdot CH_3$
IV. $R_1 = H$, $R_2 = -OC \cdot [CH_2]_2 \cdot CH_3$
V. R_1 und $R_2 = -PO_3H_2$

Beschreibung der Versuche

Die untersuchten Verbindungen[5] zeigt Tab. 1. Die Versuche wurden an gesunden, erwachsenen Kaninchen ausgeführt. Die Methodik war dieselbe wie in der früher veröffentlichten Arbeit[1]. Da die Ester in Wasser schwerlöslich sind, wurden die benötigten Mengen in einigen ccm 25-proz. Urethanlösung[6] (II, III) bzw. in einigen Tropfen 0,1-*n*. Natronlauge (IV) gelöst, worauf einige ccm physiol. Kochsalzlösung zugegeben wurden. V wurde als leicht lösliches Natriumsalz verwendet. Gewöhnlich wurde die 6 mg Vitamin K_5 entsprechende Menge/kg Körpergewicht intravenös entweder einmal oder mehrmals in einem Intervall von 2—46 Stdn. vor der Injektion des Neodymchlorids appliziert.

Als Beispiele sind die Ergebnisse für den Essigsäureester (II) und den Buttersäureester (IV) in Tab. 2 zusammengestellt; für die anderen Verbindungen — es wurden jeweils 3—5 Versuche ausgeführt — wird auf die Wiedergabe von Versuchsprotokollen verzichtet, da ihre Auswertung gleichartig verlief.

Lediglich beim Natriumsalz des Diphosphorsäureesters (V) trat in 2 von 4 Versuchen durch die Applikation des Neodymchlorids eine außerordentlich starke Verminderung des Prothrombingehaltes ein, so daß

[4] E. Starkenstein, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **77**, 45 [1914]; N. Abelles, Biochem. Z. **163**, 226 [1925].

[5] Für die Überlassung der Verbindungen sind wir der Nordmarkwerke G.m.b.H., Uetersen (Holst.), zu Dank verpflichtet.

[6] Die injizierte Menge Urethan war ohne Einfluß auf die Verlängerung der Gerinnungszeit durch Neodymchlorid (vergl. Tab. 2).

Versuchs-Nr.	Gewicht des Kaninchens in kg	Datum	mg Neodymchlorid/kg Körpergewicht i.v.	mg Vitamin-K_5-Derivat/kg Körpergewicht i.v.	Gerinnungszeit des Oxalatplasmas in Sek. nach Quick nach				
					0	30 min	1 h	2 h	4 h
1	3,0	2. 3. 1944	25	—	7	478	505	495	45
	3,3	14. 3. 1944	25	6,16 mg *N-Acetylester* 18 h u. 10 h vor Inj. d. $NdCl_3$	7	150	171	90	37
2	3,2	4. 3. 1944	25	—	7	400	215	190	95
	3,0	16. 3. 1944	25	6,16 mg *N-Acetylester* 3 h vor Inj. d. $NdCl_3$	11	80	69	59	19
3	3,2	3. 3. 1944	25	—	7	450	610	270	160
	3,1	15. 3. 1944	25	6,16 mg *N-Acetylester* 21 h u. 3 h vor Inj. d. $NdCl_3$	7	180	168	137	37
4	2,00	10. 7. 1944	25	—	10	293	351	115	59
	2,40	19. 7. 1944	25	6,96 mg *N-Buttersäureester* 3 h vor Inj. d. $NdCl_3$	9	111	132	107	—
5	2,35	13. 7. 1944	25	—	11	203	120	86	44
	2,60	25. 7. 1944	25	6,96 mg *N-Buttersäureester* 3 h vor Inj. d. $NdCl_3$	9	117	102	65	50
6	2,40	6. 7. 1944	25	—	9	316	83	58	34
	2,60	7. 8. 1944	25	6,96 mg *N-Buttersäureester* 2 h vor Inj. d. $NdCl_3$	9	48	70	38	21
7	2,30	26. 7. 1944	25	—	10	229	140	40	25
	2,35	8. 8. 1944	25	6,96 mg *N-Buttersäureester* 2 h vor Inj. d. $NdCl_3$	9	98	78	51	26
8	2,80	27. 7. 1944	25	—	8	199	158	102	50
	2,80	8. 8. 1944	25	6,96 mg *N-Buttersäureester* 2 h vor Inj. d. $NdCl_3$	8	133	97	76	57
9	3,4	20. 3. 1944	25	—	14	107	110	60	32
	3,5	29. 3. 1944	25	5 ccm Urethan-Lsg. (25-proz.) + 5 ccm physiol. NaCl-Lsg. 3 h vor Inj. d. $NdCl_3$	10	89	55	65	66
10	3,2	23. 3. 1944	25	—	9	134	88	78	38
	3,1	30. 3. 1944	25	5 ccm Urethan-Lsg. (25-proz.) + 5 ccm physiol. NaCl-Lsg. 3 h vor Inj. d. $NdCl_3$	11	119	141	70	35

Tab. 2. Versuchsprotokolle.

die Gerinnungszeit nach Quick im Maximum der Wirkung auf 38 bzw. 63 Min. anstieg. Es gelang zwar in diesen Fällen nicht, durch das injizierte Vitamin-K-Präparat einen entsprechenden Anstieg der Gerinnungszeit gegenüber dem Kontrollversuch zu verhüten, aber es erfolgte doch stets ein bedeutend schnelleres Absinken der Gerinnungszeit zur Norm als nach der Injektion von Neodymchlorid allein.

Prüfung der Verträglichkeit des Diphosphorsäureesters (V): 2 Kaninchen von 2,9 und 3,0 kg Gewicht erhielten 100 bzw. 200 mg der Verbindung/kg Körpergewicht als 3-proz. Lösung in physiol. Kochsalzlösung i.v. injiziert. Bei beiden Tieren traten sehr starke Nachblutungen auf. Sie waren beide nach 19 Stdn. tot; das erste Tier offenbar infolge des starken Blutverlustes, da sich bei der Sektion keine makroskopisch sichtbaren Organveränderungen fanden. Das zweite Tier wies schwere Blutungen in den Dickdarm auf; andere makroskopisch sichtbare Organveränderungen fanden sich nicht.

Über die Orientierung der Leptonen in Speicheldrüsenchromosomen

Von Hans H. Pfeiffer

Aus dem Staatl. Museum für Natur-, Völker- und Handelskunde, Bremen

(Z. Naturforschg. **1**, 461—464 [1946]; eingegangen am 31. Mai 1946)

An Speicheldrüsenchromosomen aus Larven von *Chironomus (plumosus*-Gruppe) sind mittels der F. Beckeschen Imbibitionsmethode die Brechungskoeffizienten $n_{\parallel}, n_{\perp}$ gemessen und daraus nach vorangegangenen Modellversuchen mit α-thymonucleinsaurem Natrium nach A. Frey-Wyssling der Streuwinkel, welcher durch einen einzigen Wert den Streukegel der Leptonen im Raume beschreibt, ermittelt worden. Der geringe Grad der so bestimmten Orientierung der Leptonen ist ein Beweis für die hohe Empfindlichkeit polarisationsoptischer Messungen. Bestimmungen des Streuwinkels an frisch isolierten, schwach oder stärker gedehnten Chromosomenabschnitten beweisen, daß zumindest bei nicht zu hohen Dehnungsgraden (innerhalb der „Elastizitätsgrenze") und bei Konstanz aller andern Variabeln die optische Anisotropie ein recht zuverlässiges Maß des Orientierungsgrades der Leptonen bildet.

Das submikroskopische (leptonische) Gerüst organisierter Gele besteht nach der heute geläufigen Auffassung aus untereinander verhängten Fadenmolekeln oder Bündeln solcher (Micellarstränge), deren Orientierungsgrad darüber entscheidet, ob die Gele im Grenzfall ausgesprochen anisotrop (infolge Parallelisierung der Leptonen) oder isotrop (wegen vollkommener Desorientierung) erscheinen. Zwischen beiden Grenzfällen gibt es die verschiedensten Texturen mit wechselnd *abgestuften Orientierungsgraden*, wie denn auch bei Quellung oder Dehnung solcher Gele sehr unterschiedliche Orientierungsstufen resultieren müssen.

T. Caspersson[1] hat die *Orientierung der Nucleinsäure* in Chromosomen nach Messungen des Ultraviolett-Dichroismus mittels Photozelle beurteilt. Er hält dieses Verfahren für weit empfindlicher als Bestimmungen der Doppelbrechung und schließt auf eine kaum nennenswerte Orientierung der Nucleinsäure in Speicheldrüsenchromosomen von *Drosophila melanogaster*. Hingegen haben W. J. Schmidt[2] und H. H. Pfeiffer[3] gezeigt, daß die polarisationsmikroskopische Methode bei Messungen mit dem Kompensator nach Brace-Köhler[4] so empfindlich ist, daß nicht erst 2, sondern unter geeigneten Messungsbedingungen bereits 0,055 mμ = 0,55 Å meßbar werden. Gestützt auf frühere Ableitungen eines Streuwinkels der Leptonen organisierter Hochpolymeren[5], hat ferner A. Frey-Wyssling Formeln entwickelt[6], zufolge deren Anwendung die Streuung der Nucleinsäureketten um die Chromosomenachse den beträchtlichen Wert von 86 bis 87° erreicht. H. H. Pfeiffer[7] endlich hat an zentrifugenmikroskopisch vermessenen Eizellen von *Rana temporaria* die Doppelbrechung außer vom Orientierungsgrade und von der chemischen Konstitution auch von Quellungsgrad, Viscosität, Streckungs- bzw. Entfältelungsgrad der Fadenmolekeln und dem Volumenverhältnis gittermäßig orientierter und amorpher, wenn auch vielleicht eine „Nahordnung" aufweisender Anteile des leptonischen Gefüges abhängig gefunden.

Überhaupt ist der theoretische *Zusammenhang zwischen Doppelbrechung und Orientierung* weitgehend unbestimmt, insofern selbst bei der „vollkommenen Orientierung" (Parallelisierung der Leptonen) der Grad gittermäßiger Anordnung, der für sich allein nicht erfaßt werden kann, unbeachtet bleibt, vor allem aber die Isotropie Fälle absoluter Desorientierung ebenso wie partieller „Nahordnung" in kleinen Bereichen umfaßt. Weitere Komplikationen müssen sich besonders infolge wechselnden Quellungszustandes und der beim Dehnen möglichen Entfältelung der Fadenmolekeln ergeben. Dennoch haben die von Frey-Wyssling entwickelten Ausdrücke, welche durch einen einzigen Winkel das Streufeld der Leptonen in der Ebene oder ihren Streukegel im Raume beschreiben, den Vorzug großer Einfachheit, auch wenn sie nur auf Fälle *schwacher Anisotropie* (wie bei den Chromosomen) angewandt werden dürfen und die Voraussetzung einer *gleichmäßigen Häufigkeit der*

[1] Chromosoma **1**, 605 [1940].
[2] Chromosoma **2**, 86 [1941].
[3] Chromosoma **2**, 77 [1941]; Bl. Unters.- u. Forsch.-Instr. **16** [1942].
[4] H. H. Pfeiffer, Das Polarisationsmikroskop als Meßinstrument in Biologie und Medizin, im Druck (Braunschweig 1946).
[5] A. Frey-Wyssling, Jb. wiss. Bot. **90**, 705, 720 [1942].
[6] Chromosoma **2**, 473 [1943]; Helv. Chim. Acta **26**, 833 [1943].
[7] Kolloid-Z. **100**, 254 [1942].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

verschiedenen Orientierungsrichtungen der Leptonen mit experimentellen Befunden im Widerspruch steht.

Durch Kratky[8] ebenso wie durch Hermans und Mitarb.[8] ist die Verteilungsfunktion, nach deren Maßgabe die Häufigkeit der einzelnen Richtungen auftritt, *aus dem Dehnungsgrade* gedehnter Gele berechnet worden; da aber bei biogenen Gelen die Deformation im ursprünglichen, isotropen Zustande nicht bekannt ist, kann über die Art der Verteilung der einzelnen Richtungen nichts ausgesagt werden und mag daher die Annahme gleichmäßiger Verteilung vorerst gestattet sein.

Wie sich aus Bestimmungen der Koeffizienten $n_{\shortparallel}$, $n_{\perp}$ ergeben hat, muß in den untersuchten Speicheldrüsenchromosomen eine *räumliche* Streuung der Leptonen vorliegen und der *Streuwinkel* α, welchen die am stärksten divergierenden Stränge mit der Symmetrieachse des Streufeldes einschließen, aus dem von Frey-Wyssling entwickelten Ausdruck

$$n_{\shortparallel} - n_{\perp} = (n_a - n_0)\,\frac{\cos a + \cos^2 a}{2}$$

ermittelt werden können. Man kann also an den Speicheldrüsenchromosomen zu *bestimmten Aussagen über die Orientierung* der Leptonen kommen, wenn man die optische Anisotropie des ideal ausgerichteten Gels aus n_a, n_0 kennt und die entsprechenden Brechungskoeffizienten $n_{\shortparallel}$, $n_{\perp}$ an dem Gel des unbekannten Orientierungsgrades mißt.

Die Koeffizienten n_a, n_0 müssen also vorweg im *Modellversuch* ermittelt werden.

Dazu ist unter Erwärmen auf Wasserbad eine 10-proz. wäßrige Lösung von α-thymonucleinsaurem Natrium, das ich einer früheren Freundlichkeit von Prof. Dr. W. T. Astbury (Leeds) verdanke, hergestellt und mit Luerscher Spritze in ein bis zum Rande mit absol. Alkohol gefülltes Reagensglas gespritzt worden. Aus dem Gewirr gröberer und feinerer *Gallertfäden* werden geeignete runden Querschnittes ausgewählt und vermessen.

Dazu dient die *Imbibitionsmethode*[9], nach welcher mittels der F. Beckeschen Linie die beiden Koeffizienten n_a, n_0 *einzeln* erhalten werden. Als Imbibitionsmedien eignen sich für das benutzte Material Benzylalkohol (n_D 1,538) und Zimtöl (n_D 1,581 bis 1,591), denen tropfenweise Amylalkohol (n_D 1,397) bzw. Nelkenöl (n_D 1,530 bis 1,535) hinzugefügt werden. Um *Fehlmessungen* infolge Adsorption von Anteilen der die Flüssigkeitsreihe hinauf und hinunter benutzten Medien möglichst auszuschließen, werden im Anschluß an das Endergebnis frisch isolierte Chromosomenabschnitte nochmals in dem zuletzt erhaltenen Gemisch, dessen Brechungskoeffizient mittels der Mikrokammer von A. Möhring[10] ermittelt wird, vermessen. Wegen des merklichen Temperaturganges der Imbibitionsmedien ist die Angabe von nur drei Dezimalen ausreichend. Da die Medien in der Dispersion von den Chromosomen merklich abweichen, müssen die Beobachtungen in monochromatischem Lichte, zu dessen Darstellung sich die Cd-Spektrallampe der Osram-Gesellschaft hervorragend eignet, ausgeführt werden. Um eine das Ergebnis fälschende Quellung des leptonischen Gefüges durch die Imbibitionsmedien auszuschließen, muß darauf geachtet werden, daß bei deren Änderung in der hinauf- oder hinabführenden Reihe die Quellung ausbleibt.

Mit dieser Methode ist an den Modellfäden $n_a = 1{,}498$, $n_0 = 1{,}496$ bis 1,495 ermittelt worden, woraus sich eine (negative) Anisotropie zu $(n_a - n_0) = 0{,}2 \cdot 10^{-3}$ ergibt. Unter Berücksichtigung der Dicke umgerechnet ($0{,}62 \cdot 10^{-3}$), ist dieser Wert in guter Übereinstimmung mit jenem aus Messungen der Strömungsdoppelbrechung am gleichen Material[11].

Die gleiche Methode ist sodann auf die *frisch isolierten* und die in wechselnder Stärke mikrurgisch gedehnten Speicheldrüsen-Chromosomen von *Chironomus*-Larven der *plumosus*-Gruppe angewandt worden. Wenn gelegentlich die F. Beckesche Linie auch in monochromatischem Lichte nicht vollständig zum Verschwinden gebracht werden kann, so ist der Chromosomenabschnitt nicht homogen genug und muß von der Vermessung ausgeschlossen werden.

An eben isolierten Chromosomen ist ferner mittels der Kompensatoren von Brace-Köhler, von M. Berek und von H. Sénarmont die Anisotropie $(n_{\shortparallel} - n_{\perp})$ ermittelt worden. Unter Berücksichtigung der Objektdicke stehen die erhaltenen Γ-Werte in befriedigender Übereinstimmung mit den aus $n_{\shortparallel}, n_{\perp}$ errechneten Größen; nur muß dabei bedacht werden, daß bei den Γ-Messungen die O. Wienersche oder G. J. Sadronsche Stäbchendoppelbrechung mit erfaßt wird, welche nach der Imbibitionsmethode F. Beckes wegfällt, sobald die Imbibitionsmedien das Objekt völlig durchtränken. Nach unveröff. Vers. hat sich an frisch isolierten Chromosomen eine deutliche *negative Eigendoppelbrechung* ($-0{,}62 \cdot 10^{-3}$) ergeben,

[8] O. Kratky, Kolloid-Z. **64**, 213 [1933]; **84**, 149 [1938]; zus. m. R. Treer, ibid. **96**, 30 [1941]. — P. H. Hermans, ibid. **96**, 38 (1941); zus. m. H. R. Kruyt u. D. Vermaas, ibid. **99**, 244 u. 251; **100**, 111 [1942]. — D. Vermaas, Dissertat. Utrecht 1941.

[9] Fr. Vlès, Propriétés optiques des muscles, p. 82 sq. (Paris 1911). — K. Spangenberg, Fortschr. Mineral., Kristallogr., Petrogr. **7**, 3 [1922]. — A. Frey-Wyssling, Jb. wiss. Bot. **65**, 195 [1926]; Kolloidchem. Beih. **23**, 40 [1926]. — W. J. Schmidt, Handb. biol. Arbeitsmeth. (V) **10**, 435, 550 [1934]; **10**, 827, 852 [1935]. — H. H. Pfeiffer, l. c.[4].

[10] Wiss. u. Industrie **2**, 17 [1923].

[11] R. Signer, T. Caspersson u. E. Hammarsten, Nature [London] **141**, 122 [1938].

v_s	bei v_0							
	87°10′	86°25′	86° 5′	85°20′	85°15′	85° 5′	83°35′	81°10′
10	84°40′	—	—	84° 5′	—	—	81°40′	79° 5′
20	—	79°50′	80° 5′	—	79°50′	79°20′	—	—
30	78°50′	—	—	76°30′	—	—	78°30′	74°40′
40	—	72°40′	72°35′	—	72°25′	—	—	—
50	71°20′	—	69°45′	69°10′	—	69°20′	75° 5′	65°10′
60	—	66°10′	66°10′	—	—	—	—	—
80	65° 5′	62°45′	—	—	63°10′	—	60°55′	60° 5′
100	—	61°20′	61°15′	61°50′	—	62°10′	—	58°40′
120	62°50′	—	60°20′	—	60° 5′	—	59°25′	—
125	—	60°10′	—	59°55′	—	—	—	57°10′
150	—	—	60°5′	—	59°50′	59°40′	—	—
180	60°20′	—	59°55′	59°20′	59°10′	—	—	—

Tabelle über die Abnahme der Streuwinkel (α) mit wachsender mikrurgischer Dehnungsverlängerung (v_s in %).

welche an gedehnten Chromosomen noch ansteigt, indem hier die Eigendoppelbrechung der Leptonen mit zunehmender Parallelausrichtung immer mehr zur Geltung kommt und die gleichfalls steigende (positive) Anisotropie der Proteingrundlage der chromosomalen Fadenmolekeln nach ihrer Entfältelung in den Interchromomeren[12] überkompensiert.

Die Bestimmung der Brechungskoeffizienten $n_{||}$, $n_{\perp}$ an den in verschiedenem Grade *mikrurgisch gedehnten* Chromosomen läßt wie bei der Doppelbrechung ($n_{||} - n_{\perp}$) in früheren Versuchen am gleichen Material[12] eine *annähernd lineare* Zunahme der Doppelbrechung mit dem Dehnungsgrade, wenn dieser auf die Ausgangslänge der frisch isolierten Abschnitte (v_0) bezogen wird, erkennen.

Stelle ferner v_s die relative Verlängerung des noch eingespannten Chromosomenabschnitts, v_e die nach Entspannen verbleibende Verlängerung (den experimentellen Dehnungsgrad) dar, so ist das Verhältnis beider weitgehend von *Zeitfaktoren* abhängig. Deswegen sind die bei 18° C und mit möglichst gleichmäßiger Geschwindigkeit gedehnten Chromosomenabschnitte stets 30 Sek. ausgespannt gehalten und die entspannten Abschnitte 1 Stde. frei im Einschlußmedium belassen worden, bevor v_e bestimmt wurde. Übrigens erweist sich das Verhältnis v_e / v_s bei beginnender Dehnung als kleiner als bei länger fortgesetzter, d. h. die „Elastizität" der Chromosomen nimmt in Funktion von v_s ab.

Der nach Ermittlung der Doppelbrechung nach dem Verfahren von Frey-Wyssling errechnete *Streuwinkel* gründet sich allein auf das Verhältnis $n_{||}/n_{\perp}$, nicht aber auf die absoluten Größen der Refraktion. Deshalb konnte auch für nur in der Stärke der Doppelbrechung verschiedene Objekte innerhalb der Fehlergrenze der Methode befriedigende Übereinstimmung der Streuwinkel nachgewiesen werden[13]. Anders verhalten sich indessen die *infolge experimenteller Dehnung* eine Zunahme der Anisotropie bekommenden Chromosomenabschnitte (Tab.). Obgleich nachweislich ihre Quellung in radialer Richtung vermieden worden ist, ergibt sich eine Verringerung der Streuwinkel, welche mit Sicherheit die mutmaßliche Fehlergrenze der Methode überschreitet und einen guten Beweis für den *ausrichtenden Einfluß* des mikrurgischen Dehnungseingriffes bildet. Trotz der noch nicht übermäßig reichhaltigen Sammlung von Versuchsdaten hat sich ferner gezeigt, daß zumindest bei *schwachen* und *mittleren Dehnungsgraden*, bei denen die „Elastizitätsgrenze" der Objekte noch nicht überschritten wird, die Abnahme der Streuwinkel und demzufolge die Zunahme der Orientierung der Leptonen in linearer Abhängigkeit von fortschreitender Dehnung erfolgt. Erst bei *höheren Dehnungsgraden* bleibt die Zunahme der Orientierung dahinter zurück und strebt die Kurve der Orientierung einem Sättigungswerte zu.

Indessen soll keineswegs auf die *absoluten* Werte der Streuwinkel oder der gemessenen Größen der Brechungskoeffizienten ein besonderer Wert gelegt werden. Aber ich stimme allerdings Frey-Wyssling zu, daß ernstlich mit der Sammlung *quantitativer* Daten begonnen werden sollte, welche so weit wie erlaubt ausgewertet werden müssen. Der an frisch isolierten Chromosomen nur geringe

[12] H. H. Pfeiffer, Chromosoma **1**, 526 [1940]; **2**, 77, 80 [1941]. — Hingegen tritt T. Caspersson (ibid. **1**, 605, 616 [1941]) für eine Fältelung *in* den Chromomeren ein.

[12] A. Frey-Wyssling, Jb. wiss. Bot. **90**, 705, 722 [1942].

Grad der Orientierung der Leptonen (Streuwinkel zwischen 81 und 88°) ist jedenfalls ein ausgezeichneter Beweis für die überaus hohe *Empfindlichkeit der polarisationsmikroskopischen Methode*, welche theoretisch auszuwerten wohl lohnt[14]. Andererseits ist bei Konstanz aller andern den Orientierungsgrad beeinflussenden Variabeln (s. oben) die experimentelle Dehnung, vor allem jene innerhalb der „Elastizitätsgrenze" der Biogele, ein sicheres Mittel zur Herbeiführung einer Verstärkung der Orientierung.

[14] H. H. Pfeiffer, Nature [London] **143**, 335 [1939]; vergl. auch l. c.[4].

Die zahlreichen Kollegen, welche die Untersuchungen vor allem auch durch Hilfe bei der Ausgestaltung der Versuchs- und Messungsvorrichtungen gefördert haben, können nicht gut einzeln aufgeführt werden. Vor allen andern aber sei hier nochmals Prof. Dr. Fr. Vlès (früher Straßburg), Prof. Dr. W. J. Schmidt (Gießen), Prof. Dr. A. Frey-Wyssling (Zürich), Dr. D. Vermaas (Utrecht), Dr. H. Freund (Wetzlar) und Dr. K. Albrecht (zuletzt Rathenow) der Ausdruck *verbindlichen Dankes* wiederholt.

Über die Tonofibrillen in der Wirbeltierepidermis, insbesondere bei *Hyla*

Von Wilhelm J. Schmidt

Aus dem Zoologischen Institut der Universität Gießen

Herrn Dr. med. et phil. h. c. Ernst Leitz in Wetzlar zum 75. Geburtstage

(Z. Naturforschg. **1**, 464—468 [1946]; eingegangen am 28. Mai 1946)

Nach allgemeiner Auffassung verlaufen die Tonofibrillen der Wirbeltierepidermis in Richtung des vorherrschenden Zuges und fangen diesen auf. Solche funktionelle Deutung wird besonders dadurch gestützt, daß mit einer von der Norm abweichenden Zugbeanspruchung auch eine entsprechende Änderung gegenüber dem gewöhnlichen Verlauf dieser Fibrillen besteht (Epithel der Haftscheibe gewisser Knochenfische). Und daß *eine* Ursache der Tonofibrillenentstehung eben dieser Zug ist, bezeugt das Auftreten besonderer Tonofibrillenstrukturen an lokal beanspruchten Epidermisstellen (z. B. Tonofibrillensehnen der Hautmuskelchen von Anuren). Jedoch dürfte der Zug nicht etwa unmittelbar das submikroskopische cytoplasmatische Gerüstwerk aus Proteinfadenmolekeln faserig verformen, sondern nur eine „Auslösung" für die Fibrillenbildung darstellen. Denn man kennt auch Tonofibrillen — und darunter die mächtigsten überhaupt vorkommenden —, die distal *frei* im Cytoplasma ihrer Bildungszellen enden und daher während ihrer Entstehung keiner wesentlichen Zugbeanspruchung unterliegen können, übrigens auch andere Funktionen wie gewöhnlich vollziehen (Sinnes- und Haftborsten der Geckoniden). So liegt die Vorstellung nahe, die Tonofibrillenbildung vollziehe sich — gleich der anderer intra- und extracellulärer Fibrillen — durch einen Wachstumsprozeß, einen Polymerisationsvorgang, bei dem Proteingrundbausteine zu parallelisierten Fadenmolekeln sich ordnen. Diese *Fibrillenkeime* vergrößern sich durch weitere geordnete Anfügung von Bildungsmaterial; stellen sie sich in die Richtung des vorherrschenden Zuges ein, so auch die aus ihnen heranwachsenden Fibrillen. Untersuchung der Epidermis von *Hyla* in polarisiertem Licht ließ um die obengenannten „Sehnen" herum *Tonofibrillenringe* nachweisen, und ähnlich auch um den bisher unbekannten *Tonofibrillenkegel* in der Mündungszelle der Hautdrüsen. Die funktionelle Bedeutung des Ringes liegt im ersten Falle wohl darin, daß er einer Stauchung der Sehne vorbeugt und den an ihr ansetzenden Zug auch seitlich auf die Nachbarschaft verteilt. Der Tonofibrillenkegel um die Drüsenmündung herum aber fängt den Zug auf, dem der Ausführungsgang bei praller Füllung des Säckchens mit Sekret unterliegt, während die Umgürtung des Kegels einer Erweiterung des Mündungskanals durch diesen Zug und beim Auspressen des Sekretes entgegenwirkt.

Es ist seit langem bekannt[1], daß die Epidermis der Wirbeltiere die Neigung hat, im Cytoplasma ihrer Zellen eine faserige Struktur aus Proteinmaterial (Plasmafaserung, Tonofibrillen) auszubilden, welche — durch Vermittelung von Zellbrücken — die Oberhaut als ein Ganzes durchzieht. Diesem „Tonofibrillensystem" wird die Aufgabe zugesprochen, die Epidermis zu festigen

[1] Vergl. z. B. M. Heidenhain, Plasma und Zelle I, 2. Jena 1911, S. 957—972; W. Biedermann, Vergleichende Physiologie des Integuments der Wirbeltiere, Ergebn. Biol. **1**, S. 1—342 (S. 103—109) [1926].

Grad der Orientierung der Leptonen (Streuwinkel zwischen 81 und 88°) ist jedenfalls ein ausgezeichneter Beweis für die überaus hohe *Empfindlichkeit der polarisationsmikroskopischen Methode*, welche theoretisch auszuwerten wohl lohnt[14]. Andererseits ist bei Konstanz aller andern den Orientierungsgrad beeinflussenden Variabeln (s. oben) die experimentelle Dehnung, vor allem jene innerhalb der „Elastizitätsgrenze" der Biogele, ein sicheres Mittel zur Herbeiführung einer Verstärkung der Orientierung.

[14] H. H. Pfeiffer, Nature [London] **143**, 335 [1939]; vergl. auch l. c.[4].

Die zahlreichen Kollegen, welche die Untersuchungen vor allem auch durch Hilfe bei der Ausgestaltung der Versuchs- und Messungsvorrichtungen gefördert haben, können nicht gut einzeln aufgeführt werden. Vor allen andern aber sei hier nochmals Prof. Dr. Fr. Vlès (früher Straßburg), Prof. Dr. W. J. Schmidt (Gießen), Prof. Dr. A. Frey-Wyssling (Zürich), Dr. D. Vermaas (Utrecht), Dr. H. Freund (Wetzlar) und Dr. K. Albrecht (zuletzt Rathenow) der Ausdruck *verbindlichen Dankes* wiederholt.

Über die Tonofibrillen in der Wirbeltierepidermis, insbesondere bei *Hyla*

Von Wilhelm J. Schmidt

Aus dem Zoologischen Institut der Universität Gießen

Herrn Dr. med. et phil. h. c. Ernst Leitz in Wetzlar zum 75. Geburtstage

(Z. Naturforschg. **1**, 464—468 [1946]; eingegangen am 28. Mai 1946)

Nach allgemeiner Auffassung verlaufen die Tonofibrillen der Wirbeltierepidermis in Richtung des vorherrschenden Zuges und fangen diesen auf. Solche funktionelle Deutung wird besonders dadurch gestützt, daß mit einer von der Norm abweichenden Zugbeanspruchung auch eine entsprechende Änderung gegenüber dem gewöhnlichen Verlauf dieser Fibrillen besteht (Epithel der Haftscheibe gewisser Knochenfische). Und daß *eine* Ursache der Tonofibrillenentstehung eben dieser Zug ist, bezeugt das Auftreten besonderer Tonofibrillenstrukturen an lokal beanspruchten Epidermisstellen (z. B. Tonofibrillensehnen der Hautmuskelchen von Anuren). Jedoch dürfte der Zug nicht etwa unmittelbar das submikroskopische cytoplasmatische Gerüstwerk aus Proteinfadenmolekeln faserig verformen, sondern nur eine „Auslösung" für die Fibrillenbildung darstellen. Denn man kennt auch Tonofibrillen — und darunter die mächtigsten überhaupt vorkommenden —, die distal *frei* im Cytoplasma ihrer Bildungszellen enden und daher während ihrer Entstehung keiner wesentlichen Zugbeanspruchung unterliegen können, übrigens auch andere Funktionen wie gewöhnlich vollziehen (Sinnes- und Haftborsten der Geckoniden). So liegt die Vorstellung nahe, die Tonofibrillenbildung vollziehe sich — gleich der anderer intra- und extracellulärer Fibrillen — durch einen Wachstumsprozeß, einen Polymerisationsvorgang, bei dem Proteingrundbausteine zu parallelisierten Fadenmolekeln sich ordnen. Diese *Fibrillenkeime* vergrößern sich durch weitere geordnete Anfügung von Bildungsmaterial; stellen sie sich in die Richtung des vorherrschenden Zuges ein, so auch die aus ihnen heranwachsenden Fibrillen. Untersuchung der Epidermis von *Hyla* in polarisiertem Licht ließ um die obengenannten „Sehnen" herum *Tonofibrillenringe* nachweisen, und ähnlich auch um den bisher unbekannten *Tonofibrillenkegel* in der Mündungszelle der Hautdrüsen. Die funktionelle Bedeutung des Ringes liegt im ersten Falle wohl darin, daß er einer Stauchung der Sehne vorbeugt und den an ihr ansetzenden Zug auch seitlich auf die Nachbarschaft verteilt. Der Tonofibrillenkegel um die Drüsenmündung herum aber fängt den Zug auf, dem der Ausführungsgang bei praller Füllung des Säckchens mit Sekret unterliegt, während die Umgürtung des Kegels einer Erweiterung des Mündungskanals durch diesen Zug und beim Auspressen des Sekretes entgegenwirkt.

Es ist seit langem bekannt[1], daß die Epidermis der Wirbeltiere die Neigung hat, im Cytoplasma ihrer Zellen eine faserige Struktur aus Proteinmaterial (Plasmafaserung, Tonofibrillen) auszubilden, welche — durch Vermittelung von Zellbrücken — die Oberhaut als ein Ganzes durchzieht. Diesem „Tonofibrillensystem" wird die Aufgabe zugesprochen, die Epidermis zu festigen

[1] Vergl. z. B. M. Heidenhain, Plasma und Zelle I, 2. Jena 1911, S. 957—972; W. Biedermann, Vergleichende Physiologie des Integuments der Wirbeltiere, Ergebn. Biol. **1**, S. 1—342 (S. 103—109) [1926].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

gegenüber den Beanspruchungen, die sie von außen und innen her erleidet. Die Tonofibrillen spielen also eine ähnliche Rolle wie die kollagenen Fasern in bindegewebigen Strukturen; jedoch verdient Hervorhebung, daß sie — anders als diese — eine gewisse elastische Dehnbarkeit besitzen, wie sie vor allem durch die α-β-Umwandlung des Keratins belegt wird; es tritt also hier zu den auf der Anordnung beruhenden Leistungen von Fibrillen noch ein feinbauliches Moment (ähnlich wie beim Elastin). Weiter liefern die Tonofibrillen das Material für den Verhornungsprozeß, der als eine an ihnen ablaufende topochemische Reaktion aufzufassen ist, deren Wesen im einzelnen freilich noch der Klärung bedarf.

Die eben erwähnte funktionelle Deutung geht einmal von der allgemeinen Erwägung aus, daß durch Intercellularräume getrennte und nur durch feinste plasmatische Brücken verbundene Zellen unter allen Umständen mehr Zusammenhalt besitzen, wenn sie von durchlaufenden Fibrillen durchzogen werden, als wenn ein solches Fasersystem fehlte. Andererseits stützt sie sich auf den Verlauf der Tonofibrillen im einzelnen, der den zu erwartenden Beanspruchungen der Epidermis angepaßt erscheint. Meist findet man nämlich die Tonofibrillen — wenn man ihre *vorherrschende* Strichrichtung ins Auge faßt — in der tiefsten Schicht der Oberhaut senkrecht zur Epidermis-Coriumgrenze angeordnet, in der äußersten aber parallel zur Oberfläche. Zwischen diesen beiden Zonen mit gegensinniger Faserung vollzieht sich allmählich ein Übergang, was ihrer Trennung vorbeugt. Da nun Fibrillen zugfest, nicht aber knickfest sind, so müssen sie, um einer Beanspruchung zu widerstehen, stets in Richtung des Zuges verlaufen bzw. senkrecht zum gegebenen Druck. Reibung, Zerrung beanspruchen aber die äußeren Schichten der Epidermis scherend; die Tonofibrillen gehen also hier „zweckmäßig" parallel der Hautoberfläche, und zwar nach allen Richtungen darin, um Spaltenbildung zu verhindern. Die tiefste Schicht der Epidermis jedoch befestigt die Oberhaut an der Unterlage, bekanntlich in der Art, daß die basalen Zellen sich mit winzigen Fransen in die „Basalmembran" (kollagene Grenzlamelle) einsenken. Hier stoßen also zwei Schichten von sehr verschiedener histologischer Beschaffenheit und Festigkeit aneinander, und ihre unnachgiebige Verbindung wäre wohl kaum herbeizuführen, wenn das Cytoplasma der basalen Zellen die gewöhnliche weiche Beschaffenheit hätte. Indem es aber reichlich Tonofibrillen parallel zur Achse dieser Zellen entwickelt, ja, diese Fibrillen in manchen Fällen bündelweise an kollagene Fasern anschließen, die aus dem Corium aufsteigen, wird einer Ablösung der Ober- von der Lederhaut vorgebeugt.

Das Vertrauen zu der genannten funktionellen Deutung der Tonofibrillen wird durch jene Fälle gefestigt, bei denen — im Gegensatz zu dem eben gekennzeichneten allgemeinen Verhalten! — auch in den äußersten Epidermisschichten die Tonofibrillen *senkrecht* zur Oberfläche verlaufen, zugleich mit Zugwirkung *senkrecht* zur Oberfläche. So verhält es sich im Epithel der Haftscheibe verschiedener Knochenfische[2]. Auch ist erwähnenswert, daß in der larvalen Epidermis der Anuren Tonofibrillen einzig in den basalen Zellen zur Entwicklung kommen — die der Befestigung der Oberhaut an ihrer Unterlage dienen — und zwar als die merkwürdigen Eberthschen Figuren, die, von der Unterfläche einer Zelle ausgehend, nach Schleifenbildung wieder dahin zurückkehren, also den Bereich der Bildungszelle nicht überschreiten. Der Mangel von Tonofibrillen in den oberflächlichen Zellschichten könnte mit deren geringer Beanspruchung im Wasserleben zusammenhängen.

Wenn aber die Tonofibrillen in den Richtungen des vorherrschenden Zuges angeordnet erscheinen, liegt die Vermutung nahe, daß *dieser* ihre Entstehung hervorrufe. Es wäre nun ihre Bildung als *unmittelbare* Folge der mechanischen Beanspruchung denkbar, indem die Proteinfadenmolekeln, die nach neuerer Auffassung das submikroskopische Gerüst des Cytoplasmas liefern, sich in der Zugrichtung parallelisieren und als Bündel von mikroskopischen Ausmaßen sichtbar würden, ähnlich wie die Fasern eines Wattebäuschchens beim Zerren zu gröberen Strängen sich verfestigen. Tonofibrillenbildung wäre dann Umformung einer vorher wirren Textur. Es könnte aber auch der Zug im Cytoplasma der betroffenen Zellen *Neubildung* von Fibrillen auslösen, indem ein besonderes Proteinmaterial in

[2] W. J. Schmidt, a) Bau und Doppelbrechung des Haftscheibenepithels von *Cyclopterus lumpus*, Z. Zellforschg. **26**, 696 [1937]; b) Bau und Doppelbrechung des Haftscheibenepithels von *Lepadogaster*, Z. Zellforschg. **27**, 555 [1937]; c) Über das Epithel der Haftscheibe von *Liparis montagui* Donovan, Z. Anat. **107**, 232 [1937].

einem Polymerisationsvorgang ausgeformt wird[3]. Werden dabei die Fibrillen-*Keime* durch Zugwirkung ausgerichtet, und erfolgt ihr Auswachsen durch geordnete Anfügung weiterer Grundbausteine, so kommt auch die Einordnung der Fibrillen in die Richtung vorherrschenden Zuges zustande. Die Richtungsänderung aber, welche die Fibrillen erfahren, wenn eine Zelle im Wachstum des Epithels von der Basis bis zur Oberfläche gelangt, mag nicht nur passives Geschehen gemäß der jeweiligen Beanspruchung sein, sondern dürfte, soweit die Zellen voll lebenskräftig, mit Einschmelzungs- und Neubildungsvorgängen Hand in Hand gehen. Nach eingetretener Keratinisation freilich wird es sich nur mehr um Verlagerung handeln.

Überlegungen, welche die Bedeutung des Zuges für die Bildung der Tonofibrillen herausstellen, schließen nicht aus, daß auch noch andere (und darunter erbliche) Einflüsse eine Rolle spielen. Denn man kann sich schwer vorstellen, daß die verhornten Tonofibrillenborsten, die sich auf der freien Oberfläche der Geckoniden-Epidermis wie ein dichter Besatz feinster aufrecht stehender Härchen finden und bei der Bildung einer Epidermisgeneration in deren Innerem, und zwar in den sog. „äußeren Häutungszellen" entstehen[4], oder die ihnen gleichwertigen, aber viel größeren *Tastborsten* auf den Sinnesorganen der Geckoniden und einiger anderer Eidechsenfamilien, deren jede (s. *Geckolepis*) in einer Riesenzelle sich entwickelt[5], oder gar die aus Tonofibrillenbündeln bestehenden *Haftbüschel* auf den Sohlen von Geckoniden und Uroplatiden[6] — man kann sich nicht vorstellen, daß bei der Differenzierung dieser Fasern, die distal *frei* im Cytoplasma ihrer Bildungszellen endigen, Zugwirkungen eine Rolle spielen. Hier bleibt, auch im Hinblick auf die artspezifische Gestaltung, mit Vorgängen zu rechnen, die zur Zeit noch nicht zu durchschauen sind. Vielleicht wird man dem Verständnis der frei im Bildungsplasma endenden Tonofibrillen näher kommen unter Beachtung des Umstandes, daß sie proximal mit Intercellularbrücken zusammenhängen: auf diesem Wege könnte eine erste Orientierung sich anbahnen, die in dem anschließenden Wachstumsvorgang beibehalten wird.

Es gilt also der Satz, daß *eine* und zugleich die am besten analysierbare Ursache für Bildung und Orientierung der Tonofibrillen der herrschende Zug ist. In diesem Sinne wird man ihre Entstehung und Funktion zunächst zu deuten versuchen, etwa die allgemeine Anordnung der Tonofibrillen in einem vielschichtigen Epithel (s. o.) mit der Vermehrung und Verlagerung seiner Zellen und den dadurch hervorgerufenen Spannungen in Zusammenhang bringen, also mit Vorgängen im Epithel selbst[7]. Daß aber auch Einwirkungen, welche die Epidermis von außen her treffen, Tonofibrillenbildung nach sich ziehen, belegt die Haut der Anuren: wo aus dem Corium die bekannten Bündelchen glatter Muskelfasern emporsteigen und an die Unterfläche der Epidermis ansetzen, da entwickeln sich *Tonofibrillensehnen*, und zwar nicht nur in jenen basalen Zellen, welche die Verknüpfung mit dem Muskelchen herbeiführen, sondern auch in den darüber befindlichen, ebenfalls noch dem Zuge unterliegenden; damit strahlt die Wirkung des Muskels bei seiner Kontraktion durch Vermittelung der Tonofibrillensehnen bis auf den festesten Teil der Epidermis, nämlich die Hornschicht, aus, womit ein Ablösen des Muskels von der weichen Unterfläche des Epithels verhindert wird[8] (vergl. Abb. 1).

Das bequemste Mittel, den vorherrschenden Tonofibrillenverlauf in einem Epithel zu ermitteln, ist die *Untersuchung in polarisiertem Licht;* denn diese Fibrillen sind, gleich anderen Proteinfasern, positiv doppelbrechend mit längs verlaufender

[3] Vergl. W. J. Schmidt, Polarisationsoptische Erforschung des submikroskopischen Baues tierischer Zellen und Gewebe, Verh. dtsch. zool. Ges. 1939, 303 bis 389 (s. S. 326).

[4] W. J. Schmidt, Studien am Integument der Reptilien. I. Die Haut der Geckoniden, Z. Zool. **101**, 139 [1912].

[5] W. J. Schmidt, Über die aus Tonofibrillen hervorgehenden Tastborsten der Eidechsen, Z. Zellforschg. **1**, 327 [1924].

[6] W. J. Schmidt, Studien am Integument der Reptilien, IV. *Uroplatus fimbriatus* (Schneid.) und die Geckoniden, Zool. Jahrb. (Anat.) **36**, 377 [1913].

[7] Schon v. Ebner (Untersuchungen über die Anisotropie organisierter Substanzen, Leipzig 1882) hatte die gegensätzlichen Spannungen erörtert, die sich beim Wachstum eines vielschichtigen Epithels in seinen äußeren und inneren Schichten ausbilden (S. 206, a. a. O.).

[8] W. J. Schmidt, Über die Beziehung der glatten Muskelzellen in der Haut vom Laubfrosch zum Epithel, Anat. Anz. **51**, 289 [1918]; Sind die Muskelzellen in den perforierenden Bündeln der Haut bei *Rana* ektodermalen Ursprungs? Anat. Anz. **52**, 115 [1919]; Die Ontogenie der glatten Muskelzellen in der Froschhaut, ein Beispiel für die Differenzierung der Epidermis durch Muskelzug, Z. allg. Physiol. **18**, 317 [1920].

optischer Achse[9]. Zwar gibt es auch Färbungen für die Darstellung der Tonofibrillen; aber sie sprechen nicht leicht an und können dort versagen, wo dichte Packung der Fibrillen zu unterschiedloser Tönung führt, in der Einzelheiten nicht mehr hervortreten. Die Untersuchung im Polarisationsmikroskop aber läßt selbst unter solchen Umständen nicht im Stich, indem aus der Optik der allgemeine Verlauf der Tonofibrillen sogar dann entnommen werden kann, wenn sie einzeln nicht sichtbar sind. So verhält es sich z. B. bei den platten, vollkommen *verhornten Zellen der Reptilienepidermis,* die einen dicken, oft ganz homogenen Keratinmantel besitzen; gemäß der Polarisationsoptik (Auslöschung tangential auf dem Querschnitt der Epidermis, positives Vorzeichen in bezug auf diese Richtung) aber müssen die Tonofibrillen in der Fläche des Hornmantels ziehen. Oder im *vorderen Corneaepithel* zeigen Außen- und Innenschicht entgegengesetztes Vorzeichen der Doppelbrechung und bekunden damit den gegensätzlichen Verlauf der Cytoplasmadifferenzierung in der oberflächlichen und tiefen Lage, wie er vielschichtigen Epithelien, insbesondere den verhornten, allgemein zukommt (s. o.), — ohne daß es bisher gelungen wäre, färberisch Tonofibrillen im Hornhautepithel nachzuweisen.

Querschnitte durch die *Haut des Laubfrosches (Hyla arborea),* ungefärbt in Canadabalsam eingeschlossen, zeigen die allgemeine Anordnung der Tonofibrillen zart ausgeprägt im *Polarisationsbild:* in der tiefen Lage eine feine Streifung senkrecht zur Coriumgrenze, in der äußersten die einheitlich erhellte Hornschicht. Wo aber die oben erwähnten glatten Hautmuskelchen an die Epidermis ansetzen, da verraten sich die sie fortführenden *Tonofibrillensehnen* (Abb. 1, S) durch stärkere Erhellung; wie zu erwarten, geben sie positives Vorzeichen der Doppelbrechung zur Länge. Auf einem *Flachschnitt* durch die untere Hälfte der Epidermis verhalten sich die Sehnen, weil quer zu ihrer optischen Achse getroffen, polarisationsoptisch neutral, bleiben also unsichtbar. Trotzdem kann man ihren Ort mit Leichtigkeit ermitteln; denn er wird von einem negativen Polarisationskreuz umzogen, das in den unmittelbar

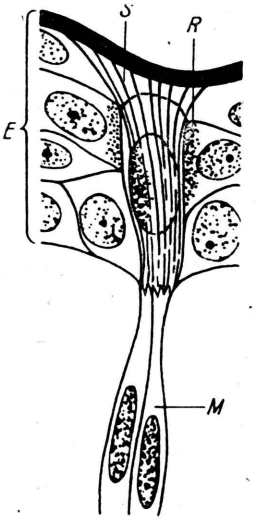


Abb. 1. *Hyla arborea,* Querschnitt der Haut, Ansatz eines Hautmuskelchens (M) an die Epidermis (E): S die Tonofibrillensehne, R der Tonofibrillenring (eingetragen auf Grund der polarisationsoptischen Beobachtungen am Quer- und Flachschnitt der Haut).

an die Sehnenzelle angrenzenden Elementen zur Ausbildung kommt; diese Optik kündet zirkularen Verlauf der Tonofibrillen im Umkreis der Sehne an: es liegt ein *Tonofibrillenring* (R, Abb. 1) vor, *der die Sehne umgürtet.* Die Ringe finden sich meist gruppenweise beieinander und lassen die Verteilung der Sehnen und damit auch der Hautmuskelchen übersichtlicher im Flachschnitt ermitteln, als es auf anderem Wege möglich wäre. Auch am Querschnitt der Haut verraten sich die Ringe; zwar bleiben sie, radial durchschnitten, der quergetroffenen Tonofibrillen halber optisch unwirksam. Aber ihre Gegenwart kündet sich darin an, daß links und rechts von der längsgetroffenen Sehne den basalen Zellen die sonst vorhandene zart aufleuchtende Längsstreifung fehlt.

Will man den Ringen um die Sehnen eine funktionelle Bedeutung im Sinne der einleitenden Aus-

[9] W. J. Schmidt, Über den Nachweis der Epidermis-Tonofibrillen bei *Emyda* in polarisiertem Licht, Arch. Zellforschg. **16**, 1 [1921]. — Über Verwendung des polarisierten Lichtes zur Erforschung des Tonofibrillenverlaufes s. u. a.: W. J. Schmidt, Die Bausteine des Tierkörpers in polarisiertem Lichte, Bonn 1924; V. Patzelt, Zum Bau der menschlichen Epidermis, Z. mikr. anat. Forschg. **5**, 371 [1926]; Histologische und biologische Probleme der menschlichen Haut, ebendort **17**, 253 [1929]; R. Nickel, Über den Bau der Hufröhrchen und seine Bedeutung für den Mechanismus des Pferdehufes. Morph. Jahrb. **82**, 119 [1938]; W. Fleroff, Structure fibrillaire de l'épithélium transitoire et propriétés optiques. Bull. Biol. & Méd. expér. U.R.S.S. **6**, 719 [1938]. J. Salecker, Die fibrilläre Architektur der menschlichen Epidermis. Morph. Jahrb. 88, 225 [1943].

führungen zusprechen, so kann ihre Leistung nur in einem Widerstand gegen tangentialen Zug im Umkreis der Sehne bestehen. Solche Spannung, die den Ring zu erweitern sucht, könnte dadurch auftreten, daß die Sehne bei Druck auf die Haut gestaucht wird, oder eher noch so, daß beim Zug des Muskels der trichterförmige Endabschnitt der Sehne in den Ring hineingepreßt wird. Damit gibt die Sehne einen Teil ihrer Beanspruchung an die Nachbarschaft ab.

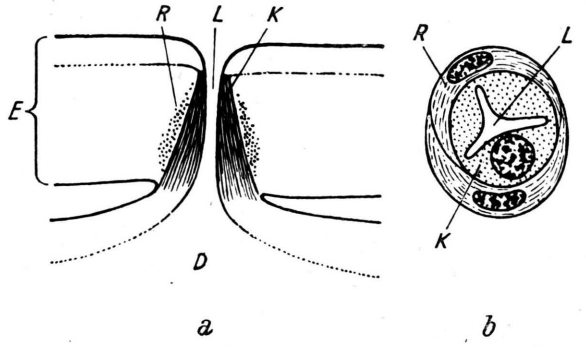


Abb. 2. *Hyla arborea*, a) Querschnitt der Haut, Mündung einer Drüse (D) in der Epidermis (E): K der Tonofibrillenkegel um das Lumen (L) des Ausführganges; R der den Kegel umgürtende Tonofibrillenring (Schema auf Grund der Polarisationsoptik, ohne Eintragung der Zellgrenzen); b) Drüsenmündung am Flachschnitt der Haut, Bezeichnungen wie a).

Sehr bemerkenswerte Tonofibrillenbildungen finden sich auch an der *Mündung der Hautdrüsen* vom Laubfrosch: Das Lumen des Ausführungsganges, oft von dreispaltigem Querschnitt (vergl. Abb. 2b), wird, soweit es das Stratum germinativum durchsetzt, von einer einzigen[10] basalen Epithelzelle umschlossen, so daß es intracellular zu liegen scheint, während es tatsächlich in diese Zelle hineingepreßt wurde, oder die Zelle, wie man es auch ausdrücken kann, sich um den Gang herumgerollt hat, wobei die Naht, in der ihre aufeinanderstoßenden Ränder sich berühren, unkenntlich wird. An einem Querschnitt durch die Haut (Abb. 2a) zeigt sich zwischen gekreuzten Nicols um die Mündung ein hell aufleuchtender Kegel (K), in dessen Achse das Lumen (L) des Ganges verläuft. Dieser *Tonofibrillenkegel* reicht mit abgestumpfter Spitze bis zur Hornschicht, während seine Basis in den Anfang des Drüsensäckchens (D) ausläuft. Er löscht annähernd längs zur Kegelachse aus und wirkt positiv nach dieser Richtung. Demnach besteht der Mantel des Mündungskegels aus dicht gedrängten, längs in Radialschnitten durch die Kegelachse verlaufenden Tonofibrillen; diese lassen sich am Flachschnitt durch die Haut unmittelbar sicherstellen (Abb. 2b): das Cytoplasma der Kegelzelle erscheint nämlich dicht mit Punkten erfüllt, die beim Bewegen der Mikrometerschraube sich in die Tiefe fortsetzen und somit die Querschnitte der Fibrillen sind. Demnach bleibt am Flachschnitt der Haut der Mündungskegel zwischen gekreuzten Nicols dunkel. In seinem Umkreis aber zeigt sich ein Polarisationskreuz von negativem Vorzeichen, das auf zirkular verlaufende Fibrillen verweist, also auf einen *Tonofibrillenring* (R, Abb. 2b) in jenen Zellen, die sich dem Mündungskegel gleich Halbmonden anschmiegen. Am Querschnitt der Oberhaut (Abb. 2a) wird der Ring mit seinen Fibrillen quer getroffen, so daß er sich optisch neutral verhält.

Die *Bedeutung des Mündungskegels* dürfte folgende sein: In dem Maße, wie im Drüsensäckchen Sekret sich anhäuft, wird seine Wand zunehmend unter radiären Druck gesetzt, oder, was dasselbe ist, tangential gespannt. Diese Spannung fangen im Umkreis des Säckchens die mit der Füllung sich dehnenden glatten Muskelzellen auf — das weiche Cytoplasmen der z. Tl. riesigen Drüsenzellen wäre einer solchen mechanischen Leistung nicht gewachsen. Am Übergang des Säckchens in die Mündung aber greift die kontraktive Spannung auf den Ausführgang über und wird hier von dem Tonofibrillenkegel aufgenommen. Der *Fibrillenring* um den Kegel herum widerstrebt einer Erweiterung des Mündungskanals durch diesen Zug und auch, wenn das Sekret durch Kontraktion der glatten Muskelzellen des Säckchens auf die Oberfläche der Haut gepreßt wird.

[10] Nach E. Tenenbaum (Beiträge zur vergleichenden Anatomie der Hautdrüsen der einheimischen anuren Batrachier auf ökologischer Grundlage. Zoologica **30** [1930], Heft 78) liegen zwei „Schließzellen" dem von verhornten Zellen ausgekleideten Gang an.

Zur labilen Determination der Imaginalscheiben von *Drosophila*: VI. Die Umwandlung präsumptiven Rüsselgewebes in Bein- oder Fühlergewebe

Von Marguerite Vogt

Aus dem Institut der Deutschen Hirnforschungsgesellschaft, Neustadt/Schwarzwald

(Z. Naturforschg. **1**, 469 - 475 [1946]; eingegangen am 17. Juni 1946)

Die temperatursensible Periode der Mutante *proboscipedia* fällt in das letzte Larvenstadium. Es sind somit auch die *Rüssel*-Imaginalscheiben bei *Drosophila* bis zum letzten Larvenstadium in ihrer Differenzierungsrichtung noch nicht festgelegt. Die *Fühler*-Mutante *aristopedia* zeigt in der Gen-Kombination *proboscipedia-aristopedia* einen Einfluß auf die *Rüssel*-Differenzierung, während ein entsprechender Einfluß der *Rüssel*-Mutante *proboscipedia* auf die *Fühler*-Differenzierung nicht nachweisbar ist. Möglicherweise gehen die von *proboscipedia* abhängigen Entwicklungsprozesse den von *aristopedia* gesteuerten Prozessen voran.

Nachdem frühere Untersuchungen gezeigt hatten (Vogt, im Druck), daß bei der *Drosophila*-Mutante *aristopedia*-Finck (ss^{a-F})[1] die Entwicklungsrichtung der *Antennen*-Anlagen noch im *letzten Larven*-Stadium — sei es im Sinne einer Fuß- oder aber einer Aristen- (Fühlergeißel-) Bildung — durch einen Temperaturreiz geändert werden kann, war es von Interesse, ob auch die *Rüssel*-Anlagen noch im letzten Larvenstadium eine ähnliche, durch Temperatur beeinflußbare Ablenkbarkeit ihrer Entwicklungsrichtung zeigten. Die Möglichkeit zu einer solchen Untersuchung schien durch die von Bridges[2] aufgedeckte Mutation *proboscipedia (pb)* gegeben. Gleichzeitig wurden entsprechende Temperaturversuche mit der Gen-Kombination *proboscipedia-aristopedia (pb ss^a)* durchgeführt. Da bei dieser Gen-Kombination eine Wirkung der Mutation ss^a auf die Rüsselanlagen zutage trat, konnte ferner eine erste *vergleichende* Untersuchung der Wirkungsweise der beiden so auffällig in die Determinationsprozesse eingreifenden Fühler- bzw. Rüsselmutationen ss^a und *pb* in Angriff genommen werden.

Im folgenden soll mit den an der Mutante *pb* durchgeführten Temperaturversuchen begonnen werden.

[1] E. v. Finck, Biol. Zbl. **62**, 379 [1942].

[2] C. B. Bridges u. Th. Dobzhansky, Roux' Arch. **127**, 575 [1933].

Versuche

1. *Temperatursensible Periode der Mutante pb*

Bei einer konstanten Zuchttemperatur von 25° ist das äußere Erscheinungsbild der Mutante *pb* äußerst variabel. Es können die Rüsselanhänge teils *bein-*, teils *fühler*-ähnliche, teils *unklassifizierbare* Auswüchse aufweisen. Oft ist auf derselben Körperseite an einem tarsalähnlichen Anhang neben einer oder zwei *Klauen* noch eine kleine *aristen*-ähnliche verzweigte Borste vorhanden, eine „Mischform", wie sie unter den Umwandlungsstufen der Mutante ss^{a-F} bisher nie von mir beobachtet worden ist. Fig. 4—6 von Bridges u. Dobzhansky[2], sowie Abb. 4 der vorliegenden Arbeit mögen einen Eindruck der großen phänotypischen Variabilität bei 25° geben.

Im Gegensatz hierzu zeigt die Mutante *pb* bei einer Zuchttemperatur von 16° ein auffällig konstantes Erscheinungsbild. Es entspricht der Fig. 3 B von Bridges und Dobzhansky und ist hier in Abb. 3 d wiedergegeben. Es stellt die höchste bisher von mir bei *pb* beobachtete Umwandlungsstufe des Rüssels in eine *Arista* dar.

Um in den Temperaturversuchen eine bequeme Klassifizierungsmöglichkeit für die einzelnen bei *pb* vorkommenden Umwandlungsformen des Rüssels zu haben, wurden willkürlich fünf Umwandlungsstufen unterschieden: Stufe 0 entsprach der Umwandlungsform mit stärkstem Aristen- (Abb. 3 d), Stufe 5 derjenigen mit stärkstem Beincharakter (Abb. 3 b und c). (Zur Stufe 5 wurden auch die Fälle gerechnet, in denen es nicht zur Ausbildung von Tarsalgliedern, wohl aber zur Entwicklung von *Krallen* gekommen war, Abb. 3 c.) Die Zwischenstufen 1—4 umfaßten: Stufe 1: Fälle mit kleinen Aristen; Stufe 2: weder im Sinne eines Fühlers noch

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Temperatur		Durchschnittliche Rüsselstufe bei							
		I. „*pb*“ (*pbss^{a}/ pb +*)		II. „*pb ss^{a}*“ (*pbss^{a}/ pbss^{a}*)		III. „*pb ss^{a-F}*“ (*pbss^{a-F}/ pbss^{a-F}*)		IV. „*pbss^{a}/ ss^{a-F}*“ (*pbss^{a}/ pbss^{a-F}*)	
		M ± m	n	M ± m	n	M ± m	n	M ± m	n
ganze Zeit 16°		0,0 ± 0,00 *0,0 ± 0,02*	193 *92**	2,0 ± 0,00 *0,3 ± 0,09*	170 *89*	2,0 ± 0,02	156	2,0 ± 0,00	213
48 Stdn. 25°	Rest 16°	0,0 ± 0,00 *0,1 ± 0,03*	229 *110*	2,0 ± 0,00 *0,5 ± 0,15*	191 *84*	2,0 ± 0,00	197		
60 „ 25°	Rest 16°	0,3 ± 0,10 *0,5 ± 0,09*	209 *98*	2,1 ± 0,05 *0,7 ± 0,15*	172 *70*	2,0 ± 0,02	224	2,0 ± 0,02	213
72 „ 25°	Rest 16°	1,7 ± 0,08 *2,1 ± 0,12*	222 *107*	2,9 ± 0,09 *4,7 ± 0,40*	179 *80*	2,7 ± 0,08	248		
84 „ 25°	Rest 16°	2,9 ± 0,08 *2,1 ± 0,11*	222 *105*	4,4 ± 0,09 *9,2 ± 0,36*	162 *67*	4,6 ± 0,06	227	3,4 ± 0,07	216
96 „ 25°	Rest 16°	3,5 ± 0,09 *2,3 ± 0,16*	193 *91*	4,8 ± 0,06 *10,6 ± 0,22*	142 *89*	4,6 ± 0,05	245		
ganze Zeit 25°		3,4 ± 0,09 *2,7 ± 0,23*	209 *105*	4,8 ± 0,06 *10,2 ± 0,28*	199 *98*	4,7 ± 0,05 *2,7 ± 0,18*	234 *96*	3,4 ± 0,08 *4,2 ± 0,28*	185 *96*

Tab. 1. *Temperaturabhängigkeit der Rüsselumwandlung bei verschiedenen Genotypen.* Anzucht bei 25°.
* Kursive Zahlen: durchschnittliche Zahl der Borstenkammhaare an den Rüsselanhängen der Männchen.

eines Beines deutbare Formen; Stufe 3: Rüssel mit alleiniger Tarsenbildung oder mit Tarsalgliedern und einer sehr kleinen Arista; Stufe 4: Mischformen, die neben Krallen eine eben erkennbare Arista aufwiesen (Abbildung 4 a und c).

Abb. 1 (*pb*) und Tab. 1 (I) zeigen die Ergebnisse eines Versuches, bei dem die *pb*-Larven[3] sich zunächst bei einer Zuchttemperatur von 25° entwickelten und anschließend auf verschiedenen Entwicklungsstadien in eine Temperatur von 16° übertragen wurden. Die im Alter von 48 Stdn. übertragenen Larven bildeten eine gut ausgeprägte Arista aus (Stufe 0); erfolgte die Übertragung später, so entstanden zunehmend Formen mit stärkerem Beincharakter, bis schließlich die im Alter von 96 Stdn. (d. h. 4 bis 6 Stdn. nach der Puppariumbildung) übertragenen Larven eine durchschnittliche Umwandlungsstufe erreichten, wie sie für eine Dauerzucht bei 25° charakteristisch ist. Während also eine im Alter von 48 Stdn. erfolgte Kälteübertragung noch die Entwicklungstendenz der Rüsselscheiben völlig im Sinne einer Aristenbildung abzulenken vermag, wird ihre Wirkung mit zunehmendem Larvenalter geringer. Im Alter von 96 Stdn., d. h. kurz nach der Verpuppung, ist jeglicher erkennbarer Einfluß der Kälteübertragung erloschen.

[3] Die genaue genotypische Konstitution der hier benutzten Larven war *pbss^{a}/pb*. Vorversuche mit der reinen Mutante führten zum gleichen Ergebnis.

Auch wenn umgekehrt die *pb*-Larven zunächst bei 16° gezüchtet und erst anschließend zu verschiedenen Zeitpunkten in eine Zuchttemperatur von 25° übertragen wurden, vermag eine erst nach 5 Tagen durchgeführte Wärmeübertragung die normalerweise bei 16° erfolgende Aristenbildung noch völlig zugunsten der für 25° typischen Beinumwandlungsstufe zu beeinflussen (Abb. 1, gestrichelte Kurve, Tab. 2). Gleichzeitig hat eine

Temperatur		Durchschnittliche Rüsselstufe	
		M ± m	n
ganze Zeit 25°		4,0 ± 0,10	164
5 Tage 16°	Rest 25°	4,0 ± 0,10	197
7 Tage 16°	Rest 25°	2,3 ± 0,12	181
9 Tage 16°	Rest 25°	0,7 ± 0,08	173
11 Tage 16°	Rest 25°	0,0 ± 0,01	179
ganze Zeit 16°		0,0 ± 0,00	168

Tab. 2. *Temperaturabhängigkeit der Rüsselumwandlung bei pb.* Anzucht bei 16°.

Wärmeübertragung kurz nach der Puppariumbildung (durchschn. Pup.-B.Z. = $10^1/_2$ Tage bei 16°) ebenfalls keinen Einfluß mehr auf die Rüsselbildung.

Beide Versuchsserien zeigen somit, *daß die temperatursensible Periode von proboscipedia in das letzte Larvenstadium fällt und etwa mit der Puppariumbildung endet.*

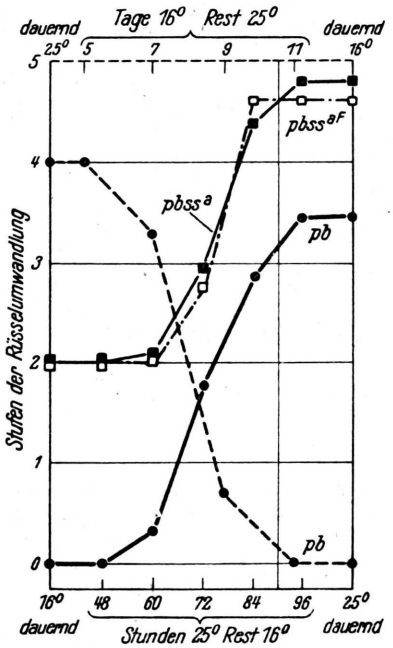


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der *Rüssel*-Umwandlung bei *pb*-, *pbss^{a}*- und *pbss^{a-F}*-Fliegen. Die gestrichelte *pb*-Kurve entspricht einer Anzucht bei 16° (vergl. Tab. 2), die restlichen drei Kurven entsprechen einer Anzucht bei 25° (vergl. Tab. 1). Die Vertikale bei 90 Stdn. bzw. $10^1/_2$ Tagen entspricht der Zeit der Puppariumbildung.

2. *Temperatursensible Periode der Gen-Kombination pbss^{a} und pbss^{a-F}*

a) Temperatursensible Periode für die Rüsselumwandlung. Analoge Temperaturversuche mit den Gen-Kombinationen *pbss^{a}* sowie *pbss^{a-F}* führten zu einem ähnlichen Ergebnis, wie wir es soeben für die Mutante *pb*^{3} kennengelernt haben. Man vergleiche den annähernd parallelen Verlauf der *pb*-, *pbss^{a}*- und *pbss^{a-F}*-Kurven in Abb. 1. Gleichzeitig zeigten beide Gen-Kombinationen im Vergleich zu *pb* eine sich bei allen Temperaturbedingungen äußernde *Verstärkung der Beinbildungstendenz*, die sich u. a. in einer Verschiebung der *pbss^{a}*- und *pbss^{a-F}*-Kurven nach oben äußert (vergl. die Spalten I, II und III in Tab. 1).

Hierbei ist die Frage zu erörtern, inwieweit es sich hier um eine spezifische Beeinflussung der *pb*-Rüsselscheiben durch die Gen-Mutationen *ss^{a}* bzw. *ss^{a-F}*, oder aber um eine solche durch Modifikationsgene handelt, die in dem *ss^{a}*- bzw. *ss^{a-F}*-Stamm ursprünglich enthalten waren und bei Herstellung der Gen-Kombinationen *pbss^{a}* bzw. *pbss^{a-F}* mit übertragen wurden.

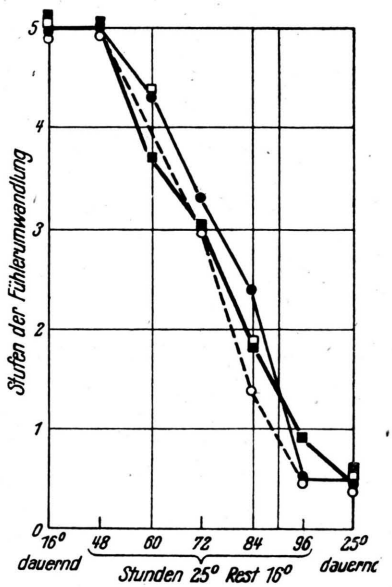


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der *Fühler*-Umwandlung bei *pbss^{a-F}*- (■), *pbss^{a}/pbss^{a-F}*- (□), *ss^{a-F}*- (●) und *ss^{a}/ss^{a-F}*- (○) Fliegen. Die Vertikale bei 90 Stdn. entspricht der Zeit der Puppariumbildung.

Die den Temperaturversuchen in Tab. 1 (u. Abb. 1) zugrunde liegenden *pbss^{a}*- und *pb*-Fliegen entstammten der speziellen Kreuzung *pbss^{a}* ♀♀ × *pbss^{a}/pb* + ♂♂. Diese Kreuzung war aus zwei Gründen gewählt worden. Erstens schlüpften hier in denselben Gläschen etwa zu gleichen Teilen *pb*- (genotypisch: *pbss^{a}/pb*+-) und *pbss^{a}*-Tiere. Unterschiede in den Außenbedingungen konnten somit nicht die Ursache des verschiedenen Verhaltens der *pb*- und *pbss^{a}*-Tiere sein. Zweitens gab die obige Kreuzung die Möglichkeit, zunächst die Wirkung solcher Modifikationsfaktoren auszuschalten, die nicht an das *pbss^{a}*-Chromosom selbst gebunden waren. (Mit Ausnahme des *pbss* -Chromosoms verteilen sich die übrigen Chromosomen mit glei-

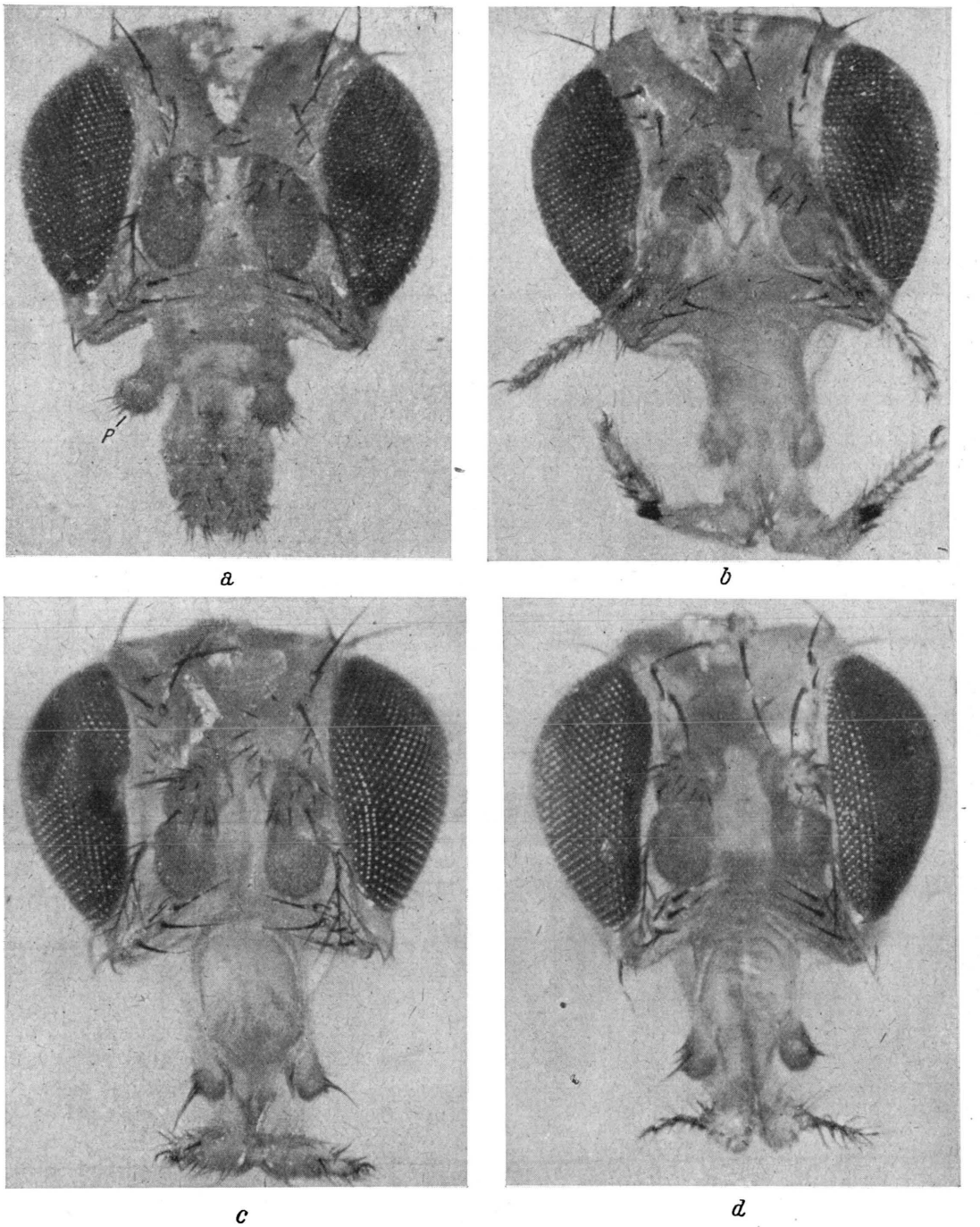


Abb. 3 *a—d*. Fliegenköpfe, in *a* eines normalen, in *b* eines *pbss*^{a}-, in *c* eines *pb*-Männchens bei 25 °, in *d* eines *pb*-Männchens bei 16 °. Man achte auf die gut ausgebildeten *Tarsalglieder* sowie auf die *Borstenkämme* der *Rüssel*-Anhänge in *b* im Vergleich zu den *fehlenden* Tarsalgliedern und den nur in *Einzahl* vorhandenen Borstenkammhaaren in *c*. Als *spezifische* Wirkung des Allels *ss*^{a} in *b* muß die *gedrungene* Form der weitgehend miteinander *verwachsenen* Tarsalglieder der Rüsselanhänge aufgefaßt werden, die sich bei *ss*^{a} auch an den normalen Extremitäten äußern kann. (Eine ähnliche Wirkung fehlt in der Gen-Kombination *pbss*$^{a-F}$ sowie bei der reinen Mutante *ss*$^{a-F}$.) Im Gegensatz zu den Rüsselbeinen zeigen die *Fühler*-Beine bei *pbss*^{a}(*b*) sowie dem Ausgangs-*ss*^{a}-Stamm nie Borstenkammhaare. Schließlich vergleiche man noch die Behaarung der *Palpen* in *a*, *b* und *c*. In *a* ist diese (*P*) gleichmäßig verteilt, in *b* maximal reduziert und in *c* auf drei lange Borsten am distalen Ende beschränkt (Vergr. 77,4/1).

cher Wahrscheinlichkeit auf beide Genotypen.) Ein Einfluß recessiver, im *pbss*^{a}-Chromosom gelegener Modifikatoren konnte schließlich auf Grund folgender Überlegungen weitgehend ausgeschlossen werden. Vergleicht man das Verhalten von *pbss*$^{a-F}$-Fliegen (Abb. 1) mit demjenigen der oben erwähnten *pbss*^{a}-Fliegen, so zeigen beide Genotypen eine sehr ähnliche Verstärkung der Beinbildungstendenz (bei 25° ist letztere bei *pbss*$^{a-F}$-Fliegen etwas schwächer). Wäre diese nicht durch die Gene *ss*^{a} bzw. *ss*$^{a-F}$ bedingt, so hätten wir auch für das *pbss*$^{a-F}$-Chromosom das Vorhandensein recessiver Modifikations-Gene anzunehmen. Da die eingekreuzten *ss*^{a}- und *ss*$^{a-F}$-Stämme verschiedenen Ursprungs sind, müßte es sich dabei allerdings um gleichsinnig wirkende, aber voneinander verschiedene Modifikations-Gene handeln. Letzteres läßt sich nun weitgehend durch das Verhalten von *pbss*^{a}/*pbss*$^{a-F}$-Fliegen ausschließen. Eine Wirkung recessiver, im *pbss*^{a}- bzw. *pbss*$^{a-F}$-Chromosom vorhandener Modifikatoren fällt hier auf Grund der Heterozygotie der beiden Chromosomen weg. Wie Spalte IV (Tab. 1) lehrt, zeigen die *pbss*^{a}/*pbss*$^{a-F}$-Tiere bei einer Zuchttemperatur von 16° die gleiche Rüsselumwandlungsstufe 2, wie sie auch für *pbss*^{a}- bzw. *pbss*$^{a-F}$-Tiere bei 16° charakteristisch ist. *Die Verstärkung der Beinbildungstendenz,* die sich hier in einer völligen Unter-

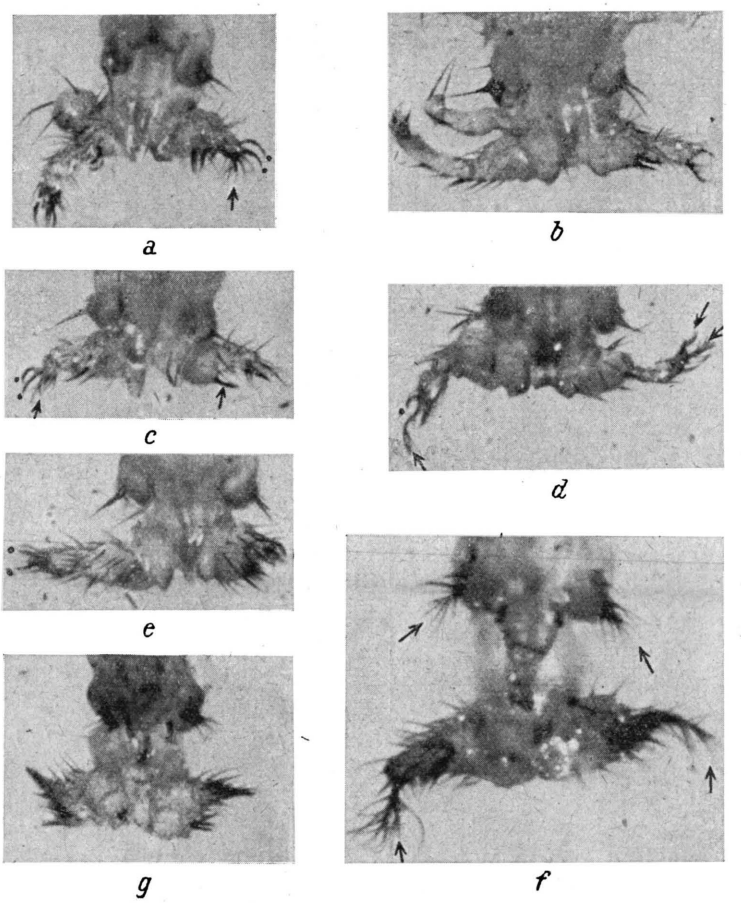


Abb. 4 *a—f.* Verschiedene Erscheinungsformen der Mutante *pb* bei 25°. *a* und *b*: links je ein an den Exopoditen eines Spaltfußes erinnernder Auswuchs; *a*: rechts 2 Klauen (˙), 1 Arista (↑) = *Stufe 4; c:* links 2 Klauen (˙), 1 Arista (↑) = *Stufe 4,* rechts 1 Borstenkammhaar (↑); *d*: links 1 Klaue (˙), 1 Arista (↑) = *Stufe 4,* rechts Tarsus mit 2 Aristen (↑) = *Stufe 3; e*: links 2 Klauen (˙) = *Stufe 5; f*: beiderseits 1 Arista (↑) = *Stufe 1;* ferner an beiden Palpen eine verzweigte aristenähnliche Borste (↑); *g: pbss*^{a}-Männchen bei 16° = *Stufe 2.*

Vergr. 77,4/1 mit Ausnahme von *f* (117/1).

drückung der normalerweise bei *pb* bei 16° auftretenden Aristenbildung (Stufe 0) ausdrückt, *darf somit als spezifische Wirkung der Gene* ss^a, ss^{a-F} *und des Compounds* ss^a/ss^{a-F} *aufgefaßt werden.*

Nicht mit derselben Sicherheit läßt sich dagegen das *Mitwirken* von Modifikatoren für eine Zuchttemperatur von 25° ausschließen. So ist auffällig, daß hier der Genotyp $pbss^a/pbss^{a-F}$ im Gegensatz zu $pbss^{a-F}$ nicht zu einer Verstärkung des Beincharakters führt (Tab. 1 u. 3), während bisher in

Genotyp	Prozentuale Häufigkeit der Rüsselstufen						
	V Krallen	IV Krallen + Arista	III Tarsus + Arista	II —	I kleine Arista	0 große Arista	n
„pb^a" ($pbss^a/pb+$)	22,0	32,5	27,8	3,8	13,9	—	209
„$pbss^a$" ($pbss^a/pbss^a$)	92,5	—	—	7,5	—	—	199
„$pbss^{a-F}$" ($pbss^{a-F}/pbss^{a-F}$)	79,1	9,8	9,0	2,1	—	—	234
„$pbss^a/ss^{a-F}$" ($pbss^a/pbss^{a-F}$)	20,0	22,2	46,0	1,1	10,8	—	185

Tab. 3. Häufigkeitsverteilung der verschiedenen Rüsselstufen bei *pb*, $pbss^a$, $pbss^{a-F}$ und $pbss^a/pbss^{a-F}$. Zuchttemperatur 25°.

allen anderen geprüften, ebenfalls von den Allelen ss^a und ss^{a-F} abhängigen Merkmalen der Compound ss^a/ss^{a-F} stets ein *intermediäres* oder ein dem schwächeren Allel (ss^{a-F}) *gleiches* Verhalten zeigte[1]. Immerhin möchte ich auch hier *die stärkere Betonung des Beincharakters* bei den Gen-Kombinationen $pbss^a$ und $pbss^{a-F}$ in *erster Linie als Folge einer spezifischen Wirkung der Gene* ss^a *und* ss^{a-F} *auffassen.* Hierfür spricht u. a. auch die Tatsache, daß die Verstärkung der Beinbildungstendenz bei Gegenwart des *höheren* Allels ss^a am ausgeprägtesten ist. (Bei $pbss^a$-Tieren kommt es im Gegensatz zu $pbss^{a-F}$-Fliegen nie zur Aristenbildung in den Rüsselanhängen; vergl. Tab. 3.)

Die im Vergleich zu *pb* verstärkte Beinbildungstendenz der $pbss^a$-Fliegen drückt sich noch in einem weiteren, bisher unerwähnt gebliebenen Befund aus. Es zeigen die in der Tab. 1 angeführten Werte nicht nur eine Erhöhung der Rüssel-Umwandlungsstufen, sondern ebenfalls eine solche der durchschnittlichen Zahl der an den Rüsselanhängen der Männchen auftretenden *Borstenkammhaare* (kursive Zahlen in der Tabelle).

Letztere führt bei $pbss^a$-Tieren bei einer Zuchttemperatur von 25° fast ausnahmslos zur Ausbildung eines echten Borsten-*Kammes*[4] (Abb. 3b).

Wie aus der Tabelle ferner ersichtlich ist, *nimmt* die Zahl der Borstenkammhaare sowohl bei *pb*- als auch bei $pbss^a$-Fliegen parallel mit der Ausbildung *niederer* Rüsselstufen *ab*. Die durchschnittliche Zahl der Borstenkammhaare ist hier also innerhalb *ein- und desselben Stammes* gleichzeitig ein Maß für die Beinbildungstendenz. Dagegen können bei verschiedenen Genotypen gleiche Rüsselstufen ungleiche Borstenzahlen zeigen (vergl. z. B. die Werte von *pb* und $pbss^a/ss^{a-F}$ bei 25°!).

b) Temp.-sens. Periode für die Fühlerumwandlung. Nachdem die oben geschilderten Befunde zur Aufdeckung eines Einflusses der Gene ss^a und ss^{a-F} auf die Differenzierung der *pb*-Rüsselscheiben geführt hatten, erschien es von Interesse, ob umgekehrt die Mutante *pb* einen entsprechenden Einfluß auf die Entwicklung der ss^a- bzw. ss^{a-F}-Fühlerscheiben auszuüben vermöge. Die Frage kann verneint werden. Es unterscheiden sich die Fühler der $pbss^a$-, $pbss^{a-F}$- und $pbss^a/ss^{a-F}$-Fliegen weder bei einer Zuchttemperatur von 25° noch bei einer solchen von 16° phänotypisch von den Fühlern der Ausgangsstämme ss^a, ss^{a-F} und ss^a/ss^{a-F}.

Um einen noch empfindlicheren Test anzuwenden, wurde zusammen mit der temperatursensiblen Periode der *Rüssel*-Umwandlung auch diejenige der *Fühler*-Umwandlung bei $pbss^{a-F}$- und $pbss^a/ss^{a-F}$-Fliegen bestimmt und mit der früher von mir gefundenen temp.-sens. Periode von ss^{a-F}- und ss^a/ss^{a-F}-Tieren (Vogt, im Druck) verglichen. Die Ergebnisse sind in Tab. 4 und Abb. 2 wiedergegeben. In letztere wurden gleichzeitig die früher von mir für ss^{a-F} und ss^a/ss^{a-F} erhaltenen Kurven übertragen. Wie aus der Abbildung zu ersehen ist, decken sich die alten und neuen Werte weitgehend. Es ergibt sich also auch hier kein Anhaltspunkt für einen Einfluß der Gen-Mutation

[4] Nicht selten ist auf der Vorder- und Rückseite des Rüsselanhanges der gleichen Körperseite *je* ein Borstenkamm mit durchschnittlich 8—10 Borsten vorhanden.

Temperatur		Durchschnittliche Fühlerstufe bei			
		$pbss^{a-F}$		$pbss^{a}/ss^{a-F}$	
		M ± m	n	M ± m	n
ganze Zeit 16 °		5,0 ± 0,00	156	5,0 ± 0,00	213
48 Stdn. 25 °	Rest 16 °	5,0 ± 0,01	197		
60 „ 25 °		3,7 ± 0,06	224	4,2 ± 0,05	213
72 „ 25 °		3,0 ± 0,01	248		
84 „ 25 °		1,8 ± 0,04	227	1,8 ± 0,04	216
96 „ 25 °		0,9 ± 0,02	245		
ganze Zeit 25 °		0,5 ± 0,00	234	0,5 ± 0,01	185

Tab. 4. Temperaturabhängigkeit der Fühlerumwandlung bei $pbss^{a-F}$ - und $pbss^{a}/ss^{a-F}$ - Fliegen. Anzucht bei 25 °.

proboscipedia auf die Differenzierung der ss^{a-F}- und ss^{a}/ss^{a-F}-Antennenscheiben.

Diskussion

Die oben geschilderten Temperaturversuche zeigten zunächst, daß die temp.-sens. Periode für die Rüsselumwandlung bei der Mutante *proboscipedia* in das letzte Larvenstadium fällt. Es sind also auch die Rüssel-Imaginalscheiben von *Drosophila* mindestens zu Beginn des letzten Larvenstadiums in bezug auf ihre spätere Differenzierungsrichtung noch nicht endgültig festgelegt. Von besonderem Interesse ist, daß sich die temp.-sens. Periode von *pb* etwa von einem Larvenalter von 60 Stdn. bis zur Zeit der Verpuppung erstreckt, d. h. dem gleichen Zeitintervall, in dem nach früheren Untersuchungen (Vogt, im Druck) auch die Fühlermutante ss^{a-F} eine Temperaturbeeinflußbarkeit zeigte. Die für eine spätere Tarsus- bzw. Aristen-Differenzierung entscheidenden Prozesse spielen sich offenbar in den Rüssel- und Fühler-Imaginalscheiben zur gleichen Zeit ab.

Fragen wir uns andrerseits nach der Wirkungsweise der Gen-Mutation *proboscipedia*, so dürften hier die gleichen Denkmöglichkeiten in Betracht kommen, wie sie schon früher (Vogt, im Druck) für die Mutation *aristopedia* eingehend diskutiert worden sind. Es sei daher in bezug auf diese auf die frühere Arbeit verwiesen. Die Tatsache, daß die Mutanten *proboscipedia* und *aristopedia* auf den gleichen Temperaturreiz entgegengesetzt reagieren — ein Kältereiz bewirkt z. B. bei *pb* eine Aristen-, bei ss^{a-F} eine Tarsusbildung — darf wohl als Hinweis eines verschiedenen Angriffspunktes beider Gen-Mutationen in das Determinationsgeschehen aufgefaßt werden. Hierfür spricht ebenfalls das Verhalten der Gen-Kombinationen $pbss^{a}$ sowie $pbss^{a-F}$. Wie oben ausgeführt wurde, zeigten hier die Gen-Mutationen ss^{a} und ss^{a-F} wohl einen Einfluß auf die Differenzierungsrichtung der *pb-Rüssel*-Scheiben (im Sinne einer Verstärkung der Beinbildungstendenz in letzteren), während ein entsprechender Einfluß der Mutation *pb* auf die Entwicklung der ss^{a}- oder ss^{a-F}-*Fühler*-Scheibe nicht nachweisbar war. Dieser Befund legt die Annahme nahe, daß die von *pb* abhängigen Entwicklungsprozesse den von den Genen ss^{a} und ss^{a-F} gesteuerten Prozessen *vorangehen*. Ob es sich dabei um Prozesse handelt, die über mehrere Reaktionsschritte zur Synthese eines Tarsus- bzw. Aristen-*Induktors* führen, oder aber um Prozesse, die stufenweise (d. h. epigenetisch) die *Entwicklung* der Tarsus- bzw. Aristenbildungs-*Potenz* innerhalb des Substrates der Rüssel- und Fühlerscheiben bewirken, läßt sich heute leider noch nicht entscheiden. Daß wir mit letzterer Möglichkeit zumindest auch rechnen müssen, zeigen die Ergebnisse der in den letzten Jahren durchgeführten Analyse der Augenpigmententstehung bei *Drosophila*. Auch hier ergab sich die epigenetische Entstehung einer zwar sehr einfachen Potenz: der Pigmentbildungspotenz innerhalb der Augenzellen.

Über einen Zusammenhang zwischen kritischer Temperatur und Ionisierungsspannung bei den Edelgasen

Von Erich Bagge und Paul Harteck

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik und dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Hamburg

(Z. Naturforschg. 1, 481—482 [1946]; eingegangen am 1. Juni 1946)

Zwischen der kritischen Temperatur und der Ionisierungsspannung besteht bei Edelgasen der durch Gl. (6) gegebene empirische Zusammenhang. Dies wird durch quantenmechanische Betrachtungen plausibel gemacht.

Das Auftreten der van der Waalsschen Anziehungskräfte zwischen Edelgasatomen, welche bei genügend tiefen Temperaturen zur Verflüssigung dieser Gase führen, ist heute durch die Quantenmechanik befriedigend geklärt[1]. Man kann die aus der Theorie abgeleiteten Ergebnisse etwa in folgender Weise zusammenfassen: Zwischen zwei gleichartigen Edelgasatomen vom Abstand R besteht in gewisser Näherung ein Wechselwirkungspotential der Form:

$$V = A \exp(-R/a) - B/R^6 - C/R^8 . \quad (1)$$

Die Konstanten, A, B, C und a sind für alle Edelgase bereits bekannt[2]. Das in Formel (1) auftretende Glied $A \exp(-R/a)$ bedeutet dabei ein Abstoßungspotential, dessen Wert in den äußersten Randbereichen der Atome durch die beiden letzten Glieder, welche ja einer Anziehung entsprechen, überkompensiert wird, so daß sich insgesamt eine schwache Anziehung dieser Teilchen ergibt.

Bei vorgegebenen Kräften zwischen den Atomen aber ist es — zumindest im Prinzip — möglich, die thermodynamischen Eigenschaften eines aus ihnen bestehenden Gases zu berechnen, wenngleich natürlich infolge der vor der Verflüssigung auftretenden Molekülbildung die Zusammenhänge bereits ziemlich verwickelt sind, und man in den meisten Fällen auf Näherungsrechnungen angewiesen ist.

Dieser Sachverhalt bringt es mit sich, daß trotz guter Kenntnis der Kräfte zwischen den Edelgasatomen nicht ohne weiteres alle Gesetzmäßigkeiten zwischen einfachen atomaren Eigenschaften und bestimmten thermodynamischen Zustandsgrößen zu erkennen sind.

Wir möchten nun im folgenden auf einen in der Natur vorhandenen sehr engen Zusammenhang zwischen einer solchen atomaren Eigenschaft, nämlich der Ionisierungsspannung E_J, und einer thermodynamischen Größe, der kritischen Temperatur T_k, hinweisen, der durch theoretische Betrachtungen zwar nahegelegt werden kann, der aber den bisherigen Theorien nicht unmittelbar zu entnehmen ist.

Wenn man nämlich versucht, die Anziehungskräfte zwischen den Atomen zu berechnen, so wird man daraufgeführt, den folgenden Ausdruck für die Störungsenergie 2. Ordnung zu bestimmen:

$$E = \sum_{i=1}^{z} \sum_{k=1}^{z} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{|V_{00}^{mn}|^2}{2E_0 - E_m - E_n} . \quad (2)$$

V_{00}^{mn} ist dabei das *Matrixelement* für die Coulombsche Wechselwirkung der Elektronen und des Kerns vom Atom 1 mit allen Ladungsträgern des Atoms 2, bei welchem im Atom 1 ein Elektron sich aus einem Zustande 0 in den angeregten mit dem Index m begibt, während beim 2. Atom ein

[1] Wir verweisen auf die zusammenfassenden Darstellungen von H. Margenau, Rev. mod. Physics **11**, 1 [1939] und F. London, Trans. Faraday Soc. **33**, 8 [1937], welche auch die Zitate der wichtigsten Originalarbeiten enthalten.

[2] Siehe auch H. Jensen, Z. Physik **101**, 164 [1936], und P. Gombas, ebenda **93**, 378 [1935].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

anderes Elektron gleichzeitig einen Übergang nach dem Zustand n ausführt. In diesem Ausdruck tritt weiter auf die Energiedifferenz $2E_o - E_m - E_n$, aus welcher die Energieänderung des Gesamtsystems bei diesen Übergängen zu entnehmen ist. Wie schon in vielen Arbeiten[1] ausgeführt ist, kann man sie im Mittel für alle Übergänge, über welche die Summation bei den Edelgasen zu erstrecken ist, in guter Näherung einfach durch die doppelte Ionisierungsspannung des einzelnen Atoms ersetzen:

$$2E_0 - E_m - E_n \approx -2E_J . \qquad (3)$$

Die Wechselwirkungsenergie wird damit in dieser Näherung einfach umgekehrt proportional zur Ionisierungsspannung E_J:

$$E = -\frac{1}{2E_J} \sum_{i=1}^{z} \sum_{h=1}^{z} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} |V_{00}^{mn}|^2 \qquad (4)$$

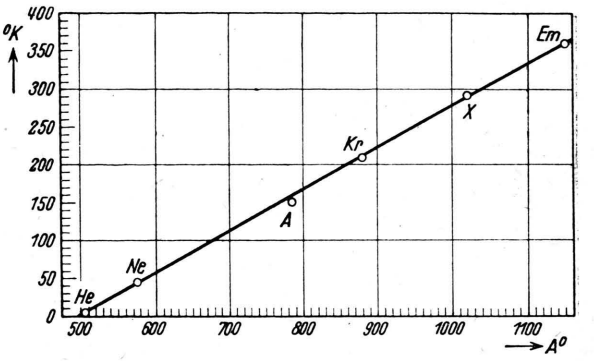
oder nach einem bekannten Satze der Matrixmultiplikation:

$$E = -\frac{1}{2E_J} \sum_{i=1}^{z} \sum_{h=1}^{z} (V^2)_{00}^{00} , \qquad (5)$$

wobei jetzt die Abkürzung $(V^2)_{00}^{00}$ den Erwartungswert für das Quadrat der Coulombschen Wechselwirkungsenergie beim Grundzustand der Atome darstellen soll, über dessen Größe ohne weitere Rechnungen keine Aussagen möglich sind. Immerhin aber wird man annehmen dürfen, daß die van der Waalsschen Anziehungskräfte in irgendeiner Weise noch einen Zusammenhang mit der Ionisierungsspannung der Atome erkennen lassen.

Ein sehr gutes Kriterium für die Stärke der van der Waals-Kräfte stellt nun der Wert der kritischen Temperatur dar. Es ist unmittelbar plausibel, daß die kritische Temperatur um so höher liegen wird, je fester die Atome sich gegenseitig binden können; dies wiederum sollte nach den obigen Darlegungen um so ausgeprägter zu bemerken sein, je geringer die Ionisierungsspannung ist.

Wir haben nun in Abb. 1 für die Edelgase die kritischen Temperaturen als Funktion der entsprechenden reziproken Ionisierungsenergien aufgetragen und stellen zu unserer eigenen Überraschung fest, daß alle Punkte sich auf einer Geraden anordnen. Man kann also den Satz aussprechen, daß bei den Edelgasen die kritischen Temperaturen sehr genau umgekehrt proportional zu den Ionisierungsspannungen sind. Formelmäßig läßt sich dieser Sachverhalt auch folgendermaßen ausdrücken:



Kritische Temperatur der Edelgase als Funktion der reziproken Ionisierungsenergie (A^0 bedeutet die der Ionisierungsspannung entsprechende Lichtwellenlänge in Angström-Einheiten).

$$T_k(^0K) = -274{,}5 + \frac{6860}{E_J(eV)} . \qquad (6)$$

Es ist nun Aufgabe der Theorie, die empirisch gut belegte lineare Beziehung (6) quantitativ zu begründen.

Ein quantenmechanischer Diffusionseffekt

Von LUDWIG WALDMANN

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforschg. **1**, 483—484 [1946]; eingegangen am 16. Juli 1946)

Die Thermodiffusionskoeffizienten von Para- gegen Orthowasserstoff werden berechnet; sie kommen zustande — trotz gleicher Massen und zwischenmolekularer Kräfte — durch die Nichtunterscheidbarkeit bzw. Unterscheidbarkeit von Molekülen in gleichen bzw. verschiedenen Kernspin- und Rotationszuständen. Es wird gefolgert, daß eine Anreicherung, wenn auch keine Reindarstellung von Orthowasserstoff durch Anwendung des Trennrohrverfahrens bei tiefer Temperatur möglich sein sollte. Ferner wird die bei der Vermischung von Ortho- und Parawasserstoff auf Grund des Diffusionsthermoeffekts zu erwartende Temperaturdifferenz abgeschätzt.

Die auf vielkomponentige Gemische verallgemeinerte Theorie der Transporterscheinungen in Gasen[1] ergibt für den Teilchenstrom der Sorte „i" den Ausdruck

$$j_i = -n\,(\sum_k D_{ik}\,\mathrm{grad}\,\gamma_k + D_{T,i}\,\mathrm{grad}\ln T)\,. \quad (1)$$

Dabei ist $n = \Sigma n_k$ die gesamte Teilchendichte, die $\gamma_k = n_k/n$ bedeuten die Relativkonzentrationen, D_{ik} und $D_{T,i}$ gewöhnliche und Thermo-Diffusionskoeffizienten, T die absolute Temperatur. Ich habe nun speziell den Fall untersucht, daß alle Molekülmassen gleich sind und daß nur zwei, wenig voneinander verschiedene Wirkungsquerschnitte Ω_{11}, Ω_{12} vorkommen, welche bei Zusammenstößen zwischen gleichartigen bzw. verschiedenartigen Teilchen maßgebend sind. Das Ergebnis der Rechnung lautet

$$D_{ii} \approx D\,,\ D_{ik} \approx 0 \qquad \text{für } i \neq k \quad (2)$$

und

$$\left.\begin{aligned} &D_{T,i} = D f \varepsilon\,(\gamma_i - \sum_k \gamma_k^2)\,\gamma_i\,, \\ &\text{wobei} \\ &\varepsilon = 1 - \Omega_{12}^{(2,7)}/\Omega_{11}^{(2,7)} \\ &\text{und} \\ &f = \frac{30\,(2\,\Omega^{(1,7)} - 5\,\Omega^{(1,5)})}{165\,\Omega^{(1,5)} - 60\,\Omega^{(1,7)} + 12\,\Omega^{(1,9)} + 16\,\Omega^{(2,7)}}. \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Wir rekapitulieren kurz die Bedeutung der Querschnitte Ω. Sie hängen ab von der Molekülmasse, der Temperatur und dem differentiellen Streuquerschnitt $I(\vartheta, g)\,d\omega$. Letzterer ergibt, mit dem auf das streuende Molekül auftreffenden Teilchenstrom multipliziert, die Anzahl der in der Zeiteinheit stattfindenden elastischen Stöße, bei denen sich die Relativgeschwindigkeit vom Betrag g um den Winkel ϑ in den Raumwinkelbereich $d\omega$ dreht. Die Ω, welche — etwas abweichend von der Literatur[2] — nicht dimensionslos definiert seien, sind dann gegeben durch

$$\left.\begin{aligned} &\Omega^{(1,p)} = \\ &\int_0^\infty d\gamma\; \mathrm{e}^{-\gamma^2}\gamma^p \int_0^\pi [1 - P_l(\cos\vartheta)]\, I(\vartheta,\gamma)\sin\vartheta\, d\vartheta\,, \\ &\text{wobei} \\ &\gamma = g\sqrt{m/4kT}\,. \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Darin ist m die Molekülmasse, k die Boltzmann-Konstante und die P_l bedeuten die Legendreschen Polynome in der üblichen Normierung [$P_l(1) = 1$]. Um Ω_{11} bzw. Ω_{12} zu erhalten, ist in (4) I_{11} bzw. I_{12} einzusetzen. Da letztere nur wenig verschieden sein sollen, konnten bei f aus (3) die unteren Indizes wegbleiben.

Die gemachten Annahmen treffen nun für Ortho- und Parawasserstoff zu: aus quantenmechanischen Gründen hängen trotz exakt gleicher Kräfte die Interferenzerscheinungen beim Stoß und deshalb auch die Wirkungsquerschnitte davon ab, ob die Moleküle unterscheidbar sind oder nicht[3]. So wurde für die Reibungskoeffizienten bei 71° K berechnet, daß $1 - \eta_{11}/\eta_{12} \approx 0{,}077$

[1] E. J. Hellund, Physic. Rev. **57**, 319, 328 [1940].

[2] E. A. Uehling, Physic. Rev. **46**, 917 [1934]; R. Clark Jones, Physic. Rev. **58**, 111 [1940].

[3] H. S. W. Massey u. C. B. O. Mohr, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **141**, 434 [1933].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

betragen sollte[4]. Da η proportional zu $1/\Omega^{(2,7)}$ ist, sollte man nach (3), mit $f = 30/177$ (klassischer Wert für starre Kugeln), erwarten

$$(D_{T,i}/D)_{H_2,\,70^0\,K} = 0{,}013\,(\gamma_i - \sum_k \gamma_k^2)\,\gamma_i\,. \qquad (5)$$

Zu erwähnen ist noch, daß bei genügend tiefer Temperatur Wasserstoff aus höchstens zehn unterscheidbaren (einer Para- und neun Ortho-) Komponenten besteht.

Um den durch (5) behaupteten Effekt nachzuweisen, wäre das Clusiussche Trennrohr oder die neue Meßmethode für Thermodiffusionskoeffizienten[5], welche sich auf die Temperaturerscheinungen bei der Diffusion gründet, geeignet.

Charakteristisch für die zu erwartende Trennrohrwirkung ist der Umstand, daß nach (5) alle Thermodiffusionskoeffizienten verschwinden, wenn die γ_i untereinander gleich sind. Gewöhnlicher Wasserstoff besteht aus 1/4 Para- und 3/4 Orthomolekülen, bei genügend tiefer Temperatur ist also $\gamma_1 = 1/4$, $\gamma_2, \ldots, {}_{10} = 1/12$ für die eine Para- bzw. die neun Orthokomponenten. Dies ergibt für die Faktoren

$$\beta_i = (\gamma_i - \Sigma \gamma_k^2)\,\gamma_i$$

aus (5) die Werte $\beta_1 = 1/32$, $\beta_2, \ldots, {}_{10} = -1/288$. Da nach (1) und (2) im eingestellten Zustand

$$\operatorname{grad} \gamma_i = -\frac{D_{T,i}}{D} \operatorname{grad} \ln T\,,$$

so bedeuten jene β-Werte, daß im gewöhnlichen Wasserstoff (und erst recht in allen stärker parahaltigen Mischungen) der Parawasserstoff (allgemein: die häufigste Komponente) an die kalte Seite gehen sollte. Wenn aber der Parawasserstoff nur noch mit dem Molenbruch $\gamma_1 = 1/10$ vorhanden ist, so sind bei genügend tiefer Temperatur die Molenbrüche aller neun Orthokomponenten $\gamma_2, \ldots, {}_{10}$ ebenso groß und nach (5) werden sämtliche $D_{T,i} = 0$. Dieses Gemisch sollte sich darum am oberen Ende eines langen Trennrohrs ansammeln und die Darstellung völlig reinen Orthowasserstoffs wäre nicht möglich. Bemerkt sei noch, daß zufolge (5) die Orthokomponenten, welche bei tiefer Temperatur mit gleichen Molenbrüchen vorhanden sind, sich gegeneinander nicht entmischen, sondern nur relativ zur Parakomponente. Man braucht also nicht etwa nachträglich die Übergangsmöglichkeit zwischen den Orthokomponenten in die Theorie einzuführen.

[4] O. Halpern u. E. Gwathmey, Physic. Rev. **52**, 944 [1937].

Zur Diskussion der Diffusionswärme ist wegen der starken γ-Abhängigkeit der $D_{T,i}$ eine Erweiterung der bisherigen phänomenologischen Theorie[5] nötig. Wir gehen aus von der Grundgleichung für die Wärmeleitung in einem ruhenden Gasgemisch

$$\frac{v}{c_p}\frac{\partial T}{\partial t} = \operatorname{div}\,(\lambda \operatorname{grad} T + p \sum_i D_{T,i} \operatorname{grad} \ln \gamma_i)\,, \qquad (6)$$

wo c_p die spezifische Wärme bei konstantem Druck p, v das spezifische Volumen, t die Zeit und λ den Wärmeleitkoeffizienten bedeutet. Wenn λ und $T_0 = T_\infty$ konstant sind (die Indizes beziehen sich auf $t = 0, \infty$), so erhält man aus (6) und (3) für die Größen

$$\left.\begin{aligned} \Phi &= \int_0^\infty (T - T_\infty)\,dt\,, \\ \varphi &= \frac{p\,D}{\lambda}\, f\,\varepsilon\,\frac{1}{2}\sum_i \int_0^\infty (\gamma^2 - \gamma_\infty^2)_i\,dt \end{aligned}\right| \qquad (7)$$

die Gleichung

$$\Delta\,(\Phi + \varphi) = 0\,. \qquad (8)$$

Das Gasgemisch sei nun zwischen zwei ebenen Platten mit der Temperatur T_0 eingeschlossen, welche die x-Achse in den Punkten $x = \pm l$ senkrecht schneiden, und zur Zeit $t = 0$ gelte $\gamma_i = \gamma_{i,\infty} \pm \delta\gamma_i$ für $x \gtrless 0$. Dann ergibt sich aus (8), mit der Grenzbedingung $\Phi\,(\pm l) = 0$, nach einiger Rechnung

$$\Phi_{x=0} = 0.30\,\frac{p\,l^2}{\lambda}\, f\,\varepsilon\,\frac{1}{2}\sum_i \delta\gamma_i^2\,. \qquad (9)$$

Die Beziehung (9) liefert für die Diffusion von Parawasserstoff in gewöhnlichen Wasserstoff [mit $f\varepsilon = 0.013$, $p = 1$ atm $= 0\,0243$ cal/cm³, $\lambda_{70^0\,K} = 2 \cdot 10^{-4}$ cal/cm · Gradsec und $\delta\gamma_1 = {}^3/_8$, $\delta\gamma_{2,\ldots\,10} = -{}^1/_{24}$] den Wert

$$\Phi_{x=0} = 0\,035\,l^2 \text{ (Gradsec} \qquad (l \text{ in cm})\,. \qquad (10)$$

$\Phi(x)$ ist aber nicht symmetrisch zu $x = 0$; es ist größer dort, wo sich anfänglich der gewöhnliche Wasserstoff befindet, und das Maximum von Φ ist etwa doppelt so groß wie der Wert bei $x = 0$. Ein Temperatur-Zeit-Integral der in (10) angegebenen Größe sollte noch beobachtbar sein; zum Vergleich sei erwähnt, daß man bei O_2/N_2 mit dem experimentellen Thermodiffusionsfaktor[5] $\Phi_{max} \approx 0.5\ l^2$ für Zimmertemperatur berechnet.

[5] L. Waldmann, Naturwiss. **32**, 222, 223 [1944]; s. a. Z. Naturforschg. **1**, 59 [1946].

Über die Stabilitätsbedingung der Elektronenbewegung im Rheotron[1]

Von Richard Gans

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität München

(Z. Naturforschg. **1**, 485—487 [1946]; eingegangen am 4. Juli 1946)

Es werden die notwendigen Bedingungen für die Verteilung des Feldes im Rheotron angegeben [Gl. (12) und (13)], damit die Elektronenbewegung stabil ist. Diese Bedingungen beziehen sich nicht nur auf die unmittelbare Umgebung des Gleichgewichtskreises, sondern auf ein endliches Raumgebiet.

Das Rheotron dient dazu, Elektronen auf sehr hohe Geschwindigkeiten zu bringen. Die dazu nötigen Beschleunigungen werden durch die elektrischen Wirbelfelder erzeugt, welche zeitlich veränderliche magnetische Kraftlinien umzingeln. Die Versuchsanordnung besteht demgemäß in einem Wechselstrom-Elektromagneten, dessen Feld Rotationssymmetrie hat, so daß die elektrischen Feldlinien in Kreisen um die Magnetachse verlaufen. Will man die Elektronen auch nur auf 2 M Volt bringen, so legen diese in einer Viertelperiode des Feldverlaufs einen Weg von etwa 130 km zurück, vorausgesetzt, daß die Frequenz des Magnetisierungsstroms 500 Hz beträgt, und diese 130 km, indem etwa ein Kreis von 7 cm Radius $3 \cdot 10^5$-mal durchlaufen wird. Bei diesem mit rasender Geschwindigkeit durcheilten Wege liegt die Gefahr vor, daß die Elektronen von ihrer Bahn abirren und an die Gefäßwände geraten, ohne nutzbar gemacht zu werden. Das kann nur vermieden werden, wenn bei Ablenkungen der Elektronen vom vorgeschriebenen Kreise sofort Kräfte ins Spiel treten, die sie wieder auf diesen Kreis zurückzubringen streben, d. h. wenn die Bewegung stabil ist.

Eine Stabilitätsbedingung ist von M. Steenbeck[2] aufgestellt und später von D. W. Kerst und R. Serber[3] ebenfalls abgeleitet worden, aber nur für den Fall, daß das betrachtete System unendlich wenig von seiner Gleichgewichtsbahn abgewichen ist, sie erfüllt also nur die bescheidenste Forderung, die man stellen kann. Demgegenüber wollen wir die Bedingung der Stabilität für ein endliches Raumgebiet angeben.

Die Kraft F auf ein Elektron setzt sich aus der Kraft des elektrischen Feldes $e\,\mathfrak{E}$ und der Biot-Savartschen Kraft $\frac{e}{c}[\mathfrak{v}, \mathfrak{H}]$ zusammen. Führen wir Zylinderkoordinaten mit der Magnetachse als z-Achse und mit der Mittelebene zwischen den Magnetpolen als r, φ-Ebene ein, so gilt mit Berücksichtigung der Symmetrieverhältnisse

$$F_r = \frac{e}{c} r \dot{\varphi} H_z \tag{1a}$$

$$F_\varphi = e E_\varphi + \frac{e}{c}(\dot{z} H_r - \dot{r} H_z) \tag{1b}$$

$$F_z = -\frac{e}{c} r \dot{\varphi} H_r . \tag{1c}$$

Die Bewegungsgleichungen lauten dementsprechend

$$\frac{d}{dt}(m \dot{r}) = m r \dot{\varphi}^2 + F_r \tag{2a}$$

$$\frac{d}{dt}(m r^2 \dot{\varphi}) = r F_\varphi \tag{2b}$$

$$\frac{d}{dt}(m \dot{z}) = F_z . \tag{2c}$$

In Gl. (2a) steht rechts neben der eigentlichen Kraft natürlich noch die Zentrifugalkraft; Gl. (2b) drückt aus, daß die Zunahme des Drehimpulses in der Zeiteinheit gleich dem Drehmoment ist.

In diesen Gleichungen ist

$$m = m_0 / \sqrt{1 - v^2/c^2} , \tag{3}$$

wo m_0 die Ruhmasse bedeutet.

Zur Umformung der Gleichungen (2) denken wir uns durch das Elektron einen Kreis gelegt, dessen Ebene senkrecht zur Magnetachse steht, und dessen Mittelpunkt auf der Magnetachse liegt.

[1] Die Arbeit ist im Laboratorium von Dr. Heinz Schmellenmeier, Berlin, entstanden.

[2] D.R.P. 656378 vom 1. 4. 1933.

[3] Physic. Rev. **60**, 53 [1941].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Den magnetischen Fluß durch diesen Kreis nennen wir Φ, so daß

$$\Phi = 2\pi \int_0^r H_z\, r\, dr \tag{4}$$

und daraus

$$r H_z = \frac{1}{2\pi} \frac{\partial \Phi}{\partial r}. \tag{5a}$$

Drückt man aus, daß aus dem unendlich flachen Zylinder vom Radius r und der Höhe dz im ganzen wegen der Quellenfreiheit der magnetischen Induktion keine Induktionslinien herauskommen, so gilt

$$\frac{\partial \Phi}{\partial z} dz + 2\pi r\, dz \cdot H_r = 0;$$

hier ist der erste Term die Anzahl Induktionslinien, die aus den Stirnflächen des Zylinders herauskommen, der zweite die durch die Mantelfläche von innen nach außen hindurchtretenden. Daraus folgt

$$r H_r = -\frac{1}{2\pi} \frac{\partial \Phi}{\partial z}, \tag{5b}$$

und schließlich gilt nach der zweiten Maxwellschen Gleichung

$$r E_\varphi = -\frac{1}{2\pi c} \frac{\partial \Phi}{\partial t}. \tag{5c}$$

Setzen wir die Werte (5a, b, c) und (1b) in (2b) ein, so erhalten wir

$$\frac{d}{dt}(m r^2 \dot{\varphi}) = -\frac{e}{2\pi c}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial t} + \frac{\partial \Phi}{\partial r}\dot{r} + \frac{\partial \Phi}{\partial z}\dot{z}\right) = -\frac{e}{2\pi c}\frac{d\Phi}{dt}$$

und daraus das Integral

$$m r^2 \dot{\varphi} + \frac{e}{c}\left(\frac{\Phi}{2\pi} - C\right) = 0. \tag{6}$$

Durch Einsetzen von (1a) in (2a) ergibt sich rechts $\dot{\varphi}\ (m r \dot{\varphi} + \frac{e}{c} r H_z)$; benutzt man noch (6), um hieraus $\dot{\varphi}$ zu eliminieren, so folgt

$$\frac{d}{dt}(m \dot{r}) = -\frac{e^2}{c^2 m r}\left(\frac{\Phi}{2\pi} - C\right) \cdot \left(H_z - \frac{\Phi}{2\pi r^2} + \frac{C}{r^2}\right). \tag{7}$$

Schließlich ergibt sich aus (2c) mittels (1c) und Benutzung von (6)

$$\frac{d}{dt}(m \dot{z}) = \frac{e^2}{c^2 m r}\left(\frac{\Phi}{2\pi} - C\right) H_r. \tag{8}$$

Für die Bewegung auf einem Kreise ($\dot{r} = 0$), die letzten Endes angestrebt wird, muß eine der beiden Klammern in (7) verschwinden. Die erste kann es nicht, da C eine Konstante ist, während Φ, ebenso wie H, den Faktor $\sin \omega t$ hat. Also muß die zweite Klammer verschwinden. Wegen des soeben erwähnten Faktors $\sin \omega t$ bei H und Φ müssen deshalb einzeln

$$H_z = \frac{\Phi}{2\pi r^2} \tag{9}$$

$$C = 0 \tag{10}$$

sein. (9) ist die von R. Wideröe[4] zuerst formulierte Gleichgewichtsbedingung, während die Bedingung (10) aus (6)

$$m r v = -\frac{e}{c}\frac{\Phi}{2\pi}$$

und mit Hinzuziehung von (9)

$$v = -\frac{e}{m c} H_z r \tag{11}$$

macht, d. h. die bekannte Gleichgewichtsbedingung zwischen der Zentrifugalkraft und der Biot-Savartschen Kraft.

Gl. (10) ist die für dieses Gleichgewicht nötige Bedingung. Wir wollen sie die Bedingung für richtigen Start in tangentialer Richtung nennen. Mit ihr wird aus (6), (7), (8)

$$m r^2 \dot{\varphi} + \frac{e}{c}\frac{\Phi}{2\pi} = 0, \tag{6'}$$

$$\frac{d}{dt}(m \dot{r}) = -\frac{e^2}{c^2 m r}\frac{\Phi}{2\pi}\left(H_z - \frac{\Phi}{2\pi r^2}\right) \tag{7'}$$

$$\frac{d}{dt}(m \dot{z}) = +\frac{e^2}{c^2 m r}\frac{\Phi}{2\pi} H_r. \tag{8'}$$

Nach (7') muß bei positivem Φ sein

$$\text{für } r \gtrless r_0: \quad H_z - \frac{\Phi}{2\pi r^2} \gtrless 0, \tag{12}$$

wo r_0 der Radius des Gleichgewichtskreises ist. Dann nimmt die radiale Impulskomponente ab, wenn $r > r_0$, zu, wenn $r < r_0$ ist, d. h. die Beschleunigung ist in dem ganzen endlichen Raumgebiet, in dem (12) gilt, stets nach dem Gleichgewichtskreise hin gerichtet. Ferner muß wegen (8') sein

$$\text{für } z \gtrless 0: \quad H_r \lesseqgtr 0, \tag{13}$$

denn dann ist die axiale Beschleunigung in dem ganzen endlichen Gebiet, in dem (13) gilt, stets

[4] Aachener Dissertat. 1927; Arch. Elektrotechnik **21**, 387 [1928].

nach der Mittelebene $z = 0$ zwischen den Polschuhen gerichtet. (13) bedeutet aber einfach, daß die Kraftlinien die durch die Figur angedeutete Krümmung haben müssen.

Die Gleichungen (7′) und (8′) lassen sich mit Benutzung von (5a) und (5b) auf eine noch einfachere Form bringen. Danach ist

$$H_z - \frac{\Phi}{2\pi r^2} = \frac{1}{2\pi r}\frac{\partial \Phi}{\partial r} - \frac{\Phi}{2\pi r^2} = \frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{\Phi}{2\pi r}\right)$$

und

$$H_r = -\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\Phi}{2\pi r}\right).$$

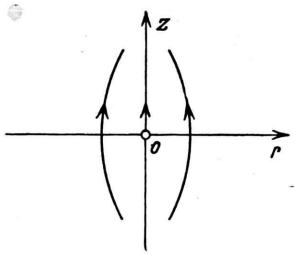
So wird

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(m\dot{r}) &= -\frac{e^2}{c^2 m}\frac{\Phi}{2\pi r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{\Phi}{2\pi r}\right), \\ \frac{d}{dt}(m\dot{z}) &= -\frac{e^2}{c^2 m}\frac{\Phi}{2\pi r}\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\Phi}{2\pi r}\right). \end{aligned} \tag{14}$$

Die Kraft leitet sich also aus einem Potential

$$U = \frac{e^2}{2c^2 m}\left(\frac{\Phi}{2\pi r}\right)^2 \tag{15}$$

ab, wobei aber zu beachten ist, daß U von t abhängt; demzufolge existiert kein Energieintegral der Bewegungsgleichungen (14).



Durch U ausgedrückt, lautet die Stabilitätsbedingung, daß in dem ganzen endlichen Gebiet Stabilität stattfindet, in dem $U > U_0$ ist, wo U_0 der Wert von U auf dem Gleichgewichtskreise ($r = r_0$; $z = 0$) bedeutet.

Der Vorteil dieser Form der Stabilitätsbedingung ist, daß sich durch Ausmessung des Induktionsflusses Φ die ganze Potentialmulde bestimmen läßt und etwaige Mängel durch Veränderung des Polschuhprofils verbessert werden können, während die Bedingungen (12) und (13) direkt die Widerö esche Gleichgewichtsbedingung und durch Entwicklung nach Taylor in der Nähe des Gleichgewichtskreises die Steenbeckschen Stabilitätsbedingungen als Spezialfall ergeben.

Beugung elektromagnetischer Zentimeterwellen an metallischen Blenden

Von Hans Severin.

Aus dem Institut für angewandte Elektrizität der Universität Göttingen

(Z. Naturforschg. **1**, 487—495 [1946]; eingegangen am 26. April 1946)

Mit Hilfe des für Hertzsche Wellen formulierten Huyghens-Fresnelschen Prinzips können die auf der Mittelnormalen einer kreisförmigen Blende beobachteten Beugungserscheinungen auch im Nahfeld der Öffnung quantitativ richtig beschrieben werden. Es wird gezeigt, daß dieser Ansatz mit der Kirchhoffschen Theorie der Beugung verträglich ist und die Maxwellschen Gleichungen erfüllt.

Infolge der raschen Entwicklung der Ultrakurzwellentechnik sind in den letzten Jahren zunehmend Beugungs- und Interferenzerscheinungen von elektromagnetischen Dezimeter- und Zentimeterwellen beobachtet worden[1], die sich mit den für entsprechende Versuche der Lichtoptik berechneten allgemein geläufigen Formeln der klassischen Beugungstheorie nicht mehr darstellen lassen. Dort ist die Entfernung des Beobachtungsortes vom beugenden Hindernis immer sehr groß gegen die Wellenlänge λ, und häufig trifft das auch für die Dimensionen des Hindernisses selbst zu. Die bekannten Beugungsformeln sind Näherungen für diesen Fall.

Beim Experimentieren mit Ultrakurzwellen dagegen haben die Hindernisse im allgemeinen etwa dieselbe Größe wie λ, und sehr oft interessiert ihr Einfluß auf das Wellenfeld in ihrer nächsten Um-

[1] W. Seiler, Jb. drahtl. Telegr. **37**, 79 [1931]; W. Hübner, Arch. Elektrotechn. **28**, 468 [1934]; K. Erler, Hochfrequenz-Techn. u. Elektroakust. **56**, 104 [1940].

nach der Mittelebene $z = 0$ zwischen den Polschuhen gerichtet. (13) bedeutet aber einfach, daß die Kraftlinien die durch die Figur angedeutete Krümmung haben müssen.

Die Gleichungen (7′) und (8′) lassen sich mit Benutzung von (5a) und (5b) auf eine noch einfachere Form bringen. Danach ist

$$H_z - \frac{\Phi}{2\pi r^2} = \frac{1}{2\pi r}\frac{\partial \Phi}{\partial r} - \frac{\Phi}{2\pi r^2} = \frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{\Phi}{2\pi r}\right)$$

und

$$H_r = -\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\Phi}{2\pi r}\right).$$

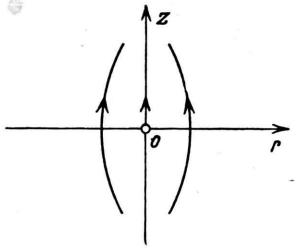
So wird

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(m\dot{r}) &= -\frac{e^2}{c^2 m}\frac{\Phi}{2\pi r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{\Phi}{2\pi r}\right), \\ \frac{d}{dt}(m\dot{z}) &= -\frac{e^2}{c^2 m}\frac{\Phi}{2\pi r}\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\Phi}{2\pi r}\right). \end{aligned} \tag{14}$$

Die Kraft leitet sich also aus einem Potential

$$U = \frac{e^2}{2c^2 m}\left(\frac{\Phi}{2\pi r}\right)^2 \tag{15}$$

ab, wobei aber zu beachten ist, daß U von t abhängt; demzufolge existiert kein Energieintegral der Bewegungsgleichungen (14).



Durch U ausgedrückt, lautet die Stabilitätsbedingung, daß in dem ganzen endlichen Gebiet Stabilität stattfindet, in dem $U > U_0$ ist, wo U_0 der Wert von U auf dem Gleichgewichtskreise ($r = r_0$; $z = 0$) bedeutet.

Der Vorteil dieser Form der Stabilitätsbedingung ist, daß sich durch Ausmessung des Induktionsflusses Φ die ganze Potentialmulde bestimmen läßt und etwaige Mängel durch Veränderung des Polschuhprofils verbessert werden können, während die Bedingungen (12) und (13) direkt die Wideröesche Gleichgewichtsbedingung und durch Entwicklung nach Taylor in der Nähe des Gleichgewichtskreises die Steenbeckschen Stabilitätsbedingungen als Spezialfall ergeben.

Beugung elektromagnetischer Zentimeterwellen an metallischen Blenden

Von Hans Severin.

Aus dem Institut für angewandte Elektrizität der Universität Göttingen

(Z. Naturforschg. **1**, 487—495 [1946]; eingegangen am 26. April 1946)

Mit Hilfe des für Hertzsche Wellen formulierten Huyghens-Fresnelschen Prinzips können die auf der Mittelnormalen einer kreisförmigen Blende beobachteten Beugungserscheinungen auch im Nahfeld der Öffnung quantitativ richtig beschrieben werden. Es wird gezeigt, daß dieser Ansatz mit der Kirchhoffschen Theorie der Beugung verträglich ist und die Maxwellschen Gleichungen erfüllt.

Infolge der raschen Entwicklung der Ultrakurzwellentechnik sind in den letzten Jahren zunehmend Beugungs- und Interferenzerscheinungen von elektromagnetischen Dezimeter- und Zentimeterwellen beobachtet worden[1], die sich mit den für entsprechende Versuche der Lichtoptik berechneten allgemein geläufigen Formeln der klassischen Beugungstheorie nicht mehr darstellen lassen. Dort ist die Entfernung des Beobachtungsortes vom beugenden Hindernis immer sehr groß gegen die Wellenlänge λ, und häufig trifft das auch für die Dimensionen des Hindernisses selbst zu. Die bekannten Beugungsformeln sind Näherungen für diesen Fall.

Beim Experimentieren mit Ultrakurzwellen dagegen haben die Hindernisse im allgemeinen etwa dieselbe Größe wie λ, und sehr oft interessiert ihr Einfluß auf das Wellenfeld in ihrer nächsten Um-

[1] W. Seiler, Jb. drahtl. Telegr. **37**, 79 [1931]; W. Hübner, Arch. Elektrotechn. **28**, 468 [1934]; K. Erler, Hochfrequenz-Techn. u. Elektroakust. **56**, 104 [1940].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

gebung. Hier müssen naturgemäß die für große Abstände gültigen Näherungen versagen[2].

Die vorliegende Arbeit hat die Absicht, eine richtige theoretische Darstellung des Interferenzfeldes in der *Nähe* von beugenden Öffnungen in Metallschirmen zu geben. Der konsequente Weg einer exakten Lösung der Maxwellschen Gleichungen[3] und auch die Anwendung der Sommerfeldschen Methode der Riemannschen Räume für unendlich gut leitende Schirme[4] führen zu so großen mathematischen Schwierigkeiten, daß es nur in ein paar geometrisch besonders einfachen Fällen gelang, Lösungen zu entwickeln. Für die große Zahl der praktisch wichtigen Beugungsprobleme bleiben nur Näherungsverfahren, die, wie aus der Lichtoptik geläufig, auf zwei voneinander wesensverschiedenen Grundpfeilern basieren, einem anschaulich physikalischen und einem mathematisch analytischen. Der erste ist das Huyghens-Fresnelsche Prinzip, der andere die Kirchhoffsche Formel. Beide Verfahren haben sich in der Lichtoptik gut bewährt. Ihre Leistungsfähigkeit für Hertzsche Zentimeterwellen, vor allem bei Blendendimensionen und Aufpunktsabständen, die klein gegen λ sind, zu untersuchen, ist Ziel dieser Arbeit.

Für die folgenden Überlegungen wird ein ebener, unendlich ausgedehnter Schirm sehr großer Leitfähigkeit mit einer Öffnung der Fläche F vorausgesetzt. In seine Ebene wird ein rechtwinkliges Koordinatensystem yz gelegt, dessen Ursprung in die Öffnung falle. Senkrecht zur Ebene, in Richtung zum Beobachtungspunkt, verlaufe die positive x-Achse. Die einfallende Welle sei eben und treffe, aus dem negativ Unendlichen kommend, in Richtung der positiven x-Achse senkrecht auf den Schirm (Abb. 1).

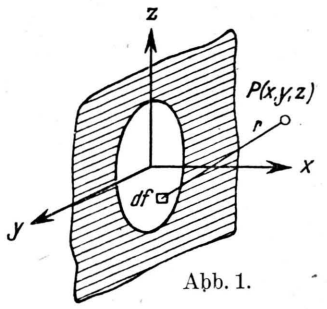


Abb. 1.

Um die Lichterregung im Aufpunkt P nach dem Huyghens-Fresnelschen Verfahren zu erhalten, hat man sich die Flächenelemente df der beugenden Öffnung F mit Sekundärstrahlern — in diesem Falle gleicher Amplitude und Phase — belegt zu denken und die von ihnen ausgehenden Elementarwellen im Beobachtungspunkt P zu einem bestimmten Augenblick phasenrichtig zu superponieren:

$$u_P = \frac{i}{\lambda} u_o \int_F \frac{e^{-ikr}}{r}\, df\,.^{5} \tag{1}$$

Dabei bedeuten $k = 2\pi/\lambda$ und

$$r = \sqrt{x^2 + (y-\eta)^2 + (z-\zeta)^2}$$

den Abstand $df \to P$ (η, ζ Koordinaten von Punkten der Öffnung).

In diesem aus der Lichtoptik geläufigen Ansatz wird jedes Flächenelement df als Ausgangspunkt einer Kugelwelle angenommen. Da sich der Anwendungsbereich unserer Ergebnisse gegenüber Formeln aus der Optik auch auf das *Nah*-Feld von Blenden erstrecken soll, ist an Stelle der Flächenbelegung mit Kugelstrahlern eine solche von Hertzschen Dipolen zu wählen[6]. Ist die einfallende ebene Welle parallel z linear polarisiert, also

$$E_x^{(e)} = 0\,,\; E_y^{(e)} = 0\,,\; E^{(e)} = E_z^{(e)} = E_0\, e^{-ikx}\,,$$

so lautet der (1) analoge Ausdruck[7]

$$\left.\begin{aligned}
E_x &= \frac{i k^2}{2\pi} E_o \int_F e^{-ikr} \left(\frac{3}{k^3 r^3} + \frac{3i}{k^2 r^2} - \frac{1}{kr}\right) \cos\varphi \sin\vartheta \cos\vartheta \, df\,,\\
E_y &= \frac{i k^2}{2\pi} E_o \int_F e^{-ikr} \left(\frac{3}{k^3 r^3} + \frac{3i}{k^2 r^2} - \frac{1}{kr}\right) \sin\varphi \sin\vartheta \cos\vartheta \, df\,,\\
E_z &= \frac{i k^2}{2\pi} E_o \int_F e^{-ikr} \left\{\left(\frac{3}{k^3 r^3} + \frac{3i}{k^2 r^2} - \frac{1}{kr}\right) \cos^2\vartheta - \left(\frac{1}{k^3 r^3} + \frac{i}{k^2 r^2} - \frac{1}{kr}\right)\right\} df\,.
\end{aligned}\right\} \tag{2}$$

[2] s. z. B. Erler [1].

[3] s. z. B. Handb. d. Physik XX, Berlin 1928, S. 291.

[4] ebenda S. 266.

[5] Der Faktor i/λ ergibt sich zwangsläufig bei einer strengen Theorie der Beugung; er normiert in einer über die anschauliche Verwendung des Huyghenschen Prinzips hinausgehenden Weise Phase und Amplitude der aus den Einzelwellen resultierenden Lichtwirkung; vergl. dazu: Cl. Schaefer, Einführung in die theoret. Physik, III, 1, Leipzig 1932, S. 585 ff.

[6] Vergl. dazu: Cl. Schaefer [5], S. 596.

[7] Vergl. z. B. Cl. Schaefer [5], S. 335.

Betrag und Richtung des elektrischen Vektors $\mathfrak{E}_P$ in einem *beliebigen* Aufpunkt erhält man jetzt durch Auswertung der drei Integrale in (2). Nur für $r \gg \lambda$ und achsennahe Punkte ($\vartheta \approx 90^0$, $\cos\vartheta \approx 0$) geht (2) in den ursprünglichen Ausdruck (1) über, und nur dann ist $\mathfrak{E}_P$ in derselben Richtung polarisiert wie die einfallende Welle.

Bei der Anwendung auf ein konkretes Beispiel ergibt sich zunächst, daß bereits die Integration von (1) schon im geometrisch einfachsten Fall einer kreisförmigen Blende für einen beliebigen Aufpunkt beträchtliche Schwierigkeiten macht[8] und sich nur dann elementar ausführen läßt, wenn der Aufpunkt speziell auf der Mittelnormalen der Kreisöffnung liegt[9]. In diesem Fall lassen sich auch die Integrale (2) geschlossen auswerten. Nach Einführung eines ebenen Polarkoordinatensystems ϱ, γ mit dem Mittelpunkt der Öffnung als Nullpunkt

$$\eta = \varrho\cos\gamma\,, \quad \zeta = \varrho\sin\gamma, \qquad r = \sqrt{x^2+\eta^2+\zeta^2} = \sqrt{x^2+\varrho^2}, \tag{3}$$

lauten diese

$$\left.\begin{aligned}
E_x &= \frac{i\,k^2}{2\,\pi}E_0\int_0^{2\pi}\int_x^{r_0}\frac{e^{-ikr}}{r}\left(\frac{3}{k^3\,r^3}+\frac{3\,i}{k^2\,r^2}-\frac{1}{k\,r}\right)x\sqrt{r^2-x^2}\,dr\sin\gamma\,d\gamma,\\
E_y &= \frac{i\,k^2}{2\,\pi}E_0\int_0^{2\pi}\int_x^{r_0}\frac{e^{-ikr}}{r}\left(\frac{3}{k^3\,r^3}+\frac{3\,i}{k^2\,r^2}-\frac{1}{k\,r}\right)(r^2-x^2)\,dr\sin\gamma\cos\gamma\,d\gamma,\\
E_z &= \frac{i\,k^2}{2\,\pi}E_0\int_0^{2\pi}\int_x^{r_0}\frac{e^{-ikr}}{r}\left\{\left(\frac{3}{k^3\,r^3}+\frac{3\,i}{k^2\,r^2}-\frac{1}{k\,r}\right)\right.\\
&\qquad\left.\left(r^2-x^2\right)\sin^2\gamma-\left(\frac{1}{k^3\,r^3}+\frac{i}{k^2\,r^2}-\frac{1}{k\,r}\right)r^2\right\}dr\,d\gamma,
\end{aligned}\right\} \tag{4}$$

mit $r_0 = \sqrt{x^2+\varrho_0^2}$, ϱ_0 = Radius der Öffnung.

Mit $\varrho_0 = \varrho_0(\gamma)$ = Wert von ϱ auf dem Rand der Öffnung gelten die Formeln (4) allgemein für jeden Aufpunkt innerhalb des geometrisch optischen Lichtzylinders. Nach Durchführung der Integration über r erscheint das Feld in P zusammengesetzt aus der im geometrisch optischen Fall vorhandenen ebenen Welle und einer von der Blendenbegrenzung ausgehenden Randwelle (s. A. Schoch[8]).

Für Punkte der Mittelnormalen einer kreisförmigen Öffnung liefert zunächst die Integration über γ $\qquad E_x = 0,\ E_y = 0.$

Das für E verbleibende Integral läßt sich durch gliedweises Integrieren mit Hilfe der Rekursionsformel

$$\int\frac{e^{-ikr}}{r^n}\,dr = -\frac{1}{n-1}\left\{\frac{e^{-ikr}}{r^{n-1}}+ik\int\frac{e^{-ikr}}{r^{n-1}}\,dr\right\}, \qquad n \geqslant 2\,,\ \text{ganzz.} \tag{5}$$

mühelos auswerten und man erhält nach einer kleinen Rechnung

$$\left.\begin{aligned}
E_z = E_P &= E_0\left\{\exp(-ikx)-\frac{1}{2}(B+iC)\exp\left(-ik\sqrt{\varrho_0^2+x^2}\right)\right\}\\
&= E_0\left\{1+\frac{1}{4}(B^2+C^2)-B\cos k\left(\sqrt{\varrho_0^2+x^2}-x\right)-C\sin k\left(\sqrt{\varrho_0^2+x^2}-x\right)\right\}^{1/2}\exp(-ikx+\delta),\\
B(x) &= 1+\frac{x^2}{\varrho_0^2+x^2}\,, \qquad C(x) = \frac{\varrho_0^2}{k\left(\varrho_0^2+x^2\right)^{3/2}},\\
\operatorname{tg}\delta &= \frac{C\cdot\cos k\left(\sqrt{\varrho_0^2+x^2}-x\right)-B\sin k\left(\sqrt{\varrho_0^2+x^2}-x\right)}{B\cos k\left(\sqrt{\varrho_0^2+x^2}-x\right)+C\sin k\left(\sqrt{\varrho_0^2+x^2}-x\right)-2}\,.
\end{aligned}\right\} \tag{6}$$

[8] E. Lommel, Abh. d. II. Cl. d. Akad. d. Wiss. XV, 1885, 233; H. Backhaus, Ann. Physik (5) **5**, 1 [1930]; H. Stenzel, ENT **12**, 16 [1935]; A. Schoch, Akust. Z. **6**, 318 [1941].

[9] H. Backhaus u. F. Trendelenburg, Z. techn. Physik **7**, 630 [1926].

Im Experiment wird vom Empfangsdetektor das mittlere relative Amplitudenquadrat angezeigt:

$$A_D^2 = \overline{\left|\frac{E_P}{E_o}\right|^2}^t = 1 + \frac{1}{4}B^2 + \frac{1}{4}C^2 + B\cos k\,(\sqrt{\varrho_0^2 + x^2} - x) - C\sin k\,(\sqrt{\varrho_0^2 + x^2} - x). \quad (7)$$

Demgegenüber folgt ganz analog aus (1)

$$A_K^2 = \overline{\left|\frac{u_P}{u_o}\right|^2}^t = 4\sin^2\frac{k}{2}\,(\sqrt{\varrho_0^2 + x^2} - x).^{10} \quad (8)$$

Beide Ergebnisse gehen für $x \gg \varrho_0$ über in die aus der Lichtoptik geläufige Formel[11]

$$A^2 = 4\sin^2\frac{k}{4}\frac{\varrho_0^2}{x}. \quad (9)$$

In Abb. 2—6 ist die Ortsabhängigkeit des mittleren relativen Amplitudenquadrats (künftig kurz als „Intensität" bezeichnet), das im folgenden direkt gemessen wird, für verschiedene Blendenradien dargestellt. Zum Vergleich wurde der aus (8) für Kugelstrahler sich ergebende Verlauf mit eingezeichnet. Man entnimmt den Kurven, daß mit größer werdendem Radius ϱ_0 die Maxima und Minima auf der Mittelnormalen in ihrer Zahl wachsen und in ihrer Lage von der Blende wegwandern: das am weitesten von ihr entfernte Maximum ist auch das höchste. Im Anschluß an dieses „Hauptmaximum" nimmt die Energie etwa wie $1/x^2$ ab. Während die Lage der Extrema dem Augenschein nach bei beiden Ansätzen dieselbe ist, weisen ihre Funktionswerte wesentliche Unterschiede[12] auf, die sich jedoch mit wachsendem Abstand x von der Blende verringern.

Bereits vorliegende Messungen an Blenden von Erler[1] werden von Born[10] mit Hilfe eines in der Akustik zur Berechnung des Schallfeldes von „Flächenstrahlern" verwendeten, von Rayleigh[13] angegebenen Ausdrucks, der eine äußere Ähnlichkeit mit dem in (1) formulierten Huyghensschen Prinzip hat[14], einer theoretischen Beschreibung zugeführt. Diskrepanzen in der Höhe der Maxima und Minima werden von ihm so erklärt, daß „die Rechnung nur für die Mittelnormale gilt, während der von Erler zur Messung benutzte Empfänger einen darüber hinausreichenden Empfangsquerschnitt besitzt". Die gut mit Erler[1] übereinstimmenden eigenen Messungen mit einem Empfangsdetektor, dessen Größe im Gegensatz zu Erler klein gegen $\lambda/2$ ist, lassen jedoch diese Erklärung von Born als nicht zutreffend erscheinen; nach den obigen Überlegungen[6] ist die von ihm gemachte Annahme elementarer elektromagnetischer Kugelstrahler nicht in der Lage, die wahren Verhältnisse zu beschreiben. Damit erweist sich auch die von Born ausgesprochene Vermutung, daß „der oben erwähnte Ansatz von Rayleigh auch für Punkte außerhalb der Mittelnormalen Geltung besitzen dürfte", als unrichtig, da das Feld eines Hertzschen Dipols außerhalb seiner Symmetrieebene von dem eines Kugelstrahlers wesentlich verschieden ist.

Eigene Messungen wurden mit einer ähnlichen Anordnung ausgeführt, wie sie Erler[1] beschreibt. Zur Verfügung standen zwei Magnetronsender $\lambda = 10$ cm und $\lambda = 6$ cm. Der als $\lambda/2$-Dipol ausgebildete Strahler befand sich zwecks Bündelung der abgestrahlten Wellen (Verminderung der Raumeffekte, Energieverstärkung) in einem metallischen Trichter[15]. Als Empfänger diente ein kleiner unabgestimmter Detektor[16] mit quadratischer Charakteristik. Er wurde auf einem dünnen Trolitul-Rundstab gehaltert, der seinerseits auf einem kleinen auf Schienen laufenden Holzwagen befestigt war, der durch Motorantrieb mit konstanter Geschwindigkeit bewegt werden konnte (Abb. 7). Die dabei gemessene Intensitätsverteilung wurde von einem Multiflexgalvanometer[17] photographisch registriert.

Sämtliche Messungen wurden in einer Halle mit Holzwänden durchgeführt. Die störenden Einflüsse durch Reflexionen an den Seitenwänden waren besonders gering bei diagonaler Aufstellung der gesamten Anordnung. Zwecks Erfüllung der geforderten Voraussetzung nach

[10] H. Born, Hochfrequenztechn. u. Elektroakust. **62**, 20 [1943].
[11] z. B. Gg. Joos, Lehrb. d. theoret. Physik, Leizpig 1942, S. 347.
[12] Im Gegensatz zu (8), wo stets $|A_k|^2_{max} = 4$ und $|A_k|^2_{min} = 0$.
[13] Rayleigh, The theory of sound § 278.
[14] Vergl. dazu A. Schoch[8], S. 325.
[15] Berechnet nach Schäfer, TFT **32**, 141 [1943].
[16] Bezogen durch A. K. Maier, Eislingen.
[17] Dr. B. Lange, Berlin.

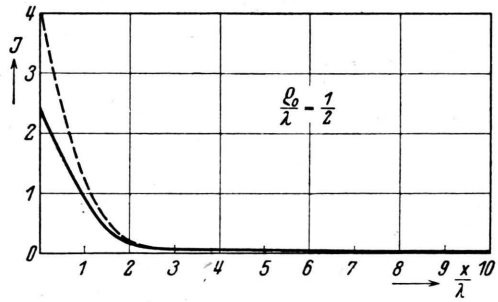


Abb. 2.

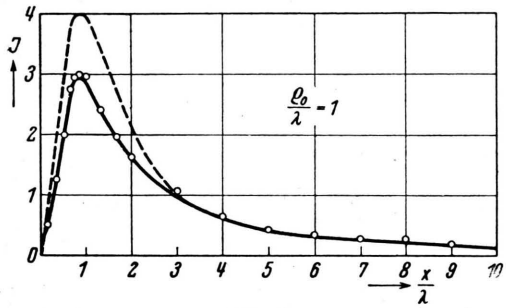


Abb. 3.

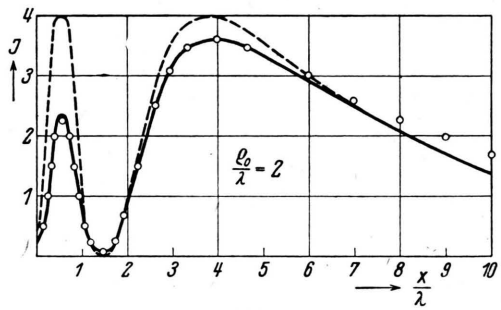


Abb. 4.

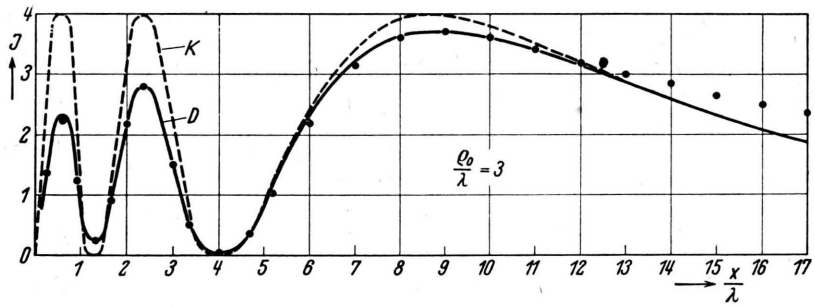


Abb. 5.

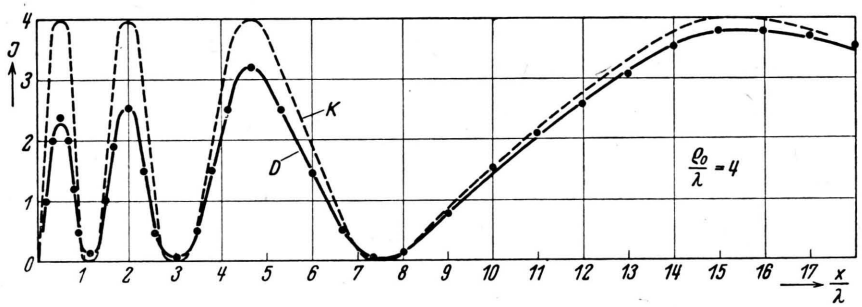


Abb. 6.

Abb. 2—6. Intensitätsverteilung auf der Mittelnormalen einer kreisförmigen Blende für die Radien $\varrho_0 = 1/2\,\lambda$, $1\,\lambda$, $2\,\lambda$, $3\,\lambda$ und $4\,\lambda$.

---- (K) Kugelstrahler, ——— (D) Hertzsche Dipole als Elementarerreger.
O Meßpunkte bei $\lambda = 10$ cm, • Meßpunkte bei $\lambda = 6$ cm.

„völliger Ausleuchtung" befanden sich die Blenden mit dem Öffnungsverhältnis $\varrho_0/\lambda = 1$ und 2 (gemessen bei $\lambda = 10$ cm) 40λ, die mit $\varrho_0/\lambda = 3$ und 4 (gemessen bei $\lambda = 6$ cm) 80λ vom Sendedipol entfernt[18]. Ihr Mittelpunkt lag 1,40 m über dem Saalboden. Die seitliche Abschirmung war so bemessen, daß der Detektor in einem Kontrollversuch bei abgedeckter Öffnung über den gesamten Registrierbereich keinen Ausschlag zeigte. Die Abschirmbleche waren zur Vermeidung unerwünschter Reflexionen mit einer reflexionsfreien Schicht belegt. Durch diese Maßnahme gelang es, die Amplitudenreflexion für eine vorgegebene Wellenlänge λ auf etwa 10% der metallischen Reflexion herabzudrücken. Ein ebenso präpariertes Al-Blech von

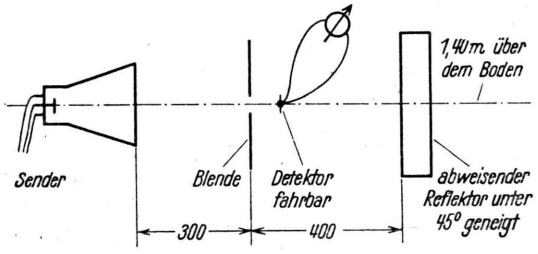


Abb. 7. Versuchsanordnung.

(2×2) m Größe war am Ende der Meßstrecke etwa unter 45° aufgestellt (s. Abb. 7) und diente als „abweisender Reflektor", der vermeiden sollte, daß die nach hinten weglaufende Welle nach Reflexion an den Wänden nochmals auf den Empfänger traf und Anlaß zu stehenden Wellen gab. Trotzdem noch verbleibende kleine Raumeinflüsse konnten aus den Registrierkurven unschwer eliminiert werden.

Die Meßergebnisse sind in den Abb. 2—6 und 8 durch Kreise (○) bei $\lambda = 10$ cm bzw. durch Punkte (●) bei $\lambda = 6$ cm verzeichnet. Dabei wurde nicht wie bei Erler[1] eine willkürliche Normierung dadurch eingeführt, daß der berechnete[19] und der gemessene Intensitätswert des Hauptmaximums jeweils gleichgesetzt wurden; die angegebenen Meßpunkte bedeuten vielmehr das tatsächlich beobachtete Verhältnis

$$\frac{I(x)}{I(0)} = \frac{\text{Intensität hint. der Öffnung an der Stelle } x}{\text{Intensität d. einf. Welle bei } x=0 \text{ ohne Blende}}.$$

[18] Die Intensität (Galvanometerausschlag) der einfallenden Welle betrug bei fortgenommener Blende am Orte des Blendenrandes 80% des Wertes am Ort der Blendenmitte. Der Abfall der Amplitude beträgt also höchstens 10%.

[19] Nach der optischen Formel (9).

Man erkennt eine außerordentlich gute Übereinstimmung mit dem berechneten Verlauf, was ganz besonders deutlich in Abb. 8, also bei den Messungen in der Blendenebene, hervortritt. Die durch die Blende hervorgerufene Störung wird quantitativ richtig beschrieben, wenn man sich die beugende Öffnung nach dem Huyghensschen Prinzip mit elementaren Dipolstrahlern belegt denkt. Weitere Untersuchungen müssen erweisen, ob dieses zunächst nur für die Mittelnormale gewonnene Ergebnis auch für beliebige Aufpunkte Gültigkeit besitzt.

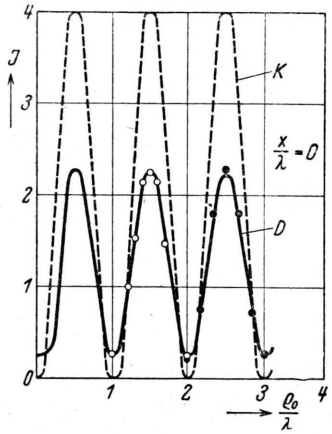


Abb. 8. Intensitätsverlauf im Mittelpunkt der Öffnung in Abhängigkeit vom Blendenradius.
---- (K) Kugelstrahler, ——— (D) Hertzsche Dipole als Elementarerreger.
● Meßpunkte bei $\lambda = 6$ cm. ○ Meßpunkte bei $\lambda = 10$ cm.

Schließlich sei noch vermerkt, daß die Messungen mit denen von Erler[1] trotz der verschiedenen Empfängertypen[20] insgesamt recht gut übereinstimmen[21]. Das legt die Vermutung nahe, daß der von Born erwähnte Einfluß einer endlichen Empfängergröße a unterhalb eines bestimmten Verhältnisses a/ϱ_0 auf das Gesamtergebnis relativ gering ist.

Eine für die Praxis bedeutsame Folgerung aus diesen Ergebnissen ist die Möglichkeit einer Feldverstärkung mittels Lochblende. Aus (7) ergibt sich mit ausgezeichneter Näherung die Lage der Extrema bei

$$x = \frac{\lambda}{n}\left\{\left(\frac{\varrho_0}{\lambda}\right)^2 - \left(\frac{n}{2}\right)^2\right\}, \qquad (10)$$

[20] Erler verwendet ein in einen $\lambda/2$-Dipol eingeschaltetes Thermokreuz.

[21] Insbesondere nimmt die Feldenergie für große x langsamer als zu erwarten ab, wofür eine Erklärung noch aussteht.

wobei $n = 1, 3, 5, \ldots . 2m+1, \ldots$ die Lage der Maxima und
$n = 2, 4, 6, \ldots . 2m, \ldots \ldots .$ die Lage der Minima liefert.

Die Zahl z der überhaupt möglichen Extremalstellen ist für $\varrho_0 = \nu\,\lambda/2$, ν ganzzahlig, gleich

$$z = \nu - 1\,, \tag{11}$$

so daß also für $\varrho_0 \leqq \lambda/2$ ein Extremum überhaupt nicht eintreten kann. Die zugehörigen Funktionswerte erhält man durch Einsetzen von (10) in (7):

$$\left|A_D^{\,2}\right|_{\text{Extr.}} = \left\{1 \pm \frac{16\,(\varrho_0/\lambda)^4 + n^4}{(4\,(\varrho_0/\lambda)^2 + n^2)^2}\right\}^2. \tag{12}$$

Man sieht, daß im Hauptmaximum ($n = 1$) eine wesentliche Verstärkung des Feldes gegenüber der einfallenden Welle stattfindet. Mißt man mit einem quadratisch anzeigenden Instrument, so ist die obere Grenze für diesen Verstärkungsfaktor 4[22]. Inwieweit er erreicht wird, hängt gemäß (12) einzig und allein von der Größe von ϱ_0/λ und damit von dem technisch möglichen Querschnitt des eingestrahlten Bündels ab. Gleichzeitig wächst auch der in der Praxis interessierende „Verstärkungsbereich" auf der x-Achse (s. Abb. 2—6). Aus (7) findet man für die „Halbwertsbreite" b des Hauptmaximums

$$A_D^{\,2} > 2 \text{ innerhalb } b = \frac{4}{3}\left(\frac{\varrho_0}{\lambda}\right)^2 + \frac{1}{4}. \tag{13}$$

In diesem Bereich kann also eine wesentliche Verstärkung der Intensität (Faktor 2—4) durch die Blende erreicht werden.

In Abb. 9—11 ist genau wie in Abb. 8 für $x = 0$ die Intensität als Funktion des Blendenradius für $x/\lambda = 2$, 4 und 8 dargestellt. Die praktische Bedeutung dieser Kurven besteht darin, daß man ihnen entnehmen kann, welche Blendenöffnung man anwenden muß, um bei einer bestimmten Wellenlänge und fest vorgegebener Empfängerentfernung die größtmögliche Intensität zu erreichen.

Nachdem sich der eingangs rein anschaulich aus dem Huyghens-Fresnelschen Prinzip gewonnene Ansatz (2) zur Beschreibung der beobachteten Beugungserscheinungen außerordent-

[22] Dieser Faktor 4 ergibt sich schon mit den weitaus primitiveren Hilfsmitteln der Fresnelschen Zonenkonstruktion, s. z. B. Gehrke, Handb. d. physik. Optik, Leipzig 1927, S. 504.

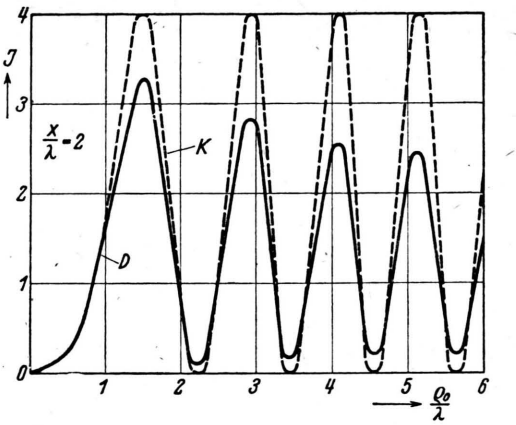


Abb. 9.

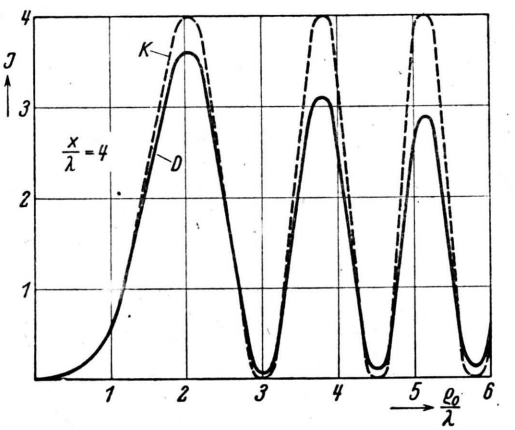


Abb. 10.

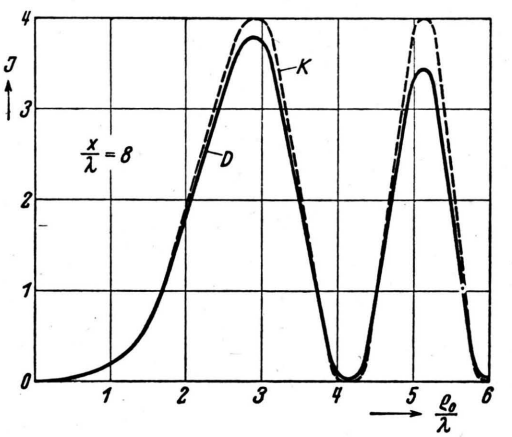


Abb. 11.

Abb. 9—11. Intensitätsverlauf in Abhängigkeit vom Blendenradius für Punkte auf der Mittelnormalen mit den Koordinaten $x = 2\,\lambda$, $4\,\lambda$ und $8\,\lambda$.
---- (K) Kugelstrahler, ——— (D) Hertzsche Dipole als Elementarerreger.

lich gut bewährt hat, soll abschließend untersucht werden, inwieweit er mit einer strengeren Theorie verträglich ist.

Die theoretische Grundlage für die näherungsweise Behandlung aller lichtoptischen Beugungsprobleme bildet die bekannte Kirchhoffsche Integralformel[23]

$$u_P = \frac{1}{4\pi} \oint_B \left\{ u \frac{\partial v}{\partial n} - v \frac{\partial u}{\partial n} \right\} df. \quad (14)$$

Sie liefert die Erregung in einem Punkt P als Integral der Lichterregung über die Begrenzung B eines P enthaltenden, die Lichtquelle ausschließenden Gebietes[24]. Wählt man

$$v = e^{-ikr}/r + e^{-ikr'}/r',^{25} \quad (15)$$

so wird aus (14)

$$u_P = -\frac{1}{2\pi} \iint_F \frac{e^{-ikr}}{r} \frac{\partial u}{\partial n} df. \quad (16)$$

Setzt man auf der Rückseite des Schirmes $\partial u/\partial n$ gleich Null, in der Beugungsöffnung jedoch gleich der ungestörten einfallenden Lichterregung, so beschreibt (16) die Beugung an einem beiderseitig reflektierenden, jedoch nur an der beschatteten Seite im Sinne der Randbedingung $\partial u/\partial n = 0$ „vollkommen blanken" Schirm[26].

Beschränkt man sich wiederum auf eine einfallende ebene Welle

$$u^{(e)} = u_0 \, e^{-ikx},$$

so geht (16) in (1) über, womit sich das Huyghens-Fresnelsche Prinzip hier als Spezialfall der strengen Kirchhoffschen Formel ergibt.

Gegenüber lichtoptischen Problemen[27] kann u_P bei der Anwendung auf Hertzsche Wellen nicht mit einer Komponente der elektrischen Feldstärke identifiziert werden[28], sondern ist z. B. als Komponente des Hertzschen Vektors $\mathfrak{Z}$[28] anzusehen. Der einfallenden ebenen Welle entspricht dann der Ansatz

$$Z_x^{(e)} = 0\,, \; Z_y^{(e)} = 0\,, \; Z^{(e)} = Z_z^{(e)} = Z_0 \, e^{-ikx},$$

und der (16) analoge Ausdruck lautet

$$Z_z = \frac{i}{\lambda} Z_0 \iint_F \frac{e^{-ikr}}{r} df, \quad (17)$$

wobei

$$\frac{\partial Z}{\partial n} = -ikZ_0 \text{ in der Öffnung,}$$
$$= 0 \text{ an der Schattenseite des Schirms}$$

angenommen wurde. Damit sind die aus

$$\mathfrak{E}_P = -\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \mathfrak{Z}}{\partial t^2} + \operatorname{grad} \operatorname{div}_P \mathfrak{Z} = \operatorname{rot}_P{}^2 \mathfrak{Z}, \quad (18)$$

$$\mathfrak{H}_P = \frac{1}{c} \operatorname{rot}_P \frac{\partial \mathfrak{Z}}{\partial t} \quad (19)$$

sich ergebenden Feldstärken Lösungen der Maxwellschen Gleichungen, was für die der Wellengleichung genügende Funktion u_P im allgemeinen nicht der Fall ist[29]. Die Auswertung von (18) liefert mit $k^2 Z_0 = E_0$ den oben verwendeten Ansatz (4), die von (19) ergibt unter Verwendung von (5) und mit $k^2 Z_0 = -H_0$

$$\left.\begin{aligned} H_x &= -\frac{H_0}{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_x^{r_0} \frac{e^{-ikr}}{r}\left(ik + \frac{1}{r}\right) \sqrt{r^2 - x^2}\, dr \cos\gamma \, d\gamma, \\ H_y &= H_0 \, e^{-ikx} - H_0 \int_0^{2\pi} \frac{x}{r_0} e^{-ikr_0} d\gamma, \\ H_z &= 0. \end{aligned}\right\} \quad (20)$$

Will man im Rahmen einer allgemeinen elektromagnetischen Lichttheorie das Huyghens-Fresnelsche Prinzip für die Feldvektoren $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ formulieren, so steht man vor der Aufgabe, auf einer geschlossenen Fläche die fiktiven Sekundärstrahler zu ermitteln, die die Wirkung äußerer Lichtpunkte auf das Innere ersetzen können. Eine derartige Rechnung[30] liefert für diese Erreger

[23] Z. B. Gg. Joos [11], S. 335.

[24] Über die aus der beschränkten Anwendbarkeit der *strengen* Formel entspringenden Mängel gegenüber einer exakten Lösung s. z. B. Handb. d. Physik XX, Kap. 7, Einleitung; K. F. Novobatzky, Z. Physik **119**, 102 [1942].

[25] Die Anwendung der Greenschen Funktion für den Halbraum nach Sommerfeld, die nur bei ebenen Schirmen möglich ist, gestattet, aus der Kenntnis von $\partial u/\partial n$ *allein* — s. Gl. (16) — die geforderte Lösung herzustellen, während im allgemeinen die Vorgabe von u *und* $\partial u/\partial n$ auf dem Schirm erforderlich ist, was zu mathemat. Schwierigkeiten führt. Vergl. hierzu Riemann-Weber, Differentialgleichungen der Physik, II, Braunschweig 1927.

[26] A. Rubinowicz, Ann. Physik (4) **53**, 257 [1917].

[27] Wesentlich ist dort nur, daß die Intensität u^2_P proportional ist.

[28] Cl. Schaefer [5], S. 319, Fußnote 1, und S. 596.

[29] Kottler, Ann. Physik (4) **71**, 457 [1923].

[30] J. Lamor, Proc. London Math. Soc. **1**, 1 [1903].

neben elektrischen auch magnetische Dipole. Indessen ergeben auch die Formeln (4) und (20) bei Anwendung auf die ungestörte Wellenausbreitung die eingestrahlte elektromagnetische Welle. Die nähere Rechnung zeigt, daß zur Erfüllung dieser physikalischen Forderung im Falle der ebenen Welle die Annahme von elektrischen *oder* magnetischen Belegungen der Integrationsfläche ausreichend ist. Unser zunächst rein anschaulich gewonnener Ansatz (2) erweist sich zusammen mit dem hier nicht weiter interessierenden[31] Ausdruck für das Magnetfeld als Spezialfall der auf die elektromagnetische Lichttheorie übertragenen Kirchhoffschen Formel.

Ihre Verwendbarkeit für die Beugungstheorie ist an die Kenntnis der Werte von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ auf einer den Aufpunkt umgebenden Fläche gebunden. Die in der Lichtoptik angenommenen Randwerte (s. o.) stellen physikalisch insofern eine Näherung dar, als wir tatsächlich selbst unmittelbar hinter dem Schirm abgebeugtes Licht haben und die Lichtverteilung in der Öffnung durch die Anwesenheit des Schirmes — zum mindesten auf Entfernungen von der Größe einer Wellenlänge — gestört wird. Der Einfluß dieser Bereiche auf das Integral (16) ist jedoch unbedeutend, weil die Abmessungen der Öffnungen stets hinreichend groß gegen die Lichtwellenlänge sind. Treffen dagegen Hertzsche Wellen auf eine metallische Blende, deren Dimensionen von der Größenordnung der Wellenlänge sind, so müßte nach dem eben Gesagten ein in der Öffnung angeordneter Indikator das Vorhandensein des Schirms anzeigen. Diese Vermutung wurde vom Experiment tatsächlich bestätigt; wenn wir trotzdem in Unkenntnis der durch den Schirm bedingten Modifikation des Feldes für eine erste Orientierung

$$\left.\begin{aligned} E &= E_z = E_0 \\ H &= H_y = H_0 \end{aligned}\right\} \text{in der Öffnung,} \qquad (21)$$
$$E = H = 0 \quad \text{an der Schattenseite des Schirms}$$

angenommen haben, so ist es wohl selbstverständlich, daß die durch diese willkürlich gewählten Randwerte gewonnenen Integrale der Maxwellschen Gleichungen gar keine Lösung des vorliegenden Randwertproblems sind. Das kommt auch darin zum Ausdruck, daß die aus (4) und (20) für die Integrationsfläche berechneten Werte von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ keineswegs mit den in (21) angenommenen übereinstimmen; insbesondere verschwinden $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ an der Rückseite des Schirmes nicht. Man könnte nun die ganze Betrachtung in folgender Weise rechtfertigen: Man faßt die durch das beschriebene Verfahren errechneten Feldstärken als erste Näherung auf, ermittelt aus ihnen die Randwerte und wiederholt mit diesen das Verfahren. Es ist zu vermuten, daß diese Methode der sukzessiven Approximation konvergiert, und es wäre zu zeigen, daß bereits der zweite Schritt einen vernachlässigbar kleinen Beitrag neben dem ersten ergibt. Solche Untersuchungen sind auch für lichtoptische Beugungserscheinungen — vermutlich wegen des dort schon erheblichen mathematischen Aufwands — niemals durchgeführt worden. Im Bereich Hertzscher Wellen hat man indessen die Möglichkeit, experimentell nachzuprüfen, inwieweit bereits das erste Glied der skizzierten Näherungsentwicklung die Erfahrung richtig wiedergibt. Unsere Messungen auf der Mittelnormalen und speziell im Mittelpunkt einer kreisförmigen Öffnung (s. Abb. 8) zeigen quantitative Übereinstimmung mit dem nach (4) errechneten Feldverlauf.

Hrn. Dozent Dr. K.-H. Hellwege danke ich für sein förderndes Interesse beim Fortgang der Arbeit, Hrn. Dipl.-Phys. R. Henke für wertvolle Diskussionen.

[31] Der zur Ausmessung des Feldes als Indikator dienende Detektor spricht auf das Magnetfeld nicht an.

Das Babinetsche Prinzip der Optik

Von Josef Meixner

Aus dem Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforschg. 1, 496—498 [1946]; eingegangen am 27. Juni 1946)

Es wird gezeigt, daß sich das Babinetsche Prinzip auch auf strenge Lösungen des elektromagnetischen Beugungsproblems übertragen läßt, wenn der beugende Schirm und der komplementäre Schirm eben und vollkommen leitend sind. Mit Hilfe dieses Prinzips kann aus dem elektromagnetischen Feld des einen Beugungsproblems das des komplementären Beugungsproblems für jeden Raumpunkt unmittelbar und in Strenge gewonnen werden.

Das Babinetsche Prinzip gibt einen einfachen Zusammenhang zwischen den Beugungserscheinungen bei Beugung einer elektromagnetischen Welle an einem ebenen Schirm bzw. in der dazu komplementären Öffnung. Dieses Prinzip gilt in der Regel als Ergebnis der Kirchhoffschen Beugungstheorie und bräuchte daher nicht notwendig in Strenge zu gelten. Doch hat v. Laue[1] bemerkt, daß sich dieses Prinzip in etwas modifizierter Form auf die strengen Lösungen des elektromagnetischen Beugungsproblems für den unendlich langen Streifen und den dazu komplementären Spalt übertragen läßt. Dies ist jedoch kein vereinzelter Ausnahmefall. Wir beweisen vielmehr im folgenden den Satz:

Trifft eine elektromagnetische Welle, aus dem Halbraum $z \geqq 0$ kommend, auf einen vollkommen leitenden ebenen Schirm F' mit einer ganz im Endlichen liegenden Öffnung F, so entsteht eine nach den Reflexionsgesetzen zu berechnende reflektierte Welle und eine von der Öffnung ausgehende Beugungswelle, welche in großer Entfernung den Charakter einer Kugelwelle hat. Ersetzt man nun

1. die reflektierte Welle, welche nur für $z > 0$ vorhanden ist, durch die Fortsetzung der einfallenden Welle in den Halbraum $z < 0$,

2. $\mathfrak{E}$ durch $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{H}$ durch $-\mathfrak{E}$ sowohl in der einfallenden wie in der gebeugten Welle,

so hat man die strenge Lösung des Problems der Beugung einer einfallenden elektromagnetischen Welle am vollkommen leitenden ebenen Schirm F, d. h. des komplementären Beugungsproblems.

[1] M. v. Laue, Handb. d. Experimentalphysik, Bd. VIII, S. 344. Leipzig 1928.

Im wichtigen Fall einer einfallenden *ebenen* Welle läßt sich dieser Satz noch etwas übersichtlicher formulieren:

Dem Übergang von einer parallel zur Einfallsebene polarisierten Lichtwelle zu einer senkrecht polarisierten und dem gleichzeitigen Übergang zur komplementären Beugungsfigur entspricht in der gebeugten Welle die Ersetzung von $\mathfrak{E}$ durch $\mathfrak{H}$ und von $\mathfrak{H}$ durch $-\mathfrak{E}$, d. h. in genügender Entfernung von der beugenden Öffnung bzw. dem beugenden Schirm eine Drehung der Polarisationsebene um 90°.

In den obigen Formulierungen ist vorausgesetzt, daß alle Wellen im Vakuum laufen; in einem homogenen Dielektrikum bleibt alles mit unwesentlichen Änderungen gültig.

Der Beweis ist verhältnismäßig einfach und gelingt durch Kombination der Methode, mit welcher Bouwkamp[2] das verfeinerte Babinetsche Prinzip für die Beugung akustischer ebener Wellen an ebenen Schirmen und komplementären Öffnungen beweist, mit dem Verfahren, womit der Verf.[3] das elektromagnetische Beugungsproblem an vollkommen leitenden ebenen Figuren auf zwei voneinander unabhängige skalare Beugungsprobleme zurückführt.

Für zeitlich periodische Vorgänge im Vakuum mit der Zeitabhängigkeit $e^{i\omega t}$ lauten die Maxwellschen Gleichungen

$$\text{rot}\,\mathfrak{H} = ik\,\mathfrak{E}, \quad \text{rot}\,\mathfrak{E} = -ik\,\mathfrak{H}. \tag{1}$$

[2] Ch. J. Bouwkamp, Theoretische en numerieke behandeling van de buiging door en ronde opening. Diss. (Groningen). Groningen-Batavia 1941.

[3] Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl., im Druck.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

k ist die Wellenzahl, $\mathfrak{E}$ die elektrische, $\mathfrak{H}$ die magnetische Feldstärke. Die vollkommene Leitfähigkeit des beugenden Objekts wird durch die Randbedingungen

$$\mathfrak{E}_{\text{tang}} = 0, \quad \mathfrak{H}_{\text{norm}} = 0 \tag{2}$$

berücksichtigt. Das elektromagnetische Feld $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$ kann man nach P. Debye[4] durch zwei skalare Potentiale Π_1 und Π_2 darstellen. Es ist, wenn $\mathfrak{r}$ = Radiusvektor

$$\mathfrak{E} = \text{rot rot } (\mathfrak{r}\,\Pi_1) - ik \text{ rot } (\mathfrak{r}\,\Pi_2), \tag{3}$$

$$\mathfrak{H} = ik \text{ rot } (\mathfrak{r}\,\Pi_1) + \text{rot rot } (\mathfrak{r}\,\Pi_2). \tag{4}$$

Beide Potentiale genügen der Wellengleichung

$$\Delta \Pi_i + k^2\,\Pi_i = 0 \qquad (i = 1,2). \tag{5}$$

Für das Bestehen der Randbedingungen (2) ist hinreichend, daß[3]

$$\Pi_1 = 0, \qquad \frac{\partial \Pi_2}{\partial n} = 0. \tag{6}$$

Die Randbedingungen haben nur dann die einfache Gestalt (6), wenn das vollkommen leitende beugende Objekt *eben* ist. Bei gekrümmten beugenden Flächen sind die Randbedingungen für Π_1 und Π_2 im allgemeinen von sehr komplizierter Art, insbesondere lassen sie sich außer in einigen wenigen Grenzfällen nicht in eine Bedingung für Π_1 allein und eine solche für Π_2 allein separieren. Auf der Möglichkeit der Separierung der Randbedingungen für Π_1 und Π_2 im Falle *ebener* vollkommen leitender Flächen beruht es, daß sich das vektorielle elektromagnetische Beugungsproblem auf zwei skalare Beugungsprobleme zurückführen läßt.

Wir zerlegen den Beweis des Babinetschen Prinzips in fünf Schritte.

1. Die Maxwellschen Gleichungen (1) bleiben ungeändert, wenn man $\mathfrak{E}$ durch $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{H}$ durch $-\mathfrak{E}$ ersetzt. In den Potentialen Π_1 und Π_2 bedeutet dies, daß Π_1 durch Π_2 und Π_2 durch $-\Pi_1$ ersetzt werden. Für die Randbedingungen (6) an einer vollkommen leitenden ebenen Figur gilt diese Invarianz jedoch nicht.

2. sei irgendein elektromagnetisches Wellenfeld durch die Potentiale Π_1^e, Π_2^e gegeben. Schneiden wir es durch die vollkommen leitende Ebene $z = 0$ ab, so müssen wir zum ursprünglichen Feld für $z \gtrless 0$ ein reflektiertes Feld Π_1^r, Π_2^r hinzunehmen, um die Randbedingungen (6) für $z = 0$ zu erfüllen. Die Potentiale für das gesamte Feld im Halbraum $z \gtrless 0$ lauten dann

$$\left.\begin{aligned} &\Pi_1^e(x,y,z) + \Pi_1^r(x,y,z) \\ &\qquad = \Pi_1^e(x,y,z) - \Pi_1^e(x,y,-z), \\ &\Pi_2^e(x,y,z) + \Pi_2^r(x,y,z) \\ &\qquad = \Pi_2^e(x,y,z) + \Pi_2^e(x,y,-z). \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Für dieses Feld sind die Randbedingungen (6) auf der ganzen Ebene $z = 0$ erfüllt

$$\Pi_1^e + \Pi_1^r = 0, \quad \frac{\partial \Pi_2^e}{\partial z} + \frac{\partial \Pi_2^r}{\partial z} = 0 \tag{8a,b}$$

für $z = 0$ und alle x, y.

Aus (7) folgt aber weiter, daß die Beziehungen gelten

$$\frac{\partial \Pi_1^e}{\partial z} = \frac{\partial \Pi_1^r}{\partial z}, \qquad \Pi_2^e = \Pi_2^r \tag{9a,b}$$

für $z = 0$ und alle x, y.

3. Wir zerlegen nun die vollkommen leitende Ebene $z = 0$ in zwei Teilstücke F und F', von denen F ganz im Endlichen liegt. Dann können wir zwei verschiedene Beugungsprobleme unterscheiden. Die einfallende Welle sei immer durch Π_1^e, Π_2^e gegeben.

Bei der Beugung einfallenden Welle an F' (Beugung an der Öffnung) wird die einfallende Welle durch die Ebene $z = 0$ abgeschnitten; wir haben für $z \gtrless 0$ die einfallende und die oben berechnete reflektierte Welle, darüber überlagert sich eine von der Öffnung ausgehende Beugungswelle Π_1^b, Π_2^b; für $z \lessgtr 0$ ist nur diese Beugungswelle vorhanden. Sie hat für $z \gtrless 0$ in großer Entfernung von der Öffnung den Charakter einer Kugelwelle.

Bei der Beugung der einfallenden Welle an F' (Beugung am Schirm) wird sich die einfallende Welle über den ganzen Raum fortsetzen, darüber überlagert sich jedoch eine von F ausgehende Beugungswelle, die in großer Entfernung von F den Charakter einer Kugelwelle hat.

4. Beugung am Schirm F' mit der Öffnung F.

Wir verstehen unter Π_1^e, Π_2^e die Potentiale des einfallenden elektromagnetischen Feldes, unter Π_1^r, Π_2^r die bereits in (7) eingeführten Potentiale des an $F + F'$ reflektierten Feldes; die Öffnung wird durch den Ansatz einer Kugelwelle mit den Potentialen Π_1^b, Π_2^b, welche der Ausstrahlungsbedingung genügen, berücksichtigt. Für

[4] Ann. Physik **30**, 57 [1909].

das elektromagnetische Feld machen wir den Ansatz

$$\Pi_1 = \begin{cases} \Pi_1^e + \Pi_1^r + \Pi_1^b(x,y,z) & \text{für } z \geqq 0, \\ + \Pi_1^b(x,y,-z) & \text{für } z \leqq 0; \end{cases} \tag{10}$$

$$\Pi_2 = \begin{cases} \Pi_2^e + \Pi_2^r + \Pi_2^b(x,y,z) & \text{für } z \geqq 0, \\ - \Pi_2^b(x,y,-z) & \text{für } z \leqq 0. \end{cases} \tag{11}$$

Dieser Ansatz muß folgenden Forderungen Genüge leisten.

a) Π_1^b und Π_2^b genügen der Wellengleichung.

b) Sie haben für große Entfernung von F den Charakter von Kugelwellen, welche von F ausgehen, d. h. sie genügen der Sommerfeldschen Ausstrahlungsbedingung[5].

c) Sie erfüllen auf F' die Randbedingungen (6), d. h. wegen (8a, b)

$$\Pi_1^b = 0, \quad \frac{\partial \Pi_2^b}{\partial z} = 0 \qquad \text{auf } F'. \tag{12a,b}$$

d) Auf F, d. h. in der Öffnung, müssen sich die Werte der Funktionen Π_1 bzw. Π_2 sowie ihre Ableitungen nach x, y, z von $z < 0$ her und von $z > 0$ her stetig aneinanderschließen, also wegen (9a, b)

$$\frac{\partial \Pi_1^b}{\partial z} = -\frac{\partial \Pi_1^e}{\partial z}; \quad \Pi_2^b = -\Pi_2^e \quad \text{in } F. \tag{13a,b}$$

Diese vier Forderungen stellen bei gegebener einfallender Welle ein gemischtes Randwertproblem dar: Es sind die Werte von $\partial \Pi_1^b/\partial z$ bzw. Π_2^b auf F, von Π_1^b bzw. $\partial \Pi_2^b/\partial z$ auf F' und die Ausstrahlungsbedingung, daß sich Π_1^b und Π_2^b in großer Entfernung von F für $z > 0$ und für $z < 0$ wie auslaufende Kugelwellen verhalten sollen, gegeben. Hieraus folgen, die Existenz der Lösungen vorausgesetzt, ihre Eindeutigkeit sowie die Symmetrieeigenschaften von Π_1^b bzw. Π_2^b bezüglich der Ebene $z = 0$, die bereits in den Ansätzen (10) und (11) vorweggenommen wurden.

5. Beugung am Schirm F. Unsere Aufgabe besteht nun darin, zu zeigen, daß die Potentiale

$$\Pi_1 = \begin{cases} \Pi_2^e + \Pi_2^b(x,y,z) & \text{für } z \geqq 0, \\ \Pi_2^e + \Pi_2^b(x,y,-z) & \text{für } z \leqq 0; \end{cases} \tag{14}$$

$$\Pi_2 = \begin{cases} -\Pi_1^e - \Pi_1^b(x,y,z) & \text{für } z \geqq 0, \\ -\Pi_1^e + \Pi_1^b(x,y,-z) & \text{für } z \leqq 0. \end{cases} \tag{15}$$

die Beugung einer einfallenden Welle mit den Potentialen Π_2^e, $-\Pi_1^e$ (entsprechend der Ersetzung $\mathfrak{E} \to \mathfrak{H}$, $\mathfrak{H} \to -\mathfrak{E}$) am vollkommen leitenden ebenen Schirm F darstellen. Das ist tatsächlich der Fall; denn

a) Π_1 und Π_2 genügen beide der Wellengleichung (5).

b) Die gebeugten Wellen Π_2^b und $-\Pi_1^b$ haben für große Entfernung von F den Charakter von Kugelwellen, welche von F ausgehen.

c) Auf F erfüllen sie die Randbedingungen (6). Es ist $\Pi_1 = 0$ wegen (13b) und $\partial \Pi_2/\partial z = 0$ wegen (13a).

d) Auf F' gelten die Stetigkeitsbedingungen. Daß Π_1 und $\partial \Pi_2/\partial z$ für $z = 0$ stetig sind, läßt sich unmittelbar aus (14) und (15) ablesen. Die Stetigkeit von $\partial \Pi_1/\partial z$ folgt aus (12b), die von Π_2 aus (12a). Da diese Stetigkeitseigenschaften identisch in x, y gelten, so sind auch alle Ableitungen nach x und y stetig. Aus der Wellengleichung (5) folgt dann, daß auch alle Ableitungen nach z stetig sind.

Damit ist nun alles bewiesen; denn der Übergang von den Potentialen Π_1 und Π_2 in (10) und (11) zu den Potentialen Π_1 und Π_2 in (14) und (15) bedeutet für die einfallende Welle und für die gebeugte, auslaufende Welle nichts anderes als die Ersetzung $\mathfrak{E} \to \mathfrak{H}$, $\mathfrak{H} \to -\mathfrak{E}$.

[5] A. Sommerfeld, Ber. dtsch. Math.-Ver. **21**, 309 [1913].

Untersuchungen an Kurzwellen-Echosignalen

Von Hanns Albrecht Hess*

(Z. Naturforschg. **1**, 499—505 [1946]; eingegangen am 5. Juni 1946)

Eine Meßmethode hoher Genauigkeit wurde für Zeichenuntersuchungen bei Telegraphie-Kurzwellensendern entwickelt. Überraschend genaue Laufzeitmessungen an Echosignalen entfernter Kurzwellensender im Frequenzbereich zwischen 10 und 20 MHz gelangen unter bestimmten ionosphärischen Bedingungen zu wenigen täglichen Stunden. Die Umlaufzeit eines Signals um den Erdball ergab sich als ein konstanter Wert zu 0,137788 Sekunden. Dieser scheint unabhängig von der Frequenz, Tageszeit und Jahreszeit zu sein. Entfernungsbestimmungen bei mehr als 1000 km vom Beobachtungsort entfernten Kurzwellensendern ließen sich mit einer Genauigkeit von ± 25 km durchführen. Diese aus zahlreichen Messungen der Jahre 1941—1944 gewonnenen Tatsachen ferner Amplitudenvergleiche bei Signalen, die mehrmals den Erdball umkreist hatten, sprechen für die v. Schmidtsche Theorie einer sogen. Gleitwellen-Ausbreitung entlang einer ionosphärischen Grenzschicht zwischen zwei verschiedenen Medien und gegen die bisherige Anschauung einer Kurzwellenübertragung, deren Zustandekommen durch mehrfache Zickzack-Reflexionen zwischen Ionosphäre und Erdoberfläche angenommen wird.

Das Auftreten der mehrfachen Zeichen bei der Kurzwellen-Ausbreitung ist im Schrifttum seit dem Jahre 1926 bekannt. Untersuchungen auf diesem Gebiet wurden von Quäck und Mögel (Deutschland)[1], T. L. Eckersley (England)[2] und A. H. Taylor und L. C. Young (USA.)[3] durchgeführt. Mögel fand für die gemessenen Laufzeiten der Echosignale Werte, die nur um 1% verschieden waren. Taylor und Young fanden größere Abweichungen der Laufzeiten voneinander, und zwar in der Größenordnung von 5%. Da solche Ergebnisse in einem bemerkenswerten Widerspruch zu den Echolotungen an den ionosphärischen Schichten standen, wurde besonders die Richtigkeit der Mögelschen Messungen angezweifelt, denn bekanntlich sind die bei der Echolotung gemessenen Höhen der Ionosphärenschichten durch starke tägliche und jahreszeitliche Schwankungen gekennzeichnet.

O. v. Schmidt[4] hat auf Grund der Mögelschen Messungen eine neue Theorie der Kurzwellen-Ausbreitung entwickelt. An dem von ihm geleiteten Institut für Physik in Berlin-Gatow wurde 1941 mit diesbezüglichen Messungen begonnen. Es sollte durch systematische Untersuchungen mit verbesserten Geräten festgestellt werden, ob die Erdumläufe durch mehrfache Zickzack-Reflexionen zwischen den ionosphärischen Schichten und der Erdoberfläche, oder durch eine Gleitwellen-Ausbreitung entlang einer ionosphärischen Grenzschicht erklärt werden könnten.

Die ersten in Berlin-Gatow im September und Oktober 1941 mit erheblich verbesserten Apparaten durchgeführten Messungen zeigten bei Kurzwellensendern aus Europa, Ostasien und Südamerika überraschende Ergebnisse, so daß sich bei mehr als 1000 km entfernten Stationen eine genaue Bestimmung der Entfernung als möglich erwies.

Da in Ländern höherer geographischer Breite auf Grund einfacher Überlegungen eine über längere tägliche Zeiten dauernde Echotätigkeit bei Kurzwellen-Signalen erwartet werden mußte, wurde zum Zwecke gründlicher Untersuchungen eine wissenschaftliche Expedition nach Dänemark ausgerüstet. Vom 6. Dez. 1941 bis 1. April 1944 wurden die Messungen in Frederikshavn — geographische Koordinaten: 57° 26′ N, 10° 29′ E — durchgeführt, und am 2. April 1944 wurde die Station nach Randers — geographische Koor-

* Ulm (Donau), Schadstr. 24.

[1] E. Quäck, Neues über die Ausbreitung von kurzen Wellen, Jb. drahtl. Tel. **28**, 177 [1926]; E. Quäck, Weitere Mitteilungen über die Ausbreitung von Kurzwellen, Jb. drahtl. Tel. **30**, 41 [1927]; Quäck u. Mögel, Doppel- und Mehrfachzeichen bei Kurzwellen, E.N.T. **6**, 45 [1929].

[2] Short wave wireless telegraphy, Journal I.E.E. 600 [1927].

[3] Studies of High-Frequency Radio-Wave-Propagation Proc. I.R.E. **16**, Nr. 5 [1928].

[4] Über die Totalreflexion in der Akustik und Optik, Ann. Physik **19**, 891 [1934]. Neue Erklärung des Kurzwellenumlaufes um die Erde, Z. Techn. Physik **17**, 443 [1936].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

dinaten: 56° 31′ N, 10° 02′ E — verlegt. Dort verblieb die Expedition bis zu ihrer Auflösung im Januar 1945.

1. Technischer Teil

In Abb. 1 ist die Zusammenstellung der Geräte wiedergegeben, mit denen in Frederikshavn die Messungen durchgeführt wurden. *E* ist ein normaler Kurzwellen-Superhet-Empfänger (Philips CR 101). Die Zwischenfrequenz dieses Empfängers, die etwa bei 750 KHz liegt, wurde mittels eines dazwischengeschalteten kleinen Kondensators auf die Mischstufe *M* geleitet. Durch einen variablen Oszillator wurde diese Zwischenfrequenz überlagert und es entstand dadurch eine zweite Zwischenfrequenz, die je nach der Art der photographischen Aufnahmen zwischen 50 und 100 KHz verändert werden konnte. Diese zweite Zwischenfrequenz, die die empfangenen Funksignale übertrug, wurde auf den einen Strahl des

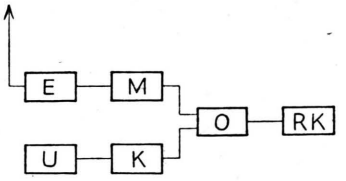


Abb. 1. Schema der experimentellen Anordnung.

Zwei-Strahl-Oszillographen *O* geleitet. Sie wurde „Schreibfrequenz" genannt, da sie für die photographische Wiedergabe der Funksignale auf den Filmstreifen verantwortlich war. Auf den anderen Strahl des Oszillographen wurde eine 500-Hertz-Meßfrequenz gebracht, die durch einen 500-Hertz-Stimmgabelgenerator *U* erzeugt wurde. Durch einen Thermostaten konnte die Meßfrequenz auf 10^{-7} Hertz konstant gehalten werden. Die sinusförmige 500-Hertz-Frequenz war für genaue Messungen ungeeignet und wurde daher in einem Kippgerät *K* verzerrt. Die auf diese Weise erhaltenen Zacken mit einem Abstand von 2 Millisekunden gestatteten eine sichere Vermessung durch das Mikroskop bei einer Genauigkeit von $^1/_{100}$ mm. Durch die Registrierkamera *RK* werden die Funksignale und die Meßfrequenzzacken auf die rasch ablaufenden Papierfilmstreifen aufgenommen. Die Filme hatten im allgemeinen eine Länge von 10 m.

Bei Messungen in Berlin-Gatow wurde die 1000-Hertz-Normalfrequenz der Physikalischen Technischen Reichsanstalt benutzt, die durch ein besonderes Kabel dorthin übertragen wurde. Die Quarzfrequenz der PTR hatte eine Genauigkeit von 10^{-9} Hertz.

Für den Kurzwellenempfang wurden Richtantennen benutzt. Wegen ihrer Strahlungscharakteristik schienen die sogen. „Langdrahtantennen" am besten für die Messungen geeignet zu sein, denn solche Systeme, die mehrere aneinandergereihte Dipole darstellen, strahlen bzw. empfangen gebündelt aus zwei entgegengesetzten Richtungen. Diese sind nahezu durch die gerade Richtung des Antennendrahtes als Achse festgelegt. Für den Empfang des direkten und des indirekten Zeichens, letzteres kommt gerade aus der entgegengesetzten Richtung an, stellen solche Antennensysteme eine ausgezeichnete und billige Lösung dar. 4 Langdrahtantennen, jede mit einer Länge von etwa 100 m (5 λ bei 20 m Wellenlänge) wurden in Frederikshavn für die folgenden 4 Himmelsrichtungen benutzt: 1. Nord—Süd, 2. Nordost—Südwest, 3. West—Ost, 4. Nordwest—Südost.

Die Geräte zur Aufnahme der Kurzwellensignale wurden in bezug auf ihre Meßgenauigkeit und die photographische Wiedergabe gegenüber denen erheblich verbessert, die durch Mögel in den Jahren 1927 bis 1934 benutzt worden waren. Folgende wesentliche Verbesserungen wurden erzielt:

1. Die Frequenz, die auf das Braunsche Rohr des Oszillographen gegeben wurde und die für die Zeichnung der Kurzwellensignale auf den Filmstreifen verantwortlich war, wurde auf 50 bis 100 KHz erhöht. Mögel benutzte damals eine Frequenz von 1000 Hertz, die er auf einen Schleifenoszillographen brachte.

2. Die Ablaufgeschwindigkeit der Papierfilmstreifen wurde von 40 cm/sec auf 400 bis 1000 cm/sec erhöht.

3. Die Genauigkeit der Zeit-Meßfrequenz wurde von 1 % auf $^1/_{100}$ % erhöht.

2. Ergebnisse der Messungen und Untersuchungen

a) Bestimmung der Zeiten der Echotätigkeit durch systematische Beobachtungen

Schon die ersten Untersuchungen von Quäck und Mögel während der Jahre 1926 bis 1933 zeigten, daß das Auftreten und die Intensität der rückwärtigen Zeichen und Erdumläufe von der Tageszeit und der Jahreszeit abhängen. Auch Veränderungen, die sich über mehrere Jahre erstreckten und im Zusammenhang mit der elfjährigen Sonnenfleckenperiode stehen, wurden damals schon erkannt. Diese Autoren gelangten auf Grund ihrer Beobachtungen zu der Erkenntnis, daß die eine normale Kurzwellenübertragung allgemein stark beeinträchtigenden rückwärtigen Zeichen und Erdumläufe fast ausschließlich während der Dämmerungszeit auftreten. Als Zone für eine optimale Ausbreitung solcher Echosignale wurde der den Erdball umgebende Dämmerungsgürtel angesehen.

Alle diese früheren Feststellungen haben sich bei den neueren Untersuchungen ebenfalls wieder ergeben. Jedoch mußten auch zuweilen größere Abweichungen vom Dämmerungsgroßkreis hinsichtlich des Auftretens der Echosignale verzeichnet werden. Systematische, über ein Jahr in Frederikshavn durchgeführte Untersuchungen lieferten über das zeitliche Auftreten der Echosignale sowie über ihre Stärke und besonders über die Art und Kennzeichen derselben umfangreiches Material. Abb. 2 zeigt bei Kurzwellensendern in USA., Japan und Südamerika die im Verlauf von 12 Monaten gewonnenen Aufzeich-

nungen über die Echos zu den einzelnen Tagesstunden. Da jeden halben Monat eine Zusammenstellung gemacht wurde, sind 24 Diagramme für 24 halbe Monate eingetragen. Für jedes Diagramm ist auf der Abszisse die Uhrzeit (MEZ.) aufgetragen; die Ordinate beurteilt die relative Stärke der Echosignale, geschätzt entsprechend den funkerischen Gepflogenheiten des *Fram*-Codes nach Lautstärke „1—5". Die eingetragenen Kurven für die Echolautstärke stellen das Mittel von je 15 Tagen dar. Aus der Abbildung ist zu ersehen, daß die Echotätigkeit zu verschiedenen Tageszeiten auftritt, und man kann erkennen, daß hierbei die jeweilige Richtung des Dämmerungsgürtels maßgebend ist. So treten Echos während des Winterhalbjahres bei Ostasien und Südamerika stets vormittags und bei Nordamerika stets nachmittags in Erscheinung. Im Mai, Juni, Juli und August ereignete sich die Echotätigkeit bei Stationen aus Ostasien und Südamerika nur noch während einiger Nachtstunden. Im Mai allerdings bestand zur Übergangszeit bei Ostasien sowohl vormittags als auch abends Echotätigkeit.

Um frühere Ergebnisse von Mögel zu überprüfen, in denen zum Ausdruck kam, daß während der Nachtstunden des Sommerhalbjahres niemals rückwärtige Zeichen aufgetreten, sondern als Echosignale stets nur Erdumläufe festgestellt worden seien, wurden während der Nachtstunden der Monate Mai, Juni, Juli und August 1943 Zeichenaufnahmen bei Kurzwellenstationen in Ostasien und Südamerika durchgeführt. Die Untersuchungen ergaben bei mehr als 80 Einzelfällen, daß bei japanischen Stationen während der Sommernacht stets nur *rückwärtige* Echosignale zu verzeichnen waren und daß nur in zwei Fällen außer den rückwärtigen Zeichen auch die Erdumläufe des direkten Zeichens vorhanden waren. Bei Stationen in Argentinien und Brasilien wurden dagegen ausnahmslos nur die direkten Zeichen und die Erdumläufe derselben festgestellt. Bei Abendaufnahmen an japanischen Stationen trat sehr häufig die Eigentümlichkeit in Erscheinung, daß die Feldstärke des rückwärtigen Zeichens oftmals größer war als die des direkten Zeichens.

Ob diese seltsamen Erscheinungen tatsächlich auf ionosphärischen Gesetzmäßigkeiten beruhen, oder ob rein technische Dinge, wie beispielsweise „Richtantennen" bei den Kurzwellensendern, als Ursache hierfür anzusprechen sind, konnte durch die Untersuchungen nicht geklärt werden.

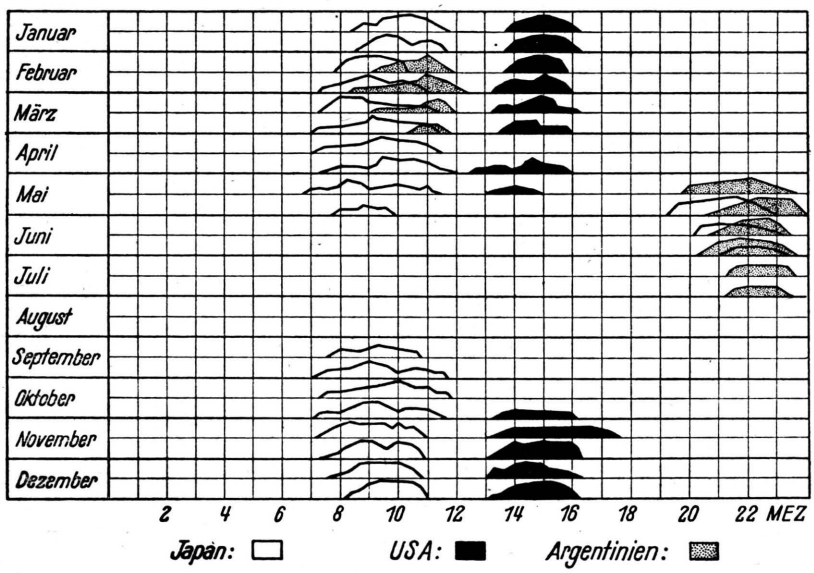


Abb. 2. Echotätigkeit in ihrer Abhängigkeit von den Jahres- und Tageszeiten.

b) Messungen an Funksignalen bei kommerziellen Telegraphie-Kurzwellensendern

Das Funksignal eines Kurzwellensenders im Frequenzbereich zwischen 10 und 20 MHz kann auf zwei Wegen vom Sender zum Empfänger gelangen, entweder auf dem direkten Großkreisweg, dann wird es in der vorliegenden Abhandlung *direktes Zeichen* benannt, oder das Zeichen gelangt auf dem gleichen Großkreis, aber in entgegengesetzter Richtung, zum Empfänger, dann nennt man es *indirektes* oder *rückläufiges Zeichen*. Außer diesen gibt es noch *Umläufe*. Falls das direkte Zeichen noch vollständig um die Erde herumläuft, wird es *direkter Umlauf* genannt. Läuft dagegen das indirekte Zeichen noch um die Erde herum, dann nennt man es *rückwärtigen Umlauf*. Es gibt ferner Fälle, jedoch treten sie seltener auf und setzen besonders gute Empfangsverhältnisse voraus, in denen ein Zeichen zwei- und dreimal um die Erde herumläuft.

Es läßt sich leicht eine Formel ableiten, nach der aus Laufzeitmessungen an Kurzwellensignalen eine

genaue Entfernungsbestimmung entfernter Kurzwellensender möglich ist. Sie lautet:

$$\frac{t_u - t_i}{t_u} = \frac{2\,d}{u},$$

wo t_u = Umlaufszeit (meßbar als Zeit zwischen dem Eintreffen des direkten Zeichens und des einmal direkt umgelaufenen Zeichens beim Empfangsort), t_i = Zeit zwischen dem Eintreffen des direkten und des rückläufigen Zeichens, d = Abstand Sender—Empfänger auf der Erdoberfläche, u = Erdumfang.

Setzt man $u = 40\,024$ km und $t_u = 0{,}137788$ sec, so ergibt sich:

$$d = \frac{40024}{2}\left(1 - \frac{t_i}{0{,}137788}\right) \text{km}.$$

den mußte, noch sich zu irgendwelchen Tages- oder Jahreszeiten verändert hat. Ebenso haben Untersuchungen, ob der t_u-Wert bei Echosignalen aus der Ost—West-Richtung gegenüber solchen aus der Nord—Süd-Richtung irgendwelche Abweichungen erkennen ließ, noch zu keinem — wohl außerhalb der Meßgenauigkeit liegenden — Ergebnis geführt.

d) Aufnahmen von rückläufigen Zeichen

Die Filmaufnahmen mit direkten und indirekten Kurzwellensignalen ermöglichten eine Entfernungsbestimmung entfernter Sender mit überraschender Genauigkeit. In der oben abgeleiteten Formel ist dabei lediglich der Wert der im Filmstreifen gemessenen Laufzeitdifferenz t_i zwischen dem direkten und dem rückläufigen Zeichen einzusetzen.

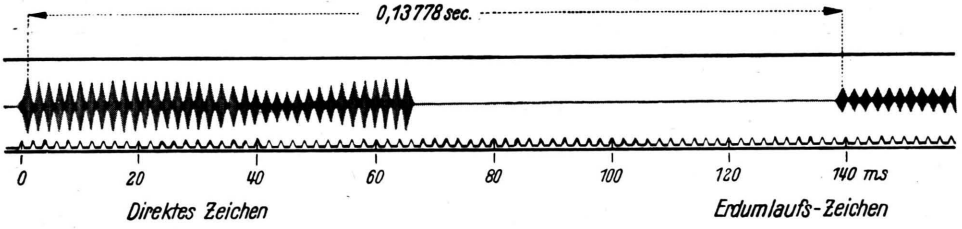


Abb. 3. Zeichen von LQB 2 — Monte Grande, Argentinien, 17570 kHz.

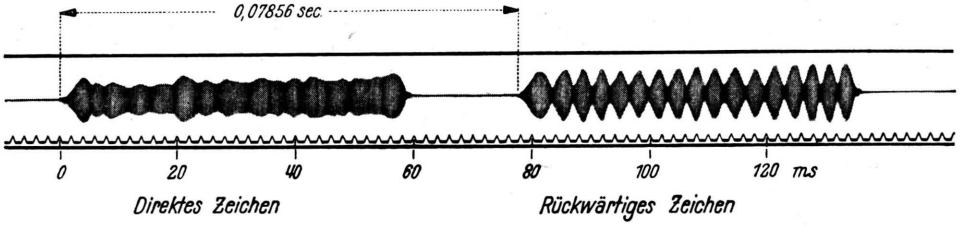


Abb. 4. Zeichen von JUP/JUD — Tokyo-Oyama, Japan, 13065 kHz, Entfernung 8598 km.

c) Aufnahmen von Umlaufszeichen um die Erde

Läuft ein direktes Zeichen in seiner ursprünglichen Richtung um die Erde herum, dann trifft es nach der Laufzeit $t_u = 0{,}137788$ sec zum zweitenmal beim Empfänger ein. Dieser Wert stellt das arithmetische Mittel aus 218 gut vermeßbaren Umlaufswerten dar.

Die Abb. 3 zeigt die Filmstreifenaufnahme von direktem Zeichen und direktem Umlauf bei der südamerikanischen Station LQB 2, Monte Grande, Argentinien, auf 17570 KHz. Der Sender ist stark durchmoduliert, wodurch eine genaue Vermessung der Laufzeiten wesentlich erleichtert wird.

Umfangreiche Untersuchungen haben ergeben, daß die Laufzeit t_u eine Konstante ist. Die Meßgenauigkeit hätte Abweichungen noch in der 5. Dezimalstelle erkennen lassen. Seltsamerweise hat es sich gezeigt, daß der t_u-Wert in keinem Falle von der Frequenz des Senders abhängig ist, wie zunächst vermutet wer-

Die große Mehrzahl aller in Frederikshavn aufgenommenen Filmrollen zeigt direkte und rückläufige Zeichen. Es waren allein 47 verschiedene Kurzwellenstationen auf allen Erdteilen Gegenstand dieser Messungen. Die Messungen schließen Entfernungen zwischen 2000 und 17000 km ein. Die Frequenzen der empfangenen Stationen lagen im Bereich zwischen 10 und 19 MHz.

Abb. 4 zeigt Signale von der japanischen Station JUP/JUD-Tokyo-Oyama auf 13065 KHz. Es fällt dabei wohl besonders auf, daß das rückwärtige Zeichen mit etwas größerer Amplitude ankommt und auch schärfer gezeichnet ist, während beim direkten Zeichen die Modulation durch ein sogen. „Mehrweg-Phänomen" verzerrt wird, d. h. das direkte Zeichen wird durch nahezu gleichzeitig, aber mit verschiedenen Phasen ankommende Signale geformt.

Abb. 5 stellt eine Aufnahme bei der nordamerikanischen Station WQL - New Brunswick (USA.) auf 14815 KHz dar. Tab. 1 zeigt die Vermessungswerte

Laufzeit t_i sec	Gemessene Entfernung km	Fehler km
0.096000	6068	+ 16
0.096158	6045	— 7
0.096814	6091	+ 39
0.096154	6046	— 6
0.096080	6057	+ 5

Tab. 1. Entfernungsmessung an einer 6052 km entfernten nordamerikanischen Station am 12. März 1942 um 14h40 MEZ.

eines etwa 10 m langen Filmstreifens dieser Station, auf dem sich fünf gut vermeßbare Stellen befinden.

e) Messungen an Mehrfachumläufen

Zum Zweck der genaueren Untersuchung von mehrfachen Erdumläufen wurden über die Kurzwellensender DLO — 19 947 KHz, DLN — 17 670 KHz, DLK — 15 075 KHz und DLJ — 13 925 KHz der Deutschen Reichspost Punktsignale in größeren zeitlichen Abständen gesandt.

Besonders gute Ergebnisse über solche mehrfachen Umläufe erbrachten die in Randers (Dänemark) durchgeführten Aufnahmen vom 19. Nov. 1944, 09h00 bis 10h00 MEZ., bei der Kurzwellenstation DLO-Rehmate auf 19 947 KHz. Es sei dabei erwähnt, daß dieser Sender eine Richtantenne nach Japan benutzte, wodurch die rückwärtigen Zeichen unterdrückt wurden.

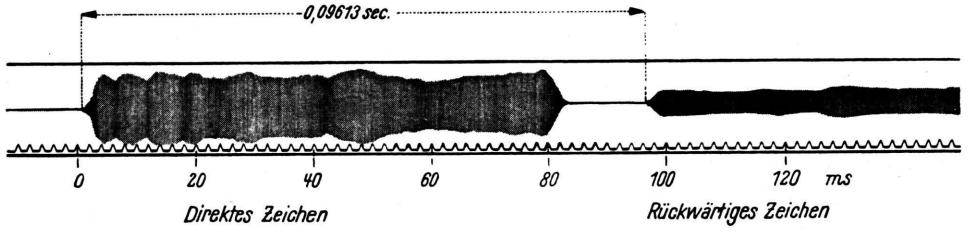


Abb. 5. Zeichen von WQL — New Brunswick, USA., 14 815 kHz, Entfernung 6052 km.

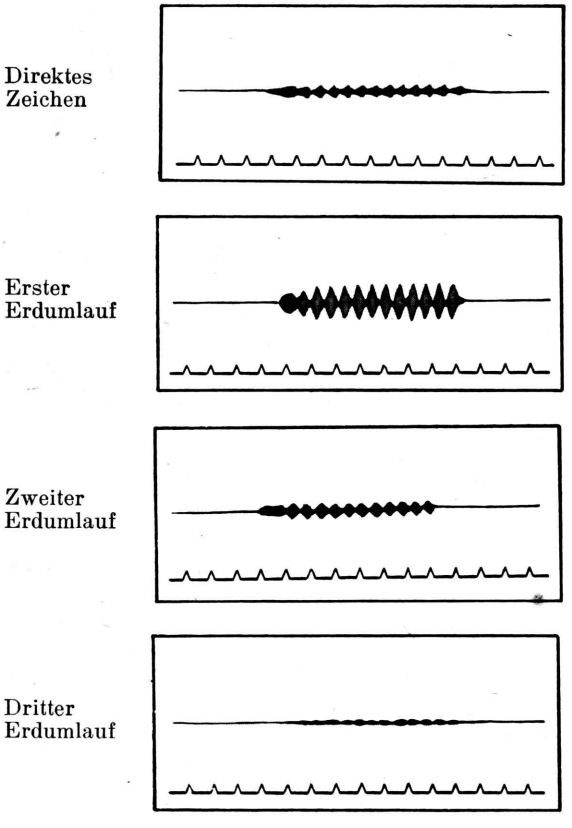


Abb. 6. Mehrfach-Umläufe um die Erde.

In Abb. 6 ist eine Filmaufnahme dieser mehrfachen Echos wiedergegeben. Die einzelnen Zeichen sind untereinander angeordnet, um so am besten verglichen werden zu können. Das Hauptzeichen, das bei nahen Stationen in mehrere, meist innerhalb kürzerer Laufzeiten nacheinander ankommende Einzelsignale zerlegt werden kann, zeigt nur geringe Feldstärke. (Diese Beobachtung wurde in der Regel bei allen Kurzwellensendern gemacht, die weniger als 1000 km vom Empfänger entfernt sind. Eine Entfernungsbestimmung gelang in solchen Fällen nur ganz selten.) Am stärksten ist der *erste* Umlauf. Der *zweite* Umlauf zeigt etwa noch ein Drittel der Feldstärke des ersten Umlaufes, und ebenfalls zeigt der *dritte* Umlauf ein Drittel der Feldstärke des zweiten Umlaufes. Der dritte Umlauf hat eine Entfernung von mehr als 120 000 km durchlaufen.

Es sei bemerkt, daß solche mehrfachen Erdumläufe nur unter besonders günstigen ionosphärischen Verhältnissen auf den Filmstreifen festgestellt wurden und meistens vor dem Eintreten ionosphärischer Störungen[5] zu verzeichnen waren. Über zu erwartende ionosphärische Stürme, die oft für mehrere Tage Ausfälle bei der gesamten Kurzwellenübertragung zur Folge haben und die von erdmagnetischen Störungen begleitet werden, konnten hierdurch Voraussagen getroffen werden. Gleichzeitig mit den Störungen auftretende Nordlichter wurden oftmals von Frederikshavn aus beobachtet.

[5] S. S. Kirby, N. Smith u. T. R. Gilliland, The nature of the ionosphere storm, Physic. Rev. **54**, 234 [1938].

f) Rechnerische Bestimmung des t_u-Wertes

Wenn die Großkreis-Entfernung zwischen Sender und Empfänger bekannt ist und die Laufzeitdifferenz zwischen direktem und indirektem Zeichen durch Messungen bestimmt werden kann, kann der t_u-Wert für jeden Fall berechnet werden, indem man die oben abgeleitete Formel nach t_u auflöst und die entsprechenden Werte einsetzt.

Diese Berechnungen wurden für 785 Werte durchgeführt und ergaben $t_u = 0{,}137767$ sec als Mittelwert, während bei 218 gemessenen Erdumläufen $t_u = 0{,}137788$ sec gefunden wurde. Dies entspricht einem Zeitunterschied von 0,000021 sec oder von 0,015 %.

3. Theoretischer Teil

Betrachtungen über die v. Schmidtsche Kopfwellentheorie

Prof. Dr. Oswald v. Schmidt verstarb am 28. März 1945 in Berlin-Gatow. Der Verfasser dieser Abhandlung hält es für seine Aufgabe, v. Schmidts wesentliche Ideen und Berechnungen weiterzugeben, nach denen eine ionosphärische Kurzwellenausbreitung durch die *Kopfwellentheorie* bewiesen werden soll.

Abb. 7 zeigt eine solche *Gleit-* oder *Kopfwellen*-Ausbreitung. Der vom Sender S nach der Ionosphäre aufsteigende Strahl pflanzt sich in einer ionosphärischen Grenzschicht mit konstanter Geschwindigkeit fort und streut beständig unter einem bestimmten Winkel[6] aus dieser Schicht Energie nach der Erdoberfläche ab. Der

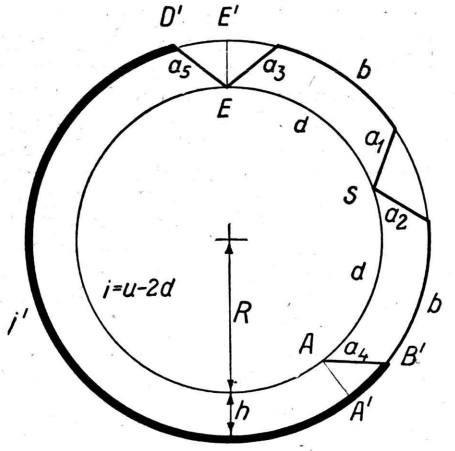


Abb. 7. Gleitwellenausbreitung um die Erde.
Direkter Weg: $a_1 + b + a_3$
Indirekter Weg: $a_2 + b + i' + a_5$

ionosphärische Weg: $a_1 + b + a_3$ vom Sender zum Empfänger entspricht dem entgegengesetzten Weg: $a_2 + b + a_4$ vom Sender bis zum Punkt A. Wenn das *direkte Zeichen* den Empfänger E erreicht hat, verweilt die nach der entgegengesetzten Richtung verlaufende Gleitwelle in der Nähe von A'. Sie läuft von dort nach D' weiter und erreicht den Empfänger

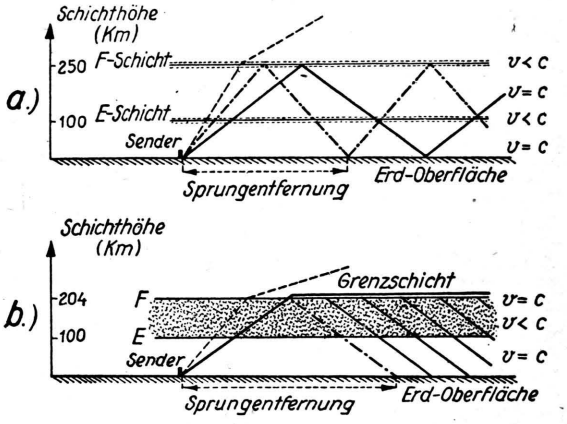


Abb. 8. Kurzwellenausbreitung.
a) Durch mehrfache Reflexionen,
b) durch Gleitwelle nach v. Schmidt.

E um die Laufzeit t_i später als das direkte Zeichen. Während der Zeit t_i wird also der Weg i' durchlaufen. Die Tatsache, daß die absteigenden und die aufsteigenden Strahlen a_1, a_2, a_3 und a_5 herausfallen, mag zur Erklärung der überraschenden Genauigkeit bei den gemessenen t_i- und t_u-Werten beitragen. Eine eventuelle Krümmung der Strahlen spielt keine Rolle.

Nimmt man nun an, daß sich die Radiowellen auf dem Kreis vom Radius $R + h$ mit Lichtgeschwindigkeit c fortpflanzen, so liefert die Beziehung:

$$\frac{R+h}{R} = \frac{c}{(u-2d)/t_i} = \frac{c}{u/t_u}$$

die Möglichkeit der Berechnung der Schichthöhe h. Aus 785 guten Vermessungen von Filmstreifen ergab sich als Mittelwert:

$$w_i = \frac{u-2d}{t_i} = 290515 \text{ km/sec}$$

und aus 218 gut vermeßbaren Erdumläufen:

$$w_u = u/t_u = 290476 \text{ km/sec}.$$

Dies gibt, zusammen mit $R = 6370$ km und $c = 299\,776$ km/sec in die Gleichung

$$h = R\left(\frac{c}{w_{i,u}} - 1\right) \text{ eingesetzt:}$$

$$h = 203 \text{ km } (w_i) \quad \text{und} \quad h = 204 \text{ km } (w_u).$$

Diese zwei aus verschiedenartigen Vermessungen stammenden Werte zeigen eine bemerkenswerte Übereinstimmung für die Höhe der ionosphärischen Grenzschicht.

[6] Von Kutowski u. Schüttlöffel bei Telefunken durchgeführte Messungen über Einfallswinkel bei entfernten Kurzwellensendern im Frequenzbereich zwischen 10 und 20 MHz ergaben Werte zwischen 15° und 22°.

O. v. Schmidt befaßte sich mit einer Gegenüberstellung von zwei möglichen Betrachtungen über eine ionosphärische Kurzwellenausbreitung, wie in Abb. 8a und 8b gezeigt wird. Gemäß der Theorie der *mehrfachen Reflexionen* zwischen Ionosphäre und Erdoberfläche — a — muß innerhalb der reflektierenden *E*-Schicht oder innerhalb der reflektierenden *F*-Schicht die Geschwindigkeit v kleiner sein als die Lichtgeschwindigkeit c. Zwischen diesen beiden Schichten und zwischen der *E*-Schicht und der Erdoberfläche ist $v = c$. Die Ausbreitung — b — ist als eine in einer ionosphärischen Grenzschicht verlaufende, beständig abstrahlende *Gleit-* oder *Kopfwelle* dargestellt. Diese Grenzschicht befindet sich 204 km über der Erdoberfläche. Die Geschwindigkeit v zwischen *E*- und *F*-Schicht ist kleiner als c. In der Grenzschicht und zwischen der Erdoberfläche und der *E*-Schicht ist $v = c$.

Nimmt man nach der Theorie der Radiowellenausbreitung durch mehrfache Zickzack-Reflexionen zwischen Ionosphäre und Erdoberfläche für die Höhe der reflektierenden *F*-Schicht 250 km an, wie sie auf Grund der Echolotung angenommen wird, so ergibt sich unter Berücksichtigung des t_u-Wertes von 0,137788 sec ein Abstrahlungswinkel von 3° gegen den Horizont. Tatsächlich liegen die von Kutowski und Schüttlöffel gemessenen Werte zwischen 15 und 25°. v. Schmidt ist der Ansicht, daß bei der Echolotung an den Ionosphärenschichten niemals *Entfernungen*, wie z. B. *Schichthöhen*, gemessen werden können, sondern tatsächlich nur *Laufzeiten*.

Die Tatsache einer überraschend genauen Bestimmung der Entfernungen bei entfernten Kurzwellensendern, zusammen mit anderen experimentellen Befunden, gab v. Schmidt die Veranlassung, sie als Wellenausbreitung entlang einer Grenzschicht zwischen zwei Medien zu deuten. Derartige *Gleit-* oder *Kopfwellen* hatte v. Schmidt schon auf dem Gebiet der Erd-Seismik entdeckt.

4. Zusammenfassung und Folgerungen

Das hauptsächliche Ergebnis dieser Untersuchungen offenbart sich in der wichtigen Tatsache, daß Entfernungsbestimmungen bei entfernten Kurzwellensendern im Bereich zwischen 10 und 20 MHz mit großer Genauigkeit möglich sind. Voraussetzung hierfür sind allerdings bestimmte Zustände in der Ionosphäre, die nur zu wenigen Tagesstunden erfüllt sind.

Wesentliche Punkte der wichtigsten Ergebnisse, denen nur experimentelle Erkenntnisse zugrunde liegen, seien in folgenden Abschnitten kurz zusammengefaßt:

1. Die Wiedergabe der *indirekten Zeichen*, *Umläufe* und der *mehrfachen Umläufe* auf den Filmstreifen ist von seltsamer Klarheit und Schärfe. Es sind dabei keine nennenswerten Verzerrungen durch sogen. *Mehrweg-Phänomene* festzustellen. *Indirekte Zeichen* und *Erdumläufe* sind außerdem wesentlich schärfer gezeichnet als die *direkten Zeichen*. Je größer die durchlaufene Entfernung eines Zeichens ist, desto schärfer ist es auf den Filmen gezeichnet. Größere Verzerrungen der *direkten Zeichen* traten nur bei solchen Stationen auf, deren Entfernung vom Beobachtungsort kleiner war als 1000 km. In diesen Fällen trat ein *Mehrweg-Phänomen* in Erscheinung, das durch in kurzen Zeitabständen mit verschiedenen Phasen eintreffende Signale verursacht wird.

2. Vergleiche zwischen den gemessenen Amplituden der *direkten Zeichen*, *indirekten Zeichen*, *direkten Umläufe*, *indirekten Umläufe* und besonders der *mehrfachen Umläufe* wurden angestellt. Dabei zeigte sich eine überraschend hohe Feldstärke, die hauptsächlich den *Umläufen* und *mehrfachen Umläufen* eigen ist. Amplitudenmessungen zwischen *direktem Zeichen* und *Umlauf* bei südamerikanischen Stationen ergaben, daß die Umläufe feldstärkemäßig im Mittelwert 20% des direkten Zeichens erreichten. Messungen zwischen *Umläufen* und *mehrfachen Umläufen* zeigten Werte bis zu 30%.

3. Zahlreiche Messungen und Untersuchungen über einen Zeitabschnitt von mehr als 3 Jahren ergaben für die Laufzeit des Kurzwellenumlaufes $t_u = 0{,}137788$ sec. Dieser Wert scheint ganz unabhängig zu sein von der Frequenz, ferner von der Tageszeit und der Jahreszeit. Auch traten keine Änderungen hinsichtlich der Laufzeit während des Verlaufes der 3 Jahre in Erscheinung. Veränderungen der gesamten Kurzwellenausbreitung, die entsprechend einer 11-jährigen Sonnenfleckenperiode eintreten, bewirken eine Verschiebung des Frequenzspektrums, innerhalb dessen die Kurzwellenechos auftreten, und zugleich eine Vergrößerung bzw. eine Verkleinerung der täglichen Echozeiten. Die Erdumlaufszeit bleibt jedoch als eine Konstante bestehen.

4. Nach der v. Schmidtschen Theorie ergibt sich für die Umlaufschicht eine Höhe von 203 km über der Erdoberfläche. Nach der Theorie der Zickzack-Reflexionen ergibt sich bei einem t_u-Wert von 0,137788 sec und einer Schichthöhe von 250 km ein Abstrahlungswinkel der Radiowellen von 3°, während im Durchschnitt Winkel von 20° gemessen wurden.

Diese experimentell nachgewiesenen Tatsachen stehen in einem bemerkenswerten Widerspruch zu den Ergebnissen der Echolotung an den Ionosphärenschichten bei senkrechter Inzidenz. Die durch die Echolotungen gewonnenen allgemeinen Erkenntnisse wurden bisher auch auf eine Kurzwellenausbreitung über große Entfernungen angewandt. Die daraus entspringende Folgerung, daß diese durch mehrfache Zickzack-Reflexionen zwischen Ionosphäre und Erdoberfläche zustandekommen würde, kann auf Grund der Ergebnisse dieser Abhandlung nicht aufrecht erhalten werden.

Untersuchung der optischen Eigenschaften von dünnen Aufdampfschichten mit Hilfe von Interferenzen im Totalreflektionsbereich[1]

Von Dierick Kossel

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Danzig

(Z. Naturforschg. 1, 506—508 [1946]; eingegangen am 12. Dezember 1945)

Das Licht einer in der Oberfläche einer planparallelen Platte angebrachten Quelle Q (Abb. 1) — etwa eines stark beleuchteten Punktes in einer streuenden Schicht (photographischer Emulsion) — erzeugt in dieser Schicht durch Reflexion an der Gegenseite der Platte einen scharf abgesetzten Kreis (R_I), an dem die Helligkeit nach außen sprunghaft zunimmt: diese bekannte Erscheinung entspricht der Totalreflexion Glas—Luft. Wird nun auf die Gegenseite eine

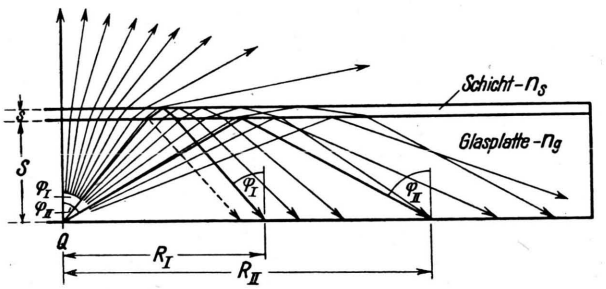


Abb. 1. Zur Entstehung der beiden Totalreflexionskreise an einer mit einem Flüssigkeitsfilm bedeckten Glasplatte. (φ_I, φ_{II}: Grenzwinkel der Totalreflexion an der Grenze Glas—Luft bzw. der Grenze Glas—Schicht.)

dünne Haut aufgebracht, deren Brechungsindex kleiner ist als der des Glases — zunächst etwa eine Flüssigkeitshaut —, so zeigt sich weiter außen ein neuer Intensitätssprung, der der Totalreflexion zwischen Glas und dieser Schicht entspricht. Aus dem Radius (R_{II}) des neuen Grenzkreises läßt sich die Brechzahl n_s der Schicht bestimmen.

An dünnen, interferenzfähigen Aufdampfschichten ist dieser äußere Grenzkreis nicht mehr unmittelbar beobachtbar. Dagegen ist jetzt das Gebiet zwischen den beiden Totalreflexionskreisen mit scharfen Interferenzstreifen der an der Grenze Glas—Schicht reflektierten und der an der Grenze Schicht—Luft totalreflektierten Bündel erfüllt. Das überrascht, weil auf Grund der rechnerischen Überlegungen gewohnter Art angenommen wird, daß die Interferenzstreifen an einer planparallelen Schicht verschwinden, sobald das Reflexionsvermögen an einer der beiden Grenzen $= 1$ wird[2].

Zur besseren Auflösung der Erscheinung wurden mit einer während des Aufdampfens sich

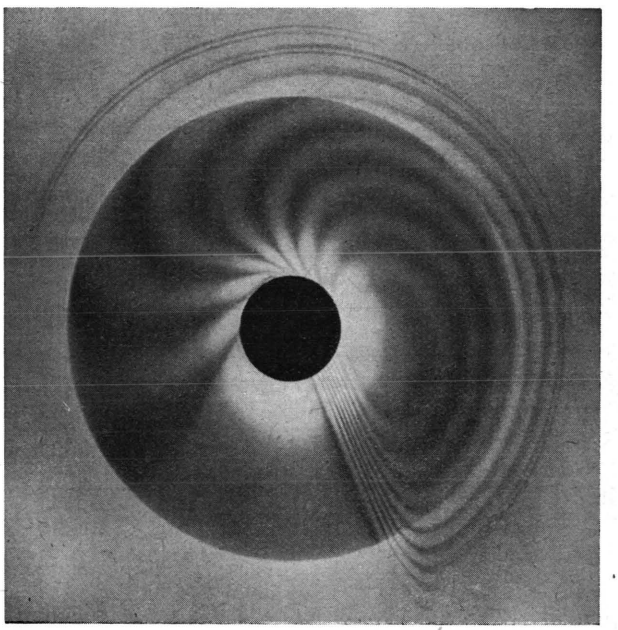


Abb. 2. Interferenzaufnahme an einer LiF-Schicht ($n_s = 1.12$).

öffnenden Sektorblende kreisrunde Schichten hergestellt, deren Dicke um den Umfang stetig zunimmt. Damit wird zugleich der äußere, der Aufdampfschicht entsprechende Totalreflexionskreis als Grenzkreis spiralenartig verlaufender Interferenzstreifen sicherer beobachtbar (Abb. 2), und es läßt sich wieder eine einfache Brechzahlbestimmung durchführen.

[1] Danziger Dissertation.

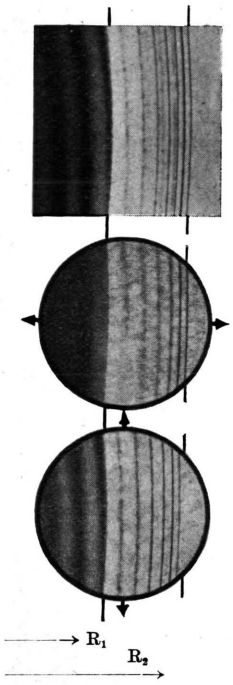
[2] Vergl. z. B. Artikel von M. v. Laue im Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XVIII, S. 235, Anm.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.



a) Beobachtung ohne Analysator: Vollständiges Streifensystem.

b) Beobachtung durch Polaroidfilter.
Durchtritt der Parallelkomponente: Äußeres Streifensystem.

c) Beobachtung durch Polaroidfilter.
Durchtritt der Senkrechtkomponente: Inneres Streifensystem.

Abb. 3. Ausschnitt aus einer Interferenz-Aufnahme.
Die Ebene der einfallenden und reflektierten Strahlen liegt waagerecht.

Die zwischen den beiden Totalreflexionskreisen liegenden Interferenzstreifen sind — den Mehrfachreflexionen der sie erzeugenden Bündel entsprechend — schärfer als vor der Totalreflexion (innerhalb R_I). Ihr den gewohnten Aussagen der Theorie widersprechendes Auftreten ist darauf zurückzuführen, daß das an der Grenzfläche Schicht—Luft total reflektierte Licht nicht zu 100% zurückkehrt, sondern beim Durchsetzen der Schicht durch Streuung geschwächt wird. Damit wird das effektive Reflexionsvermögen dieser Grenze kleiner als 1 und es kommt zur Ausbildung des Interferenzsystems. Auch die Einzelzüge des Intensitätsverlaufs entsprechen, wie eine eingehende Betrachtung des Aufbaues der Bündel zeigt, dieser Entstehung.

Die Interferenzstreifen sind im Totalreflexionsbereich häufig in scharfe Linienpaare aufgespalten. Die Komponenten erweisen sich als senkrecht zueinander polarisiert. Es liegt am nächsten, dies als Äußerung der Elliptizität anzusehen, die das reflektierte Licht im Totalreflexionsgebiet auf-

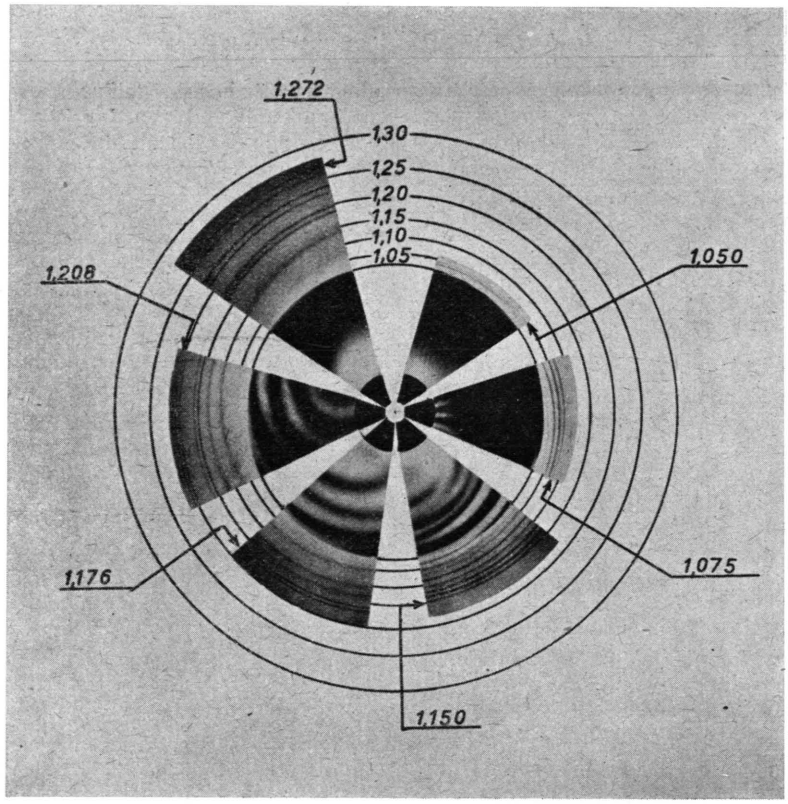


Abb. 4. Ausschnitte aus Interferenzaufnahmen an 6 bei verschiedenem Vakuum aufgedampften Kryolithschichten.

weist. Der Lagenunterschied der Minima für die beiden Polarisationsrichtungen würde dann daher rühren, daß die bei der Reflexion auftretenden Phasensprünge im Totalreflexionsgebiet für die beiden Schwingungskomponenten verschieden groß sind. Um dies zu sichern, stellte sich als lohnend heraus, einmal den gesamten Verlauf der Phasensprünge von senkrechter bis zu streifender Inzidenz in einem Schaubild zusammenzufassen. (Man erkennt an dieser Darstellung, die gesondert mitgeteilt werden soll, zugleich die Quelle der Widersprüche, die sich über eine so bekannte Erscheinung sogar zwischen verschiedenen klassischen Darstellungen der Optik finden.) Für die vorliegende Erscheinung zeigt sich, daß die Parallelkomponente jeweils das innere, die senkrechte das äußere Glied des Paars bilden sollte. Die Beobachtung zeigt die entgegengesetzte Lage (Abb. 3). Da auch die Absolutwerte der Aufspaltung um ein Mehrfaches größer sind, als der Elliptizität entspräche, ist zu schließen, daß Aufdampfschichten — auch aus von Natur aus nicht doppelbrechendem Material — häufig doppelbrechend sind.

Zur Erläuterung der Brechzahlbestimmung dient u. a. eine Aufnahmereihe an Kryolith ($n = 1{,}364$) (Abb. 4), die je nach dem Druck des beim Aufdampfen anwesenden Fremdgases Brechzahlen der Schicht von 1,05 an aufwärts ergibt. Die Dichte der beim höchsten Fremddruck entstehenden Schichten ist demnach nur ein Zehntel der des kompakten Materials. Der lose Aufbau gibt die Möglichkeit von Ordnungsdoppelbrechung und Streuwirkungen.

Beobachtungen über Thalliumdiffusion in kristallinem hexagonalem Selen[1]

Von B. GUDDEN (†) und KURT LEHOVEC

(Z. Naturforschg. **1**, 508—511 [1946]; eingegangen am 29. Juni 1946)

In der Nähe des Selen-Schmelzpunktes diffundiert Thallium in kristallinem hexagonalem Selen mit beträchtlicher Geschwindigkeit. Es wandern Thallium-Ionen. Die Diffusion kann spektroskopisch, bequemer jedoch durch die Beeinflussung der Selen-Leitfähigkeit verfolgt werden. Bisher wurden keine anderen Metalle mit ähnlichem Verhalten gefunden.

1.

Gelegentlich anderer Untersuchungen wurde ein Diffusionsvorgang beobachtet, der in mancher Hinsicht mit der von R. W. Pohl[2] und Mitarbeitern untersuchten Diffusion in Alkalihalogeniden übereinstimmt, im übrigen aber doch ein bisher unbekannter Typ zu sein scheint. Wir berichten über unsere bisherigen Erfahrungen und hoffen zu gegebener Zeit die Vorgänge genauer erklären zu können.

Untersuchungsgegenstand sind zylindrische Stäbchen von einigen cm Länge und 6 mm Drchm. aus kristallinem hexagonalem Selen. Die Stäbchen sind aus amorphem Selen (Selen reinst in Perlen von Schering-Kahlbaum) durch mehrstündige Erwärmung auf 216° C (zur Vermeidung von Hohlraumbildung unter Druck) entstanden. Die „Leitfähigkeit“[3] solcher Selenproben liegt bei $5 \cdot 10^{-4}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$. Wird auf eine Stirnseite einer derartigen Probe Thallium aufgedampft und diese anschließend einige Zeit auf höherer Temperatur gehalten, so wandert Thallium ein.

Die Einwanderung läßt sich spektroskopisch verfolgen. Zu diesem Zwecke wurden die einseitig mit Thallium bedampften Probestäbchen verschiedene Zeit lang bei 216° C im Vakuum gehalten (Vakuum, um Oxydation des Thalliums zu vermeiden). Sodann wurden in verschiedenen Abständen von der mit Thallium bedampften Stirnfläche Selenproben entnommen und ihr Thalliumgehalt spektroskopisch quantitativ bestimmt.

[1] Die Arbeit ist im Institut für experimentelle Physik der Universität Prag entstanden und wurde im Jahr 1944 R. W. Pohl zum 60. Geburtstag überreicht.

[2] Physik. Z. **39**, 36 [1938].

[3] Die Angabe einer „Leitfähigkeit“ am Selen ist eine mißliche Angelegenheit, da der Widerstand vielfach von Spannung, Stromdauer und vor allem der Frequenz des elektrischen Feldes abhängt. Die Zahlen sollen daher nur als Anhalt dienen.

weist. Der Lagenunterschied der Minima für die beiden Polarisationsrichtungen würde dann daher rühren, daß die bei der Reflexion auftretenden Phasensprünge im Totalreflexionsgebiet für die beiden Schwingungskomponenten verschieden groß sind. Um dies zu sichern, stellte sich als lohnend heraus, einmal den gesamten Verlauf der Phasensprünge von senkrechter bis zu streifender Inzidenz in einem Schaubild zusammenzufassen. (Man erkennt an dieser Darstellung, die gesondert mitgeteilt werden soll, zugleich die Quelle der Widersprüche, die sich über eine so bekannte Erscheinung sogar zwischen verschiedenen klassischen Darstellungen der Optik finden.) Für die vorliegende Erscheinung zeigt sich, daß die Parallelkomponente jeweils das innere, die senkrechte das äußere Glied des Paars bilden sollte. Die Beobachtung zeigt die entgegengesetzte Lage (Abb. 3). Da auch die Absolutwerte der Aufspaltung um ein Mehrfaches größer sind, als der Elliptizität entspräche, ist zu schließen, daß Aufdampfschichten — auch aus von Natur aus nicht doppelbrechendem Material — häufig doppelbrechend sind.

Zur Erläuterung der Brechzahlbestimmung dient u. a. eine Aufnahmereihe an Kryolith ($n = 1{,}364$) (Abb. 4), die je nach dem Druck des beim Aufdampfen anwesenden Fremdgases Brechzahlen der Schicht von 1,05 an aufwärts ergibt. Die Dichte der beim höchsten Fremddruck entstehenden Schichten ist demnach nur ein Zehntel der des kompakten Materials. Der lose Aufbau gibt die Möglichkeit von Ordnungsdoppelbrechung und Streuwirkungen.

Beobachtungen über Thalliumdiffusion in kristallinem hexagonalem Selen [1]

Von B. Gudden (†) und Kurt Lehovec

(Z. Naturforschg. 1, 508—511 [1946]; eingegangen am 29. Juni 1946)

In der Nähe des Selen-Schmelzpunktes diffundiert Thallium in kristallinem hexagonalem Selen mit beträchtlicher Geschwindigkeit. Es wandern Thallium-Ionen. Die Diffusion kann spektroskopisch, bequemer jedoch durch die Beeinflussung der Selen-Leitfähigkeit verfolgt werden. Bisher wurden keine anderen Metalle mit ähnlichem Verhalten gefunden.

1.

Gelegentlich anderer Untersuchungen wurde ein Diffusionsvorgang beobachtet, der in mancher Hinsicht mit der von R. W. Pohl [2] und Mitarbeitern untersuchten Diffusion in Alkalihalogeniden übereinstimmt, im übrigen aber doch ein bisher unbekannter Typ zu sein scheint. Wir berichten über unsere bisherigen Erfahrungen und hoffen zu gegebener Zeit die Vorgänge genauer erklären zu können.

Untersuchungsgegenstand sind zylindrische Stäbchen von einigen cm Länge und 6 mm Drchm. aus kristallinem hexagonalem Selen. Die Stäbchen sind aus amorphem Selen (Selen reinst in Perlen von Schering-Kahlbaum) durch mehrstündige Erwärmung auf 216° C (zur Vermeidung von Hohlraumbildung unter Druck) entstanden. Die „Leitfähigkeit“ [3] solcher Selenproben liegt bei $5 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{Ohm^{-1}\,cm^{-1}}$. Wird auf eine Stirnseite einer derartigen Probe Thallium aufgedampft und diese anschließend einige Zeit auf höherer Temperatur gehalten, so wandert Thallium ein.

Die Einwanderung läßt sich spektroskopisch verfolgen. Zu diesem Zwecke wurden die einseitig mit Thallium bedampften Probestäbchen verschiedene Zeit lang bei 216° C im Vakuum gehalten (Vakuum, um Oxydation des Thalliums zu vermeiden). Sodann wurden in verschiedenen Abständen von der mit Thallium bedampften Stirnfläche Selenproben entnommen und ihr Thalliumgehalt spektroskopisch quantitativ bestimmt.

[1] Die Arbeit ist im Institut für experimentelle Physik der Universität Prag entstanden und wurde im Jahr 1944 R. W. Pohl zum 60. Geburtstag überreicht.

[2] Physik. Z. **39**, 36 [1938].

[3] Die Angabe einer „Leitfähigkeit“ am Selen ist eine mißliche Angelegenheit, da der Widerstand vielfach von Spannung, Stromdauer und vor allem der Frequenz des elektrischen Feldes abhängt. Die Zahlen sollen daher nur als Anhalt dienen.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Es zeigte sich, daß das Thallium mit einer Geschwindigkeit von rund 2 mm je Tag vorrückt. Die spektroskopische Nachweisgrenze lag bei rd. 10^{-6} g Tl auf 1 g Selen.

Da die Eindringtiefe des Thalliums in dieser Anordnung nicht proportional der Quadratwurzel aus der Zeit, sondern eher proportional der Zeit selbst wächst, hat es keinen Sinn, einen Diffusionskoeffizienten anzugeben. Die Diffusion scheint konzentrationsabhängig zu sein. Untersucht man nämlich die Thalliumeinwanderung aus thalliumhaltigem Selen in Reinselen, so ist das Ficksche Diffusionsgesetz um so genauer erfüllt, je geringer die Thalliumkonzentration gewählt wird. Bei einem Thalliumgehalt des Selens von 3 ‰ ergab sich ein Diffusionskoeffizient $5 \cdot 10^{-8}$ cm²/sec[4]. Ein derartiger Wert ist für Festkörper weder besonders groß noch klein; er liegt immerhin an der oberen Grenze der Diffusion in Metallen (zum Vergleich: Au in Pb bei 250° C ca. $3{,}2 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec), bleibt aber um 3—4 Größenordnungen hinter den im Pohlschen Institut untersuchten Diffusionen zurück.

Es war uns überraschend, daß kein anderes von uns daraufhin untersuchtes Metall (Al, Pb, Cd, Au, In, Cu, Mg, Ag, Te, Bi, Zn, Sn) vergleichbare Diffusion im Selen zeigt; ein Sonderverhalten von Hg in bezug auf Se ist bekannt, aber nicht näher geklärt. Wir schließen daraus, daß bestimmte chemische Vorgänge maßgeblich beteiligt sind.

Wegen der Langwierigkeit der spektroskopischen Messungen suchten wir nach einem bequemeren Nachweisverfahren. Optische Beobachtung schied aus, wenn wir von einer Beobachtung absehen, die am Schluß dieses Kapitels besprochen wird. Ein bequemes Nachweisverfahren ergab sich jedoch in der Verfolgung der Widerstandsänderung; es ist freilich, wie wir begründen werden, nur mit großer Zurückhaltung zu verwenden.

Legt man an ein einseitig mit Tl bedampftes Selenstäbchen eine Spannung — Größenordnung 100 Volt — und bestimmt elektrometrisch die Potentialverteilung, so ergibt sie sich streng linear; der „spezifische Widerstand" ist also im Stäbchen räumlich konstant. Wiederholt man die Messung nach Wärmebehandlung bei 216° C und kühlt nachher nicht allzu rasch (in einigen Min.) auf Raumtemperatur ab, so ist der Gesamtwiderstand um mehrere Zehnerpotenzen gestiegen. Die Potentialverteilung ist jetzt nicht im geringsten mehr linear; es ist auch keineswegs der Widerstand in der spektroskopisch zu bestimmenden Thallium-Einwanderungszone als ganzer erhöht oder gesenkt, sondern eine extreme Widerstandserhöhung ist gerade etwa dort eingetreten, wo die Thalliumeinwanderung die spektroskopische Nachweisgrenze (10^{-6}) unterschreitet. In den der Aufdampfschicht näheren Bereichen mit höherem Tl-Gehalt ist der spezifische Widerstand zwar ebenfalls gegenüber dem Reinselen erhöht, aber wesentlich kleiner als in entfernteren Bereichen kleineren Tl-Gehaltes (vergl. Abb. 1).

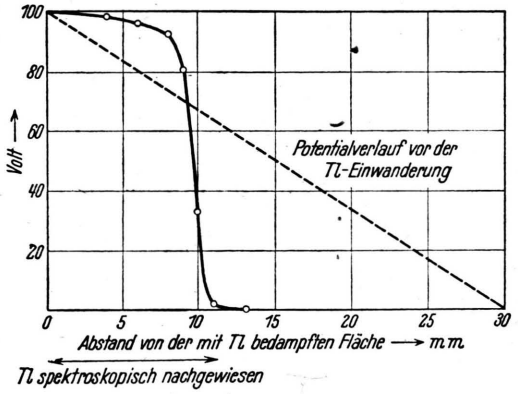


Abb. 1. Potentialverlauf bei Raumtemperatur längs eines Selen-Stäbchens mit einseitiger Thallium-Einwanderung (4 mg/cm² Tl auf eine Endfläche aufgedampft und 5 Tage bei 216° C im Vakuum gelagert).

Man kann der gemessenen Potentialverteilung entnehmen, daß der spezifische Widerstand im Tl-haltigen Teil mindestens um zwei Zehnerpotenzen höher ist als im „Reinselen", mit abnehmendem Tl-Gehalt noch um weitere 3 Zehnerpotenzen bis etwa $2 \cdot 10^8$ Ohm · cm steigt, und erst dort, wo der spektroskopische Nachweis versagt (Tl-Konzentration 10^{-6}), rasch auf den 10^5-mal niedrigeren Wert für das „Reinselen" herabsinkt.

Die Stelle höchsten Widerstandes — stärkster Potentialänderung — läßt sich nun bequem beobachten und aus ihrer Verlagerung auf die Diffusionsvorgänge schließen. Wir haben daher die zeitraubenden spektroskopischen Messungen durch Beobachtung des Potentialverlaufes ersetzt.

Da die lichtelektrische Wirkung dort am größten ist, wo die elektrische Feldstärke am höch-

[4] Gemessen wurde nicht spektroskopisch, sondern, wie unten angegeben wird, der Potentialverlauf.

sten ist, konnten wir auch mit einer Lichtsonde (Wechsellicht und Verstärker) bequem die Grenze feststellen, bis zu der das Thallium jeweils vorgedrungen war.

2.

Die Thalliumwanderung (bei 216° C) wird durch ein elektrisches Feld beeinflußt (Abb. 2).

Auf die Stirnflächen eines Selenstäbchens wurde beiderseits Thallium aufgedampft. Nach 2 Tagen Wärmebehandlung bei 216° C — ohne elektrisches Feld — ergab sich die in Kurve 1 (Abb. 2) angegebene, ziemlich symmetrische Potentialverteilung; das Thallium war beiderseits etwa 5 mm weit eingewandert. Anschließend wurde die Probe abermals 1½ Tage bei 216° C gehalten; diesmal jedoch unter Anlegung einer Gleichspannung von 12 Volt; dabei floß ein Strom von ca. 9 μA. Danach — bei Raumtemperatur gemessen — war die Potentialverteilung ausgesprochen unsymmetrisch: die kathodennahe Thalliumgrenze war auf die Kathode zu um rd. 2 mm zurückverschoben; die anodennahe in der gleichen Richtung um 7 mm vorgerückt. Umpolen und erneute Wärmebehandlung bei 216° C von ebenfalls 1½ Tagen Dauer ergab eine Verschiebung der Potentialgrenzen in entgegengesetzter Richtung auf die jetzige Kathode (*früher* Anode) hin. Ersichtlich ist also der Vorgang weitgehend umkehrbar und hat größte Ähnlichkeit mit der im Pohlschen Institut untersuchten Wanderung der Farbzentren im elektrischen Feld[5].

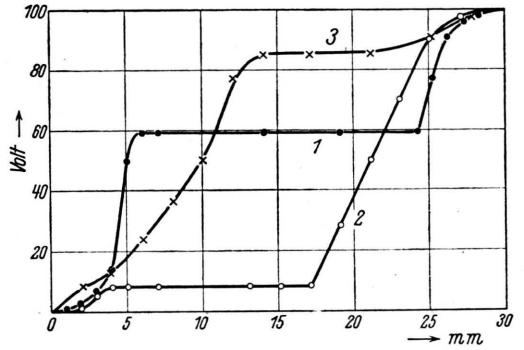


Abb. 2. Beeinflussung des Potentialverlaufs bei Raumtemperatur durch Wärmebehandlung bei 216° C im elektrischen Feld (Tl war auf beiden Endflächen aufgedampft worden).
Kurve 1: nach 2 Tagen Wärmebehandlung ohne elektrisches Feld.
Kurve 2: nach weiteren 1,5 Tagen Wärmebehandlung bei 12 Volt; Kathode links.
Kurve 3: nach weiteren 1,5 Tagen Wärmebehandlung bei 12 Volt; Kathode rechts.

Offensichtlich diffundieren positive Thallium-Ionen; aus Gründen der Elektroneutralität müssen dann zum Ausgleich Elektronen oder Selen-Ionen wandern. Letzteres käme auf Wanderung von Tl_2Se oder dergl. hinaus. Da Selen Ersatzleitung hat[6], deren Träger immer noch unbekannt sind, verzichten wir vorläufig auf Mitteilung einer genauen Modellvorstellung. Immerhin glauben wir folgendes sagen zu können: Es handelt sich um ein Indikatorverfahren entsprechend dem im Pohlschen Institut benutzten. Das einwandernde Tl macht sich erst infolge einer Reaktion mit einem vorher vorhandenen Bestandteil, der für die elektrische Leitfähigkeit des Selens verantwortlich ist, bemerkbar. Wir denken dabei vor allem an Se-Atome, die nicht im Gitter eingebaut sind. Über die Rolle zusätzlicher Halogenatome hoffen wir später berichten zu können.

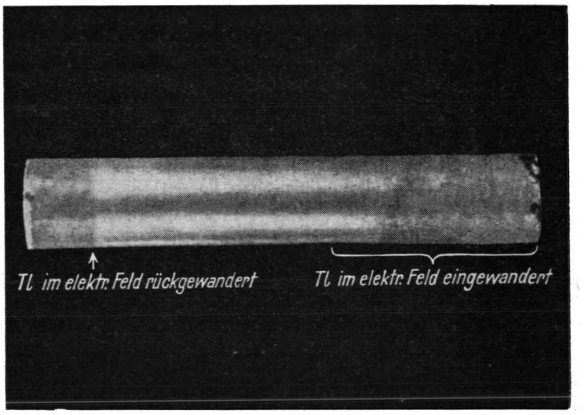


Abb. 3. Zur Thallium-Diffusion in Selen im elektrischen Feld.

3.

Gelegentlich kann die Grenze der Thalliumeinwanderung mit dem Auge erkannt werden (Abb. 3). Dies dürfte nichts mit Ausscheidung einer Thalliumselenidphase oder einer Beeinflussung der optischen Konstanten zu tun haben, sondern be-

[5] Vergl. etwa O. Stasiw, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. Nr. 50 [1933]; E. Mollwo u. W. Ross, ebda. (N.F.) **1**, 107 [1934].

[6] F. Eckart u. A. Kittel, Naturwiss. **29**, 371 [1941].

ruht wahrscheinlich darauf, daß die Thalliumeinwanderung den Selendampfdruck beeinflußt; dadurch ändert sich die bei 216° C schon merkliche Sublimation des Selens, und die geometrische Oberflächenstruktur des Stäbchens erfährt im Bereich der Thalliumeinwanderung eine gewisse Veränderung gegenüber dem im thalliumfreien Teil. Dies macht sich in der diffusen Reflexion bemerkbar.

Abb. 3 zeigt eine scharfe Grenze bei der Rückwanderung und eine verwaschene bei der Einwanderung. Dieser Unterschied ist von der Farbzentrenwanderung in Alkalihalogeniden bekannt und hängt mit der örtlichen Feldstärken-Verteilung zusammen. Aus der Feldstärke-Verteilung bei Raumtemperatur hätte man zunächst im Gegenteil eine scharfe Grenze bei Einwanderung und eine verwaschene Grenze bei Auswanderung erwartet; wir konnten jedoch zeigen, daß Thalliumzusatz bei der Versuchstemperatur von rund 216° C keine Widerstandserhöhung wie bei Raumtemperatur, sondern eine Widerstandsverminderung durch zusätzliche Tl^{+++}-Ionen-Leitfähigkeit bewirkt.

4.

Die Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften von hexagonalem Selen durch Thalliumeinlagerung hängt sehr davon ab, mit welcher Geschwindigkeit von der Diffusionstemperatur (216° C) auf Raumtemperatur abgekühlt wird, der im Bild gezeigte kennzeichnende Potentialverlauf wird nur erhalten, wenn die Abkühlzeit mindestens einige Minuten beträgt. Wird jedoch das Se-Stäbchen in einigen Sekunden abgeschreckt, so ergibt sich ein linearer Potentialverlauf im gesamten Gebiet mit eindiffundiertem Tl.

Offensichtlich hängt die Löslichkeit des Se-Gitters für Tl (vermutlich in irgendeiner Selenidbindung) stark von der Temperatur ab, und bei Abkühlung scheidet sich ein mehr oder weniger hoher Bruchteil als neue Phase aus und wird dadurch elektrisch weitgehend unwirksam. Die Verhältnisse entsprechen auch hier den im Pohlschen Institut beobachteten[7]. Wir müssen annehmen, daß in jedem Falle nur ein sehr kleiner Bruchteil des aufgenommenen Thalliums bei Raumtemperatur molekular (atomar) verteilt ist und als solches Einfluß auf die elektrische Leitung hat; denn der Bereich höchsten Widerstandes fällt mit spektroskopisch bestimmten Thalliumkonzentrationen der Größenordnung um 10^{-6} zusammen, während elektrisch selbst für das viel besser leitende *Rein*-Selen auf Störstellenkonzentration unterhalb 10^{-7} geschlossen werden muß.

[7] E. Mollwo, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. Nr. 25 [1932]; R. Vosenack, Ann. Physik (5) **35**, 107 [1939] (bzgl. KJ).

5.

Noch ungeklärt ist, ob die Thalliumeinwanderung durch das Selengitter selbst oder nur an den Korngrenzen erfolgt, da wir Kristallite und nicht Einkristalle untersucht haben. Für eine Oberflächenwanderung sprechen vielleicht Messungen im Hochfrequenzfeld, über die wir später berichten werden. Falls es sich aber doch um Wanderungen *im* Gitter handelt, so bestehen gegenüber den bisher bekannten Diffusionsvorgängen im Festkörper einige wesentliche Unterschiede, die eine genauere Verfolgung unserer Beobachtungen lohnend erscheinen lassen.

Selen hat ein ausgesprochen homöopolares Gitter, bildet also den stärksten Gegensatz zu den heteropolaren wie zu den metallischen Gittern, die bisher ausschließlich auf Diffusionsvorgänge untersucht sind. Die Diffusion des Tl in diesem verhältnismäßig locker gepackten Gitter erfolgt in Ionenform unter Wirkung spezifisch chemischer Kräfte als stark exothermer Vorgang. Überraschend ist dabei die völlige Sonderstellung des Thalliums gegenüber chemisch nahestehenden Metallen.

Die vorliegende Untersuchung wurde durch den Einfluß von Tl-Spuren auf die Alterung von Selen-Gleichrichtern angeregt. Hrn. V. Jushakow möchten wir für die Ausarbeitung und Durchführung der spektroskopischen Untersuchungen, Hrn. R. Faust für die Herstellung der Selen-Proben und der Süddeutschen Apparate-Fabrik, Nürnberg, für Bereitstellung der Mittel zur Arbeit danken.

Ist eine bearbeitete Metalloberfläche feinstkristallin oder amorph?

Von Wolfgang Kranert und Heinz Raether

(Z. Naturforschg. **1**, 512—513 [1946]; eingegangen am 8. August 1946)

Die Kaltbearbeitung von Metalloberflächen führt zu einer so starken Zerkleinerung der Kristallkörner in den obersten Schichten, daß die Frage entsteht, ob das durch die Bearbeitung entstandene Gefüge feinstkristallin oder amorph genannt werden soll. An Hand von Elektroneninterferenzbildern bearbeiteter Selen-, Antimon- und Wismutflächen wird diese Frage zugunsten eines feinstkristallinen Gefüges entschieden.

Die Kaltbearbeitung von Metalloberflächen (Polieren, Drücken, Walzen) führt, wie frühere Elektroneninterferenzversuche gezeigt haben[1, 2], in den obersten Schichten (10—100 ÅE) zu einer sehr starken Zerkleinerung der Kristallkörner. Dieses Ergebnis, das gelegentlich angezweifelt wurde[3], ist in eingehenden Versuchen nochmals bestätigt worden [4]. Ist es nun berechtigt, diese zerstörte Oberflächenschicht als amorph zu bezeichnen, wie es häufig getan wird, oder ist sie ein feinstkristallines Gefüge, das aus dem mehr oder weniger grobkristallinen Ausgangsmaterial durch weitgehende Zerteilung entsteht? Diese Frage mußte von den Verfassern damals[4] offen gelassen werden. Unter „amorph" versteht man dabei einen Zustand, der wie die Flüssigkeiten (Schmelzen), Gläser und ungeordneten festen Modifikationen gewisser Metalloide (wie Selen und Antimon) gegenüber dem feinstkristallinen Zustand durch eine homogene Erfüllung des zur Verfügung stehenden Volumens mit Materie ausgezeichnet ist. Seine Atomanordnung wird durch eine radiale Verteilungsfunktion mit breiten Maxima beschrieben, welche die Wahrscheinlichkeit angibt, mit der in einem gewissen Abstand vom Aufatom ein weiterer Atommittelpunkt angetroffen werden kann. Zu dem amorphen Zustand rechnet auch der „quasiflüssige", bei welchem die Atome in der gleichen Anordnung wie in der Schmelze, jedoch unbeweglich, gedacht werden.

Eine Entscheidung der Frage amorph—feinstkristallin ist nun möglich, wenn das zur Bearbeitung verwendete Metall in einer amorphen Modifikation vorkommt, deren unscharfe Interferenzringe nicht im Schwerpunkt der verbreiterten Kristallinterferenzen liegen, d. h. wenn die Atomkoordination (Koordinationszahl und Abstände der Koordinationsgruppen) gegenüber dem kristallinen Zustand geändert ist, wie Tab. 1 an dem Beispiel des Antimons zeigt.

amorph	KZ	4	2	12	
	KA	2,87	3,51	4,18	
kristallin	KZ	3	3	6	6
	KA	2,87	3,37	4,27	4,50

Tab. 1. Koordinationszahlen (KZ) und Abstände der Koordinationsgruppen (KA) in Å von amorphem und kristallinem Antimon (nach Hendus[5])

Aus den Ringradien der Elektroneninterferenzbilder solcher bearbeiteter Oberflächen sollte daher zu ermitteln sein, welcher Zustand durch die Bearbeitung eintritt.

Es wurden die Metalle *Selen*, *Antimon* und *Wismut* untersucht, indem sie unter Alkohol entweder mit einem Achat gedrückt oder auf einer Mattglasscheibe gerieben wurden. Durch den Luftabschluß konnte bei Wismut und Antimon die Oxydation verhindert werden, bei Selen war dies nicht notwendig. Tab. 2 zeigt die Meßergebnisse.

Die Auswertung ergibt, daß die bearbeiteten Oberflächen nicht amorph geworden sind. Ein Vergleich mit den Interferenzaufnahmen (unter Berücksichtigung der Intensitäten) an geschmirgelten Flächen dieser Substanzen, welche verhältnismäßig scharfe Interferenzen liefern, mit den verwaschenen Ringen der bearbeiteten Flächen läßt vielmehr das bearbeitete Gefüge als ein feinstkristallines erkennen. Für Wismut ist dieser Ver-

[1] H. Raether, Z. Physik **86**, 82 [1933].
[2] R. C. French, Proc. Roy. Soc. [London] **140**, 637 [1933].
[3] F. Kirchner, Ann. Physik **28**, 21 [1938]; s. a. Nature [London] **129**, 545 [1932]; L. H. Germer, Physic. Rev. **49**, 163 [1936].
[4] W. Kranert u. H. Raether, Ann. Physik **43**, 520 [1943].
[5] G. Hendus, Z. Physik **119**, 265 [1942].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

	bearbeitet	amorph (fest)	geschmolzen	
Antimon	3,1 ± 0,15	3,01[5]		
	2,0 ± 0,06	1,92		
	1,3 ± 0,03	1,43		
		1,26		
Selen	3,1 ± 0,15	3,4[5]	3,38[6]	
	2,0 ± 0,06	1,8	1,79	
	1,2 ± 0,03	1,2	1,15	
Wismut	3,3 ± 0,15		2,95[7]	3,01[8]
	2,1 ± 0,06			2,11
	1,35 ± 0,03			1,56
				1,08

Tab. 2. Ebenenabstände von Antimon, Selen und Wismut in Å.

gleich in Tab. 3 durchgeführt. (Die Abstände des Oxyds sind nicht mitangegeben, da sie gänzlich verschieden von den beobachteten sind.) Verdeutlicht wird dies auch durch Verfolgen der allmählichen Verbreiterung bei gesteigerter Bearbeitung.

Die Oberflächen der genannten Metalle sind also durch die Bearbeitung feinstkristallin geworden, d. h. die Kristalle des mehr oder weniger grobkristallinen Ausgangsmateriales werden in kleinste Kriställchen von nur wenigen Elementarzellen aufgeteilt. Ein amorpher Zustand ist nicht gebildet worden, weder die ungeordnete feste Modifikation bei Selen und Antimon, noch die quasiflüssige, die im Fall Selen und Wismut durch die Reibungswärme während der Bearbeitung hätte entstehen können. (Eine solche Schmelze würde sich im übrigen immer mit einer Oxydhaut überziehen.) In Analogie hierzu wird man auch bei den übrigen Metallen wie Gold, Kupfer u. a., bei denen an Hand der Radien der Debye-Scherrer-Ringe die Frage feinstkristallin—amorph nicht entschieden werden kann — eine feste amorphe Modifikation ist bei ihnen nicht bekannt —, die obersten Schichten feinstkristallin nennen. Es ist denkbar, daß dieses Gefüge von Metallkriställchen eine gegenüber dem üblichen feinstkristallinen Zustand dichtere Packung besitzt, da die Kristallkörner infolge ihrer Plastizität durch den Druck der mechanischen Bearbeitung stark zusammengepreßt werden können. Hierdurch würde sich die Schicht in ihrer Homogenität der quasiflüssigen Phase nähern. Beobachtungen hierzu liegen jedoch noch nicht vor; sie ließen sich durch Messung der Intensität bei kleinen Streuwinkeln erbringen, die jedoch bei Elektronen noch auf Schwierigkeiten stößt. — Die Vorstellung von Beilby, daß die Kaltbearbeitung eine amorphe Oberflächenschicht erzeugt, wird also nicht bestätigt. Das gleiche Ergebnis wurde an Isolatorflächen bereits früher gefunden[1]: Geht man von einer unbearbeiteten Einkristallfläche eines Isolators aus, so erhält man je nach der Härte des Stoffes jeden Oberflächenzustand vom einkristallinen im Fall sehr harten Materiales bis zum vielkristallinen bei sehr weichen Isolatoren. Der Grad der Zerstörung ist erheblich geringer als auf bearbeiteten Metallflächen, so daß der kristalline (nicht amorphe) Charakter bearbeiteter Isolatorflächen keiner Diskussion bedarf.

kristallin		bearbeitet
3,3	sehr stark	3,3
2,3	stark	
2,0	mittel	2,1
1,86	stark	
1,61	sehr schwach	
1,43	mittel	1,35
1,30	mittel	

Tab. 3. Ebenenabstände in Å. von kristallinem (mit Intensitätsangabe) und bearbeitetem Wismut.

[6] I. A. Prins, Trans. Farad. Soc. **1936**, 110.
[7] I. T. Randall u. H. P. Rooksby, Trans. Farad. Soc. **1936**, 109.
[8] H. Richter, Physik. Z. **44**, 406 [1943].

Die Anreicherung des ^{15}N mit einer zweistufigen Austauschanlage[1]

Von Erwin Willy Becker und Heinrich Baumgärtel

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München

(Z. Naturforschg. **1**, 514—517 [1946]; eingegangen am 26. Juli 1946)

Mit einer betriebssicheren zweistufigen Austauschanlage wird das schwere Stickstoffisotop von 0,38% auf 18,2% angereichert. Es werden mehr als 1 kg Ammoniumchlorid mit einem mittleren ^{15}N-Gehalt von etwa 9,0 % gewonnen. Apparative Einzelheiten und Betriebserfahrungen werden mitgeteilt.

Die Verwendung stabiler Isotopenkonzentrate für Indikatorzwecke in der biologisch-chemischen Forschung hat in den letzten Jahren, nicht zuletzt durch die Entwicklung leistungsfähiger Massenspektrometer, außerordentlich an Bedeutung zugenommen. Um so fühlbarer wurden die Schwierigkeiten, mit denen die Beschaffung des Isotopenmaterials gewöhnlich verbunden ist. Neben dem ^{13}C und ^{18}O hat das nur zu 0,38% im natürlichen Stickstoff enthaltene ^{15}N besonderes Interesse erregt, da seine Verwendung in der Eiweißchemie, etwa in der Krebsforschung, größere Erfolge verspricht[2].

Für den speziellen Fall der Anreicherung des schweren Stickstoffs erwies sich das von H. C. Urey und Mitarb. entwickelte chemische Austauschverfahren als besonders geeignet[3]. Die Methode ermöglicht infolge ihres hohen Materialdurchsatzes eine nahezu industriemäßige Herstellung von Isotopenkonzentrat, wenn, wie beim Stickstoff, ein besonders günstiges Austauschgleichgewicht vorliegt und die zur Verwendung kommenden Chemikalien in großen Mengen verhältnismäßig leicht zugänglich sind.

Nach den bereits von den amerikanischen Autoren erzielten Erfolgen, die das ^{15}N in einem groß angelegten Versuch mit einer dreistufigen Austauschanlage bis auf 72,8% anreichern konnten, war es daher verwunderlich, daß von anderer Seite kaum Versuche zur Anwendung des Verfahrens unternommen wurden. Der Grund dafür mag in den großen technischen Schwierigkeiten liegen, die mit der Durchführung der Methode verbunden sind.

Seit Anfang 1941 befassen wir uns in München mit dem Studium des Austauschverfahrens[4]. Die Versuche sind durch den Bau einer Anlage zum Abschluß gekommen, die während einer mehr als eineinhalbjährigen Betriebszeit fortlaufend bis zu 50-fach angereichertes Stickstoffmaterial geliefert hat.

Grundlagen des Verfahrens

In einem Gleichgewicht zwischen Ammoniak-Gas und Ammoniumhydroxyd oder der Lösung eines Ammoniumsalzes ist die Isotopenkonzentration der flüssigen Phase gegen die der Gasphase um ein geringes verschoben. Als Folge der größeren Masse bedingt das schwere Stickstoffisotop eine kleinere Nullpunktsenergie der Ammoniakmolekel als das leichte Isotop. Dieser Unterschied erzeugt durch seinen Einfluß auf die Energie der Molekel bei Zimmertemperatur für das $^{15}NH_3$ eine etwas größere Wahrscheinlichkeit des Aufenthaltes in der flüssigen Phase gegenüber dem aus dem entsprechenden Grunde energiereicheren Partner, der bevorzugt in der Gasphase anzutreffen ist[5]. Schreibt man die Konzentrationsverhältnisse in der Form des Massenwirkungsgesetzes, so bedeutet das:

[1] Zusammenfassung von Berichten, die der Z. physik. Chem. und der Angew. Chem. zum Druck übergeben wurden, die aber bisher noch nicht erschienen sind.

[2] Vergl. z. B. Th. Wieland u. W. Paul, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 34 [1944].

[3] H. C. Urey u. L. Greiff, J. Amer. chem. Soc. **57**, 321 [1935]; H. C. Urey, I. R. Huffman, H. G. Thode u. M. Fox, J. chem. Physics **5**, 856 [1937]; H. G. Thode u. H. C. Urey, ebenda **7**, 34 [1939].

[4] K. Clusius, E. Becker u. H. Lauckner, S.-B. math.-nat. Abt. bayr. Akad. Wiss. **1941**, 145; K. Clusius u. E. Becker, Z. physik. Chem. A. **193**, 64 [1943].

[5] Vergl. dazu L. Waldmann, Naturwiss. **31**, 205 [1943].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

$$\frac{[^{15}NH_4\ \text{fl.}]\ [^{14}NH_3\ \text{gasf.}]}{[^{14}NH_4\ \text{fl.}]\ [^{15}NH_3\ \text{gasf.}]} = K > 1.$$

Die Gleichgewichtskonstante K entspricht der Konzentrationsverschiebung im Isotopengemisch, die mit einem theoretischen Trennboden erreicht werden kann. Ihr Zahlenwert ist für den Fall einer 60-proz. Ammoniumnitratlösung als flüssige Phase nach [3] $K = 1{,}023$.

Um eine wirksame Anreicherung des schweren Isotops zu erzielen, ist es notwendig, den Austauschvorgang sehr oft zu wiederholen, und zwar in der Weise, daß jeweils das um den Faktor K angereicherte NH_3 der Lösung als Gas erneut zum Austausch kommt. Dieses Prinzip wird auf einfache Weise verwirklicht, wenn man Ammoniumnitratlösung in einer Füllkörpersäule herabrieseln läßt, an ihrem unteren Ende durch Zusatz von Lauge Ammoniak-Gas entwickelt und dieses der Lösung entgegenschickt. Eine solche Kolonne arbeitet in bezug auf den austauschfähigen Stickstoff mit „totalem Rücklauf" und reichert das schwere Isotop am unteren Ende an. Entsprechend der oben angegebenen Konstante K werden nur 2,3% des im Ausgangsmaterial enthaltenen ^{15}N oder 0,009 % des eingetörderten austauschfähigen Stickstoffs in der Anlage bevorzugt zurückbehalten, während mehr als 99,99 % die Apparatur als Ammoniak wieder verlassen. Diese Tatsache bedingt den enormen Chemikalienverbrauch des Verfahrens.

Sollen nach der Austauschmethode höhere Endkonzentrationen bei gleichzeitig großem Materialdurchsatz erzielt werden, so verwendet man zweckmäßigerweise mehrere Einzelaggregate in Kaskadenschaltung. Dabei wird z. B. Stufe 2 mit einem bestimmten Bruchteil des Materials betrieben, das Stufe 1 bereits vorangereichert hat. Die 2. Stufe gibt dann eine noch kleinere Substanzmenge an Stufe 3 weiter und so fort. Durch diese Staffelung kann vor allem die Einstellzeit des Systems ganz wesentlich herabgesetzt werden. Allerdings wird man sich gewöhnlich aus apparativen Gründen mit einer zwei- bis dreifachen Unterteilung begnügen. Wegen der Methoden zur Berechnung von Austauschanlagen verweisen wir auf [4].

Die Anlage

Da die Mittel, die uns für den Bau und den Betrieb der Austauschanlage zur Verfügung standen, beschränkt waren, verwendeten wir ein zweistufiges System, dessen Materialverbrauch rund 10-mal kleiner war als der der amerikanischen Anlage. Die Leistung in der Endanreicherung und im Transport blieb entsprechend hinter den von U r e y und Mitarb. erzielten Ergebnissen zurück.

Die erste Stufe der Apparatur besteht aus vier

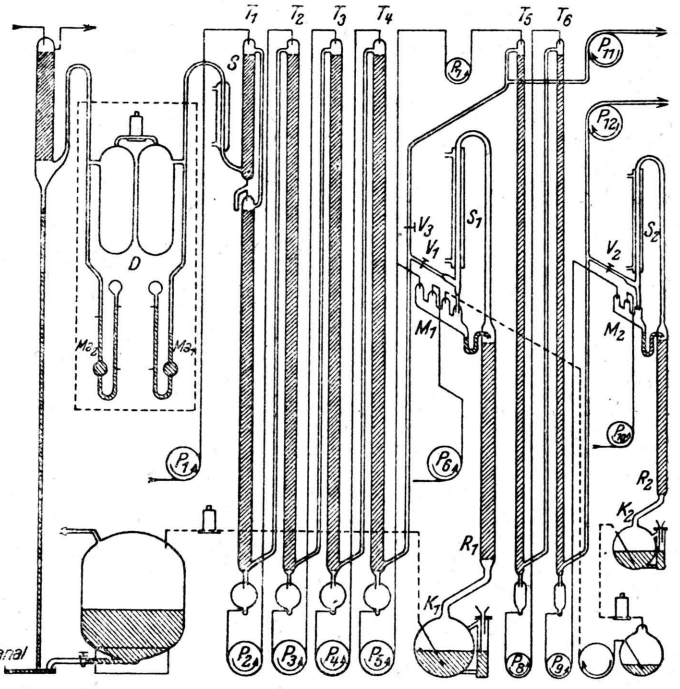


Abb. 1. Schema der zweistufigen Austauschanlage zur Anreicherung des ^{15}N.

Glasrohren von 24 mm Innendurchmesser, die mit 4-mm-Porzellansätteln beschickt sind. Die vier Kolonnen (T_1—T_4, Abb. 1) sind mit einer Gesamtlänge von 24 m nebeneinander in einem Schacht aufgebaut. Die als Ausgangsmaterial verwendete 60-proz. wäßrige Ammoniumnitratlösung mit dem normalen Isotopengehalt wird durch P_1 in einer Menge von 450 ccm/h über einen Sättiger S auf den Kopf von T_1 gepumpt.. Nach Passieren der Füllkörpersäule tropft die Flüssigkeit in ein kleines Sammelgefäß, aus dem sie durch P_2 abgesaugt wird, um auf den Kopf von T_2 gefördert zu werden. In der gleichen Weise durchläuft das Material auch T_3 und T_4 und gelangt schließlich in das Mischgefäß M_1, wo es mit Natronlauge versetzt wird, die P_6 dem System zuführt. Das frei werdende Ammoniak-Gas streicht im Gegenstrom zur Flüssigkeit nacheinander durch die vier Türme und wird am Kopf von T_1 abgesaugt. Man zersetzt in M_1 nur etwa 90% der Ammoniumnitrat-Lösung, während

10% des in der ersten Stufe vorangereicherten Materials durch P_7 der zweiten Stufe zugeführt werden.

Die zweite Stufe entspricht in ihrem Aufbau der ersten, besteht jedoch aus zwei Glasrohren von nur 12 mm Innendurchmesser (T_5—T_6) mit einer Gesamtlänge von 11,8 m. Als Füllkörper werden ebenfalls 4-mm-Porzellansättel verwendet. Das in M_2 entwickelte Ammoniakgas passiert nacheinander T_6—T_1 und wird zusammen mit dem aus M_1 stammenden Gas am Kopf von T_1 abgesaugt. Um den im vorigen Abschnitt erwähnten „totalen Rücklauf" zu verwirklichen, muß das NH_3 aus der flüssigen Phase quantitativ in die Gasphase übergeführt werden, da letztere den Rücktransport besorgt, während die Flüssigkeit als alkalische Natriumnitratlösung die Anlage verläßt. Bereits ein Rest von wenigen Milligramm NH_3/l Ablauge setzt die Leistung wesentlich herab. Die Lösung wird daher in den Eisenkolben K_1 und K_2 in Verbindung mit den Füllkörpersäulen R_1 und R_2 rektifiziert, um schließlich, völlig ammoniak-frei, aus den Kolben entfernt zu werden. Der Absaugvorgang wird elektrisch über Sonden mit elektromagnetischen Hähnen gesteuert. Während die Ablauge aus K_1 in einem evakuierten Eisenkessel aufgefangen und nach der Prüfung mit Neßlers Reagens unmittelbar verworfen wird, läßt man die Ablauge des zweiten Systems über einen Zwischenkolben nochmals auf R_1 aufpumpen, wodurch Verluste an schwerstem Material sicher vermieden werden.

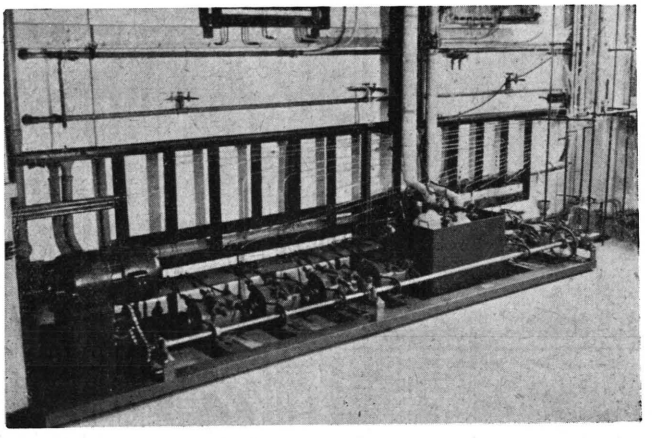


Abb. 2. Teilansicht der Anlage. Etwa in der Mitte des Bildes die Auskochaggregate. Rechts oben das untere Ende der Austauschkolonnen.

Die gesamte Anlage arbeitet bei vermindertem Druck, um die Menge des gelösten Ammoniaks möglichst niedrig zu halten. Durch den Druckregler D, der aus einem elektromagnetischen Hahn und zwei Puffergefäßen besteht, wird in Verbindung mit dem Kontaktmanometer Ma_1 der Gasdruck am Kopf von T_1 auf 90 mm Hg konstant gehalten. Das Ammoniakgas gelangt zu einer Auswaschsäule, in der es durch Wasser absorbiert wird. Die wäßrige NH_3-Lösung läuft durch ein barometrisches Fallrohr in den Kanal.

Zum Bewegen der Flüssigkeiten verwendeten wir wieder den früher beschriebenen Schlauchpumpentyp, der sich ausgezeichnet bewährt hat. Die Pumpen arbeiteten monatelang ohne jede Wartung völlig störungsfrei. Sie werden gemeinsam durch einen Drehstrommotor angetrieben. Die Kraftverteilung erfolgt durch eine Welle über auswechselbare Zahnräder und Rollenketten (s. Abb. 2).

Die Störanfälligkeit der Anlage konnte durch die Verwendung der vollständig aus Eisen hergestellten Auskochaggregate sowie durch großzügigen Einbau von Gummiverbindungen in allen Teilen der Apparatur wesentlich herabgesetzt werden. Bei einem schwerwiegenden Fehler, der während des monatelangen Dauerbetriebes trotzdem auftreten kann, verhindert ein automatischer Hauptausschalter, der von dem Manometer Ma_2, von Hilfssonden an den Kolben K_1 und K_2 und von weiteren Steuerorganen betätigt wird, einen größeren Verlust an konzentriertem Material. Um die Zersetzung des Kolonnennachlaufes von T_4 und T_6 beim Abschalten der Anlage zu vermeiden, läuft die abtropfende Flüssigkeit nicht mehr unmittelbar in die Mischgefäße, sondern wird durch P_5 und P_9 aufgepumpt.

Die angereicherten Analysenproben werden der Anlage als Gas über P_{11} und P_{12} entnommen. Diese Schlauchpumpen saugen die jeweils erforderliche Ammoniakgasmenge aus der Apparatur heraus und drücken sie in die vorgelegte Salzsäure. Die Methode des Gasabpumpens zeigt gegenüber der Flüssigkeitsentnahme den Vorteil, daß sich der Eingriff in den normalen Betrieb der Anlage auf mehrere Stunden verteilen läßt. Dadurch wird erstens die Störung weitgehend gemildert, zweitens liefert der gewonnene zeitliche Querschnitt ein genaueres Bild der Konzentrationsverhältnisse als eine in wenigen Sekunden entnommene kleine Flüssigkeitsmenge, deren Isotopengehalt durch kurzzeitige Fluktuationen stark schwanken kann. Mit P_{12} wird auch die kontinuierliche Entnahme von angereichertem Material während der Produktionsphase durchgeführt.

Ergebnis

Wir führten zwei größere Anreicherungsversuche von 8 bzw. 13 Wochen Dauer durch. Die erzielten Ergebnisse sind in der Tab. 1 wiedergegeben. Die höchste gemessene Konzentration betrug 19,1 % ^{15}N. Der Isotopengehalt wurde durch Dichtebestimmungen an atomgewichtsreinem Stickstoff mit der Gaswaage ermittelt[6]. Hr. Dr. Paul in Göttingen bestimmte freundlicherweise die ^{15}N-Konzentration in einigen Gasproben

[6] K. Clusius u. E. Becker, Z. anorg. allg. Chem. **251**, 92 [1943].

Versuch	Dauer	Maximale Konzentration an ^{15}N	
		Stufe 1	Stufe 2
1	59 Tage	3,3 %	16,1 %
2	90 Tage	3,8 %	18,2 %

Tab. 1. Ergebnis der Dauerversuche

mit dem von ihm entwickelten Massenspektrometer. Er konnte unsere Meßergebnisse bestätigen und fand in einer der am stärksten angereicherten Proben 18,2% ^{15}N. Wir danken ihm herzlich für seine Hilfe.

Der Verlauf der Anreicherung wurde während des ersten Versuches fortlaufend kontrolliert. Die zeitliche Zunahme der Isotopenkonzentration am „schweren" Ende der ersten und zweiten Stufe ist in der Abb. 3 wiedergegeben. Die Kurven beginnen bei Werten über 0,38%, da zum Anfahren der Anlage Materialreste von Vorversuchen verwendet wurden. Nach etwa 45 Tagen wechselten wir probeweise die Schläuche in sämtlichen Pumpen. Die dadurch bedingte Störung der Kolonneneinstellung beeinflußt besonders den unmittelbar folgenden Meßpunkt. Die vermutliche Fortsetzung der ungestörten Kurve wurde gestrichelt eingezeichnet. Merkwürdigerweise ergab sich eine Treppenform der Kurve I und eine entsprechende zeitliche Änderung von $d\gamma/dt$ der Kurve 2. Den Grund für dieses Verhalten sehen wir in einer Rückwirkung der zweiten Stufe auf die erste.

Die lange Einstellzeit für das Gleichgewicht ist eine Folge der verwendeten Füllkörper, die eine verhältnismäßig große Benetzungsmenge aufweisen. Glasspiralen bestimmter Größe ergeben we-

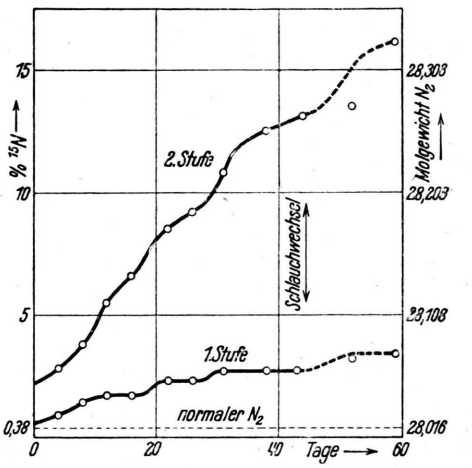


Abb. 3. Zeitlicher Verlauf der Anreicherung während des ersten Dauerversuches.

sentlich günstigere Resultate. Sie standen uns jedoch leider nicht in genügender Menge zur Verfügung.

Der erste Versuch mußte abgebrochen werden, bevor sich das Gleichgewicht eingestellt hatte. An den zweiten Versuch wurde eine längere Produktionsphase bei niedrigeren Konzentrationen angeschlossen. Die Anlage lieferte dabei im Dauerbetrieb täglich rund 3 g NH_4Cl mit 10—12% ^{15}N. Es konnte insgesamt über 1 kg Ammoniumchlorid mit einem mittleren Gehalt an schwerem Stickstoff von etwa 9% hergestellt werden. Diese Konzentration dürfte für die meisten biologischen Untersuchungen ausreichen.

Hrn. Professor Dr. K. Clusius danken wir herzlich für seine tatkräftige Unterstützung.

Hr. Otto Köpping hat uns bei den langwierigen Versuchen in aufopfernder Weise geholfen.

Über Umsetzungen von Harnstoff mit Alkoholen[1]

Von Alfred Max Paquin

(Z. Naturforschg. 1, 518—523 [1946]; eingegangen am 16. April 1946)

Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der I.G. Farbenindustrie A.G., Höchst a. M.

Die Umsetzung von Harnstoff mit Alkoholen zu Urethanen findet in vielen Fällen, besonders bei mehrwertigen Alkoholen mit benachbarten Hydroxylgruppen, nicht statt. Dafür entstehen Derivate der Iminodicarbonsäure oder der Anhydro-(oxyalkyl-carbamidsäuren). Es wurden Katalysatoren gefunden, welche die Urethanbildung begünstigen, und solche, welche die Umsetzung nach der anderen Richtung lenken. Bei 3- und mehrwertigen Alkoholen mit benachbarten Hydroxylgruppen entstehen höhermolekulare, wasserlösliche Harze. Mehrwertige Alkohole mit nicht benachbarten Hydroxylgruppen gestatten Urethangewinnung. Spaltprodukte des 1.3-Butylen-diurethans: flüchtige Basen, Anhydro-{[4-oxy-butyl-(2)]-carbamidsäure} und *N.N'*-[α-Methyl-trimethylen]-harnstoff. Verwendung als Weichmacher, Duftstoffe, kautschukartige Massen, Stabilisierungsmittel für Nitrobronzelacke und Zaponlacke, Futtermittel und als Textildruckerei-Hilfsmittel.

In Verfolg der bekannten Umsetzung von Harnstoff mit Alkoholen zu Urethanen wurde gefunden, daß in vielen Fällen nur eine sehr schlechte Ausbeute, in anderen Fällen überhaupt kein Urethan zu erhalten ist. Dafür entstehen andersartige, z. Tl. schwer oder gar nicht kristallisierende Umsetzungsprodukte, die in manchen Fällen höhermolekular sind[2,3].

Die Umsetzung von Harnstoff mit einwertigen Alkoholen liefert stets Urethan. Die Ausbeute hängt sehr von den Umsetzungsbedingungen ab. Durch gewisse Katalysatoren, vornehmlich durch Schwermetallsalze schwacher organischer Säuren, konnte sie bis auf 90 % der Theorie gesteigert werden. Andererseits ließ sich die Bildung der Urethane zugunsten der andersartigen Produkte durch Zusatz von starken Mineralsäuren oder von Salzen dieser Säuren praktisch gänzlich unterbinden. Die Umsetzung erfolgt normalerweise bei 140 bis 200°. Durch erhöhten Zusatz von starken Mineralsäuren war es möglich, die gleichen Umsetzungen schon bei 50 bis 70° zu erzielen, so daß die Kondensation auch mit unter 100° siedenden Alkoholen durchführbar war[4].

[1] I. Mitteilung über eine aus äußeren Gründen plötzlich abgebrochene Arbeit „Neue Verbindungen des Harnstoffs und des Sulfamids". Weitere Mitteilungen über die bisher erzielten Ergebnisse sollen an anderer Stelle erscheinen. Die Veröffentlichung erfolgt, weil keine Möglichkeit besteht, die Arbeit fortzusetzen. Da ein Teil der Protokolle und Journale nicht mehr zur Verfügung steht, muß teils ganz auf die Wiedergabe einiger Ergebnisse, teils auf die Angabe einiger Daten und Analysen verzichtet werden. Die vom Verf. genommenen Patente und Patentanmeldungen sind als Fußnoten angegeben.

Diese Umsetzung findet aber nicht nur mit echten Alkoholen, sondern auch mit solchen Substanzen statt, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen enthalten, z. B. Milchsäureestern, Glycerinmono- und -diestern und dergleichen. Um die störende Bildung von Allophansäureestern zu verhindern, wurde im allgemeinen bei der Umsetzung statt 1 Mol Alkohol die 2—3-fache Menge angewandt.

Es wurde gefunden, daß es sich bei den Substanzen, die bei der Umsetzung von Harnstoff mit einwertigen Alkoholen dann entstehen, wenn eine Urethanbildung nicht stattfindet, um Derivate der *Iminodicarbonsäure* handelt. So konnten ohne Schwierigkeiten mehrere Iminodicarbonsäure-dialkylester hergestellt werden, von denen bereits der Iminodicarbonsäure-diäthylester[5], allerdings auf andere Weise, hergestellt worden ist. Die Bildung dieser Verbindungen ist durch Kondensation zweier Urethanmoleküle miteinander zu erklären[6].

$$2\,RO \cdot CO \cdot NH_2 = RO \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot OR + NH_3$$

Zweiwertige Alkohole mit benachbarten Hydroxylgruppen setzen sich mit Harnstoff in anderer Weise um, wobei ohne Katalysatoren die Ausbeute an Urethanen schlecht ist. Mit Hilfe

[2] Scheiber, Chemie u. Technologie d. künstl. Harze, S. 389 ff.

[3] D.R.P. 506963.

[4] D.R.P. 508795, E.P. 280238, F.P. 706044, A.P. 1924253.

[5] Beilstein, IV. Aufl., Bd. 3, S. 27, I. Erg.-Werk Bd. 3, S. 13.

[6] D.R.P. 506963, E.P. 278390, F.P. 641770, A.P. 1902889.

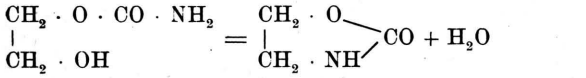
Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

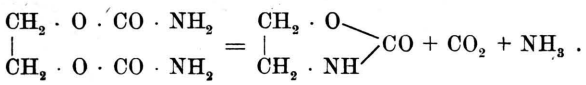
Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

der genannten Katalysatoren läßt sich die Ausbeute jedoch beträchtlich steigern. Durch Zusatz saurer mineralsaurer Salze oder von freien Mineralsäuren wird die Urethanbildung völlig unterbunden und es entstehen Verbindungen vom Typ der Anhydro-(oxyalkyl-carbamidsäuren). Von dieser Klasse ist die Anhydro-[(β-oxyäthyl)-carbamidsäure], Oxazolidon-(2) (I)[7] früher durch Umsetzung von Oxyäthylamin mit Kaliumcyanat erhalten worden. Diese Verbindungen entstehen entweder durch Umsetzung äquimolekularer oder der doppelten Mol-Mengen von Harnstoff mit zweiwertigen Alkoholen. Die Bildung ist sowohl aus dem Monourethan als auch aus dem Diurethan verständlich. Beispielsweise stellt sich die Umsetzung, ausgehend vom Glykol, folgendermaßen dar:

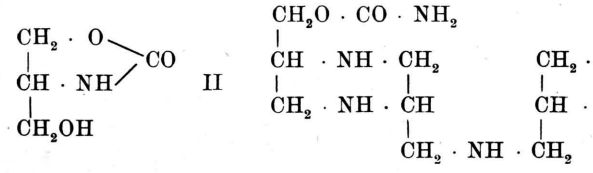


und



I

Auch Aminoäthanol reagiert in analoger Weise:



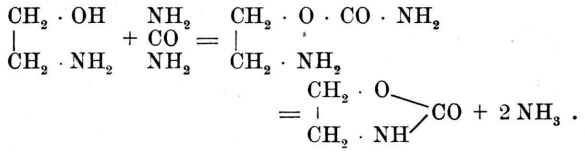
II

III

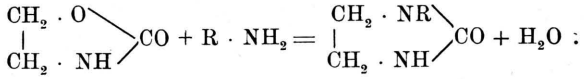
Naturgemäß könnte in Formel III die doppelte -NH-Brücke ebensogut auch in der 1.3-Stellung, und die einfache -NH-Brücke in der 2-Stellung sein, jedoch ist das für die Erkenntnis der prinzipiellen Struktur belanglos. Durch Bestimmung der abgespaltenen Mengen von Ammoniak und Kohlendioxyd sowie der Ausbeute konnte die Formel gestützt werden.

Mehrwertige Alkohole, bei denen die Hydroxylgruppen nicht an benachbarten C-Atomen sitzen, setzen sich mit Harnstoff schwerer um; die Urethane sind ohne Verwendung von Katalysatoren in mäßiger Ausbeute erhältlich[8]. Nach Zusatz der beschriebenen Katalysatoren wird die Ausbeute ausgezeichnet.

1.3-*Butylen-monourethan*, eine glycerinähnliche

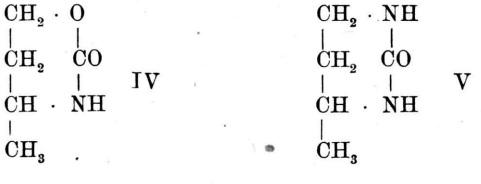


Die nach diesen Verfahren leicht zugänglich gewordene Verb. I wurde für die verschiedenartigsten Reaktionen herangezogen; u. a. gelang es, sie mit primären Aminen zu Harnstoffderivaten umzusetzen:



Dreiwertige Alkohole mit benachbarten Hydroxylgruppen liefern in keinem Falle bei der Umsetzung mit Harnstoff Urethane, auch nicht bei Verwendung der die Urethanbildung begünstigenden Salze. Glycerin ergibt, wenn es mit 1 oder 2 Mol. Harnstoff umgesetzt wird, identische Produkte, ein Öl, das vermutlich *β-Anhydro-[(a-oxymethyl-β-oxy-äthyl)-carbamidsäure]*, *4-Oxymethyl-[oxazolidon-(2)]* (II) darstellt und in analoger Weise wie beim Glykol entstanden sein dürfte. Mit 3 Mol. Harnstoff umgesetzt, ergibt Glycerin ein hochmolekulares Harz von der vermutlichen Struktur III.

Flüssigkeit, zeigt bei der Destillation, auch im Vakuum, Neigung, sich in geringem Maße zu zersetzen, unter Regenerierung von 1.3-Butylen-glykol und Abscheidung unlöslicher Cyanursäure, welche milchige Trübungen hervorruft. 1.3-*Butylen-diurethan* zeigt eine interessante thermische Zersetzung[10]: neben einer geringen Menge piperidinartig riechender Aminbasen erhält man als Hauptausbeute ein Gemisch von *Anhydro-{[4-oxy-butyl-(2)]-carbamidsäure}*, *4-Methyl-2-oxotetrahydro-1.3-oxazin* (IV) und *N.N'-[α-Methyltrimethylen]-harnstoff* (V).



[7] Beilstein, IV. Aufl., Bd. 27, S. 135; Knorr, Rößler, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 1281 [1903].
[8] D.R.P. 501852. [9] D.R.P. 549194. [10] D.R.P. 713467.

Diese beiden Verbindungen lassen sich leicht voneinander trennen. Die Bildung der Verb. V ist unter Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd unter Umlagerung erfolgt. Die Umsetzung von 2 Mol. Harnstoff mit 1 Mol. Butylenglykol ohne Zugabe von Katalysatoren, welche zu einer mäßigen Ausbeute von Diurethan führt, ist stets mit Kohlendioxydabspaltung verbunden. Es konnte nachgewiesen werden, daß dabei Verb. IV aus primär gebildetem Diurethan entsteht. Bei Gegenwart von Schwermetallsalzen organischer Säuren tritt keine Kohlendioxydabspaltung ein (Verb. IV entsteht nicht mehr) und die Urethanausbeute erhöht sich außerordentlich.

Spezielle Verwendungen für die Umsetzungsprodukte

Die meisten Umsetzungsprodukte bieten sich als Weichmacher oder als Zusatzprodukte zu Kunststoffen aller Art an[11]. Sie haben z. Tl. recht gute Eigenschaften. In folgendem werden solche Umsetzungsprodukte angeführt, die infolge ihrer eigenartigen Eigenschaften entweder schon von besonderer Bedeutung sind oder eine solche noch erlangen können.

a) *Riechstoffe.* Es wurde beobachtet, daß einige höhere Urethane einen angenehmen, teerosenartigen Duft aufweisen[12]. An Stärke und Schönheit nimmt der Duft zu, wenn für die Urethanbildung höhere aliphatische Alkohole oder solche mit verzweigter Seitenkette angewandt werden[13]. Weitere Nuancierungen und Verbesserungen konnten durch Substitution von einem oder beiden Wasserstoffatomen in der Aminogruppe erzielt werden[14].

b) *Kautschukartige Kunststoffe.* Umsetzungsprodukte von Harnstoff mit hochpolymeren Alkoholen ergeben kautschukartige, sehr elastische Massen[15], welche ihre Elastizität noch nach Jahren unverändert erhalten. Die Löslichkeitseigenschaften und andere physikalische Daten lassen sich weitgehend durch die Umsetzungsbedingungen und durch die Verwendung von speziellen Harnstofftypen oder -substitutionsprodukten modifizieren. Teils für sich allein, teils in Kombination mit anderen Kunststoffen scheinen diese Produkte dazu berufen zu sein, in der Kunststoffindustrie eine Rolle zu spielen.

c) *Herstellung haltbarer Nitrolacke, die kupferhaltige Bronzen enthalten, und solcher Zaponlacke, welche polierte kupferhaltige Metalle nicht bräunen.* Das Gelatinieren und Vergrünen von Nitrolacken, die kupferhaltige Metallbronzen enthalten, welche zum Bronzieren weite Verbreitung gefunden haben, ebenso wie die Herstellung solcher Zaponlacke, welche blanke Oberflächen auf kupferhaltigen Metall-Legierungen nicht dunkel färben, wird durch einen kleinen Zusatz gewisser Umsetzungsprodukte von Harnstoff mit Alkoholen vermieden bzw. erreicht. In der Lackindustrie hat das Verfahren Bedeutung erlangt[16].

[11] D.R.P. 549194. [12] D.R.P. ang. [13] D.R.P. ang.

d) *Harnstoffumsetzungsprodukte mit mehrwertigen höheren Alkoholen oder Kohlehydraten als Futtermittel.* Umsetzungsprodukte von Harnstoff mit höheren mehrwertigen Alkoholen, z. B. Pentaerythrit, Sorbit, Mannit u. ähnl., sowie solche mit Stärke oder stärkehaltigen Substanzen (Kartoffeln) haben angenehmen Geruch und Geschmack und werden bei Dauerfütterungsversuchen von Haustieren ohne Schaden vertragen. Die Produkte haben gegenüber dem Ausgangsmaterial einen erheblich gesteigerten Nährwert und können — auch bei Nicht-Wiederkäuern — eiweißreiche Futtermittel entweder ganz oder teilweise ersparen. Nebenprodukt ist das wertvolle Düngemittel Ammonsulfat. Das Verfahren hat in Notzeiten zur Einsparung eiweißreicher Auslandsfuttermittel erhebliche Bedeutung[17].

e) *Textildruckerei-Hilfsmittel.* Eine Reihe von Umsetzungsprodukten von Harnstoffen mit Alkoholen hat sich als ausgezeichneter Zusatz zu Druckereipasten erwiesen. Unter Verwendung der üblichen Druck- und Fixiermittel erhält man besonders kräftige und farbreine Drucke, die sich durch Gleichmäßigkeit auszeichnen. Auch im Arbeitsgang selbst werden Vorteile erzielt[18].

Beschreibung der Versuche

1—6. *Benzylurethan.*

Vorschrift Nr.	Harnstoff Gew.-Tle.	Benzylalkohol Gew.-Tle.	Zusätze Gew.-Tle.	Bedingungen	Urethan Ausb. in % d.Th.
1	60	324	—	5 Stunden 175—185°	56
2	60	216	4 Zinkacetat	8 Stunden 150—160°	87
3	60	216	4 Stannichlorid	8 Stunden 150—160°	92
4	60	216	1 konz. H_2SO_4	5 Stunden 175—185°	kein Urethan*
5	60	216	6 Ammonbisulfat	5 Stunden 175—185°	kein Urethan*
6	60	216	8 Glycerin	5 Stunden 175—185°	kein Urethan*

* Weichharz, analysenrein kristallin.

7. *Iminodicarbonsäure-dibenzylester.* Die nach den Vorschriften 4, 5 und 6 erhaltenen Weichharze werden in gutem Vakuum fraktioniert destilliert. Die analysenreine Substanz erstarrt kristallin. Die Analyse stimmt auf eine Verbindung der Formel $C_{16}H_{15}O_4N$; demnach ist durch Kondensation zweier Moleküle Benzylurethan *Iminodicarbonsäure-dibenzylester* entstanden. Die Ausbeute ist gut. (Unterlagen stehen nicht zur Verfügung.)

[14] D.R.P. ang. [15] D.R.P. 519049. [16] D.R.P. 529990.
[17] D.R.P. ang. [18] D.R.P. 543462.

8—12. *Isobutylurethan.*

Vorschrift Nr.	Harnstoff Gew.-Tle.	Isobutanol Gew.-Tle.	Zusätze Gew.-Tle.	Bedingungen	Urethan Ausb. in % d. Th.
8	60	222	—	150 Stunden 108—126°	49
9	60	222	6 Bleiacetat	75 Stunden 108—126°	88
10	60	222	5 Kobaltchlorid	75 Stunden 108—126°	92
11	60	144	5 85-proz. H_3PO_4	12 Stunden 80—85°	kein Urethan*
12	60	144	sehr schwacher HCl-Strom	10 Stunden 70—75°	kein Urethan*

* Viscoses Öl, analysenrein, kristallin.

13. *Iminodicarbonsäure-diisobutylester.* Die nach 11 und 12 erhaltenen Öle werden im Vakuum fraktioniert. Die reine Substanz erstarrt kristallin. Die Ausbeute ist gut. Die Analyse stimmt auf *Iminodicarbonsäure-diisobutylester* $C_{10}H_{19}O_4N$. (Unterlagen stehen nicht zur Verfügung.)

Iminodicarbonsäure-diäthylester

a, 14—15. 92 Gew.-Tle. absol. *Äthylalkohol* (2 Mol.) und 60 Gew.-Tle. *Harnstoff* (1 Mol.) werden bei 40° bis zur Sättigung gerührt, dann läßt man 8 Gew.-Tle. konz. *Schwefelsäure* eintropfen und rührt 7—8 Stdn. bei 60—65°. Nach Abtrennen des Ammonsulfates mittels Alkohol-Acetons erhält man ein viscoses Öl, das in reinem Zustande kristallin wird.

Das Öl wird bei 15 mm fraktioniert. Das zwischen 130—140° Übergehende wird nochmals fraktioniert und erstarrt dann kristallin. Schmp. 50°. Die Ausbeute ist gut. Die Analyse stimmt auf *Iminodicarbonsäure-diäthylester* $C_6H_{11}O_4N$.

b, 16. 267 Gew.-Tle. *Carbaminsäureäthylester*, 15 Gew.-Tle. *Glycerin* und 7 Gew.-Tle. 85-proz. *Phosphorsäure* werden am Kühlrohr unter Rühren erhitzt. Bei 185° beginnt lebhafte Ammoniakabspaltung. Nach 4 Stdn. wird eine Siedetemperatur von 220° erreicht. Weiteres Rühren bei 215—220° während 6 Stdn., dann wird wie bei a gereinigt und fraktioniert. Man erhält reinen *Iminodicarbonsäure-diäthylester* in guter Ausbeute.

17—18. *Iminodicarbonsäure-bis-(milchsäure-butylester)-ester*, $C_4H_9 \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot C_4H_9$. 438 Gew.-Tle. *Milchsäurebutylester* (3 Mol.), 60 Gew.-Tle. *Harnstoff* (1 Mol.) und 8 Gew.-Tle. pulv. *Kaliumbisulfat* werden am Rückflußkühler unter Rühren 4 Stdn. im Sieden gehalten. Die Temperatur steigt hierbei auf über 200°. Nach dem Reinigen erhält man ein viscoses Öl, das durch mehrfaches Fraktionieren im Vakuum gereinigt wird. Die Analyse stimmt auf $C_{16}H_{27}O_8N$. (Unterlagen stehen nicht zur Verfügung.)

19—20. *Iminodicarbonsäure-bis-(glycerindiacetylester)-ester*, $(CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2 CH \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. 176 Gew.-Tle. *Diacetin* (1 Mol.), 60 Gew.-Tle. *Harnstoff* (1 Mol.) und 6 Gew.-Tle. 85-proz. *Phosphorsäure* werden 8 Stdn. am Kühlrohr bei 165—170° gerührt. Nach dem Reinigen erhält man ein dickflüssiges Öl, das durch mehrfaches Fraktionieren im Vakuum gereinigt wurde. Die Analyse stimmt auf $C_{16}H_{23}O_{12}N$. (Unterlagen stehen nicht zur Verfügung.)

21—24. *Methylcyclohexyl-urethan.*

Vorschrift Nr.	Harnstoff Gew.-Tle.	Methylcyclohexanol Gew.-Tle.	Zusätze Gew.-Tle.	Bedingungen	Urethan Ausb. in % d.Th.
21	60	345	—	4 Stunden 160—205°	18
22	60	345	—	6 Stunden 150—160°	56
23	60	345	7 Zinkacetat	5 Stunden 150—155°	83
24	60	345	7 85-proz. H_3PO_4	5 Stunden 160—185°	kein Urethan*

* Glasiges Weichharz.

25. *Iminodicarbonsäure-bis-[methylcyclohexylester].* Das nach 24 erhaltene Weichharz wird durch mehrfaches Fraktionieren im Vakuum gereinigt. Die reine Substanz bleibt selbst nach jahrelangem Aufbewahren weichharzartig-amorph. Die Ausbeute ist gut. Die Analyse stimmte auf $C_{16}H_{29}O_4N$. (Unterlagen stehen nicht zur Verfügung.)

Glykol-diurethan und *Anhydro-[(β-oxy-äthyl)-carbamidsäure]* (I)

26. 62 Gew.-Tle. *Glykol* (1 Mol.) und 60 Gew.-Tle. *Harnstoff* (1 Mol.) werden am Rückflußkühler mit anschließendem absteigendem Kühler 2 Stdn. bei 135 bis 145°, dann 2 Stdn. bei 145—165° und 1 Stde. bei 165 bis 175° gerührt. Neben der Ammoniakabspaltung wird Wasser gebildet, welches allmählich abdestilliert. Die Umsetzung ist beendet, wenn etwa 1 Mol Wasser abgespalten worden ist. Das Umsetzungsprodukt erstarrt nach Fraktionieren im Vakuum kristallin. Schmp. 91°. Die Substanz ist identisch mit Verb. I.

27. 62 Gew.-Tle. *Glykol* (1 Mol) und 120 Gew.-Tle. *Harnstoff* (2 Mol.) werden am Rückflußkühler 1½ Stdn. bei 150—155° gerührt. Nach dem Abkühlen erhält man einen Kristallbrei, aus dem nach dem Umkristallisieren aus Alkohol *Glykol-diurethan* in einer Ausbeute von 19% d. Th. erhalten wird. Der größte Teil des Umsetzungsproduktes, der sich in der Mutterlauge befindet, stellt ein Weichharz dar, das sich nach der Reinigung als Verb. I erweist.

28. 62 Gew.-Tle. *Glykol* (1 Mol), 120 Gew.-Tle. *Harnstoff* (2 Mol) und 8 Gew.-Tle. *Manganacetat* werden 1½ Stdn. bei 135—145° und 1½ Stdn. bei 145—155° ge-

rührt. Nach dem Abkühlen erhält man einen steifen Kristallbrei, aus dem nach dem Anteigen mit Alkohol-Aceton eine Rohausbeute von *Glykol-diurethan* von 78% d. Th. erhalten wird.

29. 62 Gew.-Tle. *Glykol* (1 Mol.), 120 Gew.-Tle. *Harnstoff* (2 Mol.) und 4 Gew.-Tle. *Phosphorsäure* werden 2 Stdn. bei 135—145°, 2 Stdn. bei 145—155° und 2 Stdn. bei 155—165° am Rückflußkühler gerührt, wobei neben der Ammoniakabspaltung lebhafte Kohlendioxydentwicklung auftritt. Nach dem Abkühlen erhält man ein Weichharz, das keine Spur Diurethan enthält. Nach dem Reinigen durch Vakuumfraktionierung erweist sich das Umsetzungsprodukt als Verb. I.

30. 61 Gew.-Tle. *Aminoäthanol* (1 Mol.) und 60 Gew.-Tle. *Harnstoff* (1 Mol) werden $2^1/_2$ Stdn. bei 125—135° und $2^1/_2$ Stdn. bei 135—150° gerührt. Das amorphe Umsetzungsprodukt wird fraktioniert; es erweist sich als Verb. I.

β-Anhydro-[(α-oxymethyl-β-oxy-äthyl)-carbamidsäure] (II)

31. 92 Gew.-Tle. *Glycerin* (1 Mol) und 60 Gew.-Tle. *Harnstoff* (1 Mol) werden 5 Stdn. bei 135—145° gerührt. Das viscos-ölige Umsetzungsprodukt wird im Vakuum fraktioniert. Der Durchschnitt mehrerer Analysen ergibt Werte, die mit hinreichender Genauigkeit auf die Verbindung $C_4H_7O_2N$ (II) stimmen.

32. 92 Gew.-Tle. *Glycerin* (1 Mol) und 120 Gew.-Tle. *Harnstoff* (2 Mol) werden nach 31 umgesetzt. Neben Ammoniak entsteht reichlich Kohlendioxyd. Wasser wird nicht beobachtet. Die Analysenwerte stimmen mit denen von 31 überein. Die Ausbeuten entsprechen etwa der Theorie.

Umsetzungsprodukt aus Glycerin mit 3 Mol Harnstoff (III)

33—35. 92 Gew.-Tle. *Glycerin* und 180 Gew.-Tle. *Harnstoff* werden $1^1/_2$ Stdn. bei 130—140° und $2^1/_2$ Stdn. bei 155—165° gerührt. Die hellbraune Schmelze wird auf ein Blech gegossen. Man erhält ein hartes sprödes Harz, das leicht wasserlöslich ist und Feuchtigkeit aus der Luft anzieht. Die quantitative Bestimmung ergab: 75 Gew.-Tle. Ammoniak, 127 Gew.-Tle. Kohlendioxyd und 68 Gew.-Tle. Harz. Für die vermutlich entstandene kettenförmige Verbindung errechnet sich: Ammoniak $= 17 \cdot (9n-2)/2n = 68$—$76{,}5$ (bei $n = 2-500$), Kohlendioxyd $= 44(3n-2)/n = 88$ bis 132 (bei $n = 2$—500), Ausbeute $= (105 + n \cdot 63{,}5)/n = 116$—$63{,}7$ (bei $n = 2$—500).

An Hand der leicht aufstellbaren Tabelle kann auf Grund der Versuchsergebnisse geschlossen werden, daß die Gliederzahl n der Kette eine Größenordnung von 10—50 haben muß.

Führt man die Reaktion unter Zusatz von 8 Gew.-Tln. *Zinkacetat* bei 4-stdg. Rühren bei 140—145° oder unter Zusatz von 4 Gew.-Tln. *Phosphorsäure* bei $3^1/_2$-stdg. Rühren bei 135—145° durch, so erhält man dasselbe Produkt.

1.3-Butylen-monourethan

36. 270 Gew.-Tle. *Butylenglykol* (3 Mol) und 60 Gew.-Tle. *Harnstoff* (1 Mol) werden 2 Stdn. bei 175—185° und 3 Stdn. bei 180—200° gerührt. Bei der Fraktionierung bei 130—190° (15 mm) erhält man das Monourethan, das rein bei 174—178° übergeht. Ausb. 52% d. Th.; wird die Umsetzung unter Zugabe von Zinkacetat durchgeführt, so steigt die Ausbeute auf 88%.

$C_5H_{11}O_3N$. Gef. C 44,86. H 8,71, N 10,23.
Ber. C 45,10, H 8,38, N 10,52.

1.3-Butylen-diurethan

37. 90 Gew.-Tle. 1.3-*Butylenglykol* (1 Mol), 120 Gew.-Tle. *Harnstoff* (2 Mol) und 6 Gew.-Tle. *Zinkacetat* werden bei 175—185° gerührt. Das kristallin erstarrende Umsetzungsprodukt wird aus Wasser umkristallisiert, in dem es heiß leicht, kalt schwer löslich ist. Schmp. 152°. Ausb. 78% d. Th.

$C_6H_{12}O_4N_2$. Gef. C 40,88, H 6,91, N 15,78.
Ber. C 40,80, H 6,83, N 15,92.

Weichharz aus 1.3-Butylenglykol

38. 90 Gew.-Tle. 1.3-*Butylenglykol* (1 Mol), 120 Gew.-Tle. *Harnstoff* (2 Mol) und 5 Gew.-Tle. 85-proz. *Phosphorsäure* werden $2^1/_2$ Stdn. bei 145—155° und 3 Stdn. bei 160—170° gerührt. Durch Bildung von Ammoncarbonat durch abgespaltenes Ammoniak und Kohlendioxyd verstopft sich der Kühler, so daß er von Zeit zu Zeit ausgewechselt werden muß. Nach Vakuumbehandlung erhält man ein helles, wasserlösliches Weichharz.

Anhydro-{[4-oxy-butyl-(2)]-carbamidsäure} (IV)

39. 200 Gew.-Tle. 1.3-*Butylen-monourethan* und 10 Gew.-Tle. pulv. *Chlorzink* werden am Rückflußkühler mit anschließendem absteigendem Kühler so lange im Sieden gehalten, als noch Wasser übergeht. Das Umsetzungsprodukt wird bei 10—12 mm fraktioniert, wobei das von 185—195° übergehende Destillat technisch reine Verb. IV darstellt. Aus Aceton umkristallisiert: Schmp. 91°. Ausb. 117 Gew.-Tle.

$C_5H_9O_2N$. Gef. C 52,31, H 7,89, N 12,10.
Ber. C 52,20, H 7,83, N 12,17.

40. *Aminbasen aus 1.3-Butylen-diurethan:* 176 Gew.-Tle. 1.3-*Butylen-diurethan* (1 Mol) werden unter Rühren bei absteigendem Kühler allmählich auf 240° erhitzt und bei dieser Temperatur gehalten. Es destilliert fortlaufend eine gelbbraune Flüssigkeit von piperidinartigem Geruch. Die Ausbeute schwankt sehr mit der Art des Erhitzens und beträgt im Durchschnitt 46 Gew.-Tle. Über Fraktionierung und weitere Umsetzungen der Aminbasen kann wegen Fehlens der Unterlagen nicht berichtet werden.

Die Gewinnung der Basen kann auch in der Weise erfolgen, daß von einem Ansatz zur Gewinnung von Butylendiurethan, also etwa nach Vorschrift 37, ausgegangen wird. Die Erhitzung wird hierbei entsprechend auf 240° getrieben.

41. Der nach 40 hinterbleibende Destillationsrückstand erstarrt kristallin. Er wird mit warmem Aceton angeteigt und abgesaugt. Aus der klaren Lösung kristallisiert Verb. IV. Nach erschöpfender Auslaugung

ergeben die Acetonauszüge eine Ausbeute an technisch reinem Produkt von 70 Gew.-Teilen.

42. *N·N'-[α-Methyl-trimethylen]-harnstoff*[19] V. Der Rückstand des Acetonauszuges von 41 wird aus Alkohol umkristallisiert. Das analysenreine Produkt schmilzt bei 201° unzersetzt und siedet bei 330° mit beginnender Zersetzung. Ausb. 48 Gew.-Tle. *N·N'*-[α-Methyl-trimethylen]-harnstoff.

$C_5H_{10}ON_2$. Gef. C 52,82, H 8,83, N 24,42.
Ber. C 52,65, H 8,78, N 24,58.

43. *Kondensationsprodukt aus Polyvinylalkohol und Harnstoff*. 270 Gew.-Tle. *Polyvinylalkohol*, 240 Gew.-Tle. *Harnstoff* und 500 Gew.-Tle. *Wasser* werden bei 100° gerührt. Das Sieden soll so lebhaft sein, daß stets ein kleiner Teil des Wasserdampfes aus dem Kühler entweicht. So läßt sich nach etwa 6 Stdn. die Temperatur auf 125° steigern. Die Masse wird, bei dauernder Abspaltung von Ammoniak und Kohlendioxyd, welche als Ammoncarbonat den Kühler verstopfen, immer viscoser, gummiartiger und fadenziehend. Schließlich wird der Kühler entfernt und allmählich bis auf 140° erhitzt. Die Masse ist bis zuletzt noch rührbar. In kaltem Zustande ähnelt sie Kautschuk, ist äußerst elastisch und nimmt selbst bei starken Deformationen ihre ursprüngliche Form wieder an. Nach einer Lagerzeit von 12 Jahren war die Elastizität unverändert geblieben.

44. *Kondensationsprodukt aus Polyvinylalkohol, Harnstoff und Glykol*. 270 Gew.-Tle. *Polyvinylalkohol*, 460 Gew.-Tle. *Harnstoff* und 450 Gew.-Tle. *Äthylenglykol* werden 4 Stdn. auf 125—150° erhitzt. Die Masse wird allmählich gummiartig, läßt sich aber bis zuletzt noch rühren. Im Vakuum wird alles Flüchtige abgetrieben und es hinterbleibt eine kautschukartige Masse ähnlich derjenigen von 43. Die Elastizität war nach 12 Jahren noch unverändert.

[19] Auf anderem Wege dargestellt durch J. Tafel u. R. Weinschenk, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 3379 [1900].

Über variable Erbmerkmale der Flügeltracheen bei Ephestia und ihre Beziehungen zum Geäder

Von Karl Henke und Christel Berhorn

Aus dem Zoologischen Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforschg. **1**, 523—530 [1946]; eingegangen am 13. Juli 1946)

Die Gliederung des imaginalen Tracheensystems auf dem Hinterflügel von *Ephestia* ist von der des vorher ausgebildeten pupalen Systems relativ unabhängig und wird auch durch den Verlauf der Flügellakunen nur unvollständig bestimmt. Die Variabilität zweier seiner Hauptstämme ist bei verschiedenen Inzuchtlinien nach Art und Ausmaß verschieden. Die Entwicklung dieser Tracheenstämme richtet sich unter anderem nach dem Verhalten zweier Lakunenäste, die in Abhängigkeit von ihrem Abstand, von Außenbedingungen und einer Anzahl analysierter Gene unter der Wirkung mindestens zweier verschiedener Entwicklungsfaktoren miteinander verschmelzen können. Der Bereich dieser Lakunen wird um so häufiger von beiden Tracheen gleichzeitig besetzt, je weniger weit die Verschmelzung fortschreitet, am häufigsten wenn sie ganz ausbleibt. Im übrigen variieren die beiden Tracheenstämme in Abhängigkeit voneinander, indem sie sich in der Besetzung bestimmter Abschnitte des Geäders gegenseitig vertreten. Bei einem Inzuchtstamm mit besonders großer Variabilität der imaginalen Tracheen verschiebt sich das Verhältnis ihrer Ausbildungsgrade mit dem Ausmaß der Verschmelzung der erwähnten Aderäste. Die beobachteten Gesetzmäßigkeiten sind mit der Annahme zu deuten, daß die Ausbildung eines imaginalen Tracheenastes die Entwicklung weiterer Äste in seiner Umgebung hemmt.

Erbfaktoren mit variabler Manifestation bereiten zwar der genetischen Analyse besondere Schwierigkeiten, sind aber für die entwicklungsphysiologische Betrachtung oft um so aufschlußreicher, weil die von ihnen beeinflußten Merkmale vielfach *Entwicklungskorrelationen* erkennen lassen, welche einerseits die Bedingungen einzelner Organbildungen, andererseits die Wirkungsweise bestimmter Erbfaktoren beleuchten.

Manche Entwicklungsleistungen beginnen erst unter dem Einfluß bestimmter Mutationen zu variieren. Die Träger der Mutation weichen dann bald nur zum Teil, bald in wechselndem Ausmaß, schließlich auch wohl in einer zunächst mehr als qualitativ verschiedenartig erscheinenden Weise von dem durch die Wildform repräsentierten Normaltypus ab. Zu der letzten Gruppe der qualitativ variablen Mutationswirkungen sind z. B. solche Fälle zu rechnen, in denen eine Mutation in verschiedenen Körperregionen ihres Trä-

ergeben die Acetonauszüge eine Ausbeute an technisch reinem Produkt von 70 Gew.-Teilen.

42. *N·N'-[α-Methyl-trimethylen]-harnstoff*[19] V. Der Rückstand des Acetonauszuges von 41 wird aus Alkohol umkristallisiert. Das analysenreine Produkt schmilzt bei 201° unzersetzt und siedet bei 330° mit beginnender Zersetzung. Ausb. 48 Gew.-Tle. *N·N'*-[α-Methyl-trimethylen]-harnstoff.

$C_5H_{10}ON_2$. Gef. C 52,82, H 8,83, N 24,42.
Ber. C 52,65, H 8,78, N 24,58.

43. *Kondensationsprodukt aus Polyvinylalkohol und Harnstoff*. 270 Gew.-Tle. *Polyvinylalkohol*, 240 Gew.-Tle. *Harnstoff* und 500 Gew.-Tle. *Wasser* werden bei 100° gerührt. Das Sieden soll so lebhaft sein, daß stets ein kleiner Teil des Wasserdampfes aus dem Kühler entweicht. So läßt sich nach etwa 6 Stdn. die Temperatur auf 125° steigern. Die Masse wird, bei dauernder Abspaltung von Ammoniak und Kohlendioxyd, welche als Ammoncarbonat den Kühler verstopfen, immer viscoser, gummiartiger und fadenziehend. Schließlich wird der Kühler entfernt und allmählich bis auf 140° erhitzt. Die Masse ist bis zuletzt noch rührbar. In kaltem Zustande ähnelt sie Kautschuk, ist äußerst elastisch und nimmt selbst bei starken Deformationen ihre ursprüngliche Form wieder an. Nach einer Lagerzeit von 12 Jahren war die Elastizität unverändert geblieben.

44. *Kondensationsprodukt aus Polyvinylalkohol, Harnstoff und Glykol*. 270 Gew.-Tle. *Polyvinylalkohol*, 460 Gew.-Tle. *Harnstoff* und 450 Gew.-Tle. *Äthylenglykol* werden 4 Stdn. auf 125—150° erhitzt. Die Masse wird allmählich gummiartig, läßt sich aber bis zuletzt noch rühren. Im Vakuum wird alles Flüchtige abgetrieben und es hinterbleibt eine kautschukartige Masse ähnlich derjenigen von 43. Die Elastizität war nach 12 Jahren noch unverändert.

[19] Auf anderem Wege dargestellt durch J. Tafel u. R. Weinschenk, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 3379 [1900].

Über variable Erbmerkmale der Flügeltracheen bei Ephestia und ihre Beziehungen zum Geäder

Von Karl Henke und Christel Berhorn

Aus dem Zoologischen Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforschg. **1**, 523—530 [1946]; eingegangen am 13. Juli 1946)

Die Gliederung des imaginalen Tracheensystems auf dem Hinterflügel von *Ephestia* ist von der des vorher ausgebildeten pupalen Systems relativ unabhängig und wird auch durch den Verlauf der Flügellakunen nur unvollständig bestimmt. Die Variabilität zweier seiner Hauptstämme ist bei verschiedenen Inzuchtlinien nach Art und Ausmaß verschieden. Die Entwicklung dieser Tracheenstämme richtet sich unter anderem nach dem Verhalten zweier Lakunenäste, die in Abhängigkeit von ihrem Abstand, von Außenbedingungen und einer Anzahl analysierter Gene unter der Wirkung mindestens zweier verschiedener Entwicklungsfaktoren miteinander verschmelzen können. Der Bereich dieser Lakunen wird um so häufiger von beiden Tracheen gleichzeitig besetzt, je weniger weit die Verschmelzung fortschreitet, am häufigsten wenn sie ganz ausbleibt. Im übrigen variieren die beiden Tracheenstämme in Abhängigkeit voneinander, indem sie sich in der Besetzung bestimmter Abschnitte des Geäders gegenseitig vertreten. Bei einem Inzuchtstamm mit besonders großer Variabilität der imaginalen Tracheen verschiebt sich das Verhältnis ihrer Ausbildungsgrade mit dem Ausmaß der Verschmelzung der erwähnten Aderäste. Die beobachteten Gesetzmäßigkeiten sind mit der Annahme zu deuten, daß die Ausbildung eines imaginalen Tracheenastes die Entwicklung weiterer Äste in seiner Umgebung hemmt.

Erbfaktoren mit variabler Manifestation bereiten zwar der genetischen Analyse besondere Schwierigkeiten, sind aber für die entwicklungsphysiologische Betrachtung oft um so aufschlußreicher, weil die von ihnen beeinflußten Merkmale vielfach *Entwicklungskorrelationen* erkennen lassen, welche einerseits die Bedingungen einzelner Organbildungen, andererseits die Wirkungsweise bestimmter Erbfaktoren beleuchten.

Manche Entwicklungsleistungen beginnen erst unter dem Einfluß bestimmter Mutationen zu variieren. Die Träger der Mutation weichen dann bald nur zum Teil, bald in wechselndem Ausmaß, schließlich auch wohl in einer zunächst mehr als qualitativ verschiedenartig erscheinenden Weise von dem durch die Wildform repräsentierten Normaltypus ab. Zu der letzten Gruppe der qualitativ variablen Mutationswirkungen sind z. B. solche Fälle zu rechnen, in denen eine Mutation in verschiedenen Körperregionen ihres Trä-

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

gers manifest werden kann. A. Kühn[1] hat einen derartigen Fall neuerdings am Flügelgeäder des Schmetterlings *Ptychopoda seriata* beobachtet. Er ließ sich dadurch einer quantitativen Erfassung zugänglich machen, daß er auf eine Abänderung verschiedener zeitlicher Phasen des Entwicklungsgeschehens durch die Mutation zurückgeführt werden konnte. In anderen Fällen tragen die Schwankungen der unter dem Einfluß einer Mutation auftretenden Abänderungen des normalen Entwicklungsverlaufs polaren Charakter, indem die Merkmalsbildung bei verschiedenen Individuen oder auch in verschiedenen Körperregionen desselben Individuums in entgegengesetzten Richtungen von der Norm abweicht. Ruft eine Mutation, soweit sie sich überhaupt manifestiert, stets gleichsinnig gerichtete Entwicklungsänderungen hervor, so kann die Wirkung des entsprechenden Normalallels mit der Annahme verstanden werden, daß es einen bestimmten Entwicklungsprozeß bis zu einer maximalen Wirkungsstufe führt, unterhalb deren allein noch Variationen des betroffenen Merkmals möglich sind. Die Wirkung eines Normalgens, dessen Mutation sich mit polaren Schwankungen manifestiert, erscheint demgegenüber als Einschränkung der Merkmalsbildung auf einen bestimmten mittleren Grad einer einsinnig gestuften Merkmalsskala[2]. Wie N. W. und H. A. Timoféeff-Ressowsky[3] gezeigt haben, kann eine solche Wirkung dadurch zustandekommen, daß das Normalallel einen bestimmten, mit einem Wirkungsoptimum ausgestatteten Entwicklungsprozeß daran hindert, seine normale suboptimale Wirkungsstufe zu überschreiten. Fällt dieser Einfluß fort, so kann der Prozeß entweder optimale Wirkung erreichen und dadurch eine gegenüber der Norm gesteigerte Merkmalsbildung herbeiführen oder durch eine noch weiter verstärkte Wirkung eine Hemmung ausüben.

Variiert ein bestimmtes Merkmal schon bei der Normalform, so kann unter dem Einfluß einer Mutation die Variationsbreite im ganzen verschoben oder in ganz entsprechender Weise wie bei den bisher betrachteten Fällen in einer Richtung oder auch gleichzeitig in mehreren verschiedenen Richtungen erweitert sein. Weiterhin *kann sich die Verteilung der Varianten innerhalb einer konstanten Variationsbreite im ganzen verändern.* Bei verschiedenen, unter gleichen Bedingungen gehaltenen Inzuchtstämmen der *Mehlmotte* wurden *am Tracheensystem des Hinterflügels Variabilitätsunterschiede der letzten Art gefunden.* Sie konnten zwar aus technischen Gründen nicht genetisch analysiert werden, sind aber jedenfalls *erblich bedingt,* da sie in verschiedenen Generationen gleichermaßen festgestellt wurden. Die innerhalb der einzelnen Stämme in grundsätzlich gleicher Weise auftretenden Variationen erschienen zunächst als qualitativ verschiedenartig, ließen sich aber bei näherer Untersuchung in allen Fällen in eine einsinnige Variationsreihe ordnen, bei der sich das Verhältnis zwischen zwei verschiedenen Komponenten des Tracheensystems schrittweise verschiebt. Die Variabilität ist bei bestimmten Erbkonstitutionen größer als bei anderen, und bei einem der untersuchten Stämme sind im Vergleich zu den anderen die beiden Extremtypen, bei denen das genannte Verhältnis in entgegengesetztem Sinn von der vorherrschenden Mittellage abweicht, gleichzeitig vermehrt, so daß man auch hier wie bei manchen einfach quantitativ variierenden Merkmalsbildungen von *polaren Manifestationsschwankungen eines Erbunterschiedes* sprechen kann. Die nähere Analyse dieser Fälle zeigte außer gewissen Entwicklungskorrelationen innerhalb des Tracheensystems auch Beziehungen zwischen ihm und dem Flügelgeäder. Dabei konnten die polaren Erbunterschiedswirkungen auf das Tracheensystem dadurch dem Verständnis nähergerückt werden, daß sich eine Verknüpfung mit einer einsinnigen Wirkung auf das Adersystem feststellen ließ.

Die Flügel der Mehlmotte werden im Lauf ihrer Entwicklung nacheinander von *zwei verschiedenen Tracheensystemen, dem primären oder pupalen und dem sekundären oder imaginalen System* versorgt. Die primären Tracheen wachsen bereits bei der jungen Raupe von der Basis her in die Flügelanlage ein, wobei sie im Anschluß an das Lakunenmuster der Anlage eine Anzahl einfacher Verzweigungen ausbilden (Abb. 1a). Während die Flügelanlage zum Puppenflügel heranwächst, schieben sich die einzelnen Tracheenäste entsprechend der Längenzunahme der zugeordneten Lakunen weiter vor. W. Köhler[4] beobachtete am Vorderflügel der jungen Puppe bei einem bestimmten Inzuchtstamm mannigfache Variationen dieses primären Tracheensystems, die sich auf einen regulatorischen Ersatz einzelner ausgefallener Teile durch von den vorhandenen ausgehende überzählige Bildungen zurückführen ließen. Er kam zu dem Schluß, daß *das Auswachsen der einzelnen primären Tracheen nicht lediglich durch den Verlauf der jeweils zugeordneten La-*

[1] Z. Naturforschg. **1**, 109 [1946].

[2] E. Wagner, Über eine die Gonaden beeinflussende Mutation (*Or*) von *Ptychopoda seriata Schrk.* Biol. Zbl. **60**, 567 [1940].

[3] N. W. und H. A. Timoféeff-Ressowsky, Z. Vererbgsl. **67**, 246 [1934].

[4] Biol. Zbl. **60**, 348 [1940].

kunen, sondern durch komplexe, von dem Zustand eines größeren Flügelgebietes abhängige Faktoren gelenkt wird.

Auf dem Puppenstadium wird das Lakunensystem in gewissem Grade umgebaut; insbesondere treten Verschmelzungen zwischen verschiedenen Ästen ein, durch welche der endgültige Verlauf des aus den Lakunen des Puppenflügels hervorgehenden imaginalen Flügelgeäders hergestellt wird (Abb. 1b). Entwickelt sich nun das wiederum von der Flügelbasis aus gebildete sekundäre Tracheensystem, so wird am Hinterflügel einer

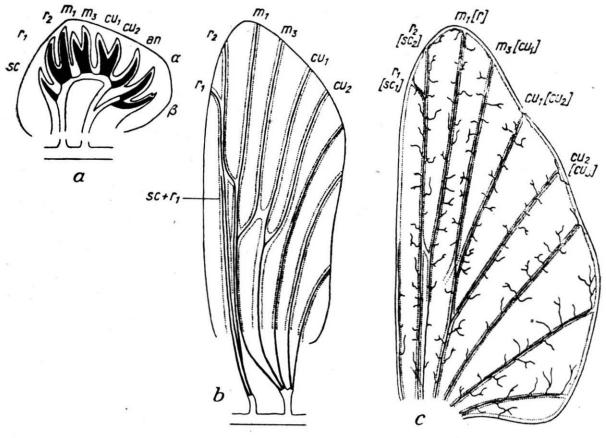


Abb. 1. *a* Flügelanlage der jungen Raupe, *b* Puppenflügel mit primärem, *c* Imaginalflügel mit sekundärem Tracheensystem. Die einfachen Beschriftungen bezeichnen gleichzeitig die Lakunen bzw. Adern und die gleichnamigen primären Tracheen, die eingeklammerten Beschriftungen in *c* die sekundären Tracheen. *sc:* Subcosta; *r:* Radius; *m:* Media; *cu:* Cubitus; *an:* Analis; *α:* 1., *β:* 2. Axillaris. *a*, *b* im Anschluß an W. Köhler[5].

der Hauptstämme des primären Systems, die Mediatrachee, nicht ersetzt, und die Verzweigungsweise ist innerhalb des sekundären Systems teilweise anders als im primären. Schließlich wird unter Ausnutzung der neu entstandenen Lakunenverbindungen im älteren Puppenflügel ein Zustand hergestellt, auf dem im typischen Fall ebenso wie beim Larvenflügel jede Lakunenbahn von einem und nur einem bestimmten Tracheenstamm oder -hauptast durchzogen wird, die Zuordnungen zwischen Lakunen und Tracheen aber nur noch zum Teil dieselben sind wie bei dem primären System (Abb. 1c). *Wenn die sekundären Tracheen das Lakunensystem besetzen, folgen sie also wohl vielfach denselben Bahnen wie die primären, werden aber jedenfalls nicht allein und unmittelbar durch diese letzten geleitet.* Die Selbständigkeit des sekundären Tracheensystems gegenüber dem primären spricht sich auch darin aus, daß von vier näher untersuchten Inzuchtstämmen derselbe Stamm A im primären System die geringste, im sekundären die stärkste Variabilität aufweist. Daß andererseits ebenso wie beim pupalen *auch beim imaginalen Tracheensystem das Auswachsen der einzelnen Hauptäste nicht allein unmittelbar durch die einzelnen sie jeweils umschließenden Lakunen bestimmt wird,* geht aus mannigfachen, am Vorderflügel der Mehlmotte[6] und bei der Saturnide *Philosamia cynthia*[7] beobachteten Variationen der imaginalen Tracheensysteme hervor. Auch am Käferflügel[8] sind entsprechende Variationen des Tracheenverlaufs festgestellt worden.

Der in Abb. 1b als typisch wiedergegebene Endzustand des pupalen Lakunensystems des Hinterflügels wird unter den näher untersuchten Stämmen nur in Stamm *P* in allen Fällen, in Stamm *N* seltener als in Stamm *A* und in Stamm *J* überhaupt nicht erreicht. In dem hier allein interessierenden vorderen Flügelgebiet verschmilzt zwar die Subcosta-(*s*-) stets vollständig mit der Radius-1-(r_1-)Lakune, dagegen kann die Vereinigung der distalen Abschnitte der beiden Radiusäste, durch welche die beiden ursprünglich stets getrennten Äste der primären Radiustrachee in eine Lakune zu liegen kommen, in wechselndem Grad hinter dem im typischen Fall erreichten Ausmaß zurückbleiben oder auch überhaupt nicht eintreten. Abb. 2 zeigt summarisch das Ergebnis einer näheren Untersuchung der Variabilität dieses Merkmals bei den einzelnen Zuchtstämmen und seiner genetischen Analyse, über das an anderer Stelle

[5] Z. Morph. Ökol. Tiere **24**, 582 [1932].

[6] J. Behrends, Über die Entwicklung des Lakunen-, Ader- und Tracheensystems während der Puppenruhe im Flügel der Mehlmotte *Ephestia kühniella Zeller*. Z. Morph. Ökol. Tiere **30**, 574 [1935].

[7] K. Henke, Untersuchungen an *Philosamia cynthia Drury* zur Entwicklungsphysiologie des Zeichnungsmusters auf dem Schmetterlingsflügel. Roux' Arch. **128**, 15 [1933]. — H. Kuntze, Die Flügelentwicklung bei *Philosamia cynthia Drury* mit besonderer Berücksichtigung des Geäders, der Lakunen und der Tracheensysteme. Z. Morph. Ökol. Tiere **30**, 544 [1935].

[8] A. Hundertmark, Die Entwicklung der Flügel des Mehlkäfers *Tenebrio molitor*, mit besonderer Berücksichtigung der Häutungsvorgänge. Z. Morph. Ökol. Tiere **30**, 506 [1935]. R. Seeliger, Genetische Untersuchungen an dem Flügelmuster des Bohnenkäfers *Zabrotes subfasciatus Boh.* Z. Vererbgsl. **81**, 196 (1943).

ausführlich berichtet werden soll. An dem unterschiedlichen Verhalten der Stämme sind mindestens *vier unabhängig spaltende Genpaare* beteiligt, *welche je nach der vorhandenen Allelenkombination verschiedene Häufigkeiten einer Verschmelzung der Radiuslakunenäste und verschiedene mittlere Verschmelzungsgrade bedingen.* Beide nehmen in der Reihe der Stämme *J-N-A-P* zu.

Bei jeder der verschiedenen Formen des Lakunensystems variiert nun die Versorgung seines

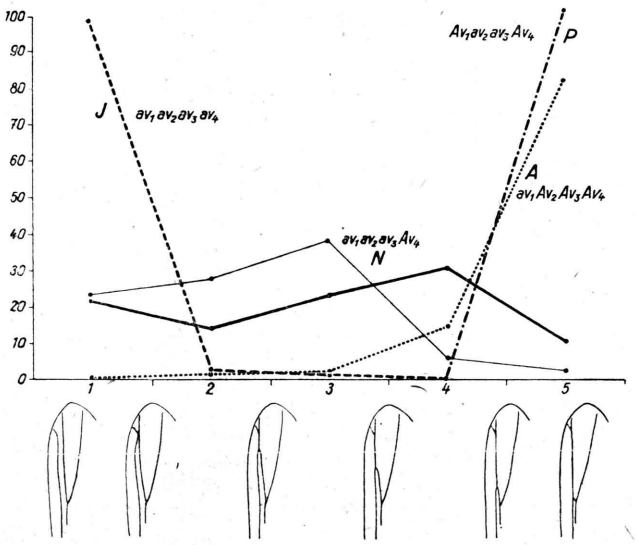


Abb. 2. Variationskurven für das Eintreten und den Grad der Verschmelzung der Radiusaderäste bei Stamm *J* ($n = 797$), *N* ($n = 576$), *A* ($n = 790$) und *P* ($n = 1146$) nach Zucht in 18°, bei Stamm *N* außerdem nach Zucht in 25° (dünn gezeichnete Kurve, $n = 724$). Am unteren Rand der Figur sind Vertreter der Klassengrenzen und je ein typischer Vertreter der Extremklassen 1 und 5 dargestellt. Die Gensymbole bei den einzelnen Kurven bezeichnen die im Kreuzungsexperiment festgestellten, die Aderverschmelzung beeinflussenden Erbfaktoren des betreffenden Stammes.

von r_1, r_2 und Media 1 (m_1) gebildeten Teils mit sekundären Tracheen, und zwar so, daß die vorkommenden Varianten sich in eine Reihe ordnen lassen, in welcher der Ausbildungsgrad der *s*-Trachee verstärkt wird, während der der *r*-Trachee abnimmt (Abb. 3). Bei dem einen Extremtypus (Abb. 3, I) ist die *s*-, bei dem anderen (V) die *r*-Trachee vollständig unterdrückt oder nur im basalen Flügelteil ausgebildet, während jeweils die andere von beiden drei der Versorgung der fraglichen Lakunen dienende Äste hervorbringt. Zwischen diesen Extremen vermitteln Übergangsstufen, die sich drei Haupttypen zuordnen lassen. Bei Typus II laufen die *s*-Trachee und ein der r_2-Lakune zugeordneter Hauptast der *r*-Trachee bis zum Flügelrand, so daß im Fall einer Vereinigung der *r*-Lakunen das Verschmelzungsprodukt eine Doppelbesetzung mit sekundären Haupttracheen aufweist. Bei der folgenden Stufe III ist der genannte *r*-Ast verkürzt und sein distaler Teil durch einen neu auftretenden Ast der *s*-Trachee ersetzt, so daß die einer

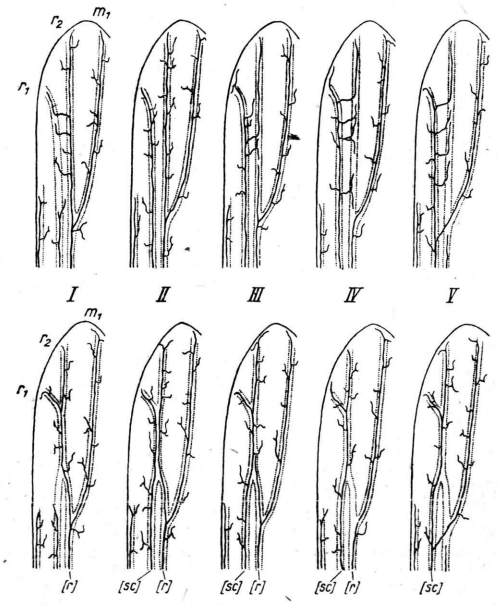


Abb. 3. Typen des sekundären Tracheensystems, oben bei getrenntem Verlauf, unten bei Verschmelzung der Radiusaderäste.

Verschmelzung fähigen Teile der *r*-Lakunen nur noch in ihrem basalen Teil zwei Tracheenäste führen. Bei Stufe IV schließlich fehlt die Doppelbesetzung dieses Gebietes wieder völlig, da die *r*-Trachee nur noch einen Hauptast ausbildet. Dieser mittlere Typus ist stets der vorherrschende, neben dem die übrigen als mehr oder weniger seltene Abwandlungen erscheinen.

In der Möglichkeit, die vorkommenden Varianten sämtlich in eine Reihe zu ordnen, die für jede der beiden Tracheen nur einsinnig gerichtete Änderungen aufweist, spricht sich eine bestimmte Entwicklungsbeziehung zwischen *s- und r-Trachee* aus. Sie stehen zueinander *in negativer Korrelation.* Das Vorkommen der Typen II und III zeigt, daß *in dem Gebiet, in dem eine Verschmelzung der beiden r-Lakunenäste stattfinden kann, beide Tracheen nebeneinander auftreten*

können. Andererseits besagt das Fehlen entsprechender Übergangsformen zwischen den Typen IV und V, daß *in der stets einfach angelegten m_1-Lakune nie mehr als eine der beiden Tracheen* ausgebildet wird.

Die statistische Untersuchung der vier oben erwähnten *Inzuchtstämme* zeigt, daß *die verschiedenen Variationen des sekundären Tracheensystems bei ihnen mit unterschiedlicher Häufigkeit* auftreten (Tab. 1).

	Typen des Tracheensystems					
	I	II	III	IV	V	*n*
P	3,4	0,2	0,2	93,1	3,0	438
N	6,1	7,8	2,6	76,7	6,8	424
J	0,3	18,3	13,6	66,9	1,0	389
A	9,9	0,5	0,2	63,7	25,8	423

Tab. 1. Variabilität des sekundären Tracheensystems bei summarischer Betrachtung der untersuchten Inzuchtstämme. Prozente.

Stamm *P* weist bei weitem die geringste Variabilität auf, und zwar erscheinen neben dem Haupttypus IV fast allein die beiden Extremtypen I und V, während die Übergangsformen II und III unter mehr als 400 Individuen nur je einmal vertreten sind. Bei Stamm *N* und in noch höherem Maß bei *J* ist die Variabilität demgegenüber verstärkt, und zwar bei *J* allein, bei *N* jedenfalls vorwiegend zugunsten der Übergangstypen II und III mit doppelbesetztem Verschmelzungsgebiet der Radiuslakunenäste. Bei Stamm *A* schließlich ist der Anteil des Normaltypus noch geringer als bei *J*. Die Häufigkeit der Übergangsformen ist ebenso wie bei Stamm *P* minimal, dagegen sind nun hier beide Extremtypen gleichzeitig statistisch gesichert vermehrt, und zwar ist Typus I fast dreimal, Typus V acht- bis neunmal so häufig wie bei Stamm *P* vertreten. Hier handelt es sich um den eingangs erwähnten Fall polarer Manifestationsschwankungen eines Erbunterschiedes.

Betrachtet man nun das *Verhalten der sekundären Tracheen in den einzelnen Stämmen getrennt nach den verschiedenen, hinsichtlich des Verhältnisses zwischen den r-Aderästen zu bildenden Verschmelzungsklassen,* so erkennt man bestimmte Beziehungen zwischen der Variabilität des Tracheensystems und der des Geäders, aus denen sich gewisse Folgerungen betreffs der Entwicklungsphysiologie des Tracheensystems ergeben. Ferner lassen sich nähere Angaben machen über die Erbfaktoren, die das unterschiedliche Verhalten der Tracheen bei den verschiedenen Stämmen bedingen, und ihre Wirkungsweise (Tab. 2).

Bei Stamm *N*, der hinsichtlich der in Abb. 2 verzeichneten, für die Aderverschmelzung maßgebenden Erbfaktoren mit Sicherheit isogen ist, dabei aber in der Ausbildung dieses Merkmals am stärksten variiert, zeigen die Individuen der höchsten Aderverschmelzungsklasse 5 dasselbe Tracheenbild wie die in ihrer Gesamtheit derselben Klasse angehörenden Vertreter des Stammes *P*. Der aus Tab. 1 ersichtliche Unterschied im Tracheensystem gegenüber diesem Stamm kommt allein auf Rechnung der Individuen mit geringerer oder ganz fehlender Aderverschmelzung. Die Variabilität des Tracheensystems, deren Ausmaß in der Häufigkeit des Normaltypus IV unmittelbar zum Ausdruck kommt, nimmt mit abnehmendem Verschmelzungsgrad der Adern schrittweise zu und erreicht bei ganz fehlender Verschmelzung ihr Maximum. Dabei erscheint eine deutliche und kontinuierliche Zunahme der von dem Normaltypus abweichenden Individuen allein bei Typus II, bei welchem das für eine Aderverschmelzung in Betracht kommende Adergebiet nicht wie bei

	Aderverschmelzungsklassen																											
	1						2						3						4						5					
	I	II	III	IV	V	*n*	I	II	III	IV	V	*n*	I	II	III	IV	V	*n*	I	II	III	IV	V	*n*	I	II	III	IV	V	*n*
J	0,3	18,4	13,4	66,8	1,1	380		11,1	22,2	66,7		9																		
N	3,2	28,0	4,9	60,7	3,2	61	9,6	11,9	2,4	73,8	2,4	42	6,4	6,4	3,2	75,1	8,9	157	6,7	0,7	1,5	83,5	7,5	134	3,3			90,0	6,7	30
A								100				1	45,5			54,5		11	20,8		2,0	58,4	18,8	53	7,3	0,3		64,8	27,6	358
P																									3,4	0,2	0,2	93,1	3,0	438

Tab. 2. Häufigkeit der Typen I bis V des sekundären Tracheensystems in den untersuchten Inzuchtstämmen bei getrennter Betrachtung der Aderverschmelzungsklassen 1—5. Prozente.

dem Normaltypus allein von der *s*-, sondern außerdem von einem bis zum Rand durchlaufenden Hauptast der *r*-Trachee versorgt wird und damit in seiner ganzen Ausdehnung doppelt besetzt ist. Bei maximaler Verschmelzung der beiden *r*-Lakunen wurde dieser Typus — ebenso wie der Typus III mit unvollständiger Doppelbesetzung des Verschmelzungsgebietes — bei Stamm *N* überhaupt nicht, bei Stamm *P* nur ausnahmsweise angetroffen. Es besteht also eine bestimmte *Beziehung zwischen Lakunen- und Tracheensystem derart, daß eine Doppelbesetzung der ganzen für eine Verschmelzung in Betracht kommenden Teile der r-Lakunen mit sekundären Tracheenhauptästen um so seltener zustande kommt, je weiter die r-Lakunenäste miteinander verschmelzen.* Die extreme Seltenheit der Übergangstypen II und III bei Stamm *P* ist offenbar eine Folge dieses Prinzips und hängt damit zusammen, daß hier die Verschmelzung der *r*-Lakunenäste stets maximal durchgeführt wird.

Der Vorgang der Verschmelzung der *r*-Lakunenäste wurde noch nicht genauer verfolgt. Er wird aber nach den bisher vorliegenden Untersuchungen jedenfalls lange vor der Ausbildung der sekundären Tracheen eingeleitet. Bei Stamm *P* ist er bei der 4—5 Stdn. alten Puppe in der Hälfte der untersuchten Fälle bereits abgeschlossen, bei den übrigen bis zur Verschmelzungsklasse 4 vorgeschritten, während die sekundären Tracheen nach Behrends[6] erst 9—10 Tage nach der Verpuppung die mittlere Flügelregion erreichen. Hieraus ist zu schließen, daß nicht die sekundären Tracheen das Verhalten des Lakunensystems bestimmen, sondern daß umgekehrt *die Ausgestaltung des sekundären Tracheensystems vom Lakunensystem abhängt.*

Der Unterschied der Stämme *N* und *P* im Verhalten der *r*-Lakunen beruht auf dem *Genpaar* av_1/Av_1 (Abb. 2). Da diejenigen Vertreter des Stammes *N*, bei denen die besondere Wirkung des Allels av_1 gegenüber Av_1 unter dem Einfluß modifizierender Faktoren nicht zur Wirkung kommt, sich in der Entwicklung des sekundären Tracheensystems ebenso wie die Träger des Allels Av_1 verhalten, ist zu schließen, daß der Unterschied zwischen den Stämmen *N* und *P* in der Ausbildung des sekundären Tracheensystems allein auf dem Genpaar av_1/Av_1 beruht. *Die Wirkung dieses letzten auf die sekundären Tracheen wird durch seinen Einfluß auf das Lakunensystem vermittelt.*

Vergleicht man weiterhin an Hand der Tab. 2 die Stämme *N* und *J* miteinander, so zeigt sich, daß die in Tab. 1 hervortretende geringere Häufigkeit des Normaltypus IV bei Stamm *J*, also die größere Variabilität des sekundären Tracheensystems bei diesem Stamm, gleichfalls mit einem aus der Analyse des Geäders bekannten Genpaar zu interpretieren ist, da es im wesentlichen nur auf dem Fehlen der höheren Aderverschmelzungsklassen 3 bis 5 beruht, welches durch das für Stamm *J* charakteristische Allel av_4 des Genpaares av_4/Av_4 bedingt ist (Abb. 2). Wie bei den Vertretern der niederen Aderverschmelzungsklassen in Stamm *N* gehören die von der Norm abweichenden Individuen überwiegend den Übergangstypen II und III mit doppelter Tracheenbesetzung des Aderverschmelzungsgebietes an. *Das Genpaar av_4/Av_4 wirkt also in grundsätzlich der gleichen Weise wie av_1/Av_1 auf dem Wege über eine Beeinflussung des Lakunensystems auf die Ausgestaltung des sekundären Tracheensystems ein.*

Im Gegensatz zu dem Verhältnis zwischen den Stämmen *P* und *N* besteht nun zwischen *N* und *J* auch bei den einander entsprechenden Aderverschmelzungsklassen ein Unterschied in der Ausbildung des sekundären Tracheensystems. Bei Stamm *J* ist der Typus III mit unvollständig ausgebildetem vorderem *r*-Hauptast statistisch gesichert vermehrt, und zwar, nach dem Befund in Aderverschmelzungsklasse 1 zu schließen, hauptsächlich auf Kosten des Typus II. Wahrscheinlich ist aber auch Typus I vermindert, denn bei Zusammenfassung der Aderverschmelzungsklassen 1 und 2 bleibt seine Häufigkeit in Stamm *J* in einem Betrage hinter der bei Stamm *N* zurück, der 2,4-mal so groß wie sein mittlerer Fehler, also wahrscheinlich real ist. Bei Stamm *J* besteht somit eine *erbliche Tendenz zu schwächerer Ausbildung des vorderen Hauptastes der Radialtrachee* als bei Stamm *N*, der wahrscheinlich eine Tendenz zu verstärkter Ausbildung der Subcostatrachee gegenübersteht. Es kann zwar nicht ausgeschlossen werden, ist aber wenig wahrscheinlich, daß auch dieser Unterschied auf dem Allelenpaar av_4/Av_4 beruht; jedenfalls hängt er nicht mit der Einwirkung dieses Genpaares auf die Verschmelzungstendenz der Radiuslakunen zusammen.

Bei Stamm *A* schließlich sind gegenüber Stamm *P* gleichzeitig die Varianten der beiden Extremtypen I und V deutlich vermehrt, bei denen entweder die Subcosta- oder die Radiustrachee im

gesamten distalen und teilweise auch im proximalen Flügelgebiet unterdrückt und jeweils durch die andere von beiden ersetzt ist, so daß die Erhöhung der Variabilität einen polaren Charakter erhält. Bei summarischer Betrachtung findet man ein starkes Überwiegen der Vermehrung des Typus V gegenüber der des Typus I (Tab. 1). Bei getrennter Untersuchung der Aderverschmelzungsklassen zeigt sich nun, daß dies Verhältnis nur durch das Überwiegen der Höchstklasse 5 in Stamm *A* bedingt ist (Tab. 2). In dieser Klasse ist die Vermehrung des Tracheentypus V gegenüber Stamm *P* erheblich, die des Typus I dagegen vergleichsweise gering und nicht statistisch gesichert. Mit abnehmendem Aderverschmelzungsgrad kehrt sich aber das Häufigkeitsverhältnis zwischen den beiden Extremtypen um. In der Verschmelzungsklasse 4 erscheinen sie annähernd gleich häufig, und in Klasse 3 ist neben dem Normaltyp nur noch der Typus I vertreten. Die Zunahme dieses Extremtypus mit abnehmendem Aderverschmelzungsgrad läßt sich trotz des Überwiegens der Höchstklasse 5 auch statistisch sichern, wenn man die Klassen 3 und 4 zusammengefaßt der Klasse 5 gegenüberstellt. Sie ist dann 3,2-mal so groß wie ihr mittlerer Fehler. Die gleichzeitige Abnahme des Typus V ist zwar nicht in derselben Weise zu sichern, muß aber in Anbetracht ihres Fortgangs in der Reihe der Verschmelzungsklassen 5, 4 und 3, in denen seine Häufigkeit von 27,6 über 18,8 auf 0 % absinkt, gleichfalls als real angesehen werden, zumal die Differenz zwischen den zusammengefaßten Klassen 3 und 4 einerseits, Klasse 5 andererseits immerhin 2,4-mal so groß wie ihr mittlerer Fehler ist.

Die polaren Schwankungen in der Manifestation desjenigen Erbunterschiedes zwischen den Stämmen P und A, der die größere Häufigkeit der beiden Extremtypen des sekundären Tracheensystems bei Stamm A bedingt, stehen also im Zusammenhang mit verschiedenen Ausbildungsgraden eines einsinnig variierenden Merkmals. Sie sind ebenso wie die Häufigkeit einer Doppelbesetzung der zur Verschmelzung befähigten Teile der *r*-Lakunen mit sekundären Tracheen mit dem jeweils erreichten *Verschmelzungsgrad der Radiusaderäste* verknüpft. Bei maximaler Aderverschmelzung wird in Stamm *A* die *r*-Trachee häufiger durch die *s*-Trachee ersetzt, während bei niederen Verschmelzungsgraden das Umgekehrte eintritt. Weiterhin ist zu schließen, daß die für die Verschmelzung der *r*-Lakunen verantwortlichen Gene sowie die wahrscheinlich modifikatorisch wirkenden Faktoren, welche die Variationen des Adersystems innerhalb der einzelnen Stämme bedingen, auch durch eine Beeinflussung der Manifestationsweise derjenigen Erbunterschiede auf das sekundäre Tracheensystem einwirken, welche für die Häufigkeit seiner Extremtypen maßgebend sind.

Ein Vergleich der einander entsprechenden Aderverschmelzungsklassen bei den Stämmen *N* und *A* in Tab. 2 läßt schließen, daß Stamm *A* sich hinsichtlich der Tendenz zur Vermehrung der Extremtypen von Stamm *N* in grundsätzlich der gleichen Weise wie von Stamm *P* unterscheidet. Die Erbanalyse des Aderverschmelzungsgrades hat ergeben, daß Stamm *A* vor allen anderen untersuchten Stämmen durch den Besitz der beiden Faktoren Av_2 und Av_3 ausgezeichnet ist (Abb. 2). Sollten diese Faktoren zugleich auch für die erhöhte Tendenz zur Ausbildung der Extremtypen des sekundären Tracheensystems bei Stamm *A* verantwortlich sein, so müßte diese ihre Wirkung jedenfalls ebenso wie im Fall des Faktors Av_4 unabhängig von ihrem Einfluß auf das Verhalten der *r*-Lakunen sein.

Über die *Bedingungen für das Eintreten oder Ausbleiben der* mit der Entwicklung der sekundären Tracheen eng zusammenhängenden *Aderverschmelzung und den jeweils erreichten Verschmelzungsgrad* lassen sich über die Ermittlung einer Anzahl sie beeinflussender Gene hinaus bereits gewisse Angaben machen. Wie bereits erwähnt, werden die beiden *r*-Lakunenäste ursprünglich stets getrennt angelegt. Bei getrenntem Verlauf der *r*-Äste des fertigen Flügels wird also ein ursprünglich stets vorhandener Zustand des Lakunensystems dauernd festgehalten. *Bei verschiedenem Aderverschmelzungsgrad wird ein* im wesentlichen immer gleichartig verlaufender *Prozeß auf verschiedenen Stadien abgebrochen.* Wie Abb. 2 zeigt, wird die Variationsreihe der bei Abschluß der Entwicklung erreichten Zustände eingeleitet durch eine in der Flügelspitze am distalen Ende der für die Verschmelzung in Betracht kommenden Strecke auftretende Hakenbildung des vorderen *r*-Astes. Dasselbe Bild tritt auch in der Entwicklung der zu maximaler Verschmelzung der *r*-Lakunen kommenden Flügel auf. Es läßt auf die *Beteiligung eines örtlich beschränkt wirkenden Entwicklungsfaktors bei der*

Herstellung der Verschmelzung schließen. Tritt die Verschmelzung ein, so variiert ihr Ausmaß unter bestimmten Bedingungen alternativ, indem bevorzugt sogleich eine Verschmelzung auf längerer Strecke eintritt. Dies zeigt sich nicht nur in der Variationskurve des Stammes *N* bei einer Zuchttemperatur von 18°, sondern auch in den Kurven der gleichfalls isogenen F_1-Zuchten nach Kreuzung des Stammes *J* mit *N* und *A*, die bei im Mittel intermediärem Verhalten noch stärker ausgeprägte Minima in Klasse 2 aufweisen. Wird nun Stamm *N* bei einer höheren Temperatur von 25° gehalten, so verschwindet das Minimum, und zwar, wie die in Abb. 2 in dünner Strichführung eingetragene Variationskurve zeigt, fast allein infolge einer Verringerung der Ausdehnung, in der eine Verschmelzung eintritt, während sich die Häufigkeit der Fälle der Klasse 1, bei denen die Verschmelzung ganz unterdrückt wird, kaum verändert. Hieraus ist zu schließen, daß *ein eigener, durch die Zuchttemperatur beeinflußbarer Entwicklungsfaktor* unabhängig von der Einleitung der Verschmelzung *die Tendenz zur Herstellung der Verschmelzung auf einer längeren Strecke bewirkt.*

Statistische Untersuchungen über den *Abstand, den die beiden zur Verschmelzung neigenden Aderäste* bei Ausbleiben der Verschmelzung oder bei ihrem Eintritt in den nicht verschmolzenen Teilen *voneinander einhalten*, ergaben ferner, daß dieser Abstand bei Stamm *N in deutlicher Korrelation zu dem Eintreten und dem erreichten Grad der Aderverschmelzung* steht (Tab. 3).

	1	2	3	4
1	11	4	4	
2	81	55	63	74
3	6	13	29	57

$r \pm m_r = + 0{,}37 \pm 0{,}04$

Tab. 3. Korrelation zwischen zunehmendem Verschmelzungsgrad (horizontale Reihen) und abnehmendem Abstand (vertikale Reihen) der Radiusaderäste bei Stamm *N*. $n = 397$.

Es ist anzunehmen, daß die Variationen dieses Abstandes wenigstens zum Teil schon beim ersten Auftreten des Lakunensystems in der Flügelanlage der Raupe bestimmt werden, und daß hiermit eine Bedingung für das Ausbleiben oder Eintreten und für den erreichten Grad der Aderverschmelzung geschaffen wird. Möglicherweise kommt ein Teil, aber sicher nicht die Gesamtheit der ermittelten Erbfaktoren für die Aderverschmelzung auf diesem Wege zur Wirkung.

Es wäre erwünscht, auch den Abstand der Lakunen und das Tracheensystem im Zusammenhang zu untersuchen. Diese Arbeit konnte wegen besonderer technischer Schwierigkeiten bisher nicht durchgeführt werden. Gegenwärtig kann daher nur die Vermutung ausgesprochen werden, daß die bei den Stämmen *N* und *A* festgestellten *Beziehungen zwischen Aderverschmelzung und Tracheensystem* auf einer beiden gemeinsamen Abhängigkeit von dem Lageverhältnis der Lakunen beruhen. Man kann die *Arbeitshypothese* aufstellen, *daß das Auftreten einer Trachee die Ausbildung weiterer Tracheen in ihrer Umgebung in einem mit der Entfernung abnehmenden Grade hemmt.* Trifft diese Annahme zu, so ist es verständlich, daß die Doppelbesetzung des für eine Aderverschmelzung in Betracht kommenden Gebietes mit sekundären Tracheen mit abnehmendem Verschmelzungsgrad häufiger wird, weil zugleich der Abstand der Radiuslakunen zunimmt. *Die polaren Manifestationsschwankungen der für die verschiedene Häufigkeit der Extremtypen des sekundären Tracheensystems maßgeblichen Erbfaktoren* lassen sich gleichfalls hypothetisch auf Variationen der Lagebeziehung zwischen den *r*-Lakunen zurückführen, wenn man annimmt, daß das Hemmungsverhältnis zwischen *s*- und *r*-Trachee wenigstens am Anfang der Entwicklung des sekundären Tracheensystems, etwa infolge einer zeitlichen Differenz im Entwicklungsbeginn, einseitig in einer Hemmung des *r* durch die *s* besteht. Bei der Untersuchung des Tracheensystems fiel auf, daß bei Stamm *A* die feinen Seitenäste stärker und zahlreicher als bei den anderen Stämmen ausgebildet werden. Hierin kommt offenbar eine Steigerung der Wachstumstendenz des gesamten Tracheensystems zum Ausdruck, die nun so bemessen sein könnte, daß sie der *r*-Trachee bei weitem Abstand der *r*-Aderäste ein größeres Übergewicht über die *s*-Trachee als bei den anderen Stämmen verleiht und infolgedessen zu einer Vermehrung des Extremtypus I führt. Bei geringem Aderabstand würde dies Übergewicht infolge der von der *s*-Trachee ausgehenden Hemmungswirkung nicht zur Geltung kommen, so daß nun die gesteigerte Wachstumstendenz dieser letzten wirksam werden und zu einer vermehrten Ausbildung des Extremtypus V führen könnte.

Bemerkungen zur Polarität der Angiospermen-Eizelle

Von Kurt Steffen

Aus dem Botanischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Z. Naturforschg. **1**, 533—538 [1946]; eingegangen am 23. Juli 1946)

Die verschieden zur Schwerkraft orientierten Samenanlagen von *Impatiens glanduligera Royle* geben Anlaß dazu, die Schwerkraft als Polarität induzierende oder die korrelative Beeinflussung hemmende oder fördernde Kraft auszuschließen. Die Schwerkraft hat keinen Einfluß auf die Stellung des Kernes und der ersten Teilungswand in der befruchteten Eizelle und auf die weitere Entwicklung des Embryos. Zellsprossungen, wie Haberlandt sie beschreibt, konnten als Abnormität in 1,8% aller Fälle beobachtet, aber nicht in seinem Sinne gedeutet werden.

Die Wirkung der Polarität wird in der Richtung der ersten Teilungswand und in dem differenten Teilungsmodus der beiden ersten Blastomeren gesehen. Abnormitäten in den ersten Pro-Embryo-Stadien lassen erkennen, daß bereits in der befruchteten Eizelle die Teilungsmodi der beiden ersten Kerne determiniert sind. Dieser Befund wird in dem Sinne gedeutet, daß die an sich isotrope Eizelle unter Polaritätswirkung ausgerichtet und die totipotenten Blastomeren in ihrer Entwicklungsrichtung festgelegt werden.

Die Frage nach der strukturellen oder korrelativ bedingten Polarität kann mit heutigen Mitteln nicht entschieden werden. Korrelative Beeinflussung wird aus den Literaturangaben über abnorme Fortpflanzungszustände und aus dem Verhalten des sekundären Endospermkernes und der weiteren Entwicklung des Embryos geschlossen. Eine Verknüpfung von morphologischer Form und funktioneller Polarität der befruchteten Eizelle scheint nicht berechtigt.

Stellen wir das Bekannte und Allgemeingültige voran: die Eizelle der Angiospermen ist meist heteropolar gebaut. Die morphologische Polarität der Eizelle kommt zum Ausdruck in der ungleichen Plasmaverteilung und der Lage des Zellkernes. Die scheitelständige, exzentrische Lage des Zellkernes bedingt die Lage der Kernspindel und bei quer gestellter Teilungswand die ungleiche Größe der Tochterzellen[1]. In der Richtung der Kernspindel und damit auch in der Richtung der eingeschalteten Teilwand sehen wir eine funktionelle, also physiologische Wirkung der Polarität. „Die Richtung der ersten Teilungsspindel ist bestimmend für die Bipolarität der Pflanze, die aus der Eizelle hervorgeht“[2].

Hiermit aber sind auch unsere Kenntnisse dieses „noch immer völlig rätselhaften Gebietes der Cytologie“ erschöpft. „Denn auf keinem anderen Gebiet der Morphologie ist unsere Unkenntnis des Wesentlichen so offenkundig, wie gerade hier“, so referiert F. Weber[3] die sich mit den Problemen der Eizelle befassende Arbeit von R. Souèges[4]. Und Souèges selber beklagt den Mangel an geeigneten Beobachtungen, der eine Deutung und Wertung so schwer und unsicher macht. Die hier nun mitgeteilten Beobachtungen an einem jahrelang studierten Objekt sollen das Beobachtungsmaterial vergrößern und zu einer möglichst klaren Fragestellung führen. Mehr kann aus den genannten Gründen zur Zeit nicht erwartet werden.

Voraussetzung für jede Arbeit ist eine klare Nomenklatur. Es ist zwischen unbefruchtetem und befruchtetem Ei oder Zygote zu unterscheiden. Die Pole der Eizelle sind mit ihrer Lagebezeichnung: mikropylarer oder basaler Pol (pôle inférieur, végétatif oder radiculaire nach Souèges[5]) und chalazaler oder apikaler Pol (pôle supérieur, germinatif oder caulinaire nach Souèges, „Scheitel der Eizelle“ nach Haberlandt[1]) deutlich gekennzeichnet. Die Längsachse verbindet beide Pole, sie

[1] G. Haberlandt, S.-B. preuß. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl. 1928, S. 450.

[2] K. Schnarf, Vergleichende Cytologie des Geschlechtsapparates der Kormophyten, Berlin 1941, S. 202.

[3] Protoplasma **23**, 293 [1935].

[4] La cellule embryonnaire. Actualités scientifiques et industrielles, Paris, **208** [1935].

[5] La segmentation. Deuxième fascicule. Actualités scientifiques et industrielles, Paris **318** [1936]; Bull. Soc. bot. France **2**, 45 [1933].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

ist zugleich Wachstumsachse. Sie wäre mit E. Küster[6] heteropolar zu nennen. Der Ausdruck: „heteropolar" ist dem indifferenten „bipolar", der zusammen mit dem Ausdruck: „tetrapolar" die Lageverhältnisse im Embryosack bezeichnet, vorzuziehen. Bei den Angiospermen sind drei Eizelltypen zu unterscheiden: 1. der birnförmige, 2. der zylindrische und 3. der abnorm vergrößerte (Oeufs piriformes [Typ 3], cylindriques or en tube [Typ 4] und géantes, anormales [Typ 5] nach Souèges[4]).

Die hier zu besprechende, morphologisch heteropolare Eizelle von *Impatiens glanduligera Royle* befindet sich in einem bipolaren Embryosack, dessen Polarität erst im 8-kernigen, bereits zellig differenzierten Embryosack nach Ausbildung der Vakuole deutlich wird (vergl. dazu die das Gleiche beweisenden Abbildungen 5 und 6 von K. V. O. Dahlgren[7]).

Die Bedeutung der Vakuolisation für die Polarisation des Embryosackes wird durch die Beobachtung einer so späten Ausbildung der Vakuole problematisch. F. L. Rutgers[8] setzt Vakuolisation und Polarisation des Embryosackes gleich, während A. Chiarugi[9] in der Vakuolisation nur einen Wachstumsvorgang der Makrospore sieht, der durch die nachfolgende Kernteilung erst zur Polarisation führt. Wenn man die Bipolarität des Embryosackes in der differenten Ausbildung der beiden Vierergruppen sieht, muß man sagen, daß im hier beschriebenen Fall die Degeneration der Antipoden bereits vor Ausbildung der Vakuole, die Differenzierung des Eiapparates von drei morphologisch gleichwertigen Zellen zur Eizelle und zu den Synergiden aber erst nach Ausbildung der Vakuole erfolgt. Das Absterben der Antipoden braucht nicht als polarisationsbedingt aufgefaßt zu werden, wohl aber die Ausbildung des Eiapparates. So können das späte Auftreten der Vakuole und die bereits degenerierenden Antipoden nicht als Gegenbefund für eine polarisierende Wirkung der Vakuolisation aufgefaßt werden. Ob die Vakuolisation etwa im Sinne von F. W. Went[10] ein Potentialgefälle bedingt oder vergrößert und damit zur Polarität im Embryosack führt, muß offen bleiben. Eine Polaritätsumkehr wurde trotz des reichen Untersuchungsmaterials von 2500 Samenanlagen nie beobachtet.

[6] Die Pflanzenzelle, Jena 1935.
[7] Svensk Bot. Tidskr. **28**, 103 [1934].
[8] Ann. Jard. bot. Buitenzorg **33**, 1 [1923].
[9] Nuovo giorn. bot. Ital. N.S. **34**, 1 [1927].
[10] J. wiss. Bot. **76**, 528 [1932].

Die anatropen, apotropen und hängenden Samenanlagen erfahren während ihrer Entwicklung eine zweite Drehung, die die Mikropyle aus der Ebene: Funiculus/Fruchtknotenachse seitlich herausdreht und dabei die Samenanlagen oft rechtwinklig zu dieser Ebene stellt, worauf bereits H. Sauer[11] und K. V. O. Dahlgren[7] hingewiesen haben. Die Embryonen entwickeln sich in jedem Fall normal und vollständig. Auf einem Fruchtknotenlängsschnitt, wie ihn die Abbildung 1 zeigt, beobachtet man also neben längs geschnittenen in günstigen Fällen auch genau quer geschnittene Samenanlagen. Diese Tatsache ermöglicht es also, etwas über den Einfluß der Schwerkraft an den durch die Natur selbst schon so verschieden orientierten Samenanlagen auszusagen; diese Tatsache hat mich vor allem bewogen, meine Beobachtungen hier niederzulegen.

Die Wirkung der Schwerkraft könnte als polaritätsinduzierende Kraft oder, falls die Polarität korrelationsbedingt ist (vergl. die zusammenfassende Behandlung der Polaritätsfragen bei N. P. Krenke[1]), als korrelationsfördernder oder -hemmender Faktor und so die Ausbildung wie die Auswirkung der Polarisation fördernde oder hemmende Kraft in Erscheinung treten. Damit offenbart sich zugleich die Schwierigkeit des Gesamtproblems.

Betrachten wir zunächst die morphologische Polarität der Eizelle: die voll entwickelte Eizelle von *Impatiens glanduligera* ist birnförmig, jedoch nicht radiär-symmetrisch, da ihr basales Ende einem schief aufgesetzten Kegelstumpf gleicht, der durch die Anheftung an die Embryosackwand eine Abplattungsfläche bekommen hat (Abb. 2). Der Zellkern liegt meist bis auf 1 μ dem apikalen Ende genähert und wird auch häufig der Zellwand völlig anliegend gesehen. Die große Vakuole liegt am basalen Pol der Zelle.

Der Zellkern erfährt in der wachsenden, sich differenzierenden Eizelle eine Verlagerung von der Zellmitte zum apikalen Pol der Zelle. Diese Zellkernverlagerung kann aktiv oder passiv erfolgt sein[13]. Da der Zellkern stets apikal liegt, wie auch die Samenanlage zur Schwerkraft orientiert sein möge, sind als Schwerkraftwirkungen ausgeschlossen: bei der Annahme einer passiven Kernverlage-

[11] Planta **19**, 417 [1933].
[12] Wundkompensation, Transplantation und Chimären bei Pflanzen, Berlin 1933, S. 301 ff.
[13] Tischler, G., Allgemeine Pflanzenkaryologie. Handbuch d. Pflanzenanat., Berlin 1934, Bd. I/2, 1. Hlft.

rung die Lageveränderung durch Änderung des spezifischen Gewichtes des Kernes in einem spezifisch leichteren Medium, und als aktive Wirkung die geotaktische Kernwanderung. Passive Kernverlagerung durch eine sich bildende Vakuole muß zum mindesten für die 5% aller beobachteten Fälle ausfallen, wo der Zellkern ohne Vakuolenbildung doch am apikalen Pol lag. Die die Verlagerung des Kernes unterstützende Wirkung der Vakuolenbildung wird damit auch in diesem Fall nicht geleugnet, ebenso wenig die Möglichkeit einer sekundären Unterstützung durch cytoplasmatische Strömungen; doch muß dabei bemerkt werden, daß dann allerdings die topographisch fixierte Lage des Zellkernes einer besonderen Erklärung bedürfte.

Da keine durch die Beobachtung sich ergebenden Anhaltspunkte für eine aktive, lokomotorische Kernwanderung auf amöboider Grundlage „zum Ort der stärksten Plasmaanhäufung" im Sinne von K. Linsbauer[14] vorliegen, bliebe als wahrscheinlichste Deutung die passive Kernverlagerung durch sich ändernde Oberflächenspannungsverhältnisse, deren Mechanik noch unklar ist[6].

Eine finale Deutung der apikalen Lage des Zellkernes gibt Haberlandt[1]. Er macht für die von ihm bei den befruchteten Eizellen von *Ornithogalum nutans*, *Alisma plantago*, *Eucomis undulata* und *Oenothera Lamarckiana* beobachteten Zellsprossungen und für ähnliche in der Literatur beschriebene und abgebildete Zustände die exzentrische, der sprossenden Wand genäherte Lage des Zellkernes verantwortlich und glaubt, daß die hier beobachtete Wirkung bei befruchteten Eizellen verbreitet und besonders bei Monokotylen häufig sei.

Da in der von Haberlandt beschriebenen Zellsprossung bereits eine Wirkung der Polarität zu sehen ist, bin ich diesen Dingen nachgegangen. In 1,8% aller befruchteten Eizellen (7 Fälle bei 391 darauf untersuchten in 6 von 66 untersuchten Fruchtknoten, das sind 9% aller Fruchtknoten) habe ich eine bruchsackartige Vorstülpung feststellen können (Abb. 7). Die Lage des Zellkernes war in diesen Fällen nie besonders der vorgestülpten Wandung genähert. Der etwa im Sinne Haberlandts zu machende Einwand, daß sich die Kerne dieser Zellen bereits im zweiten Stadium, im Stadium des Abrückens von der Zellwand, befunden haben könnten, wird durch die Feststellung entkräftet, daß in 10% aller befruchteten Eizellen die Zellkerne der apikalen Zellwandung fest anliegen. Wäre die blasenförmige Vorstülpung nun durch die Lage des Zellkernes bedingt, so müßte der Prozentsatz der Zellsprossung weit höher sein. Würde das Membranwachstum durch die scheitelständige Lage des Zellkernes bedingt, so müßte es zur Zeit des stärksten Membranwachstums in der unbefruchteten Eizelle auftreten. Die Zellsprossung wird aber nur in der befruchteten Eizelle beobachtet, wie auch Haberlandt bereits festgestellt hat. Das Wachstum der befruchteten Eizelle aber ist, wie ich an anderer Stelle[15] bereits dargetan habe, im Vergleich zum Wachstum der unbefruchteten, bereits völlig differenzierten, also befruchtungsreifen Eizelle sehr gering. Die beobachteten bruchsackartigen Vorstülpungen können also im Falle von Impatiens glanduligera nicht als durch die scheitelständige Lage des Zellkernes bedingt angesehen werden. Eine Erklärung für diese abnormen Wachstumsvorgänge kann ich nicht geben, da weder das Endosperm noch das Endothel einen abnormen Befund zeigten. Ich muß noch ergänzend bemerken, daß zuweilen auch der

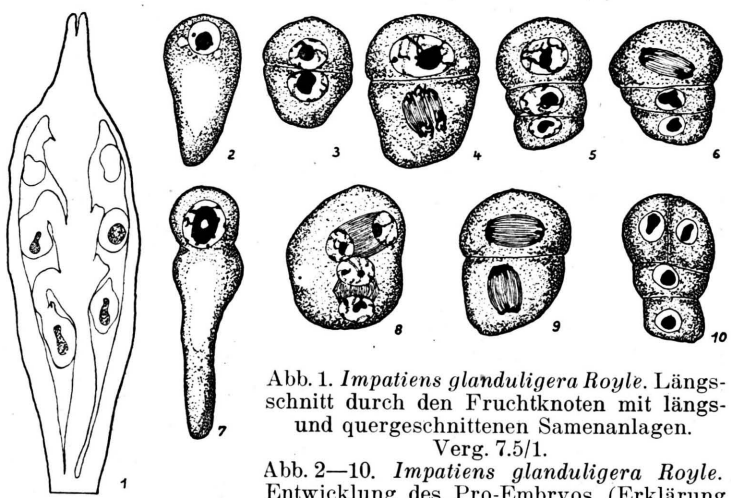


Abb. 1. *Impatiens glanduligera Royle.* Längsschnitt durch den Fruchtknoten mit längs- und quergeschnittenen Samenanlagen. Verg. 7.5/1.
Abb. 2—10. *Impatiens glanduligera Royle.* Entwicklung des Pro-Embryos (Erklärung im Text). Vergr. 500/1.

[14] Akad. Wiss. Wien, Math.-nat. Kl. Abt. I, **141**, 1 [1932].

[15] Untersuchungen an Impatiens glanduligera Royle. Dissertat. Marburg 1944.

Kern von einer Einschnürung betroffen wurde, die augenscheinlich passiv durch die Formveränderung der befruchteten Eizelle bedingt war. In dem hier behandelten Fall vermag ich also nicht in der beschriebenen Wachstumsabnormität eine besondere Form morphologischer Polarität oder gar die physiologische Auswirkung einer strukturellen Polarität zu sehen.

Wir kommen somit zu der wesentlichen Frage, ob die Polarität strukturell oder korrelativ bedingt sei. Oder mit anderen Worten, ob eine indifferente Zelle durch eine einmalige Induktion in eine nunmehr irreversibel, strukturell polarisierte übergeht oder ob durch eine permanente, korrelative Beeinflussung eine reversible Polarität in der Zelle erzeugt wird. Für einzellige, niedere Pflanzen ist die Induktion der Polarität erwiesen. Von der Angiospermen-Eizelle müssen wir allerdings mit K. Linsbauer[16] sagen: „Dort, wo die Zygote sich nicht isoliert, sondern ihre Entwicklung im Zusammenhange mit den Geweben der Mutterpflanze beginnt, wird sich überhaupt kein Zeitpunkt finden, in dem sie völlig frei von Nachbarschaftswirkung wäre, die ihre Struktur von vornherein influenzieren könnte." Da sich diese korrelative Beziehung durch isolierte Kultur der Eizellen nicht aufheben läßt, ist diese Frage für die Angiospermen-Eizelle nicht zu entscheiden.

Eine induktive Wirkung der Schwerkraft kommt wegen der verschiedenen Orientierung der Samenanlagen bei *Impatiens glanduligera* nicht in Betracht. Souèges hält eine Erwerbung der Polarität während der Reifezeit der Zygote für möglich. Die wenigen sicheren Befunde über eine generative Parthenogenesis und die etwas zahlreicheren für eine somatische lassen kein sicheres Urteil zu, ob die Polarität bereits in der unbefruchteten Eizelle bestanden hat oder nicht. Die bekannt gewordenen Fälle von Apogamie[17] lassen meines Erachtens zusammen mit den spärlichen Befunden über die Parthenogenesis eher auf eine kontinuierliche korrelative Beeinflussung schließen. Die korrelative Beeinflussung kann durch die Lage der Eizellen und durch einen einseitigen Nähr- und Wuchsstoffstrom gegeben sein. Die Befunde an Adventivembryonen scheinen dafür zu sprechen. Da sich bei Impatiens glanduligera derartig abnorme Fortpflanzungserscheinungen nicht zeigen, kann hier kein Beitrag zu dieser Frage geliefert werden.

Wahrscheinlich gemacht wird eine korrelativ bedingte Polarität im Embryosack durch das Verhalten des sekundären Embryosackkernes. Die beiden Polkerne können in jeder erdenklichen Lage miteinander verschmelzen, wie in einer noch unveröffentlichten Arbeit dargetan ist. Der sekundäre Embryosackkern selbst ist also anfangs sicher nicht polarisiert, und doch ist die eingeschaltete Wand immer eine Querwand (vergl. die Abbildungen bei K. V. O. Dahlgren[7]). Die Polarität muß also entweder durch das Plasma des Embryosackes strukturell bedingt sein, oder aber das Cytoplasma des Embryosackes unterliegt der gleichen korrelativen Beeinflussung wie die Eizelle, was ich für wahrscheinlicher halte. Für eine korrelative Beeinflussung scheint mir ferner die Tatsache zu sprechen, daß die Ausbildung der Kotyledonen nicht durch eine bestimmte Teilwand prädeterminiert wird und unabhängig von den ersten Meridionalwänden in der oberen Embryozelle (ca) ist[15].

Das Wesen der Polarität, das wir in einem stofflichen oder energetischen Gefälle sehen[18], wird durch diesen unentschiedenen Fragenkomplex nicht berührt. Das stoffliche und energetische Gefälle kann im Falle einer strukturellen wie einer korrelativ beeinflußten Polarität gleichermaßen vorhanden sein.

Zu prüfen bleibt die Auswirkung der Polarität und ihre Beeinflußbarkeit durch äußere Einflüsse, wobei stets zu bedenken ist, daß hemmende oder fördernde Beeinflussung bereits das Korrelationsgefüge treffen kann und unter Umständen erst sekundär in der Polaritätswirkung in Erscheinung treten kann. Eine Deutung der Befunde muß also überaus vorsichtig sein und kann erst an Hand eines großen Tatsachenmaterials erfolgen. Das aber fehlt zur Zeit.

Die Auswirkungen der Eizell-Polarität zeigen sich: 1. in der Richtung der ersten Teilungswand und 2. in dem differenten Teilungsmodus der beiden ersten Zellen.

Die erste Teilwand ist, wie bei fast allen gegliederten Embryonen der Angiospermen, so auch

[16] Rückdifferenzierung als Voraussetzung ontogenetischer Entwicklung. Flora **118/119**, 346 [1925].

[17] K. Schnarf, Embryologie der Angiospermen. Handbuch d. Pflanzenanat., Berlin 1929, Bd. X/2; Vergleichende Embryologie der Angiospermen, Berlin 1931.

[18] E. Bünning, Die Physiologie des Wachstums und der Bewegungen. Lehrbuch der Pflanzenphysiologie II, Berlin 1939, S. 52.

bei Impatiens glanduligera, senkrecht zur Längsachse der Eizelle gestellt (Abb. 3). Diese erste Teilwand, so sagt man, entscheidet über die Polarität der Pflanze, welchen Anteil nun auch die beiden ersten Zellen am Embryo i.e.S. haben mögen[2]. In Wirklichkeit ist diese Teilungswand ja nur der sichtbare Ausdruck der in der Eizelle bereits vorhandenen Polarität. Die Richtung der ersten Teilungswand ist bei Impatiens glanduligera, wie auch die Samenanlagen zur Schwerkraft orientiert sein mögen, stets gleich. Auch das Eindringen des Spermakernes, das ja von verschiedenen Seiten her erfolgen kann, hat auf die Teilungsrichtung keinen Einfluß. Es gibt überhaupt nur sehr wenige gegliederte Embryonen, bei denen die Richtung der ersten Teilungswand von quer zu schräge variiert, und noch viel weniger Embryonen, bei denen die erste Teilungswand eine Längswand ist, wie ich bereits an anderer Stelle ausführlich dargetan habe[15]. Bei diesen wenigen abnormen Formen zeigt sich meist eine mehr oder minder weit gehende Störung im Aufbau, so z. B. bei Scabiosa succisa, bei der Souèges[19] keinerlei Regelmäßigkeit mehr feststellen konnte, und so im Extrem bei den Peperomia-Arten, wo kein gegliederter und polarisierter Embryo mehr entsteht[20]. Es wird uns nicht wundern, daß bei diesen Embryonen, bei denen uns der innere Bauplan der Pflanze gestört zu sein scheint, auch die Polarität labil ist, und die ersten Teilungsschritte abnorm verlaufen. Aus dem Verlauf dieser ersten Teilungswände nun weitgehende Schlüsse über die Polarität der befruchteten Eizelle ziehen zu wollen, erscheint verfrüht, da es sich zumeist um nicht genauer verfolgte Gelegenheitsbeobachtungen handelt.

An dieser Stelle ist es nun angebracht, etwas über die Richtung der Teilungswand in einer Zelle allgemein zu sagen. Souèges[21], der sich ja vor allem mit den Fragen der Embryogenie befaßt hat, glaubt an die Gültigkeit allgemeiner Teilungsgesetze, wie sie von O. Hertwig und Sachs aufgestellt wurden, und die er nun durch innere und äußere Faktoren modifiziert findet, und nach dem Grade der Abweichung von diesen Teilungsgesetzen mißt er auch die Ursprünglichkeit der Embryonalentwicklung. Für ihn stellt sich also die Kernspindel in die Richtung der größten Plasmamasse, und die nächste Teilwand hat das Bestreben, senkrecht zur vorigen zu stehen. G. Tischler[22] lehnt die Sachssche Regel und den Erklärungsversuch von Errera ab, für ihn ist die Richtung der Teilungswand allein von der Kernspindel abhängig, wenngleich wir heute auch der Micellierung nach H. Ziegenspeck[23] einen gewissen richtenden Einfluß bei der Teilwandstellung zubilligen wollen. G. Tischler[22] (S. 151) lehnt weiterhin allgemein eine „feste Polarisierung" im Kern sowohl für die Anlage wie für die Richtung der Kernspindel ab und glaubt, daß die Lage der Kernspindel in den „Bauplan des ganzen Organismus" eingeordnet sein müsse. Zu diesem Bauplan aber gehört meines Erachtens auch die Polarität. E. Küster[6] hält es für möglich, daß die Richtung der Kernspindel durch die Richtung der Plasmateilchen bedingt sei, und G. Haberlandt[24] glaubt, daß sie sich in die Diffusionsrichtung seiner Wundhormone einstelle. Die Möglichkeit einer Kernpolarisation wird von Tischler bei seiner Besprechung der Fucaceen-Zygoten zugegeben. Vom Standpunkte der Wentschen Polaritätstheorie wäre eine Kernpolarisation durchaus möglich, da ja auch der Kern seiner Lage nach sich in einem elektrischen Feld befände und dessen Gesetzen unterworfen wäre. Zusammenfassend ist also zu sagen, daß wir nichts über die Kräfte wissen, die die Stellung der Kernspindel bedingen. Sicher ist, daß in unserem Fall die erste Teilwand quer gestellt ist, wie auch die befruchtete Eizelle zur Schwerkraft orientiert ist. Die Teilungsrichtung in den beiden neu gebildeten Zellen ist verschieden. Die untere (cb) teilt sich stets quer (Abb. 4) und meist vor der sich längs teilenden oberen Zelle (ca) (Abb. 6). Die beiden Tochterzellen (ca und cb) sind also bereits in bezug auf ihre Teilungsrichtung funktionell differenziert. Es resultiert auf diesem Wege eine Tetrade en T (Abb. 10), wie Souèges diese Stellung nennt. Die zunächst offensichtlich größere Teilungsgeschwindigkeit von ca wird bei einer Zwischenstadien außer acht lassenden, zusammenfassenden Betrachtung[15] zu

[19] C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **204**, 292 [1937].

[20] D. H. Campbell, Ann. Botany **13**, 626 [1899]; Ber. dtsch. bot. Ges. **17**, 452 [1899]; D. S. Johnson, Bot. Gaz. **30**, 1 [1900]; G. C. Fisher, Bull. Torr. Bot. Club **41**, 137 221 [1914].

[21] La segmentation. Premier fascicule. Actualités scientifiques et industrielles, Paris **266** [1935].

[22] Allgemeine Pflanzenkaryologie. Handb. d. Pflanzenanat., Berlin 1942, Bd. I/2, 2. Hlft., S. 221.

[23] Protoplasma **36**, 514 [1942].

[24] Wundhormone als Erreger von Zellteilungen. Beitr. allgem. Bot. **2**, 1 [1921].

einer in beiden Blastomeren gleichmäßigen; so wundert es uns also auch nicht, daß in Einzelfällen (5% aller untersuchten Stadien: Abb. 3—6) auch tatsächlich eine gleichzeitige Teilung der beiden Zellen zu beobachten ist (Abb. 9). Diese Abweichung von einer sonst herrschenden Regel der Teilungsgeschwindigkeit (Loi des nombres ou loi des vitesses nach Souèges[25]) erfährt eine weitere Abwandlung dadurch, daß die Bildung der ersten Teilwand unterbleibt und nun in beiden Eibezirken die Kernteilung gleichzeitig und nach demselben Teilungsmodus wie bisher erfolgt (Abb. 8). Somit hat sich das Gesetz über die Stellung (Loi des dispositions nach Souèges) der vier ersten Blastomeren auch unter abnormen Verhältnissen als beherrschend erwiesen. Dieser Fall ist sehr selten. Er ist nur in 2% aller Fälle realisiert. Der einzige mir aus der Literatur bekannte Fall, in dem die befruchtete Eizelle freie Kernteilung erfährt, ist von F. L. Rutgers[8] bei *Moringa oleifera* beschrieben worden. Freie Kernteilung in der unbefruchteten Eizelle findet sich nach G. Tischler[26] bei *Ficus carica* und nach S. Kusano bei *Gastrodia elata*[27]. Diese spärlichen Angaben in der Literatur beweisen das seltene Vorkommen solcher abnormen Zustände.

Die Tochterkerne haben also auch im gemeinsamen Zellraum beim teilweisen Aussetzen sonst herrschender Gesetze ihre spezifisch festgelegte Teilungsrichtung. Will man nicht eine differente Polarisierung der Tochterkerne annehmen, so muß man zu dem Schluß kommen, daß in der befruchteten Eizelle zum mindesten die Potenzen zu diesen differenten Teilungsmodi lokalisiert sein müssen. Das würde im strengen Sinne bereits eine Anisotropie des Eies bedeuten, doch ist zu bedenken, daß die Segmentierung noch nicht gleichbedeutend mit einer Differenzierung ist, wenn sie auch oft eine solche einleitet.

Meines Erachtens ist die Polarität in dem Gesamtbauplan der Pflanze einbegriffen und nicht gesondert zu werten; sie wird sich in vielen Fällen nicht als Einzelfaktor absondern lassen. Ihre Wirkung auf die Segmentierung kann zunächst nicht bewiesen, sondern nur wahrscheinlich gemacht werden. Sie tritt als richtender Faktor bei der Verteilung der im Ei noch latenten Potenzen auf. Die Totipotenz der gebildeten Blastomeren wird durch sie nicht aufgehoben, jedoch in ihrer Auswirkung beschränkt. Fehlt die richtende Kraft der Polarität, so tritt die volle Totipotenz der Blastomeren zutage. So kommt Souèges auf Grund seiner Befunde bei *Anemone Pulsatilla*[28], wo sich cb statt ca zum Embryo entwickelt, zu der Überzeugung, daß das Ei in bezug auf die Lokalisation der Potenzen isotrop sei. Als weitere Stütze seiner Ansicht führt er die Fälle an, wo aus verschiedenen Blastomeren des bereits mehrzelligen Pro-Embryos mehrere Embryonen auf dem Wege echter Polyembryonie entstehen können, so z. B. bei *Limnocharis emarginata*[29], *Erythronium*[30] und *Vincetoxicum nigrum*[31].

Im Falle von *Anemone Pulsatilla* könnte man von einer Polaritätsumkehr und in den anderen Fällen von einem Aufhören jeder Polaritätswirkung sprechen. Meines Erachtens schließen sich hier die schiefen, spiraligen und unregelmäßigen Embryonen nach Souèges[5] (ungegliederte Embryonen nach Schnarf[17]) an, bei denen jede Polaritätswirkung ausgeschaltet scheint. Daß diese richtende Wirkung auch an sonst sich normal entwickelnden Embryonen gestört sein kann, sieht man an den von Souèges[32] beschriebenen polymorphen Formen.

Eine Kausalverknüpfung der beobachteten heteropolaren Form der Eizelle und der funktionellen Polaritätswirkungen ist nicht möglich. Die Lage des Zellkernes kann nur dann die Bildung zweier ungleich großer Zellen bewirken, wenn wir annehmen, daß die erste Teilwand unter dem Einfluß der Polarität quer gestellt ist. Nach den bisherigen Befunden ist kein Grund vorhanden, anzunehmen, daß die Eizelle ganz allgemein die Bildung zweier ungleich großer Zellen anstrebt, wie Haberlandt[1] es meint. Das bei den einzelnen Pflanzen so überaus verschiedene Schicksal der unteren Tochterzelle spricht dagegen.

[25] Les lois du développement. Actualités scientifiques et industrielles, Paris **522** [1937].
[26] Jb. wiss. Bot. **52**, 1 [1912].
[27] J. Coll. Agric., Tokyo, **6**, 7 [1915].
[28] Bull. Soc. bot. France **57**, 47 [1910].
[29] J. G. Hall, Bot. Gaz. **33**, 214 [1902].
[30] E. E. Jeffrey, Ann. Botany **9**, 537 [1895]; P. Guerin, C. R. hebd. Séances Acad. sci. **191**, 1369 [1930].
[31] L. Guignard, Mém. Acad. R. sci. Inst. de France, 2. sér. **57**, 1 [1922].
[32] La différenciation. Deuxième fascicule. Actualités scientifiques et industrielles, Paris, **381** [1936].

Über eine chromosphärische Eruption ungewöhnlicher Größe

Von Alfred Behr

Aus dem Fraunhofer-Institut Freiburg i. Br., Schauinsland

(Z. Naturforschg. 1, 537—539 [1946]; eingegangen am 30. September 1946)

Es wird eine am Fraunhofer-Institut beobachtete chromosphärische Eruption von ungewöhnlicher Ausdehnung und Intensität beschrieben sowie auf einige in diesem Zusammenhang zugleich beobachtete terrestrische Auswirkungen, wie Aussetzen des Kurzwellenempfanges, erdmagnetischer Sturm und Nordlicht, hingewiesen.

Am 19. Juli 1946 erschien am Ostrand der Sonnenscheibe in + 21° heliographischer Breite eine ungewöhnlich große und aktive Fleckengruppe, die bisher größte des laufenden Sonnenfleckenzyklus. In der vorangegangenen Sonnenrotation konnten davon noch keinerlei Anzeichen beobachtet werden. Abb. 1 zeigt eine am 27. Juli 1946 6^h 36^m Weltzeit (MGZ) am Observatorium Wendelstein erhaltene Aufnahme der Gruppe im integrierten Licht. Die Gruppe hatte eine Ausdehnung von 10° heliographischer Breite (= 121400 km) und 20° heliographischer Länge (= 226600 km). Zahlreiche Einzelflecke, im Maximum ihrer Entwicklung über 100, sehr ausgeprägte Gliederung der Penumbren, viele Lichtbrücken in den größeren Flecken und rasche Entwicklung und Veränderungen aller dieser Strukturelemente oft schon innerhalb weniger Stunden waren ihre besonderen Kennzeichen. Tab. 1 zeigt an einigen Daten die Entwicklung der Flecken-

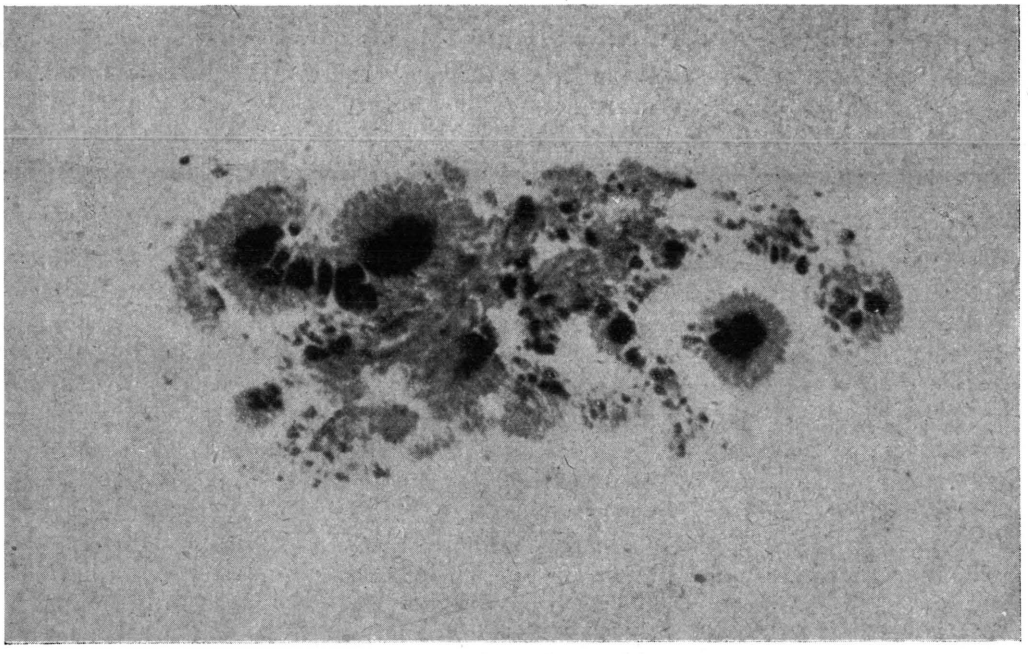


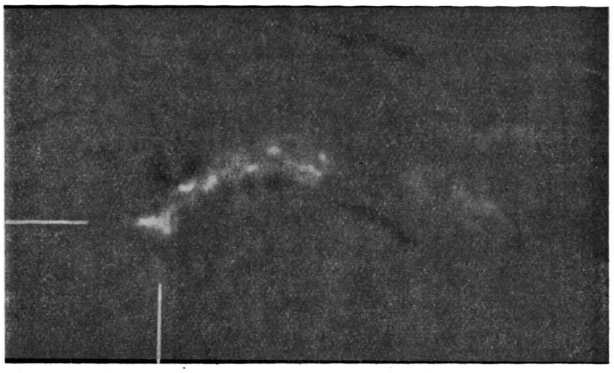
Abb. 1. Große Sonnenfleckengruppe am 25. Juli 1946. 6^h 36^m MGZ. Durchmesser der Sonnenscheibe 60 cm. Die Orientierung dieser und der folgenden Abbildungen entspricht dem Anblick am Himmel, also Norden oben, Osten links.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.



a) $16^h\,11^m$ MGZ.



b) $16^h\,41^m$ MGZ.



c) $17^h\,20^m$ MGZ.

Abb. 2. H_α-Spektroheliogramme der großen Eruption vom 25. Juli 1946. Durchmesser der Sonnenscheibe 15 cm.

a) Beginn der Eruption.
b) Zustand der größten Intensität.
c) Zustand der nahezu größten Flächenausdehnung.

gruppe vom 24. Juli bis 27. Juli, der Zeit um ihren Durchgang durch den Zentralmeridian der Sonne, zugleich der Zeit ihrer größten Aktivität.

Datum Juli 1946	MGZ	Anzahl der Einzelflecke	Fläche Umbra	Fläche Penumbra + Umbra	Fläche Gesamtfleckengebiet
24.	5h 3m	93	0,682	4,30	6,52
25.	4 52	94	0,824	4,79	6,71
26.	5 35	102	0,850	4,06	6,10
27.	6 36	94	0,774	4,62	6,48

Tab. 1. Entwicklung der Sonnenfleckengruppe vom 24. bis 27. Juli 1946.

Die ersten beiden Spalten geben Datum und Uhrzeit, es folgen Anzahl der Einzelflecken nach visueller Beobachtung (Mittel der Observatorien Schauinsland und Wendelstein), Fläche der Umbragebiete, der Umbra- und Penumbragebiete zusammen und schließlich die Fläche des gesamten durch die Fleckengruppe bedeckten Raumes in Tausendstel der sichtbaren Sonnenhemisphäre. Die Angaben hängen naturgemäß stark von dem jeweiligen Luftzustand und der Auffassungsgabe des Beobachters ab. Ihr mittlerer Fehler kann ungünstigenfalls 5% betragen.

Die Beobachtung im monochromatischen Licht, im wesentlichen in der Wasserstofflinie H_α, $\lambda = 6562{,}8$ Å, zeigte lebhafte Tätigkeit von kleinen und mittleren Eruptionen, die häufig von kurzlebigen Filamenten mit hohen Radialgeschwindigkeiten begleitet waren oder solche zur Folge hatten. Die auffallendste Erscheinung war jedoch am 25. Juli 1946 eine chromosphärische Eruption ganz ungewöhnlicher Größe. Abb. 2a—c zeigen aus der Reihe der am Observatorium Schauinsland erhaltenen Aufnahmen drei typische Spektroheliogramme in H_α mit der Entwicklung der Eruption. Ihre räumliche Ausdehnung überstieg die der Gruppe noch ganz erheblich. Soweit sich aus zur Zeit allerdings nur unvollständig zugänglichen Literaturangaben feststellen ließ, handelt es sich vermutlich um die größte Eruption, die je photographisch beobachtet worden ist. Das Gesamtgebiet, in dem während der Dauer der Eruption Wasserstoffwolken aufleuchteten, hatte eine Ausdehnung von 27° heliographischer Breite (= 327600 km) und 60° heliographischer Länge (= 703300 km).

Die Entwicklung der Eruption begann mit einer

kleinen Voreruption im Südostteil der Gruppe von $15^h\,10^m$ bis $15^h\,30^m$ MGZ. $16^h\,11^m$ zeigt die Gruppe ein fast normales Aussehen der Wasserstoffackeln (Abb. 2a). Das Gebiet der Voreruption, durch Striche gekennzeichnet, ist kaum noch heller als gewöhnliche Fackelgebiete. Jedoch dicht südlich der beiden größten Flecken zeigt sich bereits eine kleine, merklich hellere Fackel, der Ausgangspunkt der beginnenden großen Eruption. $16^h\,17^m$ ist bereits eine leuchtende Verbindung mit dem Gebiet der Voreruption hergestellt. Innerhalb weniger Minuten setzt nun eine starke Intensitätszunahme und ein rasches Aufleuchten immer weiterer zentraler Fackelgebiete ein. Ein $16^h\,25^m$ erhaltenes Spektroheliogramm im Lichte der Ca II-Linie K_3, $\lambda = 3933{,}7$ Å, zeigt die Eruption schon nahe ihrer größten Intensität. Das Maximum ist offenbar zwischen $16^h\,30^m$ und $16^h\,40^m$ erreicht. Abb. 2b zeigt um $16^h\,41^m$ diesen Zustand. Von nun an beginnt bereits eine im Vergleich zum Anstieg langsame Intensitätsabnahme des zentralen Kernes, jedoch nimmt die Flächenausdehnung noch weiter zu. Gleichzeitig leuchteten immer noch neue, nunmehr auch periphere Teile auf. Abbildung 2c zeigt um $17^h\,20^m$ nahezu die größte Ausdehnung der Eruption. Eine weitere Zunahme bringt noch eine teilweise durch Wolken gestörte Aufnahme um $17^h\,33^m$. Anschließend visuelle Beobachtungen zeigen langsame Intensitätsabnahme aller Teile sowie zunehmende Auflösung der Struktur. $18^h\,20^m$ ist die Eruption praktisch abgeklungen. Auch die Dauer der Erscheinung von über 2 Stdn. stellt einen Extremwert dar.

Tab. 2 gibt die zwischen einzelnen Aufnahmen gemessenen Breiten der Wasserstoff-Emissionslinie H_α, jeweils an der hellsten Stelle der Eruption. Zum Vergleich sei erwähnt, daß die Breite der Linie in normalen Wasserstoffackeln etwa 1 Å beträgt.

MGZ	Breite von H_α
$15^h\,30^m$	2 Å
15 45	1 Å
16 30	12 Å
16 57	4 Å
17 25	3 Å

Tab. 2. Breite der Wasserstoff-Emissionslinie zwischen den einzelnen Aufnahmen.

Die Messung um $16^h\,30^m$ ergab eine merkliche, wegen der Schwierigkeit der Beobachtung jedoch nur schlecht verbürgbare Unsymmetrie der Linie (Verbreiterung des langwelligen Linienflügels, die unter Umständen als positive Radialgeschwindigkeit zu deuten wäre). Sie bedarf noch der Bestätigung durch andere Beobachter.

Besondere Beachtung verdient noch die in Abb. 2c gekennzeichnete isolierte Stelle der Eruption. Hier entstand in der gleichen Stunde eine neue Fleckengruppe, die sich in den nächsten Tagen rasch entwickelte, jedoch dann bald wieder verschwand.

Simultane Registrierungen der Empfangsfeldstärke eines Londoner Kurzwellensenders auf

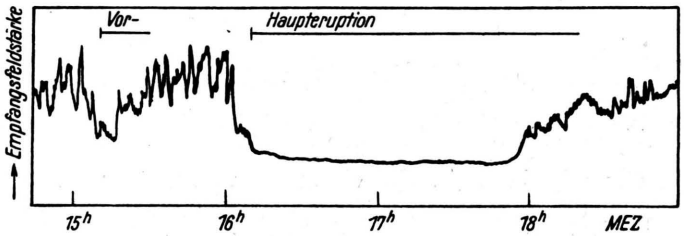


Abb. 3. Registrierung der Empfangsfeldstärke eines Londoner Kurzwellensenders auf 9,66 MHz (Entfernung = 700 km) während der Dauer der Eruption am 25. Juli 1946.

9,66 MHz (Entfernung = 700 km) zeigen einen ausgeprägten Mögel-Dellinger-Effekt (Aussetzen der Raumwelle) während der gesamten Dauer der Eruption (Abb. 3). Selbst die kleine Voreruption spiegelt sich als Einsenkung in der Registrierkurve wider. Noch bis zum Nachmittag des folgenden Tages traten fast pausenlos unregelmäßige Störungen des Kurzwellenempfanges auf größere Entfernungen auf, die jedoch wohl als Folge der anschließenden erdmagnetischen Störung aufzufassen sind.

Im Zusammenhang mit der Eruption wurde vom 26. Juli $18^h\,45^m$[1] bis 27. Juli $7^h\,15^m$ ein starker erdmagnetischer Sturm beobachtet. Er setzte ein um $26^h\,30^m$ nach Beginn der Eruption, einer Geschwindigkeit der auslösenden Partikelstrahlung von 1570 km/sec entsprechend. Ebenso konnte am 27. Juli $0^h\,20^m$ bis $1^h\,15^m$ in Freiburg sowie, wie wir erfahren, auch in der Schweiz (Arosa) und in Paris ein Nordlicht mittlerer Helligkeit beobachtet werden.

[1] Das Einsetzen des erdmagnetischen Sturmes konnte wegen einer Störung der Registrierung nicht beobachtet werden. Die Angabe ist einer Mitteilung des erdmagnetischen Observatoriums Hamburg-Wingst entnommen.

Die chemische Abscheidung der bei der Spaltung des Urans entstehenden Elemente und Atomarten I.

Von Otto Hahn, Fritz Strassmann und Walter Seelmann-Eggebert

(Z. Naturforschg. 1, 545—556 [1946]; eingegangen am 5. August 1946)

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

Es wird die chemisch-analytische Abtrennung der bei der Uranspaltung auftretenden Elemente beschrieben, unter besonderer Berücksichtigung der durch die Radioaktivität gegebenen Notwendigkeiten.

Im 1. Abschnitt wird eine Vorschrift über die Abtrennung aller vorkommenden analytischen Gruppen gegeben. Da nun aber die Abtrennung sämtlicher Spaltelemente aus dem Uran nebeneinander nicht ganz einfach und recht zeitraubend ist, wird im 2. Abschnitt neben der Abtrennung der Halogene, Edelgase, Alkalien und Erdalkalien aus den einzelnen Gruppen in der Hauptsache die direkte Abtrennung der einzelnen Elemente aus dem Uran beschrieben, besonders auch für den Fall, daß schnellstes Arbeiten notwendig ist.

Abschnitt 1, Isolierung sämtlicher bei der Spaltung entstehenden Elemente aus einer Probe bestrahlten Urans

Das mit Neutronen bestrahlte, die Spaltprodukte enthaltende Uran (am besten Uranylnitrat) wird in der bei den Edelgasen später beschriebenen Weise in einer Waschflasche in Wasser gelöst und *von den Edelgasen befreit.* Liegt das Uran als Ammondiuranat vor, so löst man in kalter Salpetersäure.

2. Die Lösung wird in ein Becherglas gespült und für je 10 g Uran auf 100 bis 200 ccm verdünnt. Dann wird so viel Essigsäure zugesetzt, daß die Lösung 2—3-proz. essigsauer wird, und schließlich wird in der Wärme mit Natriumacetat das *Uran als Natriumuranylacetat ausgefällt.* (Zink würde mitfallen.)

3. Das nur noch wenig Uran enthaltende essigsaure Filtrat wird mit einem oder mehreren Trägern für die Schwefelwasserstoffällung versetzt (etwa Ruthenium, Rhodium, Indium, Cadmium, Zinn, Antimon und Kupfer) und in der Kälte mit Schwefelwasserstoff gesättigt. *Die Elemente Molybdän, Element 43, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Silber, Cadmium, Indium, Zinn, Antimon, Tellur und Kupfer fallen als Sulfide aus.* Ferner würden Selen und Arsen fallen, falls anwesend, Germanium, Gallium, Nickel und Reste von Zink in Lösung bleiben. Zusatz von Silber ist nicht zu empfehlen, da sonst Silberhalogenid fällt und aktive Brom- und Jod-Isotope mitgefällt würden. Nur in stark chloridhaltigen Lösungen, in denen sich Silberchlorid komplex wieder löst, kann Silber wägbar als Sulfid gefällt werden, ohne daß Brom und Jod als Halogenide in den Sulfidniederschlag gehen.

4. Im Filtrat wird der Schwefelwasserstoff vertrieben (evtl. durch Einleiten von Schwefeldioxyd, wodurch zwar Schwefel ausfällt, aber die Bildung von Sulfat verhindert wird), dann werden Kaliumbromid und Kaliumjodid zugesetzt und mit Silbernitrat gefällt. *Es fallen Brom und Jod als Silberhalogenide aus.*

5. Im Filtrat wird der Überschuß an Silber mit wenig verd. Salzsäure gefällt, oder aus stark chloridhaltigen Lösungen durch Schwefelwasserstoff als Silbersulfid. Im letzteren Falle wird der Schwefelwasserstoff vertrieben, die Lösung weitgehend eingeengt und mit Salzsäure abgeraucht, bis Chlor bzw. Nitrosylchloride nicht mehr entweichen. Der Rückstand wird mit möglichst wenig 20—30-proz. Salzsäure aufgenommen. *Es bleibt die Hauptmenge des nach Entfernung des Nitrats*

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

und der Essigsäure entstandenen Natriumchlorids unlöslich zurück.

6. Das stark salzsaure Filtrat wird eingeengt, bis die Hauptmenge der Salzsäure verdampft ist, dann wird mit Wasser aufgenommen und nach Zusatz von einigen Milligramm Ferrichlorid und wägbaren Mengen von Barium und Strontium (oder Calcium) und Rubidium und Cäsium mit Ammoniak gefällt. *Es fallen mit dem Eisenoxydhydrat die Reste Uran, Zirkon, Niob, die Seltenen Erden, das Element 93 und Uran X.*

7. Zum Filtrat setzt man weiteres Barium- und Strontiumchlorid und fällt mit Ammoncarbonat bzw. mit Natriumcarbonat. Befürchtet man, daß im Laufe der Verarbeitung Sulfat entstanden ist, so daß sich beim Zusatz von Bariumchlorid unlösliches Bariumsulfat abscheidet, so fällt man Barium und Strontium unwägbar mit Calciumcarbonat als Träger. *Es fallen Barium und Strontium als Carbonate.*

8. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und eingedampft. Durch vorsichtiges Glühen werden die Ammonsalze vertrieben. Der Rückstand wird mit einem Gemisch von 37-proz. Salzsäure und Alkohol 2 : 1 aufgenommen und verrieben. Die Reste von Natriumchlorid bleiben ungelöst zurück, Rubidium- und Cäsiumchlorid gehen in Lösung. Alkohol und Salzsäure werden verdampft. Der Salzrückstand wird mit schwach salzsaurem Wasser aufgenommen und nacheinander nach Zusatz von 2—3 mg Kupfer-Ionen, Eisen-Ionen und Barium, Strontium mit Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Natriumcarbonat gefällt. Es fallen evtl. vorhandene Reste der betreffenden Gruppen, die bei zu großer Fremdsalzkonzentration vorher in Lösung geblieben sein können. Das Filtrat wird eingedampft und von den Ammonsalzen befreit. Der Rückstand wird mit 25-proz. Salzsäure aufgenommen und mit Kieselwolframsäure gefällt. *Es fällt Cäsium als Cäsiumsilicowolframat.* Das Filtrat wird nach vollständiger Fällung des Cäsiums in der Hitze mit alkohol. Zinnchlorid-Lösung gefällt. *Es fällt Rubidium als Rubidiumzinnchlorid.*

Abschnitt 2, Halogene, Edelgase, Alkalien und Erdalkalien

Da bei der Spaltung des Urans immer gleichzeitig zwei Elemente auftreten, die sich in ihren Kernladungszahlen zu 92 ergänzen, und da die bisher nachgewiesenen Bruchstücke und ihre Umwandlungsprodukte die Elemente der Kernladung 35 bis 59 einschließen, so finden sich unter diesen Substanzen eine ganze Anzahl homologer, chemisch einander ähnlicher Elemente, wie Brom und Jod, Krypton und Xenon usw. Um Wiederholungen zu vermeiden, werden diese homologen Elemente gemeinsam besprochen.

A. Die Halogene Brom und Jod

Das Brom mit seiner Kernladung 35 ist bisher das niedrigste Element, das als Spaltprodukt des Urans nachgewiesen wurde. Dies schließt nicht aus, daß noch niedrigere Spaltprodukte als Muttersubstanzen der Bromisotope auftreten. Sollte dies der Fall sein, dann haben diese aber eine so kurze Halbwertszeit, daß wir sie aus diesen nicht gewinnen können. Beim $_{53}$Jod dagegen sind außer Isotopen, die keine oder nur eine sehr kurzlebige Muttersubstanz besitzen, auch solche bekannt, die aus $_{52}$Tellur oder indirekt sogar aus $_{51}$Antimon-Isotopen längerer Halbwertszeit entstehen. Bei der Suche nach Jod-Isotopen und ihrer Abscheidung aus dem Uran ist dieser Umstand zu berücksichtigen. Man glaubt, das Jod quantitativ nach einer zuverlässigen Methode abgeschieden zu haben, und kann es plötzlich an anderer Stelle wiederfinden; es hat sich dann aus seiner Muttersubstanz Tellur nachgebildet. Beim Brom tritt dieser Fall nicht ein.

Für die Abscheidung der Halogene aus dem Uran und ihre Trennung voneinander stehen mehrere Wege zur Verfügung, die Destillation, die Ausfällung mit Silber-Ionen und die Ausschüttelung mit organischen Lösungsmitteln.

a) *Brom*

Handelt es sich um die Erfassung kurzlebiger Brom-Isotope und die Verarbeitung nicht zu großer Mengen bestrahlten Urans (< 50 g), so wird man immer die Destillation anwenden. Das bestrahlte Uranat wird in siedender 15—25-proz. Schwefelsäure gelöst und die Lösung in einen Kolben mit Gasableitungsrohr gegossen, in dem sich einige Milligramm Kaliumbromid befinden; dann wird die äquivalente Menge Kaliumbromat zugesetzt, der Kolben verschlossen und die Lösung destilliert. Man kann damit rechnen, daß bei dieser Arbeitsweise das gesamte durch Spaltung entstandene Brom erfaßt wird, unabhängig davon, in wel-

cher Form es entstanden ist oder im Augenblick der Destillation vorliegt, weil sowohl Bromide wie auch Bromat und freies Brom als inaktive Träger in der Lösung vorhanden sind oder doch kurze Zeit vorhanden waren. Das Ableitungsrohr des Destillationskölbchens taucht in einen kleinen Erlenmeyer mit etwas Natriumbisulfitlösung, in der das Brom zu Bromid reduziert wird. Nach Beendigung der Destillation (wenn die deutlich sichtbare Hauptmenge Brom, 50 mg, übergegangen ist) säuert man den Inhalt des Erlenmeyers mit Salpetersäure an und fällt Silberbromid. Der Niederschlag wird auf einem gehärteten Filter abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Bei Abwesenheit wägbarer Mengen von Jod werden die durch Spaltung entstandenen aktiven Jod-Isotope durch das freie Brom bis zum Jodat oxydiert, so daß eine Trennung Brom-Jod durch Destillation recht gut gelingt.

Sind erheblich größere Mengen Uran zu verarbeiten, so empfiehlt es sich, zunächst die Abscheidung aus dem Uran als Silberbromid und Silberjodid mit wägbarem Brom-Ion als Träger vorzunehmen. Man verwendet dazu natürlich unter keinen Umständen Uranylsalze, deren Anionen mit dem Silber-Ion einen schwer löslichen Niederschlag ergeben würden, also z. B. eine salzsaure Lösung von Natriumdiuranat, sondern stets Nitrat- oder Acetatlösungen. Zwar sind Silberbromid und Silberjodid so viel schwerer löslich als Silberchlorid, daß sie sich unter allen Umständen mit dem ersten Anteil des Silberchlorids niederschlagen würden, doch tritt eine Niederschlagsbildung in diesen verhältnismäßig konzentrierten Chloridlösungen auf Zusatz von 20 bis 30 mg Silber-Ion gar nicht ein, da sich das Silberchlorid genau wie in starker Salzsäure oder in Alkalichloridlösung sofort zum Silberchlorid-Ion-Komplex löst. Man setzt also zur schwach salpetersauren Lösung des bestrahlten Urans 30—50 mg Brom-Ion und fällt mit einem Überschuß an Silbernitrat das Silberbromid aus. Die Erfahrung zeigt, daß man mindestens einen erheblichen Teil der entstandenen Halogene mit Silber-Ion ausfällen kann. Befürchtet man aber etwa das Vorhandensein von Bromat und freiem Brom, so setzt man vor der Fällung 2—3 ccm Schweflige Säure zur Uranylsalzlösung, wodurch eine Reduktion der verschiedenen Oxydationsstufen zum Bromid erfolgt, ohne die Uranylsalzlösung zu beeinflussen.

Eine Trennung Bromid-Jodid läßt sich so aber nicht durchführen, da, wie bereits erwähnt, das schwerer lösliche Silberjodid sich mit dem Silberbromid gemeinsam abscheidet, gleichgültig, ob es in wägbarer Form vorliegt oder nicht. Die Fällung dient also nur als Anreicherungsverfahren. Der Niederschlag wird mit Zink und Schwefelsäure reduziert. Zu diesem Zweck wird der auf einem gehärteten Filter abgesaugte Niederschlag in ein Becherglas mit verd. Schwefelsäure gebracht und mit Zinkstaub überschichtet. Nach einigen Minuten kann der Silber- und Zinkrückstand abfiltriert werden. Legt man besonderen Wert auf schnelles Arbeiten, so setzt man die Nutsche, auf der man den Niederschlag abgesaugt hat, auf eine saubere Saugflasche, bedeckt den Halogensilberniederschlag auf dem Filter mit einer dünnen Schicht Zinkstaub und saugt dann 30—50 ccm verd. Schwefelsäure durch das Filter. Im silberfreien Filtrat befindet sich dann ein erheblicher Teil der Halogene. Die Lösung wird mit der äquivalenten Menge Kaliumbromat oder mit Kaliumpermanganat destilliert. Bei dieser Arbeitsweise (nur unwägbare Mengen von Jod) gelingt es wie oben, die Mitdestillation von Jod zu unterdrücken. Befürchtet man aber dennoch eine Verunreinigung durch das in viel größerer Intensität entstehende Jod und steht genügend Zeit zur Verfügung, so kann man auch zunächst das Jod abdestillieren und erst im Anschluß daran das Brom. Allerdings muß man dann sicher sein, daß das Jod vollständig abdestilliert worden ist.

Ein Ausschütteln des Broms mit Äther, Chloroform usw. ist nicht zu empfehlen, da die Löslichkeit des Broms in Wasser so groß ist, daß die Ausbeuten beim Ausschütteln sehr klein werden.

Bei Verwendung nicht zu großer Mengen von Uran und bei der eingangs erwähnten Destillation des Broms gelang es bei einiger Übung, das Brom ~3,5 Min. nach dem Ende der Bestrahlung zur Messung zu bringen.

b) *Jod*

Die Verarbeitung erfolgt ganz ähnlich wie beim Brom. Das bestrahlte Uranat wird in siedender 15—25-proz. Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Kaliumjodid versetzt (entspr. 30—50 mg Jod) und mit Natriumnitrit, Eisenchlorid oder Kaliumjodat destilliert. Unter diesen Umständen destilliert nur *Jod*. Das Destillat wird in Natriumbisulfit aufgefangen und nach dem Ansäuern mit

Salpetersäure mit Silber-Ionen gefällt. Bei größeren Mengen Uran kann Jod gemeinsam mit Brom als Silberjodid gefällt und mit Schwefelsäure + Zink reduziert werden. Anschließend findet dann die Destillation statt. Bei schnellem Arbeiten gelang es, das Jod 3—5 Min. nach dem Ende der Bestrahlung zur Messung zu bringen.

Mit gutem Erfolg kann aber auch die Lösung in der Kälte zunächst mit äquivalenten Mengen Kaliumjodid und Kaliumjodat versetzt werden. Nach dem Ansäuern läßt sich dann nach einigen Minuten das Jod mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff ausschütteln. Das Ausschütteln wird einige Male wiederholt. Das Extraktionsmittel wird jedesmal im Scheidetrichter von der Uranlösung getrennt und am besten gleich in einen anderen Scheidetrichter abgezogen, in dem die vereinigten Anteile des Extraktionsmittels mit etwas wäßriger Bisulfitlösung geschüttelt werden. Dadurch werden das Jod und die unwägbaren Mengen Brom rasch in Jodid bzw. Bromid übergeführt und gehen vollständig in die wäßrige Phase über, die im Schütteltrichter leicht von dem nunmehr farblosen Extraktionsmittel getrennt werden kann. Die Jodidlösung wird in einen Destillationskolben gebracht, mit verd. Schwefelsäure angesäuert, um das überschüssige Bisulfit zu zerstören, durch Kochen von Schwefliger Säure befreit und mit Natriumnitrit destilliert. Es wird nur Jodid zu Jod oxydiert. Die Hauptmenge des Jods destilliert sehr rasch. Die Weiterbehandlung erfolgt wie oben angegeben.

c) *Brom und Jod*

Sollen aus Vergleichsgründen Brom und Jod aus ein und derselben Probe bestrahlten Urans abgetrennt und gemessen werden, so wird man den Arbeitsgang nach den Erfordernissen des Versuches wählen. Soll zuerst das Brom zur Messung gelangen, so wird die schwefelsaure Lösung des bestrahlten Urans mit äquivalenten Mengen Kaliumbromid und Kaliumbromat versetzt und destilliert. Das nur unwägbar vorhandene Jod wird durch das in Freiheit gesetzte Brom zu nicht flüchtigem Jodat oxydiert, wie bereits oben erwähnt wurde. Ist ausreichend Zeit vorhanden, dann setzt man zum Inhalt der Vorlage 10—20 mg Kaliumjodid als Träger für etwa mitgerissene kleine Mengen der aktiven Jod-Isotope, füllt ihn in einen Destillierkolben, säuert mit verd. Schwefelsäure an, verkocht den Hauptteil der Schwefligen Säure und treibt dann zunächst nach Zusatz von hinreichend Natriumnitrit das Jod über. Im Anschluß daran wird durch Kaliumpermanganat das Brom in Freiheit gesetzt und ebenfalls destilliert. Es ist nunmehr frei von Jod. Bei der nun vorzunehmenden Abscheidung des Jods aus der Uranlösung muß man berücksichtigen, daß beim schnellen Arbeiten die Abdestillation des Broms aus der Uranlösung nicht quantitativ war. Es können also noch Reste von Brom bei der Joddestillation übergehen, so daß noch eine nachträgliche Reinigung des Jods zu empfehlen ist. Man vermeidet diese Schwierigkeit, wenn man nach Unterbrechung der Bromdestillation etwa 50 mg Kaliumjodid zur Uranlösung in den Destillierkolben fügt und einige Minuten wartet, und dann Natriumnitrit zusetzt. Das etwa noch in Lösung vorhandene freie Brom oder ein Überschuß an Bromat setzen dann das Jodid unter Bildung von Bromid zu freiem Jod um; das restliche Jodid wird durch das zugesetzte Natriumnitrit oxydiert. Eine Reinigung von Brom ist unter diesen Umständen nicht mehr erforderlich.

Soll dagegen zuerst das Jod zur Messung gelangen, so wird aus der schwefelsauren Lösung mit Kaliumjodid und Natriumnitrit zunächst das Jod übergetrieben, das zwar in reiner Form übergeht, zu dessen quantitativer Destillation aber in den meisten Fällen ebenfalls die dazu erforderliche Zeit nicht zur Verfügung stehen wird. Es bleiben also beim Unterbrechen der Destillation wägbare Mengen Jod in der Lösung und zum Teil auch im Gasraum. Ein nunmehr erfolgender Zusatz von Kaliumbromid und Kaliumbromat setzt zwar Brom in Freiheit, doch läßt sich nicht verhindern, daß ein Teil des noch vorhandenen Jods mit dem Brom überdestilliert und durch die Bisulfitlösung zu Jodid reduziert wird. Es muß also in diesem Falle unter allen Umständen mit dem Destillat noch eine Trennung Brom—Jod durchgeführt werden, und zwar um so mehr, als gerade das Jod gegenüber dem Brom einmal in durchschnittlich zehnmal größerer Intensität entsteht und zum anderen über Muttersubstanzen verfügt (Antimon — Tellur — Jod), die nach Maßgabe ihrer Halbwertszeiten zum Teil noch nach vielen Stunden und sogar Tagen eine Nachbildung von Jod verursachen. Die Bisulfitlösung, die zum Auffangen des Broms bestimmt war, wird also mit einer erheblichen Menge Jodid versetzt ($\sim$ 50 mg Kaliumjodid) und, wie oben angegeben, mit

Schwefelsäure und Natriumnitrit vom Jod befreit. Dann wird das Brom aus salpetersaurer Lösung mit Silber-Ion gefällt und wie oben weiter verarbeitet.

d) *Sekundäres Jod*

Der Umstand, daß vom Jod (im Gegensatz zum Brom) zum Teil ziemlich langlebige Muttersubstanzen existieren, bietet die Möglichkeit, das Jod bei einmaliger Destillation nicht nur frei von anderen Substanzen zu erhalten, sondern sogar einzelne Jod-Isotope oder doch Isotopengemische einfacherer Zusammensetzung, die der graphischen Analyse keine Schwierigkeiten bieten. So entsteht durch längere Bestrahlung des Urans eine größere Zahl von Tellur-Isotopen. Isoliert man mindestens 10—12 Stdn. nach dem Ende der Bestrahlung das Tellur entweder durch Fällung mit Schwefliger Säure oder auch einfach durch Gruppenfällung mit Schwefelwasserstoff, so bildet das dann vorhandene Gemisch von Tellur-Isotopen nur noch zwei Jod-Isotope von 2,4 Stdn. und 8 Tagen Halbwertszeit nach. In ähnlicher Weise können bei starker Bestrahlung durch Isolierung von reinem Antimon aus dem Uran die Muttersubstanzen von zwei Tellur- und in diesem Falle auch von zwei Jod-Isotopen gewonnen werden, die Halbwertszeiten von 2,4 und 18,5 Stdn. besitzen. Fällt man das Tellur, vom Ende der Bestrahlung ab gerechnet, mindestens erst nach 12—13 Tagen aus, so liefert das Isotopengemisch, das dann vorliegt, nur noch ein Jod von 2,4 Stdn. Halbwertszeit nach.

Jod aus Tellur. Das bestrahlte Uran wird in Lösung gebracht und z. B. mit etwa 10 mg Kupfer-Ionen versetzt. Das Kupfer wird mit Schwefelwasserstoff gefällt. Mit dem Sulfidniederschlag fällt auch das Tellur. Der Niederschlag wird in einigen Tropfen Salpetersäure gelöst, wobei das Tellur in Tellurige Säure H_2TeO_3 übergeht. Die Säure wird verdampft, der Rückstand mit verd. Schwefelsäure aufgenommen. Aus dieser Lösung kann nach dem Versetzen mit Kaliumjodid und Natriumnitrit Jod abdestilliert werden, wenn eine zur Nachbildung ausreichende Zeit vergangen ist. An Stelle der Sulfidfällung kann man auch 10—20 mg H_2TeO_3 zur Uranlösung setzen und das Tellur mit Schwefliger Säure ausfällen. Der Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst, die überschüssige Säure wird verdampft und der Rückstand mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure aufgenommen. Das aus dem Tellur entstandene Jod wird dann, wie oben angegeben, abdestilliert.

Jod aus Antimon. Diese Abtrennung läßt sich mit Erfolg nur dann durchführen, wenn eine ausreichend starke Strahlenquelle zur Verfügung steht. Die in Frage kommenden Antimon-Isotope haben Halbwertszeiten von nur 5 und 10 Min., die daraus entstehenden Tellur-Isotope haben Halbwertszeiten von 77 Stdn. bzw. 60 Min. und gehen in Jod-Isotope von 2,4 und 18,5 Stdn. Halbwertszeit über. Das Antimon muß also so schnell wie möglich in reiner Form isoliert werden. Die Bestrahlungsdauer braucht höchstens 1 Stde. zu betragen, dann wird das bestrahlte Uranat in verd. Salzsäure gelöst. Aus der schwach sauren Lösung werden 10—20 mg Antimon als Antimonsulfid gefällt; der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und in die Lösung nach dem Vertreiben des Schwefelwasserstoffs in der unter Antimon zu beschreibenden Weise metallisches Zink gegeben (Gegenwart von wägbarem Tellur). Das sich entwickelnde Gemisch von Wasserstoff und Antimonwasserstoff wird in eine Silbernitratlösung eingeleitet. Der dabei entstehende Niederschlag wird unter Zusatz von Salpetersäure gelöst und die Lösung eingedampft. Der Salzrückstand wird mit verd. Schwefelsäure aufgenommen und die klare Lösung nach entsprechender Wartezeit nach Zusatz von etwas Salpetersäure mit 10—20 mg Kaliumjodid versetzt. Es fällt Silberjodid, das als solches gemessen wird. Entsteht beim Eindampfen des antimonhaltigen Silberniederschlages mit Salpetersäure ein schwerlöslicher Rückstand, so kann er leicht mit einigen Körnchen Weinsäure (Bildung leicht löslicher Antimontartrate) in Lösung gebracht werden.

B. Die Edelgase Krypton und Xenon

a) *Indirekter Nachweis*

Nachdem bei der Bestrahlung des Urans mit Neutronen das Auftreten von Barium, und zwar gleich in Gestalt mehrerer Isotope, nachgewiesen war, wurden sofort Versuche unternommen, Isotope des Edelgases Krypton nachzuweisen, weil bei der Entstehung des $_{56}$Bariums aus dem $_{92}$Uran das $_{36}$Krypton entstehen mußte. Durch eine Lösung von Uranylnitrat wurde während der Bestrahlung ein Luftstrom geleitet, der nach der Uranlösung ein Wattefilter und darauf ein mit

angesäuertem Wasser beschicktes Absorptionsgefäß passierte. In dem Wasser ließen sich unschwer bei den vorher zugegebenen Alkali- und Erdalkalisalzen Aktivitäten nachweisen, die also aus mit dem Luftstrom übergeführten künstlichen aktiven Edelgasen stammen mußten. Später wurde statt des Wassers Adsorptionskohle zum Auffangen der Edelgase bzw. ihrer Umwandlungsprodukte gewählt. Der Luftstrom wurde nacheinander durch einen Wattefilter, ein Trockenrohr und ein mit Alkohol-Kohlensäure tief gekühltes U-Rohr mit Adsorptionskohle geleitet. Die Kohle wurde nach Beendigung der Bestrahlung der Uranlösung mit warmer verd. Salzsäure nach Zugabe von Alkali- und Erdalkalisalzen extrahiert, und aus der Lösung wurden Rubidium, Cäsium, Strontium und Barium einzeln abgeschieden. Nach kurzen Vorversuchen wurden aktive Isotope aller dieser vier Elemente, außerdem auch noch Yttrium- und Lanthanisotope nachgewiesen. Damit war bewiesen, daß bei der Zerspaltung des Urans nicht nur $_{56}$Barium und $_{36}$Krypton $(56 + 36 = 92)$, sondern auch $_{54}$Xenon und $_{38}$Strontium $(54 + 38 = 92)$ entstehen.

Durch Anwendung verschiedener Kältebäder, nämlich 1. Eis—Kochsalz, 2. Kohlendioxyd—Alkohol, 3. flüssige Luft, und bestimmter Strömungsgeschwindigkeiten des Luftstromes konnte sogar eine so gute Trennung von Krypton und Xenon erzielt werden, daß z. B. die mit Eis—Kochsalz gekühlte Kohle nur Xenon, Cäsium, Barium und Lanthan enthielt, die mit flüssiger Luft gekühlte Kohle dagegen nur Krypton, Rubidium, Strontium und Yttrium. In der mit Kohlensäure—Alkohol gekühlten Kohle fanden sich je nach der Strömungsgeschwindigkeit überwiegend Xenon, Cäsium, Barium und Lanthan neben den Spalt- bzw. Umwandlungsprodukten niedrigerer Ordnungszahl.

Für Edelgase, deren Halbwertszeiten mehr als einige Minuten betragen, läßt sich nach diesen indirekten Methoden angenähert auch eine ungefähre Bestimmung der Halbwertszeit durchführen. Man bestrahlt die Uranlösung in einer verschlossenen Waschflasche so lange, daß die Erreichung des Gleichgewichtes wahrscheinlich ist, oder aber man bestrahlt immer genau gleich lange. Nach dem Ende der Bestrahlung leitet man dann sofort oder in verschiedenen Zeitabständen durch die gleichmäßig bestrahlten Uranlösungen einen Luftstrom immer gleicher Strömungsgeschwindigkeit und erhält dann nach entsprechender Wartezeit für die Nachbildung der Umwandlungsprodukte aus der Kohle Aktivitäten (etwa von Cäsium oder Barium), deren Anfangsintensitäten entsprechend den Wartezeiten und der Halbwertszeit des Edelgases (etwa Xenon) abnehmen.

b) *Direkter Nachweis*

Weit zuverlässiger, vor allem auch für kurzlebige Edelgase, ist die direkte Messung der Edelgase selbst in besonderen, zu diesem Zweck konstruierten Zählrohren[1]. Bei dem einfachsten Modell wird um ein normales Zählrohr von 100 μ Wandstärke ein starkwandiger Mantel unmittelbar befestigt, der durch zwei kleine Stutzen mit Glashähnen versehen ist. Mittels dieser kann der Mantel evakuiert und dann schnell mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt werden; ebenso schnell läßt sich das Mantelgefäß auch wieder auspumpen, was u. U. für die Prüfung auf kurzlebige Umwandlungsprodukte der aktiven Edelgase notwendig ist.

Bei stärkeren Aktivitäten hat sich folgende Anordnung sehr bewährt.

Das Mantelgefäß hat einen größeren inneren Durchmesser als der äußere des Zählrohrs und ist nicht mit dem Zählrohr verbunden. Wird es konzentrisch über das senkrecht stehende Zählrohr gestellt, dann bleibt ein gewisser Zwischenraum, in den adsorbierende Metallfolien eingebracht werden können. Mit Hilfe dieser Anordnung kann also außer der Halbwertszeit auch die Durchdringungsfähigkeit der Strahlung des Gases bestimmt werden. Der Nachteil ist der, daß wegen des größeren Abstandes der Kammer vom Zählrohr größere Aktivitäten notwendig sind und nur ziemlich durchdringende Strahlen gemessen werden können. Denn die Strahlung muß ja außer der Zählrohrwand von 100 μ Dicke noch die innere Wand der Gaskammer durchdringen. Bei ihr wird man aus Stabilitäts- und Dichtigkeitsgründen kaum unter 150 μ inneren Wanddurchmesser gehen können, so daß die Strahlung nicht wie vorher 100 μ, sondern jetzt 100 + 150 μ Aluminium zu durchsetzen hat. Durch die Möglichkeit des Einbringens verschiedener Absorptionsfolien hat man dafür den Vorteil, daß man nicht nur die Härte der Strahlung einzelner Isotope bestimmen, sondern u. U. auch neue Isotope

[1] W. Seelmann-Eggebert, Naturwiss. **28**, 451 [1940].

neben schon bekannten auffinden kann, die sonst vielleicht übersehen worden wären, wie dies z. B. für den Fall eines Molybdän-Isotops von 12 Min. Halbwertszeit früher beschrieben wurde[2].

Die Einbringung der zu untersuchenden Gase in die genannten Mantelrohre geschieht etwa folgendermaßen: Durch die in einer verschlossenen Gaswaschflasche bestrahlte Uranlösung wird ein Wasserstoffstrom hindurchgeschickt, der die in der Lösung während der Bestrahlung mit Neutronen gebildeten Edelgasatome auswäscht. Dieser Wasserstoffstrom wird nach dem Trocknen und nach Absorption der mitgerissenen Säuredämpfe durch ein mit Aktivkohle gefülltes, tiefgekühltes U-Rohr geleitet. Je nach der Temperatur der Kohle werden dann praktisch nur Xenon oder nur Krypton oder beide adsorbiert (siehe oben).

Bei Bestrahlung fester Salze tritt nur eine unwesentliche Änderung in der Arbeitsweise ein; man arbeitet wie vorher, nur wird vor dem Ausspülen mit Wasserstoff in die Gaswaschflasche, in der sich das bestrahlte Salz befindet, Lösungsmittel hinzugegeben. Man muß nur darauf achten, daß keine Gasverluste beim Lösen der Salze entstehen. Das durch das Lösungsmittel verdrängte Gas wird sofort durch das Adsorptions-U-Rohr geleitet. Bei Einhaltung dieser Vorsichtsmaßnahme kann genau wie vorher verlustfrei gearbeitet werden.

Das Auswaschen aus größeren Volumen oder sehr konzentrierten Lösungen dauert in der Kälte lange; man erwärmt daher besser. Schneller, d. h. in etwa 10 Sek., werden die Gase zu 98% aus ungefähr 30 ccm und etwa 70° heißer Lösung ausgewaschen, wenn man das Waschgas aus einer Filterplatte in kleinen Bläschen austreten läßt. Dann genügt schon der Durchgang von $^1/_2$ *l* Wasserstoff, um die aktiven Edelgase vollständig auszuwaschen. Sind nun die Gase, die gemessen werden sollen, an der gekühlten Aktivkohle adsorbiert, so wird das U-Rohr mit der evakuierten Kammer verbunden. Die Hähne gegen die Außenluft bleiben verschlossen, das U-Rohr wird in kochendes Wasser getaucht, wobei die adsorbierten Gase desorbiert werden. Bei Öffnen des zweiten Hahnes am U-Rohr gegen die Atmosphäre werden nun die aktiven Gas-Isotope durch die einströmende Luft in die Meßkammer getrieben.

[2] Hahn, Straßmann u. Götte, Abh. preuß. Akad. Wiss., Math.-naturwiss. Kl., Jhrg. 1942, Nr. 3, S. 26.

Das Adsorbieren und Desorbieren der Edelgase Xenon und Krypton ist bei entsprechender Temperatur der Kohle quantitativ. Man kann also diese beiden Edelgase aus dem Meßraum wieder an aktiver Kohle sammeln und später wieder zur Messung bringen, ohne daß Verluste auftreten. Bis zu einer Temperatur von etwa —100° bei Verwendung von grobkörniger Aktivkohle wird so wenig Wasserstoff adsorbiert, daß man mit einem Volumenverhältnis von Meßraum zu U-Rohr wie 6 : 1 quantitativ arbeitet, weil die nach Desorption der Edelgase und des Wasserstoffs nachströmende Luft alle aktiven Gasatome in die Meßkammer treibt. Bei tieferer Temperatur muß man bei diesem Volumenverhältnis und der gleichen Kohlenmenge mit Verlusten rechnen. Bei Verwendung der halben Kohlenmenge, Kühlung mit flüssiger Luft und unter sonst gleichen Bedingungen sind keine wesentlichen Verluste aufgetreten, wenn vor Beginn des Auswaschens die ganze Apparatur von Luft befreit worden war.

Bei der Messung von aktiven Gasen werden natürlich auch die evtl. aktiven Folgekörper, also Isotope von Alkalien, Erdalkalien oder Erden im Betrage ihrer Nachbildung mitgemessen. Dieser „aktive Niederschlag" kann durch negatives Aufladen der Zählrohrhülle oder der äußeren Gaskammerwand im Verhältnis zur Aktivität der Gase verstärkt oder geschwächt gemessen werden.

Der aktive Niederschlag haftet so fest am Metall, daß er auch durch einen kräftigen Luftstrom nicht entfernt werden kann. Es ist deshalb möglich, auch sehr kurzlebige Folgekörper von aktiven Edelgasen nach Absaugen des Gases nachzuweisen, da dieses Aussaugen leicht im Bruchteil einer Sekunde vollständig mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe geschehen kann.

Die unmittelbare Messung der Halbwertszeiten der Edelgase ist wegen der aus ihnen entstehenden komplexen Umwandlungsprodukte nicht leicht durchzuführen, besonders wenn Edelgasgemische vorliegen. Die Eigenschaft der festen Folgeprodukte, sich zu fast 100% an negativ geladenen Platten niederzuschlagen, kann aber dazu benutzt werden, die Halbwertszeit der Gase auf Grund der Intensitätsabnahme der Folgeprodukte eines Gasgemisches zu bestimmen. Zu diesem Zwecke werden die aktiven Gase an Kohle adsorbiert und dann in ein Gefäß gebracht, in dem sich ein negativ geladenes Blech befindet. Auf diesem Blech schlagen sich nun die Folgeprodukte der Gase

nieder. Nach einer bestimmten Zeit wird das Gas wieder aus dem Gefäß an gekühlter Kohle vollständig gesammelt, das Blech ausgewechselt und das Gas wieder hineingebracht. Der aktive Niederschlag wird mit verd. Säure vom Blech gelöst und nach chemischer Trennung das gewünschte Element abgeschieden und gemessen. In gleicher Weise wird mehrmals verfahren. Aus der Aktivität des Folgeproduktes, immer zu gleicher Zeit nach der Abtrennung vom Gas, wird nun die Halbwertszeit der gasförmigen Muttersubstanz bestimmt. Bei einer Blechoberfläche von etwa 5 qcm, einer Spannungsdifferenz von etwa 750 V und einem Volumen der Glasflasche von 150 ccm wurden im Durchschnitt bei vielen übereinstimmenden Versuchen etwa 98% des aktiven Folgekörpers auf dem geladenen Blech niedergeschlagen, während nur etwa 2% von den Glaswänden abgelöst werden konnten. Hier kann also die Halbwertszeit des Gases an ein und demselben Uranpräparat bestimmt werden, während in dem weiter oben beschriebenen Fall für jeden Meßpunkt eine neue Bestrahlung notwendig war.

c) *Indirekte Bestimmung von Halogenen durch die aus ihnen entstehenden Edelgase*

In ähnlicher Weise lassen sich durch wiederholtes Abtrennen der Folgekörper von der Muttersubstanz nach einer immer gleich bleibenden Wartezeit die Halbwertszeiten gewisser, sich in aktive Edelgase umwandelnder Halogenisotope genau bestimmen, welche sich wegen der Anwesenheit vieler aktiver Halogenisotope und deren Folgekörper durch Analyse der direkt gemessenen Abfallskurven nicht oder nur sehr annähernd bestimmen lassen. Auch bei Volumenänderungen der die Halogene enthaltenden Lösung, bei Veränderung der Temperatur, der Strömungsgeschwindigkeit und der zum Auswaschen benutzten Gasmenge ist die erzielte Genauigkeit gut.

Es sollen nun noch einige Angaben gemacht werden über die Dauer der oben beschriebenen Verfahren, da die Zeit bei kurzlebigen Substanzen oft von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Es gelang, etwa 50% des bei der Spaltung des Urans gebildeten Edelgasgemisches etwa 45 Sek. nach Ende der Bestrahlung zur Messung zu bringen, durch verschieden tief gekühlte Kohle (siehe oben) zu etwa 98% reines Xenon und Krypton in einer Ausbeute von etwa 5—10% in ungefähr 3 Minuten. Handelt es sich um die Messung solcher Xenon- und Krypton-Isotope, die aus primär entstandenen Jod- und Brom-Isotopen entstehen, und will man nur diese sekundären Edelgase untersuchen, dann muß das Jod oder das Brom vorher vom Uran abgetrennt werden. Dies kann nach der bei den Halogenen beschriebenen Destillationsmethode so schnell geschehen, daß das aus diesem Jod nachgebildete Krypton nach etwa 3,5 Min., berechnet vom Ende der Bestrahlung ab, zur Messung kommen kann. Die Ausbeute betrug bei diesem schnellen Arbeiten bis zu 70%.

Bei quantitativer Gewinnung der Edelgase aus einer Halogenlösung, wie sie zur Bestimmung der Halbwertszeiten der Halogenmuttersubstanzen notwendig ist, kann mit der Messung etwa 3 Min. nach Beginn des Auswaschens begonnen werden.

Handelt es sich um den Nachweis von Edelgasen, deren Strahlen derartig absorbierbar sind, daß sie im 100-μ-Zähler praktisch nicht mehr zur Messung gelangen, so kann man das Gas unmittelbar in das Zählrohr einführen, in einer Apparatur, wie sie von Hahn und Straßmann zur Untersuchung sehr stark absorbierbarer Strahlen fester Spaltprodukte mit Erfolg verwendet wurde[3]. Die Messung in einer solchen Zählanordnung erfordert allerdings eine wesentlich längere Zeit zur Isolierung und zum Einbringen in das Zählrohr. Dieser Zeitverlust ist aber dann zu ertragen, wenn die nur auf diese Weise zu messenden Edelgas-Isotope eine relativ große Halbwertszeit besitzen, was bei Isotopen mit stark absorbierbarer Strahlung anzunehmen ist, wenn es sich nicht um Isomere handelt.

C. Die Alkalimetalle Rubidium und Cäsium

a) *Abtrennung von Rubidium- und Cäsium-Isotopen, die aus Krypton und Xenon entstehen*

Bei den Alkali-Isotopen, die aus Edelgasen entstehen, verwendet man zweckmäßig die leichte räumliche Trennung der gasförmigen Muttersubstanzen von bestrahltem Uran zu ihrer Gewinnung. Diese räumliche Trennung geschieht entweder, wie schon oben beschrieben wurde, durch Hindurchleiten eines Luftstromes durch das Uran während (oder u. U. nach) dessen Bestrahlung und darauffolgende Adsorption der Edelgase an gekühlte Kohle oder aber durch Sammeln der aktiven Folgeprodukte, des „aktiven Niederschlages" der Edelgase aus einem „hochema-

[3] F. Straßmann u. O. Hahn, Naturwiss. **30**, 257 [1942].

nierenden Uranpräparat"[4] an einer negativ aufgeladenen Metallplatte. In einer früheren Mitteilung[5] wurden die Bedingungen diskutiert, unter denen diese Verwendung der „Emanierfähigkeit" von Uranpräparaten eindeutige Ergebnisse liefert. Sie seien hier noch einmal kurz zusammengefaßt:

1. Das bestrahlte Uran muß in einer solchen Form vorliegen, daß auch sehr kurzlebiges Xenon oder Krypton aus der Uranverbindung in erheblicher Menge herausdiffundiert. Es muß also außerordentlich oberflächenreich sein. Die Ausfällung des Ammondiuranats geschieht deshalb nicht in der üblichen Weise, sondern durch schlagartiges Ausfällen in der Kälte; daß der dabei entstehende feine Niederschlag sich nur langsam filtrieren läßt, muß man in Kauf nehmen.

2. Auf der den „aktiven Niederschlag" sammelnden Platte dürfen sich nicht auch die bei der Uranspaltung entstehenden Rückstoßteilchen befinden. Denn man will ja sicher sein, daß man nur die Umwandlungsprodukte der Edelgase auf der Platte hat. Daß auch diese Bedingung erfüllt ist, ließ sich dadurch feststellen, daß sich bei unseren Strahlenquellen keinerlei der mit Schwefelwasserstoff ausfällbaren Spaltprodukte bei der Verarbeitung des aktiven Niederschlages auf der Platte nachweisen ließen (bei Verwendung sehr starker Strahlenquellen und dünner Schichten Uran trifft dies natürlich nicht mehr ganz zu).

3. Das Metallblech, auf dem der aktive Niederschlag gesammelt wird, soll selbst nicht oder möglichst wenig durch die Neutronen aktiviert werden. Zumindest aber muß sich diese Aktivität von den Spaltprodukten leicht abtrennen lassen. Dies ist für die verschiedensten Metalle der Fall. Bei kurzer Bestrahlung wurde Cadmium gewählt, bei längerer Blei, natürlich kann man auch Kupfer, Edelmetalle und dergl. verwenden.

Ist der aktive Niederschlag an Blei niedergeschlagen, dann geschieht die Ablösung mit verd. Salzsäure, aus der etwa nach Zugabe der später abzuscheidenden Alkali- und Erdalkalimetalle die geringen Mengen aufgelösten Bleis leicht mit Schwefelwasserstoff entfernt werden können.

Die Fällung der Alkalimetalle kann als Perchlorat, Chloroplatinat, Chlorostannat usw. erfolgen, doch wird man meist das letztere vorziehen, da die vorliegende Lösung schon mineralsauer ist und das Chlorostannat aus 25-proz. HCl gefällt wird. Die Fällung erfolgt in der Siedehitze rasch, ist grob kristallin, kann auf einem gehärteten Filter abgesaugt und mit 25-proz. Salzsäure und Alkohol gewaschen werden. Wie alle oben angegebenen Fällungsformen ist aber das Chlorostannat nicht spezifisch, sondern fällt sowohl Rubidium wie auch Cäsium, und da beide Verbindungen Mischkristalle bilden, spielt es auch keine Rolle, ob beide Elemente in wägbarer Menge vorhanden sind oder nicht. Wenn also nicht durch die Wahl der Kältebäder und Strömungsgeschwindigkeiten für eine Trennung der Edelgase gesorgt wurde, mißt man im Chlorostannat-Niederschlag die Summe der entstandenen Alkalien. In einem zweiten entsprechend bestrahlten Versuch isoliert man dann das Cäsium allein durch Fällung mit Kieselwolframsäure aus 25-proz. Salzsäure in der Kälte. Durch graphische Analyse beider Kurven erhält man dann einen Überblick über die Zahl und die ungefähren Halbwertszeiten der Alkali-Isotope.

Unter entsprechender Berücksichtigung der Löslichkeiten der einander entsprechenden Rubidium- und Cäsiumsalze läßt sich die Trennung aber auch aus ein und derselben Lösung ausführen. Man extrahiert die Kohle oder behandelt das Bleiblech mit ca. 10 ccm 25-proz. Salzsäure, die etwa 10—20 mg Cäsium und höchstens 1 mg Rubidium enthält, wäscht mit 5—10 ccm kalter 25-proz. Salzsäure nach und fällt in der Kälte mit einer Lösung von ca. 0,1 g Silicowolframsäure in 1—2 ccm Wasser. Der Zusatz von Rubidium ist zu empfehlen, um eine Adsorption der gewichtslosen Mengen an dem außerordentlich oberflächenreichen Niederschlag zu verhindern. Ein größerer Gehalt an Rubidium ist zu vermeiden, um eine Mitfällung des ziemlich schwer löslichen Rubidiumsilicowolframats zu unterbinden.

Die Fällung des Cäsiums ist erst nach mehrstündigem Stehenlassen quantitativ. Daher entfernt man bei Zeitmangel den Rest des noch in Lösung befindlichen aktiven und inaktiven Cäsiums, ohne zu filtrieren, durch mehrmalige Zugabe von neuen Mengen von Cäsium (je 10 bis 20 mg), und auch von Kieselwolframsäure (die

[4] Dieser nicht ganz korrekte Ausdruck soll besagen, daß das Uran in einer Form vorliegt, daß die in ihm entstehenden Edelgase zu einem hohen Prozentsatz nach außen diffundieren, ähnlich wie man von „hochemanierenden" Radium- oder Thorpräparaten spricht, wenn das Radon oder Thoron aus ihnen herausdiffundieren kann.

[5] O. Hahn u. F. Straßmann, Naturwiss. 28, 55 [1940].

kleine Menge von Rubidium zur Verhinderung der Adsorption genügt vom ersten Versuch her). Die Niederschläge sind außerordentlich feinkörnig und müssen auf Membranfiltern abgesaugt werden. Der erste Niederschlag wird mit 25-proz. Salzsäure und anschließend mit Äther gewaschen. Das Filtrat der mehrfachen Cäsiumfällungen wird zum Sieden erhitzt, mit 20 mg Rubidium und mit ca. 1 ccm einer 40-proz. alkoholischen Lösung von Zinntetrachlorid gefällt. Der Niederschlag wird auf einem gehärteten Filter abgesaugt, mit 25-proz. Salzsäure und dann mit Alkohol gewaschen. Die Zugabe von Strontium, Barium, Yttrium, Lanthan, Cer usw. scheint bei der Fällung des Silicowolframats zur Vermeidung der Adsorption gewichtsloser Mengen nicht unbedingt erforderlich zu sein, da bisher nie eine entsprechende Störung beobachtet wurde. Will man aber aus Sicherheitsgründen auf die Anwesenheit der genannten Metalle nicht verzichten, so müssen die Mengen so klein gehalten werden, daß z. B. bei Barium in der 25-proz. Salzsäure keine Fällung von $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ erfolgt.

Die Einzelfällung kann bei Verwendung möglichst kleiner Fällungsvolumina so schnell durchgeführt werden, daß man das Cäsiumsilicowolframat etwa 1,2 bis 1,4 Min. und das Rubidiumzinnchlorid etwa 1,4 bis 1,6 Min. nach Ende der Bestrahlung zur Messung bringen konnte. Sollen beide Aktivitäten aus einem Versuch bestimmt werden, ist der Zeitbedarf bis zur Messung des Rubidiums natürlich erheblich größer.

b) *Fällung und Trennung aus Lösungen von Uranylsalzen*

Das Verfahren der Abscheidung aus der Uranlösung selbst ist naturgemäß viel zeitraubender und eignet sich daher nur zur Abtrennung längerlebiger Rubidium- und Cäsium-Isotope. Da bei der zur Verarbeitung sonst so bequemen Verwendung von Ammoniumpyrouranat stets erhebliche Mengen von Ammonsalzen in der Lösung sind, die die Reinigung und Abscheidung der Rubidium- und Cäsiumniederschläge erschweren, geht man in diesem Falle vorteilhaft vom Uranyl*nitrat* aus. Das bestrahlte Salz wird in einem Schütteltrichter mit einer ausreichenden Menge Äther (auf je 10 g Uranylnitrat etwa 100 ccm Äther) gelöst. Die dabei entstehende wässerige Phase von Uranylnitrat enthält praktisch alle Spaltprodukte neben wenig Uran und wird in ein Becherglas mit heißem Wasser abgezogen. Durch nochmaliges Schütteln mit einer geringen Menge Wasser kann man die Ausbeute an Spaltprodukten verbessern, erhöht allerdings dabei auch beträchtlich die später noch abzutrennende Uranmenge. Immerhin kann man auf diese Weise in wenigen Minuten etwa 90% des Urans von den Spaltprodukten abtrennen. Zur Entfernung der immer noch beträchtlichen Uranmenge kann man zwei Wege einschlagen.

c) *Fällung des Urans als Natriumpyrouranat*

Man wählt das Fällungsvolumen so, daß auf etwa 10 g Uranylnitrat 400—600 ccm Wasser vorhanden sind, erhitzt zum Sieden, setzt 20 mg Cäsium und 1—2 mg Rubidium zu und fällt das Uran mit ca. 2-*n*. Natronlauge. Der Zusatz erfolgt am besten aus der Bürette unter kräftigem Umrühren zunächst schnell, bis eine eben bleibende Trübung auftritt, die sich meist nach wenigen Minuten ohne weiteren Zusatz von Natronlauge verstärkt, dann tropfenweise, bis die Hauptmenge des Urans gefällt ist. Zum Schluß gibt man einen geringen Überschuß an Natronlauge hinzu. Man beobachtet dabei meist eine merkliche Farbvertiefung des Niederschlags, der sich bei vollständiger Fällung sofort als schweres Pulver absetzt und durch ein gehärtetes Filter abgesaugt werden kann. Bei Verwendung carbonatfreier Natronlauge ist die Fällung des Urans quantitativ. Da aber im Laufe der weiteren Verarbeitung u. a. doch noch eine weitere Hydroxyd-Fällung ausgeführt werden muß, schadet auch ein geringer Carbonatgehalt der Natronlauge, der etwas Uran auflöst, nicht. Erfolgt die Fällung zu schnell oder aus zu konzentrierter oder zu verdünnter Lösung, so wird der Niederschlag äußerst oberflächenreich, läßt sich nur langsam durch Membranfilter absaugen und adsorbiert die Alkalien zu erheblichem Prozentsatz.

Das von Uran, Uran X und auch einer Anzahl von Spaltprodukten befreite, das Cäsium und Rubidium enthaltende Filtrat wird eingedampft und zur Entfernung der Salpetersäure schließlich im bedeckten Becherglas einige Male mit konz. Salzsäure abgeraucht. Nach der Zerstörung des Nitrats wird der trockene Rückstand sehr sorgfältig nochmals mit 10—20 ccm eines Gemisches von konz. Salzsäure und Alkohol (2 : 1) verrieben und filtriert. Hierdurch wird ein großer Teil des störenden Chlornatriums entfernt, ohne daß das Rubidium oder Cäsium mitentfernt werden. (Einwand-

freier ist es, den Trockenrückstand in der 4-fachen Menge Wasser zu lösen und mit dem 2,5-fachen Volumen des Salzsäure-Alkohol-Gemisches das Natrium zu fällen, nach 2 Stdn. zu filtrieren, das Filtrat zu verdampfen und die Operation zu wiederholen, bis beim Zusatz von Salzsäure-Alkohol nur noch ein geringer Niederschlag erscheint. Das Filtrat wird verdampft, mit schwach saurem Wasser aufgenommen und muß nun von den außer dem Rubidium und Cäsium noch vorhandenen anderen Spaltprodukten befreit werden. Die noch vorhandenen Elemente der Schwefelwasserstoffgruppe wie Molybdän, Element 43, Palladium, Silber, Cadmium usw. werden durch wiederholte Fällung mit Schwefelwasserstoff und Wismut oder Kupfer als Träger entfernt. Abweichend vom normalen Gang der Analyse werden anschließend nach Zusatz von je 20—50 mg Barium- und Strontiumsalz die Erdalkalien durch Zusatz von Soda gefällt, nachdem vorher der Schwefelwasserstoff vertrieben und die Säure durch etwas Natronlauge neutralisiert worden war.

Die Fällung erfolgt in diesem Falle vor der Fällung der Erden, des Zirkons und der u. U. noch vorhandenen Reste von Uran und Uran X, da ja aus den Erdalkalien dauernd Erden nachgeliefert werden (die ursprünglich entstandenen Erden sowie Zirkon und Niob sind mit der Fällung des Urans entfernt worden). Das Filtrat wird schwach angesäuert, von Kohlensäure durch kurzes Kochen befreit und noch mit 2—5 mg Eisenchlorid versetzt als Träger für die nachgebildeten Erden und die Reste von Uran und Uran X usw. Dann wird mit kohlensäurefreiem Ammoniak gefällt. Das Filtrat wird eingedampft. Bei vorsichtigem Arbeiten ist der Gehalt an Natrium- und Ammoniumsalzen so gering, daß mit dem Rückstand ohne weiteres nach der oben beschriebenen Methode die Fällung von Cäsium und Rubidium nacheinander durchgeführt werden kann. Eine gemeinsame Fällung als Chloroplatinat kommt hier nicht in Frage, da sich im Filtrat noch die aktiven Halogene befinden, die ebenfalls schwerlösliche Platin-Halogenkomplexe liefern.

d) *Fällung des Urans als Natriumuranylacetat ($Na \cdot UO_2 \cdot CH_3 \cdot COO$) und als Oxychinolat*

Für manche Zwecke (etwa für die Erfassung von Cadmium, Indium usw.) ist es vorteilhafter, die Fällung des Urans in saurer Lösung vorzunehmen, und zwar speziell in essigsaurer Lösung. Die aus dem Schütteltrichter abgezogene wäßrige Uranylnitratlösung läßt man in ein Becherglas mit heißem, essigsäurehaltigem Wasser fließen, so daß auf etwa 10 g Uranylnitrat ca. 100—150 ccm vorhanden sind, Zusatz von Rubidium oder Cäsium ist nicht erforderlich, da Adsorption an dem grobkristallinen Niederschlag oder Mischkristallbildung mit dem Natriumuranylacetat nicht erfolgt. Dann wird in die heiße Lösung festes Natriumacetat eingerührt, zunächst in größeren Anteilen, vom Auftreten eines bleibenden Niederschlags ab in kleinen Anteilen. Der grobkristalline Niederschlag setzt sich sofort ab, so daß leicht geprüft werden kann, ob bei weiterem Acetatzusatz sich noch neuer Niederschlag bildet. Der Niederschlag wird auf einem gehärteten Filter abgesaugt, das nur noch sehr wenig Uran enthaltende Filtrat eingedampft und dann zunächst auf Schwermetalle der Schwefelwasserstoffgruppe verarbeitet oder mit schwach essigsaurem Wasser aufgenommen und durch Fällung mit 8-Oxychinolin (siehe Berg „Das Oxin") von den Resten des Urans befreit. Eine Fällung mit Ammoniak ist hier nicht zu empfehlen, da aus stark acetathaltigen Lösungen das Uranat sehr oberflächenreich fällt. Das Filtrat aus dem Oxychinolin-Niederschlag wird eingedampft, wobei man es dauernd schwach ammoniakalisch hält und vorteilhaft einen schwachen Luftstrom zur Entfernung des Chinolins hindurchtreibt. Nach dem völligen Vertreiben des Oxychinolins entfernt man die übrigen Spaltprodukte durch aufeinanderfolgende Schwefelwasserstoff-, Natriumcarbonat- und Ammoniakfällungen, in der unter a) beschriebenen Weise. Es ist hier aber zu beachten, daß bei der Natriumacetatfällung und der Oxinfällung alle Spaltprodukte bei den Alkalien in Lösung bleiben, vor allem auch das außerordentlich starke Uran X, so daß die Operationen zur Reinigung der Alkalien besonders sorgfältig durchzuführen sind.

D. Die Erdalkalimetalle Strontium und Barium

Die zunächst am einfachsten erscheinende Methode der Fällung als Sulfate aus saurer Lösung kann nicht empfohlen werden, da einmal Strontiumsulfat aus mineralsauren, verhältnismäßig konzentrierten Uranylsalzlösungen nur sehr unvollständig ausfällt und da außerdem die Erdalkalisulfate, speziell Bariumsulfat, durch ein hohes Adsorptionsvermögen gekennzeichnet sind, so daß ein Aufschluß und eine nachfolgende

gründliche Reinigung der Niederschläge unerläßlich sind. Aus diesen Gründen wurde zur Abscheidung die Fällung eines wasserlöslichen Salzes durch gleichionigen Zusatz benutzt. Sie erfolgt in stark mineralsaurer Lösung, ist grobkristallin und frei von Mischkristallbildung mit gruppenfremden Elementen und auch praktisch frei von adsorptiven Verunreinigungen.

a) *Zur Fällung des Strontiums* versetzt man die wässerige Phase, die man nach dem Schütteln mit Äther aus dem Scheidetrichter in ein Becherglas abzieht, mit einer Lösung von 100—200 mg Strontiumnitrat in möglichst wenig Wasser und fällt mit 65-proz. Salpetersäure. Die Operation soll unter dem Abzug ausgeführt werden. Da die wässerige Phase niemals ganz frei von Äther ist, können ohne Kühlung unter heftiger Zersetzung leicht Verpuffungen auftreten, die die Flüssigkeit umherschleudern und die Umstehenden ernstlich gefährden.

Die zunächst am einfachsten erscheinende Fällung des Strontiums mit Salpetersäure aus einer konzentrierten wässerigen Uranylnitratlösung ist aus mehreren Gründen nicht zu empfehlen. Die sehr stark salpetersauren Lösungen filtrieren nur sehr langsam und die bei ihrer Herstellung sich zwangsläufig ergebenden großen Volumina würden ein schnelles Arbeiten, also die Abtrennung kurzlebiger Strontium-Isotope, ausschließen. Außerdem ist aber auch Uranylnitrat in konz. Salpetersäure verhältnismäßig schwer löslich und der Niederschlag an Strontiumnitrat würde meist durch ein Vielfaches seines Gewichts an Uranylnitrat verunreinigt werden, so daß eine oder gar mehrere Umfällungen unerläßlich wären. Das Strontiumnitrat wird bei Einstellung eines Salpetersäuregehaltes entsprechend einer Säuredichte 1,455 praktisch quantitativ gefällt, doch arbeitet man bequemer mit 65-proz. Salpetersäure (d 1,40) als Fällungsmittel. Der Niederschlag ist grobkristallin, läßt sich über gehärteten oder Membranfiltern absaugen, mit 65-proz. Salpetersäure waschen und wird in möglichst wenig Wasser gelöst und erneut gefällt. Da das Strontium bei dieser Fällung als Strontiumnitrat ausfällt, bildet es mit Bariumnitrat Mischkristalle, muß also noch von Barium getrennt werden, unabhängig davon, ob Barium in wägbarer Menge zugegen war oder nicht. Zu diesem Zweck wird das Nitrat in Wasser gelöst und mit einigen mg Barium versetzt. Zur siedenden Lösung, deren Volumen mindestens 150 ccm betragen soll, um eine Verunreinigung des Bariums durch Strontium zu verhindern, fügt man einen großen Überschuß (3—5 ccm) einer 10-proz. Ammonchromat- oder Kaliumbichromatlösung hinzu. Die am Filter oder Strontiumnitratniederschlag anhaftende Salpetersäure würde eine vollständige Fällung verhindern, weshalb man noch 5 ccm einer 33-proz. Ammoniumacetatlösung zur Barium-Strontium-Lösung setzt. Auf diese Weise wird die Fällung in schwach essigsaurer Lösung vollzogen und das Barium scheidet sich quantitativ ab, während Strontium in Lösung bleibt. Der Niederschlag wird auf Membranfilter filtriert und mit schwach chromathaltigem Wasser gewaschen.

Anschließend entfernt man die aus dem Strontium und Barium inzwischen entstandenen Erden Yttrium bzw. Lanthan und Cer durch eine Ammoniakfällung mit Ferrihydroxyd als Träger und scheidet aus dem Filtrat das Strontium durch Fällung mit Ammoncarbonat als Strontiumcarbonat ab. Die Fällung soll in der Wärme erfolgen.

b) *Die Abscheidung des Bariums* ist wesentlich einfacher, da sie über das Chlorid erfolgt, das mit dem Strontium keine Mischkristalle bildet, da das Bariumchlorid mit 2, das Strontiumchlorid mit 6 Mol. Wasser kristallisiert. Man geht also vorteilhaft vom bestrahlten Ammondiuranat aus, löst in 25-proz. Salzsäure, versetzt mit 100—200 mg Bariumchlorid in möglichst wenig Wasser und fällt mit 37-proz. Salzsäure. Der Niederschlag wird auf gehärteten Filtern abgesaugt, mit 25-proz. Salzsäure gewaschen und einmal umgefällt. Durch Waschen mit Alkohol wird zum Schluß die anhaftende Salzsäure verdrängt. Auch Millionen Teilchen etwa von Uran X werden bei einmaliger Umfällung des Bariumchlorids absolut quantitativ vom Barium abgetrennt.

Hat man aus besonderen Gründen Uranylnitrat bestrahlt, kann man nach der Anreicherung durch Schütteln mit Äther die wäßrige Phase mit Bariumchlorid versetzen und mit 37-proz. Salzsäure fällen. Wegen der großen Konzentration an Nitrationen besteht aber die Gefahr, daß der erste Niederschlag neben Bariumchlorid auch noch Bariumnitrat und damit also auch Strontium enthält. In diesem Falle ist es dann aus Sicherheitsgründen zu empfehlen, die Umfällung zweimal auszuführen, wodurch die Fällung bestimmt nitratfrei wird.

Die Abtrennungen wurden bisher beim Strontium in 6—8, beim Barium in 2—4 Min. durchgeführt.

Neutronen-Durchleuchtung

Von Otto Peter

Aus der Forschungsanstalt der Deutschen Reichspost, Berlin

(Z. Naturforschg. 1, 557—559 [1946]; aus Rottweil a. N. eingegangen am 21. Juni 1946)

Erstmalig werden Durchleuchtungsaufnahmen mit langsamen Neutronen gemacht. Zur photographischen Wirksamkeit braucht man einen „Strahlenwandler". Die Bilder zeigen infolge der größeren Strahlenquelle nicht die Schärfe der γ-Strahl-Durchleuchtungen, erlauben jedoch neue Anwendungen.

Langsame Neutronen werden gänzlich anders absorbiert und gestreut als etwa Röntgen- oder γ-Strahlen. Der Gedanke liegt deshalb nahe, auch diese zu Materialuntersuchungen heranzuziehen. Praktische Versuche in dieser Richtung sind bisher nicht bekannt geworden, es existieren lediglich einige Patente[1], denen offenbar keine Experimente vorangegangen sind. Der Grund ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß nicht jede Neutronenquelle zu derartigen Versuchen geeignet ist. So ist die sog. natürliche Neutronenquelle, Radium gemischt mit Beryllium, sowohl wegen der geringen Intensität als auch besonders wegen der vorhandenen Radium-γ-Strahlung hier unbrauchbar; beim Zyklotron stört bei Vorversuchen starke Röntgenstrahlung. Besonders geeignet erscheinen dagegen Hochspannungsgeneratoren, bei denen Röntgenstrahlen in störender Intensität lediglich in der Entladungsröhre ihren Ursprung haben, welche räumlich weit entfernt von der Neutronenquelle am Auffänger liegt und somit leicht abgeschirmt werden kann. Eine solche Anlage, deren Neutronenausbeute 13 kg Radium entspricht, stand für diese Versuche zur Verfügung.

Neutronen schwärzen eine photographische Schicht praktisch nicht, weshalb man gezwungen ist, eine Zwischenschicht zu benützen, welche bei Neutroneneinfall eine die Photoschicht schwärzende Strahlung emittiert, z. B. α- oder γ-Strahlen oder Elektronen. Eine solche Zwischenschicht bezeichnen wir als „Strahlenwandler" in Anlehnung an den Begriff des Bildwandlers, welcher ein optisches Bild in ein Elektronenbild verwandelt.

Als erster Strahlenwandler wurde eine Silberplatte benutzt vom gleichen Format wie die Photoschicht. Vom handelsüblichen Photomaterial war der Röntgenfilm am brauchbarsten. Legte man nun auf beide Seiten des Röntgenfilms in direktem Kontakt mit diesem je eine Silberplatte in die Kassette, so wirkten bei Neutronenbestrahlung dieser Anordnung auf den Film sowohl die Kern-γ-Strahlung des Silbers (n, γ) als auch die Elektronen der künstlichen Radioaktivität. Hierbei zeigte sich sofort, daß man auf diese Art nicht immer die reine Neutronenverteilung hinter dem durchstrahlten Objekt erhält, da dieses selbst bei Neutronenabsorption häufig harte γ-Strahlen aussendet. Reine Neutronenbilder wurden erzielt, indem der Strahlenwandler (Ag) ohne Film aktiviert und erst nach der Neutronenbestrahlung auf den Film gelegt wurde. Die Silberplatte wird also bei der Bestrahlung entsprechend der Neutronendichte radioaktiv, dient nach Abschaltung der Neutronenquelle als Bildspeicher und gibt so auf den Film gelegt ein Elektronenbild der künstlichen Radioaktivität allein, ohne vagabundierende Wellenstrahlung im Raum.

Als Durchstrahlungsobjekt wurde zunächst das in Abb. 1a wiedergegebene Modell (9×12 cm) benützt. Es zeigt zwei gleichgeformte, 5 cm dicke und an einer Seite angeschrägte Quader aus Blei und Stearin. Daneben liegt ein mit Bor bestrichener Pappebuchstaben B. Vorne liegen auf 1 bzw. 2 mm Blei die Buchstaben Cd aus 0,5 mm dickem Cadmium und daneben ein 0,6 mm dickes Silberblech. Abb. 1b zeigt das reine Neutronenbild, das, wie oben geschildert, *nach* der Neutronenbestrahlung des Strahlenwandlers erzeugt wurde. Man

[1] DRP. 726278 (1938), DRP. 715594 (1938), DRP. 744568 (1942), DRP. 746586 (1942).

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

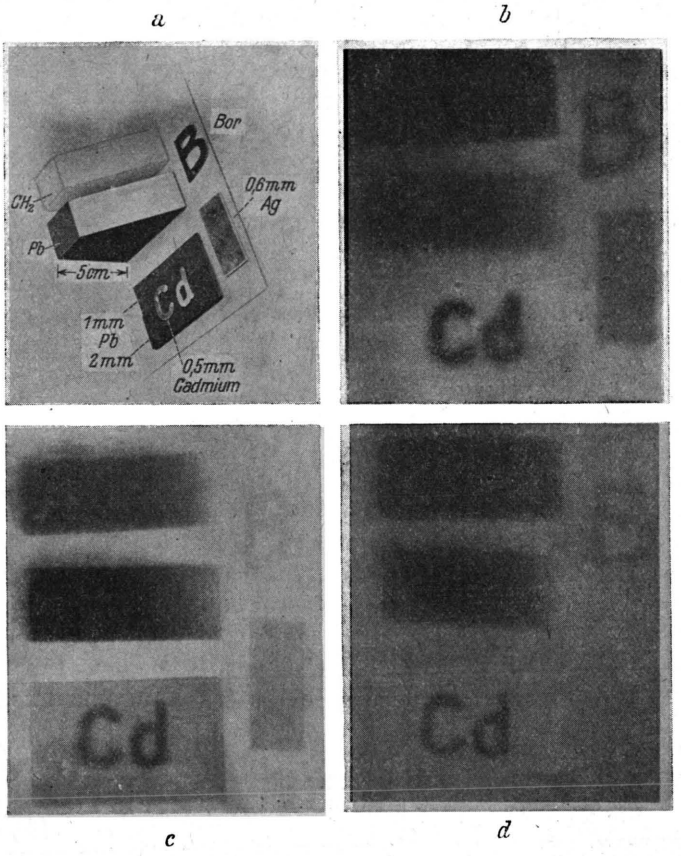


Abb. 1. Durchleuchtungsmodell, *a* optisch gesehen; *b* Durchleuchtungsaufnahme mit langsamen Neutronen; *c* und *d* Durchleuchtungsaufnahmen mit Neutronen und gleichzeitig wirkender Kern-γ-Strahlung.

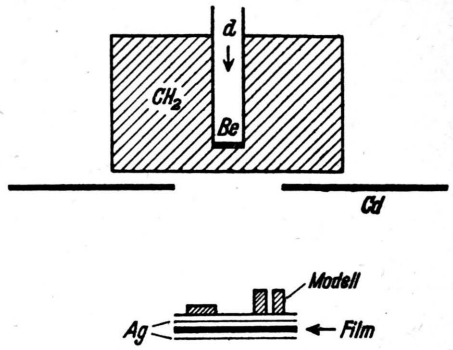


Abb. 2. Erste Bestrahlungsanordnung.

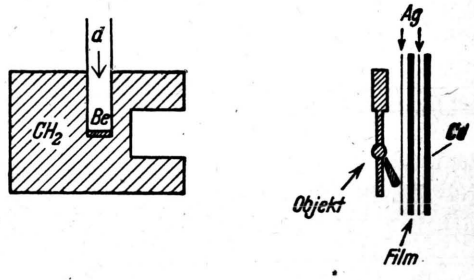


Abb. 3. Durchleuchtungsanordnung.

sieht, daß die Gesamtabsorption mit Streuung bei Stearin größer ist als bei Blei, von dem die 1 und 2 mm dicken Schichten fast nicht zu erkennen sind, während sich die übrigen Absorber deutlich abzeichnen. Da die Bestrahlungsanordnung (s. Abb. 2) Blenden aus Cadmium enthielt, war während der Neutronenbestrahlung auch starke Kern-γ-Strahlung wirksam, wie Abb. 1c und 1d zeigen, bei denen der Film schon während der Neutronenbestrahlung auf der Silberplatte lag. Abb. 1c zeichnet die 1 und 2 mm dicken Bleischichten deutlich und abgestuft als Absorber ab, während das Bor als ausschließlicher Neutronenabsorber nur angedeutet ist. Bei Abb. 1d war das Modell mit Strahlenwandler und Film in einem allseitig geschlossenen Kästchen aus 5 mm Blei. Hierbei verstärkt das Blei des Modells in dünner Schicht die Schwärzung des Films, und wir erkennen beim Abzug eine Aufhellung: das Blei wirkt also zusätzlich als Strahlenwandler. Das 0,6 mm dicke Silberblech ist nicht mehr zu sehen, da seine Strahlung der Absorption die Waage hält.

Aus den Aufnahmen der Abb. 1 erkennen wir, daß Cadmiumblenden für reine Neutronenbilder, welche während der Neutronenbestrahlung aufgenommen werden sollen, ungeeignet sind, so daß später, wenn überhaupt, nurmehr Blenden aus Bor verwendet wurden. Da auch der Strahlenwandler verbessert wurde, sei in Abb. 3 die Anordnung der folgenden Aufnahmen skizziert: Das zu durchstrahlende Objekt war im Abstand von einem Meter von der Neutronenquelle (Howitzer). Hinter dem Objekt war der Röntgenfilm von dem Format 18×24 cm zwischen zwei je 0,1 mm dicken Silberblechen und dahinter 0,5 mm dickes Cadmium. Die Belichtungszeiten waren dabei 1 bis 3 Minuten. Abb. 4 zeigt vier so aufgenommene Neutronenaufnahmen verkleinert

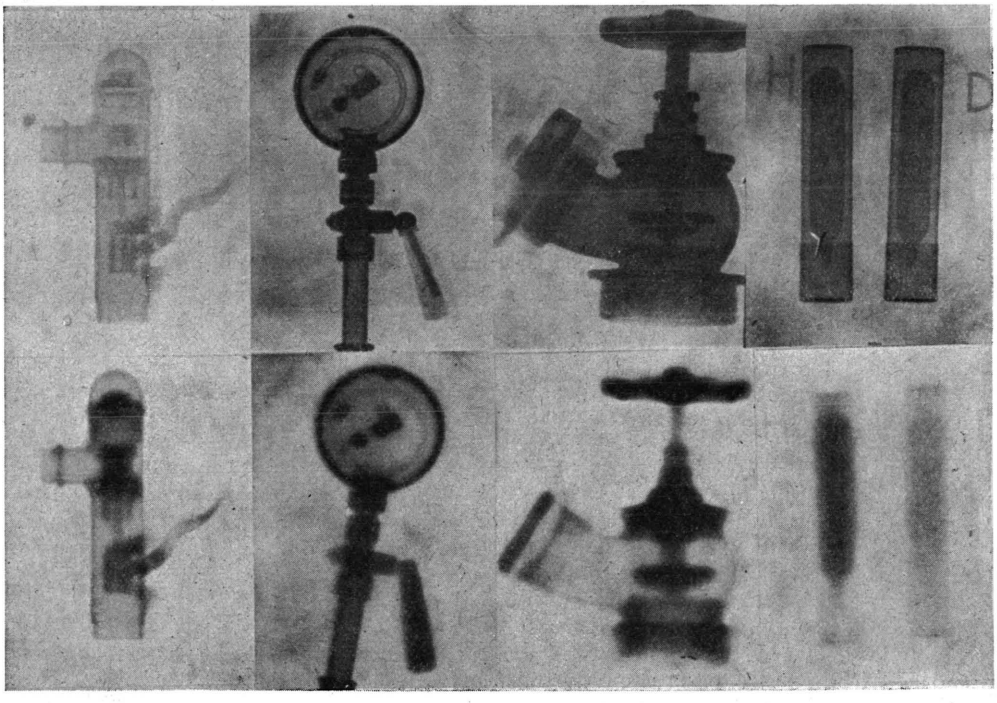


Abb. 4. Durchleuchtungsaufnahmen mit langsamen Neutronen (unten) und Vergleichsbilder mit Radium-γ-Strahlen (oben), verkleinert.

in der unteren Reihe, während von denselben Gegenständen in gleichem Abstand Vergleichsaufnahmen mit Radium-γ-Strahlen gemacht wurden, welche oben wiedergegeben sind. a) Wasserdrücker, b) Manometer mit Metallrückwand, c) Feuerwehrhahn, d) Glasampullen gefüllt mit H_2O bzw. D_2O in Metallhülsen. Die oberen γ-Durchleuchtungen sind infolge der kleineren Strahlenquelle wesentlich schärfer und zeigen mehr Einzelheiten. Die unteren Neutronenbilder zeigen besonders organische Stoffe als starke Absorber — Gummi- und Lederdichtungen bei a und c, Hartgummigriff bei b und als erste zweckmäßige Anwendung die Unterscheidung gewöhnlichen Wassers von Schwerem Wasser d. Auch gasförmiger Wasserstoff von wenigen Atmosphären Druck konnte in einer Stahlflasche unterschieden werden von einer luftgefüllten oder leeren Druckflasche.

Während also bei Neutronendurchleuchtung kleine Materialfehler wie Sprünge oder geringe Dickenunterschiede nicht zu erkennen sind, wird dagegen die Anwendung von Kontrastmitteln, wie z. B. Wasser hinter dicken Metallschichten, manche Untersuchung neu zugänglich machen.

Die letzten Aufnahmen wurden im Dezember 1944 gemacht, wobei ein verbesserter Strahlenwandler leider keine Anwendung mehr finden konnte.

Die Leistungsgrenze thermischer Strahlungsinstrumente

Bemerkung zu der gleichnamigen Arbeit von W. Dahlke und G. Hettner [1]

Von Eugen Kappler

Aus dem Physikalischen Institut der Universität München

(Z. Naturforschg. **1**, 560—564 [1946]; eingegangen am 22. Juni 1946)

Dahlke und Hettner haben gezeigt, daß die Grenzempfindlichkeit des Bolometers durch seine spontanen Temperaturschwankungen bedingt ist. Ihre Überlegungen führen zu dem Begriff einer sogenannten optimalen Leistungsfähigkeit, für welche sie den Wert $L = 1/T\sqrt{2k\lambda}$ finden (λ = Wärmeabgabevermögen). Die Formel gilt für den Fall, daß die Meßzeit von der Größenordnung der Einstellzeit des Bolometers ist.

Eine Nachprüfung der Überlegungen ergab, daß die Bestimmung des mittleren Fehlers infolge der spontanen Schwankungen nicht korrekt durchgeführt worden ist, was zu einem unrichtigen Ausdruck für die Leistungsfähigkeit führte. Wir erhalten dafür den Ausdruck $L = 1/T\sqrt{2kC}$ (C = Wärmekapazität). Zur Erzielung einer möglichst großen Leistungsfähigkeit ist also bei der Konstruktion eines Bolometers nicht auf das Wärmeabgabevermögen zu achten, sondern seine Wärmekapazität ist möglichst klein zu halten.

Für die spontanen Temperaturschwankungen des Bolometers wird die für thermisches Gleichgewicht geltende Schwankungsformel benützt, was streng genommen nicht zulässig ist. Solange die Übertemperatur des Bolometers klein ist, verglichen mit der Temperatur seiner Umgebung, dürfte der dadurch bedingte Fehler von untergeordneter Bedeutung sein.

Infolge der Brownschen Molekularbewegung existiert für alle Meßinstrumente mit Direktionskraft eine Grenze der Meßgenauigkeit. Das Instrument führt eine Nullpunktsbewegung aus, deren potentielle Energie im Mittel gleich $kT/2$ ist:

$$D\overline{x^2}/2 = kT/2\,.$$

D = Direktionskraft, $\overline{x^2}$ = mittleres Schwankungsquadrat, k = Boltzmann-Konstante, T = absolute Temperatur.

Die Messung besteht darin, daß während der Meßzeit dem Instrument durch den Meßvorgang eine gewisse Energie zur Verfügung gestellt wird, die aber im allgemeinen nur zu einem gewissen Bruchteil η in potentielle Energie des Instrumentes umgesetzt wird. η heißt der Nutzeffekt des Instrumentes[2]. Diese in Ausschlagsarbeit des Instrumentes umgesetzte Energie muß offenbar $> kT/2$ sein, damit ein beobachtbarer, d. h. von den spontanen Schwankungen unterscheidbarer Ausschlag des Instrumentes entsteht.

Bei den Strahlungsempfängern sind zwei Gruppen von Instrumenten zu unterscheiden:

1. Solche Empfänger, bei denen ein bestimmter Bruchteil der absorbierten Strahlungsenergie unmittelbar in Ausschlagsarbeit des Meßinstrumentes (z. B. des Galvanometers) umgesetzt wird. Sie stellen im Prinzip Wärmekraftmaschinen dar. Die Grenze ihrer Leistungsfähigkeit ist theoretisch geklärt[2]. Der größtmögliche Nutzeffekt ist $\eta_{max} = \Delta T/T$ (ΔT ist die durch Absorption der zu messenden Strahlung entstehende Temperaturerhöhung gegenüber der Temperatur T der Umgebung). Er ist bei diesen Instrumenten außerordentlich klein und geht mit abnehmender Intensität der zu messenden Strahlung gegen Null. Beispiele sind das Thermoelement und das Radiometer. Offenbar ist die natürliche Empfindlichkeitsgrenze dadurch gegeben, daß man für ΔT die spontanen Temperaturschwankungen τ_0 des im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung befindlichen Strahlungsempfängers setzt, d. h.

$$\Delta T = \tau_0 = T\sqrt{k/C} \quad (C = \text{Wärmekapazität}). \qquad (1)$$

2. Das Bolometer. Hier wird die Energie zur Ablenkung des beweglichen Meßinstrumentes von der Hilfsstromquelle geliefert. Die Untersuchung von Dahlke und Hettner sowie die folgenden

[1] Z. Physik **117**, 74 [1941].
[2] M. Czerny, Ann. Physik (5) **12**, 993 [1932].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Überlegungen sind der Frage nach der natürlichen Grenzempfindlichkeit des Bolometers gewidmet.

Wie Dahlke und Hettner erkannt haben, sind beim Bolometer zwei Fälle zu unterscheiden:

a) Die Schwankungen des beweglichen Meßinstrumentes (z. B. des Galvanometers) infolge der Brownschen Bewegung sind größer als diejenigen Schwankungen, welche durch die spontanen Temperaturschwankungen des Bolometers verursacht werden.

b) Die Brownsche Bewegung des Meßinstrumentes ist, verglichen mit den durch die spontanen Temperaturschwankungen des Bolometers hervorgerufenen Schwankungen, zu vernachlässigen.

Die besonderen Verhältnisse des Bolometers kommen lediglich im Fall b) zur Geltung, so daß wir uns auf ihn beschränken können.

Dahlke und Hettner definieren folgendermaßen eine optimale Leistungsfähigkeit L eines Strahlungsempfängers: Da offenbar die Leistungsfähigkeit um so größer ist, je größer der Meßausschlag pro Einheit der während der Meßdauer t_M dem Instrument zugeführten Energie, verglichen mit dem Schwankungsausschlag, ist, so ist, wenn wir mit S den Energiestrom, mit $E = S\,t_M$ also die während der Meßzeit zugeführte Energie bezeichnen, nach Dahlke und Hettner:

$$L = \frac{1}{E}\,\frac{\text{Meßausschlag}\,\sqrt{t_M}}{\text{Schwankungsausschlag}} = \frac{1}{S}\,\frac{\text{Meßausschlag}}{\text{Schwankungsausschlag}\,\sqrt{t_M}}. \tag{2}$$

Für das Bolometer erhält man im Fall b) für L, wenn man das Wärmeabgabevermögen mit λ, seine Einstellzeit mit $t_0 = C/\lambda$ bezeichnet:

$$L = \frac{1}{T\sqrt{2k\lambda}}\sqrt{\frac{1-\mathrm{e}^{-t_M/t_0}}{t_M/t_0}}. \tag{2a}$$

Liegt die Meßzeit t_M in der Gegend von t_0, so wird $L \simeq 1/T\sqrt{2k\lambda}$. Es ergibt sich also für die Konstruktion eines Bolometers die Vorschrift, lediglich sein Wärmeabgabevermögen möglichst klein zu machen.

Dieses etwas befremdliche Ergebnis veranlaßte uns, die Überlegungen von Dahlke und Hettner einer Nachprüfung zu unterziehen.

Zunächst ist nicht recht verständlich, warum in der Formel (2) für L die Meßzeit unter der Wurzel vorkommt. Dahlke und Hettner geben dafür folgende Begründung an: „Es ist sinngemäß, die Meßdauer in dieser Weise zu berücksichtigen, weil der mittlere Fehler des Mittelwertes aus n Einzelmessungen $\sqrt{n}$-mal kleiner ist als der einer Einzelmessung, und die in gegebener Zeit mögliche Zahl von Messungen proportional t_M ist."

Hierzu ist folgendes zu sagen: Eine entsprechend den physikalischen Gegebenheiten sinnvolle Definition einer optimalen Leistungsfähigkeit kann nur so lauten:

$$L = \frac{1}{E}\,\frac{\text{Meßausschlag}}{\text{Schwankungsausschlag}} = \frac{1}{S\,t_M}\,\frac{\text{Meßausschlag}}{\text{Schwankungsausschlag}}, \tag{3}$$

womit eben zum Ausdruck gebracht wird, daß dasjenige Instrument das leistungsfähigere ist, das pro Einheit der während der Meßdauer zur Verfügung gestellten Energie den größeren Meßausschlag liefert, verglichen mit den spontanen Schwankungen. Dabei ist freilich zu beachten, daß die Leistungsfähigkeit noch von dem Beobachtungsverfahren und der Meßzeit abhängig sein wird insofern, als der Wert, der für den Schwankungsausschlag in die Formel (3) einzusetzen ist, implicite von dem Beobachtungsverfahren und der Meßdauer abhängen wird. Wir können es z. B. bei Ablesung des Meßinstrumentes zu Beginn und am Ende der Meßzeit so einrichten, daß der in (3) einzusetzende Wert für den mittleren Schwankungsausschlag beliebig klein wird, nämlich dadurch, daß wir die Meßdauer beliebig klein machen. Denn das Instrument kann sich wegen seiner Trägheit in einer kurzen Zeit auch nur wenig von seiner Ausgangsstellung entfernen.

Wir werden zwei verschiedene Beobachtungsverfahren behandeln: I. Es wird zu Beginn und am Ende der Meßzeit die Stellung des Instrumentes abgelesen. II. Der gesamte Verlauf des Instrumentes während der Meßzeit wird registriert, und durch Mittelung über die Registrierkurve wird der mittlere Fehler der Null-Lage des Systems ermittelt (kontinuierliche Beobachtung). Beim zweiten Verfahren wird die Leistungsfähigkeit größer sein als beim ersten, da der mittlere Fehler kleiner ist. Offenbar dachten Dahlke und Hettner bei ihren Betrachtungen an den zweiten Fall. Es ist aber in diesem Falle keineswegs

zulässig, so wie in Formel (2) geschehen, als Schwankungsausschlag einen Wert einzusetzen, der $\sqrt{t_M}$-mal kleiner ist als der Schwankungsausschlag bei der Einzelablesung. Denn es handelt sich hier um ein Problem der Wahrscheinlichkeitsnachwirkung. Die Schwankungswerte, die das Instrument nacheinander annimmt innerhalb von Zeiten, die in der Größenordnung von t_0 liegen, sind wegen der Trägheit des Instrumentes voneinander abhängig. Wie der Verf.[3] gezeigt hat, gilt in solchen Fällen ein anderes Fehlergesetz als das $\sqrt{n}$-Gesetz. Letzteres gilt nur für voneinander unabhängige Beobachtungen, d. h. bei Ablesungen des Instrumentes, deren zeitliche Distanz, verglichen mit der Einstellzeit des Instrumentes, groß ist. In dem vorliegenden Falle handelt es sich aber um Meßzeiten, die größenordnungsmäßig gleich der Einstellzeit des Instrumentes sind.

Beobachtungsverfahren I. Ablesung von Anfangs- und Endausschlag

Mit denselben Bezeichnungen, die Dahlke und Hettner verwenden, lautet die Differentialgleichung des Strahlungsempfängers:

$$C\vartheta = S + q_s(t) - \lambda\vartheta .$$

Es bedeuten $\vartheta = T - T_0$ die Temperaturerhöhung des Bolometers gegenüber der Umgebung, C seine Wärmekapazität, λ sein Wärmeabgabevermögen; S ist die zu messende pro Sekunde zugeführte Strahlungsenergie, $q(t)$ die infolge der spontanen Temperaturschwankungen pro Sekunde zugeführte Energie.

Die Lösung der Differentialgleichung lautet, wenn wir die Einstellzeit $t_0 = C/\lambda$ einführen und ferner $q_s(t)/C = \varphi(t)$ setzen:

$$\vartheta = \vartheta_a\, e^{-t/t_0} + \frac{S}{\lambda}(1 - e^{-t/t_0}) + e^{-t/t_0}\int_0^t \varphi(t)\, e^{t/t_0}\, dt . \quad (4)$$

Dabei ist ϑ_a die Temperaturdifferenz des Bolometers zu Beginn der Messung ($t = 0$).

Wir wenden mit Dahlke und Hettner die Ornsteinsche[4] Methode zur Bestimmung des mittleren Schwankungsquadrates an, indem wir über die Funktion $\varphi(t)$ folgende Annahmen machen:

1. $\overline{\varphi(t)} = 0$.
2. Es soll der Mittelwert $\overline{\varphi(t)\cdot\varphi(t_1)}$ nur eine Funktion der Zeitdifferenz $t_2 - t_1 = u$ sein, d. h. $\overline{\varphi(t_2)\cdot\varphi(t_1)} = \psi(t_2 - t_1) = \psi(u)$.
3. $\psi(u)$ soll bei $u = 0$ ein sehr steiles Maximum haben und für $u \neq 0$ sehr schnell gegen Null gehen, d. h. eine Korrelation der φ-Werte soll nur für sehr kleine Zeitabstände bestehen.

Wir nennen $\int_{-\infty}^{+\infty}\psi(u)\,du = J$.

Unter den Voraussetzungen 1—3 folgt[1,4,5]:

$$\overline{\left(\int_0^t \varphi(t)\,dt\right)^2} = Jt ,$$

$$\overline{\left(\int_0^t \varphi(t)\, e^{t/t_0}\, dt\right)^2} = J\frac{t_0}{2}(e^{2t/t_0} - 1) , \quad (5)$$

$$\overline{\int_0^t \varphi(t)\,dt \int_0^t \varphi(t)\, e^{t/t_0}\, dt} = Jt_0\,(e^{t/t_0} - 1) .$$

Den in (3) einzusetzenden Meßausschlag erhalten wir, wenn wir in (4) von den spontanen Temperaturschwankungen absehen ($\varphi = 0$, $\vartheta_a = 0$). Wir nennen ihn mit Dahlke und Hettner ϑ_0:

$$\vartheta_0 = \frac{S}{\lambda}(1 - e^{-t/t_0}) . \quad (6)$$

Den in (3) einzusetzenden Schwankungsausschlag erhalten wir, wenn wir den Empfänger ohne Bestrahlung zur Zeit 0 und zur Zeit t betrachten. Zur Zeit $t = 0$ beobachten wir den Wert ϑ_a, zur Zeit t den Wert ϑ. Für die Schwankungen von ϑ folgt also aus (4) mit $S = 0$:

$$\vartheta - \vartheta_a = \vartheta_a\,(e^{-t/t_0} - 1) + e^{-t/t_0}\int_0^t \varphi(t)\, e^{t/t_0}\, dt . \quad (7)$$

Unter Benutzung der Formel (5) folgt aus (7) für das mittlere Fehlerquadrat τ^2 von ϑ:

$$\tau^2 = \overline{(\vartheta - \vartheta_a)^2} = \vartheta_a^{\,2}(e^{-t/t_0} - 1)^2 + \frac{Jt_0}{2}(1 - e^{-2t/t_0}) .$$

Da für $t \to \infty$ und $\vartheta_a = 0$ nach (1) $\tau^2 = \tau_0^{\,2} = kT^2/C$ werden muß, so folgt für J:

[3] Ann. Physik (5) **31**, 619 [1938].

[4] L. S. Ornstein, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam Proc. **21**, 96 [1917]; Z. Physik **41**, 848 [1927].

[5] E. Kappler, Ann. Physik (5) **31**, 377 [1938].

$$J = \frac{2\tau_0^2}{t_0} = \frac{2}{t_0}\frac{kT^2}{C}.$$

Mitteln wir noch über alle möglichen Anfangsbedingungen ϑ_a, d. h. setzen wir:

$$\overline{\vartheta_a^{\,2}} = \tau_0^2 \quad ,$$

so folgt
$$\tau^2 = 2\tau_0^2\,(1 - e^{-t/t_0}). \tag{8}$$

Damit folgt für die optimale Leistungsfähigkeit nach (3) aus (6) und (8)

$$L = \frac{1}{St}\frac{\vartheta_0}{\tau} = \frac{1}{T\sqrt{2kC}}\frac{\sqrt{1 - e^{-t/t_0}}}{t/t_0} = \frac{1}{T\sqrt{2kC}}\,f(t/t_0)$$

Für $t \simeq t_0$ wird $f(t/t_0) \simeq 1$, z. B. folgt für $t = t_0$ $f(t/t_0) = 0{,}8$.

Beobachtungsverfahren II. Kontinuierliche Beobachtung

Der Temperaturverlauf des Bolometers wird registriert. Aus (4) ergibt sich ohne Bestrahlung ($S = 0$) als Mittelwert von ϑ während der Zeit t, wenn zur Zeit $t = 0$ $\vartheta = \vartheta_a$ war:

$$\bar{\vartheta}^t = \frac{1}{t}\int_0^t \vartheta\,dt$$

$$= \frac{1}{t}\left\{\vartheta_a \int_0^t e^{-t/t_0}\,dt + \int_0^t e^{-t/t_0}\int_0^t \varphi(\xi)\,e^{\xi/t_0}\,d\xi\,dt\right\}$$

$$= \frac{1}{t}\left\{-t_0\,\vartheta_a\,(e^{-t/t_0} - 1) + t_0\int_0^t \varphi(t)\,dt - t_0\,e^{-t/t_0}\int_0^t \varphi(t)\,e^{t/t_0}\,dt\right\}.$$

Für das mittlere Fehlerquadrat von $\bar{\vartheta}$ folgt hieraus unter Berücksichtigung von (5)*:

$$\tau^2 = \overline{(\bar{\vartheta}^t)^2} = 2\tau_0^2\frac{t_0}{t} - \tau_0^2\frac{t_0^2}{t^2}\left\{3 + e^{-2t/t_0} - 4\,e^{-t/t_0} - \frac{\vartheta_a^{\,2}}{\tau_0^2}\,(e^{-t/t_0} - 1)^2\right\}.$$

Mitteln wir noch über alle möglichen Anfangswerte ϑ_a mit $\overline{\vartheta_a^{\,2}} = \tau_0^2$, so folgt

$$\tau^2 = 2\tau_0^2\left\{\frac{t_0}{t} + \frac{t_0^2}{t^2}\,(e^{-t/t_0} - 1)\right\}. \tag{9}$$

Damit wird L nach (3), (6) und (9):

$$L = \frac{1}{T\sqrt{2kC}}\,f'(t/t_0)$$

$$\text{mit } f'(t/t_0) = \frac{1 - e^{-t/t_0}}{t/t_0\sqrt{2\left\{\frac{t_0}{t} + \frac{t_0^2}{t^2}\,(e^{-t_0/t} - 1)\right\}}}.$$

Für $t \simeq t_0$ wird f' ebenfalls ungefähr gleich 1, z. B. ergibt sich für $t = t_0$ $f'(t/t_0) = 1{,}05$, so daß wir in diesem Falle wieder

$$L \simeq \frac{1}{T\sqrt{2k}} \qquad \text{setzen können.}$$

Die kontinuierliche Beobachtung bringt deswegen keine wesentliche Erhöhung der Genauigkeit mit sich, verglichen mit dem bedeutend einfacheren Verfahren I, da, wie schon erwähnt, zwischen den vom Empfänger nacheinander eingenommenen Temperaturen eine Korrelation besteht, die sich auf Zeiten von der Größenordnung der Einstellzeit erstreckt.

Die konsequente Durchführung der Überlegungen von Dahlke und Hettner führt also zu einem wesentlich anderen Ergebnis. Es kommt für die Leistungsfähigkeit des Bolometers nicht auf sein Wärmeabgabevermögen an, sondern auf seine Wärmekapazität, welche möglichst klein zu halten ist.

In diesem Zusammenhang verdienen die Untersuchungen von L. Bewilogua[6] erwähnt zu werden, der wohl in einem instinktiv richtigen Gefühl mit Erfolg versucht, die Abnahme der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen zu einer Empfindlichkeitssteigerung von Strahlungsempfängern auszunützen. Seine Untersuchungen erscheinen nunmehr in einem ganz anderen und wesentlich günstigeren Lichte. Während nach der Formel von Dahlke und Hettner beim Übergang von Zimmertemperatur (293° abs.) auf die tiefere Temperatur T eine Leistungssteigerung V_{opt} zu erwarten ist vom Betrag

$$V_{\text{opt}} = \frac{L_T}{L_{293}} = \frac{293}{T}\sqrt{\frac{\lambda_{293}}{\lambda_T}},$$

beträgt diese optimale Leistungssteigerung nach unseren Überlegungen

* Bei Bestrahlung des Empfängers hat man zur Ermittlung des mittleren Fehlerquadrats τ^2 die Registrierkurve in der Weise umzuzeichnen, daß für jeden Zeitpunkt von dem beobachteten Wert von ϑ der durch (6) dargestellte systematische Verlauf abgezogen wird.

[6] Reichsber. Physik **1**, 23 [1944].

$$V'_{\text{opt}} = \frac{293}{T}\sqrt{\frac{C_{293}}{C_T}}\,.$$

Nach den Angaben von Bewilogua erhält man z. B. für Konstanten und $T = 10^0$ abs. $\lambda_{293}/\lambda_{10} \sim 10$ und $C_{293}/C_{10} = 526$, d. h. $V'_{\text{opt}} = 600$ gegenüber 100 nach der Formel von Dahlke und Hettner.

Zum Schluß sei noch auf ein Bedenken hingewiesen, das gegen die Überlegungen von Dahlke und Hettner vorzuführen ist. Es wurde für die spontanen Temperaturschwankungen des Strahlungsempfängers der Wert (1) angesetzt, der aber nur für den Fall des thermischen Gleichgewichtes gültig ist. Bei den Strahlungsempfängern handelt es sich aber nicht um ein thermisches Gleichgewicht, sondern um einen stationären Strömungszustand. Wir vermuten, daß in diesen Fällen gar keine der Formel (1) entsprechende allgemein gültige Formel angegeben werden kann, sondern daß die spontanen Temperaturschwankungen von dem speziellen Mechanismus des Wärmetransports (z. B. Wärmeleitung oder Wärmestrahlung) abhängig sein werden.

Präzisionsvergleich von Gitterkonstanten mittels Fraunhofer-Anordnung[1]

Von Gottfried Möllenstedt

(Z. Naturforschg. 1, 564—566 [1946]; aus Heidenheim, Württemberg, eingegangen am 12. Dez. 1945)

Um höchste Präzision beim Vergleich von Gitterkonstanten mittels Elektroneninterferenzen zu ermöglichen, werden Eichsubstanz und Prüfsubstanz *neben*einander in einem etwa 1 mm breiten Fraunhofer-Bündel aufgestellt. Das neue Verfahren beseitigt frühere Mängel, insbesondere Überlagerungsstörungen, und erzielt eine Genauigkeit von mindestens 1‰.

Zum Vergleich von Gitterkonstanten mittels Elektroneninterferenzen stellt man meist zwei polykristalline Folien dicht hintereinander auf und durchstrahlt sie mit einem feinausgeblendeten parallelen Elektronenstrahl von etwa 0,1 mm im Durchmesser. Der Vergleich der Gitterkonstanten wird durch Ausmessung der oft nicht ganz leicht auseinander zu haltenden Debye-Scherrer-Ringe vorgenommen. Zur Erreichung einer Meßgenauigkeit von 1‰ ist dieses Verfahren wegen der gegenseitigen Beeinflussung der Ringe ungeeignet[2]. Auch die wegen des scharfen Punktsystems als besonders geeignet erscheinende Verwendung eines Einkristalls ist bisher für Präzisionsmessungen aus folgenden Gründen nicht zum Erfolg gekommen.

Erstens: Durchschießt der Elektronenstrahl zuerst den Einkristall, z. B. eine Glimmerfolie, und dann das polykristalline Präparat, so wirken die abgebeugten Interferenzstrahlen als neue Primärstrahlen und erzeugen bei Durchtritt durch die polykristalline Folie jeder für sich ein neues Debye-Scherrer-System. Alle diese überlagern sich auf der registrierenden Platte und mindern damit sowohl die Meßgenauigkeit wie die Übersichtlichkeit der Reflexe herab.

Zweitens: Durchstrahlen die Elektronen zuerst die polykristalline Folie und dann das Glimmerpräparat, so erzeugt die vorgeschaltete Folie ein divergentes Bündel, was die Entstehung von Kikuchi-Linien zur Folge hat und somit wieder die Meßgenauigkeit und die Einfachheit der Diagramme herabsetzt.

Es läßt sich nun zeigen, daß sich diese Schwierigkeiten durch Anwendung des erstmalig von A. A. Lebedeff[3] zur Erzeugung lichtstarker Elektroneninterferenzen benutzten Fraunhoferschen Strahlengangs auf einfachste Weise überwinden lassen. Im Gegensatz zu der bisher üblichen Feinausblendung (0,1 mm) durchsetzt hier der Strahl das Präparat in einer Breite von 1 mm im Durchmesser, um dann mittels magnetischer Linse auf der photographischen Platte zu einem feinen Punkt vereinigt zu werden. Die große

[1] Auszug aus der Habilitationsschrift: Neue Anwendungen der Geometrischen Elektronenoptik auf Interferenzprobleme.

[2] H. Boochs, Ann. Physik (5) **35**, 336 [1939].

[3] Nature [London] **128**, 491 [1931].

$$V'_{\text{opt}} = \frac{293}{T}\sqrt{\frac{C_{293}}{C_T}}\,.$$

Nach den Angaben von Bewilogua erhält man z. B. für Konstanten und $T = 10^0$ abs. $\lambda_{293}/\lambda_{10} \sim 10$ und $C_{293}/C_{10} = 526$, d. h. $V'_{\text{opt}} = 600$ gegenüber 100 nach der Formel von Dahlke und Hettner.

Zum Schluß sei noch auf ein Bedenken hingewiesen, das gegen die Überlegungen von Dahlke und Hettner vorzuführen ist. Es wurde für die spontanen Temperaturschwankungen des Strahlungsempfängers der Wert (1) angesetzt, der aber nur für den Fall des thermischen Gleichgewichtes gültig ist. Bei den Strahlungsempfängern handelt es sich aber nicht um ein thermisches Gleichgewicht, sondern um einen stationären Strömungszustand. Wir vermuten, daß in diesen Fällen gar keine der Formel (1) entsprechende allgemein gültige Formel angegeben werden kann, sondern daß die spontanen Temperaturschwankungen von dem speziellen Mechanismus des Wärmetransports (z. B. Wärmeleitung oder Wärmestrahlung) abhängig sein werden.

Präzisionsvergleich von Gitterkonstanten mittels Fraunhofer-Anordnung[1]

Von Gottfried Möllenstedt

(Z. Naturforschg. 1, 564—566 [1946]; aus Heidenheim, Württemberg, eingegangen am 12. Dez. 1945)

Um höchste Präzision beim Vergleich von Gitterkonstanten mittels Elektroneninterferenzen zu ermöglichen, werden Eichsubstanz und Prüfsubstanz *neben*einander in einem etwa 1 mm breiten Fraunhofer-Bündel aufgestellt. Das neue Verfahren beseitigt frühere Mängel, insbesondere Überlagerungsstörungen, und erzielt eine Genauigkeit von mindestens 1‰.

Zum Vergleich von Gitterkonstanten mittels Elektroneninterferenzen stellt man meist zwei polykristalline Folien dicht hintereinander auf und durchstrahlt sie mit einem feinausgeblendeten parallelen Elektronenstrahl von etwa 0,1 mm im Durchmesser. Der Vergleich der Gitterkonstanten wird durch Ausmessung der oft nicht ganz leicht auseinander zu haltenden Debye-Scherrer-Ringe vorgenommen. Zur Erreichung einer Meßgenauigkeit von 1‰ ist dieses Verfahren wegen der gegenseitigen Beeinflussung der Ringe ungeeignet[2]. Auch die wegen des scharfen Punktsystems als besonders geeignet erscheinende Verwendung eines Einkristalls ist bisher für Präzisionsmessungen aus folgenden Gründen nicht zum Erfolg gekommen.

Erstens: Durchschießt der Elektronenstrahl zuerst den Einkristall, z. B. eine Glimmerfolie, und dann das polykristalline Präparat, so wirken die abgebeugten Interferenzstrahlen als neue Primärstrahlen und erzeugen bei Durchtritt durch die polykristalline Folie jeder für sich ein neues Debye-Scherrer-System. Alle diese überlagern sich auf der registrierenden Platte und mindern damit sowohl die Meßgenauigkeit wie die Übersichtlichkeit der Reflexe herab.

Zweitens: Durchstrahlen die Elektronen zuerst die polykristalline Folie und dann das Glimmerpräparat, so erzeugt die vorgeschaltete Folie ein divergentes Bündel, was die Entstehung von Kikuchi-Linien zur Folge hat und somit wieder die Meßgenauigkeit und die Einfachheit der Diagramme herabsetzt.

Es läßt sich nun zeigen, daß sich diese Schwierigkeiten durch Anwendung des erstmalig von A. A. Lebedeff[3] zur Erzeugung lichtstarker Elektroneninterferenzen benutzten Fraunhoferschen Strahlengangs auf einfachste Weise überwinden lassen. Im Gegensatz zu der bisher üblichen Feinausblendung (0,1 mm) durchsetzt hier der Strahl das Präparat in einer Breite von 1 mm im Durchmesser, um dann mittels magnetischer Linse auf der photographischen Platte zu einem feinen Punkt vereinigt zu werden. Die große

[1] Auszug aus der Habilitationsschrift: Neue Anwendungen der Geometrischen Elektronenoptik auf Interferenzprobleme.

[2] H. Boochs, Ann. Physik (5) **35**, 336 [1939].

[3] Nature [London] **128**, 491 [1931].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

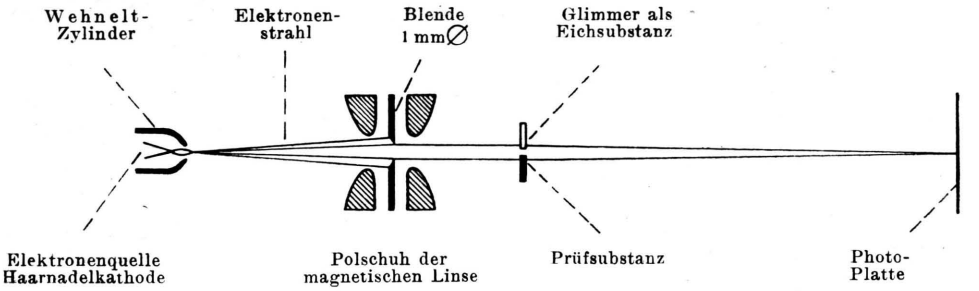


Abb. 1. Vergleich von Gitterkonstanten im Fraunhofer-Strahlengang.

Ausdehnung des Strahls bringt den bisher unausgenützten Vorteil, daß bequem zwei Präparate gleichzeitig nebeneinander in den Strahl gebracht werden können (siehe Abb. 1).

Die Abb. 2 zeigt die nach dem neuen Verfahren aufgenommenen Diagramme von einer unter 1000 ÅE dicken Einkristallfolie von Muskovit und des etwa 500 ÅE dick auf Kollodium aufgedampften feinkristallinen Aluminiums.

Die Vorteile der Verwendung des Fraunhoferschen Strahlenganges zum Präzisionsvergleich von Gitterkonstanten liegen im folgenden:

1. Durch die Nebeneinanderstellung von Eichsubstanz und Prüfsubstanz und die gleichzeitige Durchstrahlung mit dem noch breiten Strahl wird es nunmehr möglich, die früher bei hintereinander gestellten Folien auftretenden Störungen zu beseitigen und das ungestörte Punktmuster des Einkristalls in das Diagramm der Prüfsubstanz zu drucken.

2. Beide Diagramme sind automatisch von exakt der gleichen Wellenlänge gezeichnet. Jeglicher Geschwindigkeitsverlust in einer vorgeschalteten Folie fällt fort.

3. Gegenüber früher wird bei der Fraunhoferschen Anordnung ein geringerer Gesamtemissionsstrom benötigt und damit die Welligkeit der Gleichspannung herabgesetzt, was die Reflexschärfe verbessert und zur Erhöhung der Meßgenauigkeit beiträgt.

4. Die Intensität der Vergleichsmarken (in unserem Beispiel die Interferenzpunkte von Muskovit) läßt sich durch Verändern der Eintauchtiefe des Präparates in den Strahl auf einfachste Weise dem zweiten Diagramm so anpassen, daß sie das zu prüfende Diagramm möglichst wenig beeinflussen, aber trotzdem noch gut erkennbar sind.

5. Durch die Nebeneinanderstellung der beiden Präparate wird die früher oft eintretende gegenseitige mechanische oder chemische Beeinflussung der Materialien, wie es bei aufeinandergelegten Präparaten immer eintritt, vermieden. Nach dem

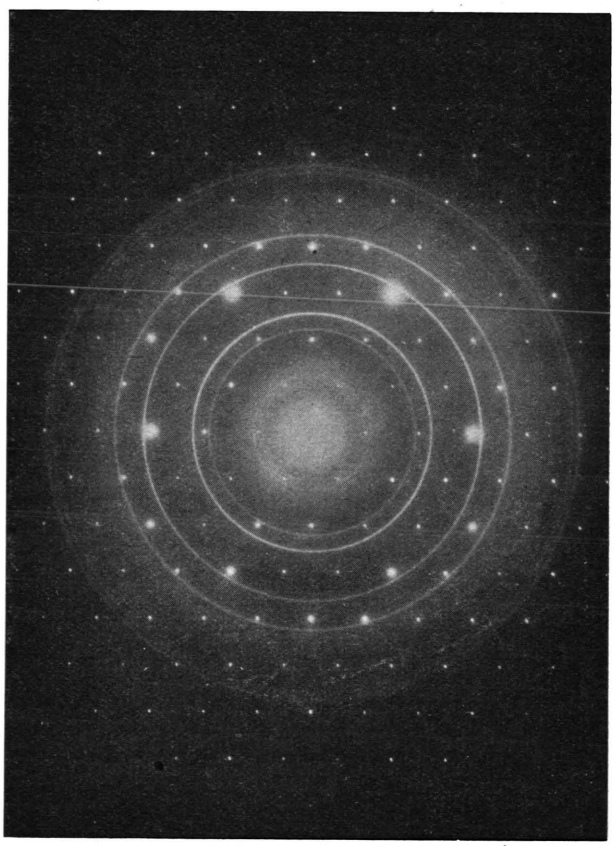


Abb. 2. Für den Vergleich von Gitterkonstanten mittels Fraunhofer-Anordnung erhaltene Interferenzbilder von Muskovit und Aluminium. Einkristall und Polykristall sind etwa gleich tief in den Strahl eingeschoben. Dementsprechend treten beide Diagramme deutlich in Erscheinung. Aus den Abständen der Interferenzpunkte und den Durchmessern der Ringe ist das Verhältnis der Gitterkonstanten bestimmbar. Strahlspannung $U = 75$ KV. Abstand Kristall—Platte 35 cm. Vergrößerung 2,12-fach.

Vergleich stehen die Präparate unverändert für weitere Experimente zur Verfügung.

Die Auswertung der Abb. 2 zeigt an dem Beispiel Muskovit-Aluminium, daß eine Genauigkeit von 1‰ mit Sicherheit erzielt wird. Um so scharf gezeichnete Bilder zu erhalten, muß der Fraunhofersche Strahlengang angewandt, außerdem aber müssen in der Dicke völlig einheitliche und unverbogene Glimmerfolien ohne Falten benutzt werden, so daß die Aufspaltung und Schweifbildung der Interferenzflecke bei höheren Ordnungen vermieden wird, wie sie sich bei den in der Literatur veröffentlichten Diagrammen so häufig zeigen.

Wie man leicht überlegt, verhält sich die b-Achse von Muskovit zur Gitterkonstanten von Aluminium a_{Al} wie die für das Debye-Scherrer-Diagramm charakteristische Konstante

$$\frac{D_{hkl}}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$$

zum Abstand e zweier Punkte des Interferenzmusters von Muskovit. Für diesen Abstand e ergibt sich aus 56 Messungen $e = 3{,}31_7$ mm. Aus 24 Messungen der Durchmesser des Debye-Scherrer-Diagramms erhält man für die charakteristische Konstante:

$$\text{Const.} = 7{,}36_8 \text{ mm}.$$

Hieraus errechnet sich das Verhältnis der Gitterkonstanten zu

$$\frac{b_{\text{Musk.}}}{a_{Al}} = \frac{\text{Const.}}{e} = 2{,}221 \pm 0{,}002.$$

Hrn. Prof. Dr. W. Kossel danke ich für sein stetes Interesse und für seinen förderlichen Rat.

Über den Einfluß von Substituenten auf die Anregung des Benzolringes durch Elektronenstoß in der Glimmentladung

Von Adalbert Woeldike

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, Hechingen

(Z. Naturforschg. 1, 566—574 [1946]; eingegangen am 14. August 1946)

An Benzolabkömmlingen wird das unterschiedliche Verhalten bei Anregung durch Elektronenstoß bzw. durch Licht an Hand der ultravioletten Emissions-Spektren näher untersucht. Dabei ergibt sich, daß das Licht — wie bekannt — ohne Ausnahme den Benzolring im UV anzuregen vermag, während bei Elektronenstoß das nicht der Fall ist. Vielmehr unterliegt hier die Anregbarkeit des Ringes dem Einfluß der Substituenten. Eine systematische Untersuchung läßt erkennen, daß C, H und F sowie O und N, beide in Einfachbindung, im Substituenten eine Elektronenstoßanregung des Ringes zulassen, während Cl, Br, S sowie O und N, beide in Doppelbindung, eine solche Anregung unterbinden. An mehrfachsubstituierten Derivaten zeigt sich auch, daß Substituenten, bei denen die Ringanregung ausbleibt, einen stärkeren Einfluß auf den Ring besitzen als die Substituenten, die diese Anregung nicht behindern. Dieses spezifische Verhalten der Moleküle bei Elektronenstoßanregung ermöglicht die optische Erfassung von Energieverlagerungen im Molekül. Es werden kurz die Möglichkeiten für eine Deutung der hier untersuchten Erscheinung betrachtet. Auf Grund der bisherigen Ergebnisse können gewisse Annahmen ausgeschlossen werden. Eine Erklärung mit Hilfe der Mesomerielehre wird zur Diskussion gestellt.

Wie H. Schüler und der Verf. wiederholt nachweisen konnten[1–4], gibt es Moleküle, bei denen ein durch Elektronenstoß in der Glimmentladung erzeugtes Emissionsspektrum mit dem energetisch zugehörigen, durch Licht erzeugten Absorptionsspektrum der Lage und dem Aussehen nach nicht identisch ist. Einen Extremfall hierbei stellt die Gruppe von Molekülen[1,5] dar, die in einem bestimmten Energiegebiet überhaupt keine Emission aufzuweisen vermag, obwohl in dem gleichen Bereich eine Absorption auftritt. Diese

[1] Physik. Z. **43**, 415 [1942].
[2] Physik. Z. **43**, 520 [1942].
[3] Physik. Z. **44**, 335 [1943].
[4] Physik. Z. **45**, 171 [1944].
[5] Physik. Z. **42**, 390 [1941].

Vergleich stehen die Präparate unverändert für weitere Experimente zur Verfügung.

Die Auswertung der Abb. 2 zeigt an dem Beispiel Muskovit-Aluminium, daß eine Genauigkeit von 1‰ mit Sicherheit erzielt wird. Um so scharf gezeichnete Bilder zu erhalten, muß der Fraunhofersche Strahlengang angewandt, außerdem aber müssen in der Dicke völlig einheitliche und unverbogene Glimmerfolien ohne Falten benutzt werden, so daß die Aufspaltung und Schweifbildung der Interferenzflecke bei höheren Ordnungen vermieden wird, wie sie sich bei den in der Literatur veröffentlichten Diagrammen so häufig zeigen.

Wie man leicht überlegt, verhält sich die b-Achse von Muskovit zur Gitterkonstanten von Aluminium a_{Al} wie die für das Debye-Scherrer-Diagramm charakteristische Konstante

$$\frac{D_{hkl}}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$$

zum Abstand e zweier Punkte des Interferenzmusters von Muskovit. Für diesen Abstand e ergibt sich aus 56 Messungen $e = 3{,}31_7$ mm. Aus 24 Messungen der Durchmesser des Debye-Scherrer-Diagramms erhält man für die charakteristische Konstante:

$$\text{Const.} = 7{,}36_8 \text{ mm}.$$

Hieraus errechnet sich das Verhältnis der Gitterkonstanten zu

$$\frac{b_{\text{Musk.}}}{a_{Al}} = \frac{\text{Const.}}{e} = 2{,}221 \pm 0{,}002.$$

Hrn. Prof. Dr. W. Kossel danke ich für sein stetes Interesse und für seinen förderlichen Rat.

Über den Einfluß von Substituenten auf die Anregung des Benzolringes durch Elektronenstoß in der Glimmentladung

Von Adalbert Woeldike

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, Hechingen

(Z. Naturforschg. **1**, 566—574 [1946]; eingegangen am 14. August 1946)

An Benzolabkömmlingen wird das unterschiedliche Verhalten bei Anregung durch Elektronenstoß bzw. durch Licht an Hand der ultravioletten Emissions-Spektren näher untersucht. Dabei ergibt sich, daß das Licht — wie bekannt — ohne Ausnahme den Benzolring im UV anzuregen vermag, während bei Elektronenstoß das nicht der Fall ist. Vielmehr unterliegt hier die Anregbarkeit des Ringes dem Einfluß der Substituenten. Eine systematische Untersuchung läßt erkennen, daß C, H und F sowie O und N, beide in Einfachbindung, im Substituenten eine Elektronenstoßanregung des Ringes zulassen, während Cl, Br, S sowie O und N, beide in Doppelbindung, eine solche Anregung unterbinden. An mehrfachsubstituierten Derivaten zeigt sich auch, daß Substituenten, bei denen die Ringanregung ausbleibt, einen stärkeren Einfluß auf den Ring besitzen als die Substituenten, die diese Anregung nicht behindern. Dieses spezifische Verhalten der Moleküle bei Elektronenstoßanregung ermöglicht die optische Erfassung von Energieverlagerungen im Molekül. Es werden kurz die Möglichkeiten für eine Deutung der hier untersuchten Erscheinung betrachtet. Auf Grund der bisherigen Ergebnisse können gewisse Annahmen ausgeschlossen werden. Eine Erklärung mit Hilfe der Mesomerielehre wird zur Diskussion gestellt.

Wie H. Schüler und der Verf. wiederholt nachweisen konnten[1–4], gibt es Moleküle, bei denen ein durch Elektronenstoß in der Glimmentladung erzeugtes Emissionsspektrum mit dem energetisch zugehörigen, durch Licht erzeugten Absorptionsspektrum der Lage und dem Aussehen nach nicht identisch ist. Einen Extremfall hierbei stellt die Gruppe von Molekülen[1,5] dar, die in einem bestimmten Energiegebiet überhaupt keine Emission aufzuweisen vermag, obwohl in dem gleichen Bereich eine Absorption auftritt. Diese

[1] Physik. Z. **43**, 415 [1942].
[2] Physik. Z. **43**, 520 [1942].
[3] Physik. Z. **44**, 335 [1943].
[4] Physik. Z. **45**, 171 [1944].
[5] Physik. Z. **42**, 390 [1941].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

spezielle Erscheinung wurde vom Verf. experimentell an Benzolderivaten näher untersucht.

Die aromatischen Verbindungen wurden hier deshalb gewählt, weil bei ihnen nicht nur entsprechende Beobachtungen aus früheren Arbeiten[1–4] mitverwertet werden können, sondern weil auch ihre Spektren experimentell sehr günstig liegen. Denn bekanntlich wird bei den aromatischen Verbindungen durch Anregung des Benzolkerns (Anregung der π-Elektronen) — wie die Absorption zeigt — u. a. eine ultraviolette Strahlung hervorgerufen, die zwischen 2500 und 3000 Å[6,7] liegt (Lage dieses Spektrums beim unsubstituierten Benzol s. Tab. 1, Nr. 1 sowie [5,6]), also in einem Gebiet, das photographisch wesentlich leichter zu erfassen ist als beispielsweise der Absorptionsbereich aliphatischer Körper, der sich um oder unterhalb von 2000 Å nach kürzeren Wellen zu befindet.

Die erste Benzolverbindung nun, bei der das Ausbleiben einer Emission gefunden wurde, war das *Chlorbenzol*, C_6H_5Cl[5,8]. Die ultraviolette Absorption, die sich von 2750 bis 2400 Å erstreckt, weist scharfe, wohldefinierte Banden auf[6] (s. Tab. 1, Nr. 2). Die Schwingungsanalyse des Spektrums läßt erkennen, daß Schwingungsdifferenzen in der Größenordnung von 1000 cm^{-1} auftreten, die von C-C-Schwingungen herrühren, und ermöglicht damit eine einwandfreie Zuordnung des Spektrums zu der Benzolringanregung. Aus der Schärfe der Absorptionsbanden ergibt sich, daß nicht nur der Grundterm, sondern auch der angeregte Elektronenterm, zu dem der Absorptionsübergang erfolgt, stabil ist, d. h. also: jede der beiden Potentialkurven, die diese Terme darstellen, besitzt eine ausgeprägte Potentialmulde mit einem größeren Bereich, in dem sie von eventuell vorhandenen Abstoßungskurven nicht durchschnitten wird. Also müßte auch in der Emission — nach dem Franck-Condon-Prinzip — ein Bandenspektrum auftreten, zumindest aber, falls die Minima der beiden Potentialkurven gegeneinander etwas verschoben sein sollten, ein Kontinuum. Das Ausbleiben der Emission bei Vorhandensein einer ausgesprochen scharfen Bandenabsorption stellt somit hier und in den folgenden analogen Fällen eine den bisherigen Erfahrungen widersprechende Tatsache dar.

Dieser Befund am Chlorbenzol wird nicht geändert z. B. durch das Einschalten einer CH_2-Gruppe zwischen Chloratom und Benzolring. Denn die UV-Absorption des Benzylchlorids, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Cl$, weist außer einem Spektrum unterhalb 2200 Å[6], das hier nicht weiter zu berücksichtigen ist, ein offensichtlich davon unabhängiges Bandenspektrum im Gebiet von 2850 bis 2500 Å auf. Es ähnelt nicht nur im Aussehen dem Chlorbenzol, sondern zwischen intensiven Banden treten auch Schwingungen auf, wie sie beim Chlorbenzol zu finden sind. Das ermöglicht wieder eine eindeutige Zuordnung dieser Absorption zum aromatischen Kern des Benzylchlorids. Auch hier ist somit die UV-Anregung des Ringes durch Licht möglich, während sie beim Elektronenstoß nicht festzustellen war (siehe Tab. 1, Nr. 3). Das gleiche läßt sich vom *Brombenzol*, $C_6H_5 \cdot Br$, sagen. Seine UV-Absorption liegt im Gebiet von 2760 bis 2400 ÅE[6]. Eine zugehörige Emission tritt nicht auf[5] (s. Tab. 1, Nr. 4). Beim *Fluorbenzol*[9], $C_6H_5 \cdot F$, ergaben Absorptionsaufnahmen eine Absorption, die zwischen ungefähr 2750 und 2400 Å liegt und scharfe Banden aufweist (s. Tab. 1, Nr. 5; s. a.[6]). Hier zeigt sich nun, daß das Ausbleiben der ultravioletten Emission durchaus nicht eine charakteristische Erscheinung für halogensubstituierte Benzolderivate ist, wie man zunächst aus den bisherigen Ergebnissen schließen könnte. Denn das Fluorbenzol besitzt eine Emission mit wohldefinierten Banden, die bei ungefähr 2580 Å beginnt. Der kurzwellige Anfang der Hauptbanden ist bei 2650 Å. Das Bandenspektrum erstreckt sich bis etwa 2950 Å. Hieran schließt sich ein Kontinuum an, das über 3300 Å nach Rot zu hinausgeht. Starke Banden der Emission sind mit ebensolchen der Absorption in Überdeckung zu bringen. Das Aussehen beider Spektren ist bezeichnend für Spektren, die ihren Ursprung in der Anregung der π-Elektronen des Benzolringes haben.

Bei der Untersuchung von Benzolabkömmlingen, die ein oder mehrere Sauerstoffatome im Substituenten enthalten, ergab sich folgendes: Bei der *Salicylsäure*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, die ihre UV-Absorption zwischen 3000 und 2300 Å[6] hat, ist in

[6] H. Sponer u. E. Teller, Rev. mod. Physics **13**, 76 [1941].

[7] H. Sponer, Molekülspektren I (Tab.), Berlin 1935.

[8] Auch W. H. McVicker u. Mitarb. (J. Chem. Soc. [London] **123**, 2147 [1923]) konnten bei ihren Tesla-Luminescenz-Untersuchungen an Benzolderivaten ein Ausbleiben des Leuchtens bei Chlor- und Nitrobenzol und Benzylchlorid feststellen.

[9] Hrn. Dr. H. Korsching sei für die Herstellung des Fluorbenzols gedankt.

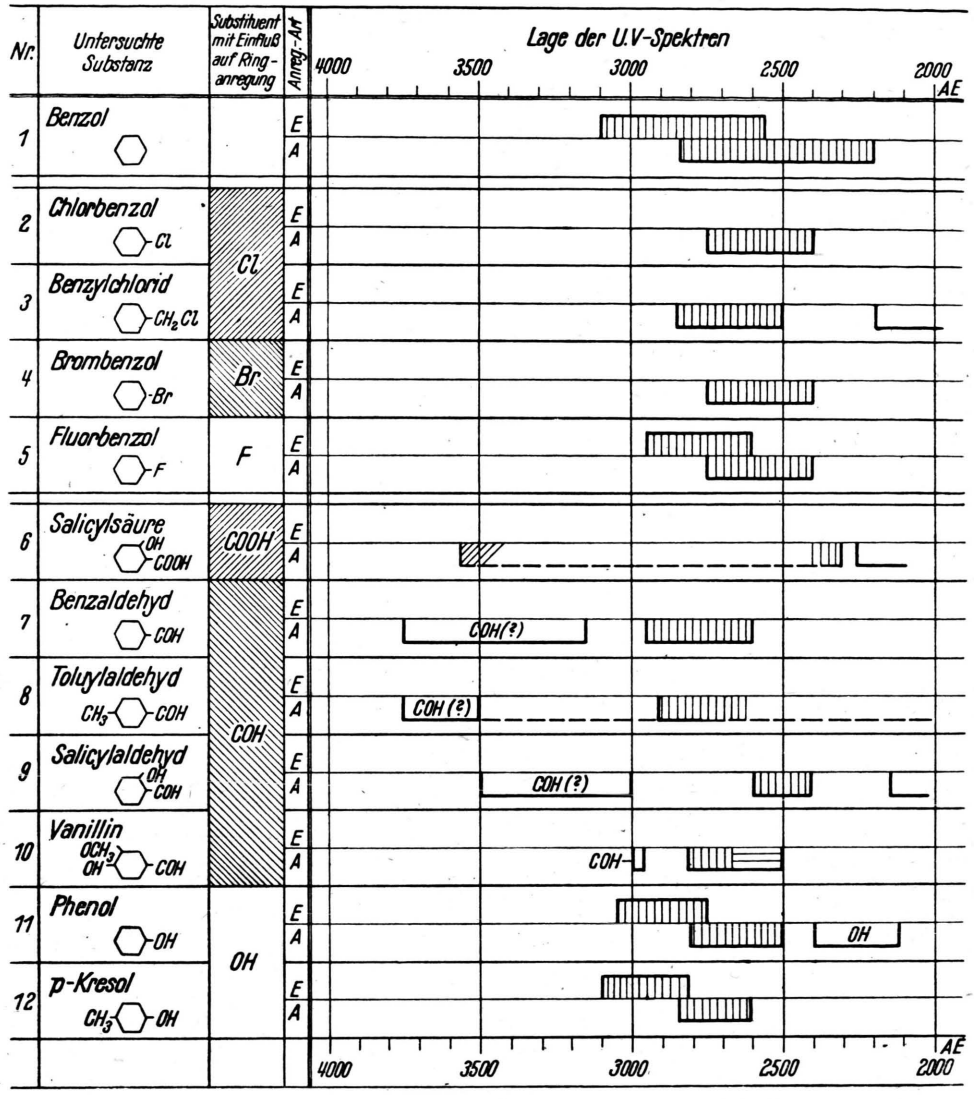
diesem Energiebereich durch Elektronenstoßanregung ein Emissionsleuchten, das einer Ringanregung zuzuschreiben wäre, nicht zu bekommen (s. Tab. 1, Nr. 6). Das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe (-OH) als zweiter Substituent ist hier ohne Bedeutung, denn auch die Benzoesäure, $C_6H_5 \cdot COOH$, zeigt im UV kein Emissionsleuchten, das von einer Ringanregung stammen könnte. Von den Benzolderivaten, die eine COH-Gruppe als Substituenten haben, ist u. a. *Benzaldehyd*, $C_6H_5 \cdot COH$, untersucht worden. Hier liegt die Lichtanregung des Benzolringes im Bereich von 2600 bis 2950 Å[6]. Die Berechtigung, diese Absorption den π-Ringelektronen zuzuordnen, ergibt sich auch hier wieder aus dem Auftreten von Schwingungsdifferenzen, die ihrer Größe nach — z. B. $\omega' = 1007$ oder $\omega' = 615$ cm^{-1} — C-C-Schwingungen entsprechen. (Auch die Lage des reinen Elektronensprunges [0-0-Bande bei $\nu = 35194$ cm^{-1}] läßt schon die Zugehörigkeit dieser Absorption zur Ringanregung vermuten.) Eine entsprechende Emission konnte bei diesem Aldehyd nicht festgestellt werden (s. Tab. 1, Nr. 7). Zu der COH-Gruppe gehören auch noch die folgenden drei Derivate. Die Absorption des *Toluylaldehyds*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COH$, zeigte neben Banden, die ungefähr zwischen 3500 und 4000 Å liegen, ein Bandenspektrum, das etwa bei 2900 Å beginnt und dessen untere Grenze — nach 2000 Å zu — schwer abzuschätzen ist, da die gesamte UV-Absorption dieses Stoffes äußerst druckabhängig ist und sehr schnell völlig kontinuierlich wird. Das Aussehen der Banden bei 2900 Å ähnelt der entsprechenden Absorption anderer aromatischer Verbindungen und kann der Ringanregung zugeordnet werden. Durch Elektronenstoß wird solch eine ultraviolette Anregung nicht geschaffen (s. Tab. 1, Nr. 8). Genau so verhält sich der *Salicylaldehyd*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot COH$, bei dem man die durch Licht bewirkte Anregung des Benzolringes vermutlich für die Entstehung des scharf gezeichneten Bandenspektrums, das von 2600 bis 2400 Å reicht (s. Tab. 1, Nr. 9), verantwortlich machen darf. Denn das zweite Absorptionsspektrum im UV zwischen 3000 und 3500 Å stellt ein Kontinuum dar, dem sich am langwelligen Ende schwache und breite Banden anschließen. In Analogie zu den bisherigen Befunden kann es auf Grund seines Aussehens schwerlich mit einer Ringanregung in Zusammenhang gebracht werden. Eher ist dieses Spektrum als eine für aromatische Verbindungen mit einer COH-Gruppe charakteristischen Absorption anzusehen, da sowohl beim Toluylaldehyd (s. Tab. 1, Nr. 8) als auch beim Benzaldehyd[7] (s. Tab. 1, Nr. 7) zwischen 3000 und 4000 Å Banden allerdings ohne Kontinuum zu finden sind. Beim *Vanillin*, $CH_3O \cdot C_6H_3(OH) \cdot COH$, tritt bei 3000 Å eine breite Absorptionsbande auf (s. Tab. 1, Nr. 10). Ob diese Bande auch zu der vermuteten charakteristischen Absorption der COH-substituierten Derivate zu rechnen ist und damit eine weitere Bestätigung für diese Annahme liefert, oder aber ob die Bande dem mehr im Kurzwelligeren liegenden Absorptionsspektrum noch zugehört, ist erst durch ein näheres Studium der Vanillinabsorption klarzustellen. Hier jedoch soll die Absorptionsaufnahme nur bestätigen, daß auch bei dieser Substanz der Benzolring durch Licht angeregt werden kann. Es zeigt sich in der Tat ein Absorptionsspektrum im Gebiet von 2800 bis 2500 Å mit Banden von 2800 bis 2650 Å, denen sich ein bis 2500 sich erstreckendes Kontinuum anschließt. In Emission ist eine entsprechende Strahlung nicht zu beobachten (s. Tab. 1, Nr. 10). Die beiden zuletzt genannten Substanzen enthalten außer der COH-Gruppe noch eine Hydroxylgruppe als Substituent. Diese Gruppe ist zwar ohne Einfluß auf das Ausbleiben der ultravioletten Emission des Benzolringes, wie sich am Benzaldehyd und Toluylaldehyd (s. Tab. 1, Nr. 7 u. 8) zeigen läßt. Doch da hinsichtlich der Erfahrungen, die auf dem hier behandelten Gebiet erst noch zu sammeln sind, ein Studium der einzelnen Substituenten angebracht schien, wurden auch Benzolabkömmlinge, die als Substituent nur eine OH-Gruppe besitzen, untersucht. Die einfachste Verbindung dieser Art ist das *Phenol*, $C_6H_5 \cdot OH$. Die Absorption zeigt neben Banden, die zwischen 2420 und 2080 Å liegen und von einer Anregung der Hydroxylgruppe stammen, ein Bandenspektrum im Gebiet von 2800 bis 2480 Å (s. a.[6]). Schwingungsdifferenzen, die C-C-Schwingungen entsprechen, und Lage der 0-0-Bande lassen hier wieder auf Zugehörigkeit zur Benzolringanregung schließen. In der Emission tritt nun ein entsprechendes Bandenspektrum von 2750 bis 3050 Å, von dort in einem Kontinuum auslaufend, auf[2] (s. Tab. 1, Nr. 11). In dem Gebiet, das Emission und Absorption gemeinsam haben, d. h. also zwischen 2800 und 2750 Å, ist das Absorptions- und Emissionsspektrum völlig identisch. Mit anderen Worten: Diese Emission kann der Anregung der π-Elektronen des Benzol-

ringes einwandfrei zugeschrieben werden. Das *p-Kresol*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$, unterscheidet sich vom Phenol nur durch eine Methylgruppe als zweitem Substituenten. Infolgedessen ergibt die Lichtanregung eine der Lage nach dem Phenol sehr ähnliche Absorption, nämlich ein Bandenspektrum zwischen 2850 und 2650 Å[7]. Entsprechend liegt die Emission, die auch beim *p*-Kresol zu erzeugen ist, in derselben Gegend wie beim Phenol: Banden von 2800 bis 3100 Å mit anschließendem Kontinuum[2] (s. Tab. 1, Nr. 12). Durch eine weitere Substitution einer CH_3-Gruppe entsteht z. B. das *p-Xylenol*, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot OH$. Hier zeigt sich ebenfalls Emission, und zwar eine praktisch kontinuierliche, bei 2800 Å beginnend und über 3500 Å hinaus nach Rot verlaufend. Aber auch das Absorptionsspektrum sieht beim *p*-Xylenol sehr diffus aus. Es erstreckt sich von 2850 bis 2600 Å mit zwei Absorptionsmaxima, eines bei 2800 und das andere zwischen 2700 und 2750 Å (s. Tab. 1, Nr. 13). Weiter wurden in dieser Gruppe untersucht: *Thymol*, $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$, mit einem Emissionsleuchten von 2800 Å bis über 3400 Å hinaus (s. Tab. 1, Nr. 14), und *Guajakol*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Seine Absorption zeigt im Bereich von 2850 bis 2600 Å Banden; die Emission, die kontinuierlichen Charakter hat, fängt bei 2750 Å an und erstreckt sich nach längeren Wellen zu mit einem Intensitätsmaximum bei 3100 Å (s. Tab. 1, Nr. 15). Nach den bisherigen Erfahrungen besteht die Berechtigung, diese beiden Emissionsspektren der Anregung des Benzolringes zuzuordnen. Das Vorhandensein einer OCH_3-Gruppe im Guajakol führte zu der Untersuchung des *Anisols*, $C_6H_5 \cdot OCH_3$, das solch eine Methoxylgruppe als einzigen Substituenten trägt. Hierbei läßt sich klar zeigen, daß die OCH_3-Gruppe auf die Anregung des aromatischen Ringes durch Elektronenstoß nicht störend wirkt, denn es tritt eine Emission auf, deren Banden zwischen 2700 und 3100 Å liegen[2]. Bei Lichtanregung sind Banden, die von diesem Anregungszentrum ausgestrahlt werden, zwischen 2840 und 2600 Å zu finden[6] (s. Tab 1, Nr. 16). An sauerstoffhaltigen Substanzen wurde schließlich noch das *Acetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$, untersucht. Die Absorption weist außer einem Spektrum unterhalb von 2400 Å, das dem CO angehört, ein Spektrum im Gebiet von 2830 bis 2600 Å auf[6]. Dieses Spektrum ist auf eine Anregung der π-Elektronen des Benzolringes zurückzuführen und offensichtlich nur bei Lichtanregung möglich, denn in der Glimmentladung war das entsprechende Spektrum nicht zu sehen (s. Tab. 1, Nr. 17).

Zur Reihe der sauerstoffhaltigen Derivate sind auch *Nitrobenzol*, $C_6H_5 \cdot NO_2$, und *Nitrotoluol*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, zu zählen. Beide zeigen wohl die ultraviolette Absorption, aber keine Emission[1] (s. Tab. 1, Nr. 18).

Die Untersuchung stickstoffhaltiger Benzolabkömmlinge wurde durch das Verhalten des Nitrobenzols nahegelegt. So zeigt sich im *Anilin*, $C_6H_5 \cdot NH_2$, auch für die Elektronenstoßanregung eine Anregungsmöglichkeit des Benzolringes, denn ein Bandenspektrum von 2850 bis 3300 Å mit anschließendem Kontinuum tritt auf[2]. Bei der Lichtanregung waren in diesem Energiegebiet Banden zwischen 3000 und 2600 Å zu beobachten[10] (s. Tab. 1, Nr. 19). Das Vorhandensein von Schwingungsdifferenzen, die C-C-Schwingungen entsprechen, ist festzustellen, so daß auch hier wieder in eindeutiger Weise eine Zugehörigkeit dieses Absorptionsspektrums zur Benzolringanregung vorliegt. Aus der Identität der Banden im Überdeckungsbereich von Absorption und Emission ist die gleiche Folgerung für die Zugehörigkeit des Emissionsleuchtens zu ziehen. Beim Diamin, dem *p-Phenylendiamin*, $C_6H_4(NH_2)_2$, dagegen ist die Zuordnung der Anregungszentren für die ultravioletten Spektren schwieriger. In der Emission erscheint nämlich erst bei 3150 Å nach Rot zu ein Kontinuum mit einem Maximum bei 3600 bis 3700 Å. Die Absorption weist ein Spektrum auf, das zwischen 3000 und 3400 Å liegt und aus breiten Banden besteht. Das Spektrum ist sehr druckabhängig und geht schnell vom violetten Ende aus in ein Kontinuum über. Diesem Spektrum ist nach kürzeren Wellen zu ein zweites, praktisch kontinuierliches vorgelagert, das ebenfalls sehr druckabhängig ist und sich leicht mit dem anderen vereinigt (s. Tab. 1, Nr. 20). Die Lage des Emissionsspektrums und des langwelligeren Absorptionsspektrums zueinander und das Aussehen beider — der kontinuierliche Charakter der Emission und die Diffusität der Absorption — rechtfertigt die Annahme eines

[10] In der Literatur[6] wird als langwelliges Ende dieses Spektrums 2800 Å angegeben. Doch kann in starken Emissionsaufnahmen schon bei 2950 Å Selbstumkehr festgestellt werden, d. h. also, daß zwischen 2800 und 3000 Å noch Absorptionsbanden, die unbedingt zum Anilin gehören, auftreten. Das wird auch durch eigene Absorptionsversuche bestätigt.



Tab. 1. UV-Spektren von Benzolverbindungen in Emission und Absorption.

bedeutet: Bandenspektrum.

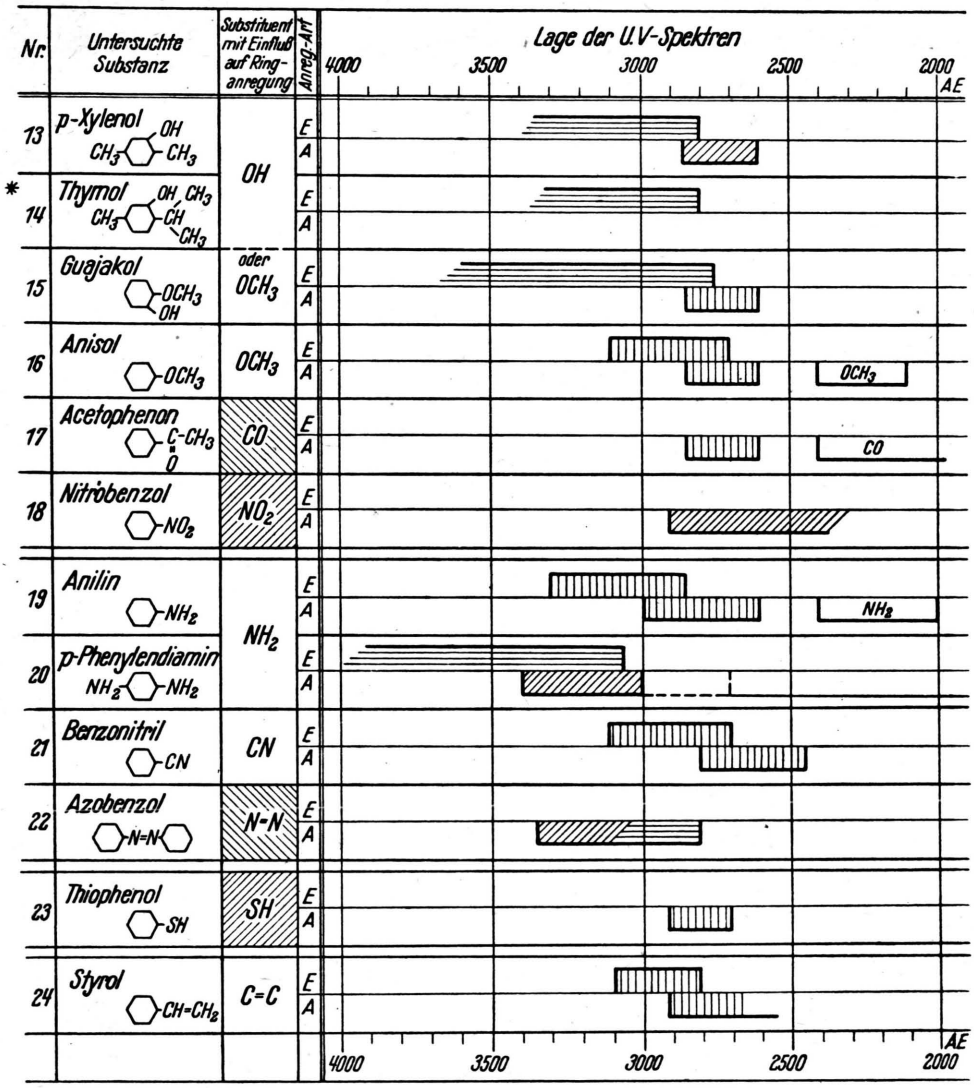
bedeutet: diffuses Spektrum.

bedeutet: kontinuierliches Spektrum.

Zur besseren Übersicht sind in der Substituentenspalte die Substituenten, die den Benzolring für Elektronenstoßanregung sperren, durch Schrägschraffierung hervorgehoben.

Die Daten für die Absorptionsspektren sind, soweit sie nicht eigenen Beobachtungen entstammen, aus [6] und [7] entnommen.

gemeinsamen Anregungszentrums für beide Spektren. Dieses Anregungszentrum im Benzolkern zu sehen, könnte zunächst infolge der starken Verschiebung der Spektren nach Rot zu willkürlich erscheinen. Doch schon beim Monoamin reichen die UV-Spektren, die vom Benzolring stammen, weiter in das langwellige Gebiet hinein, als es sonst bei den einfacheren Aromaten üblich ist, und aus Absorptionsuntersuchungen ergibt sich, daß jede weitere Anlagerung eines (gleichartigen) Substituenten eine Verschiebung nach längeren Wellen zu bewirkt, so daß beim Diamin die relativ tiefe energetische Lage verständlich wird. Überhaupt würde die Zuordnung der hier beob-



Fortsetzung von Tab. 1.
Zu Nr. 14* Absorption aus technischen Gründen nicht durchgeführt.

achteten Spektren zu einem Anregungszentrum sehr schwierig sein, wenn der Benzolring von vornherein für solche Zuordnung auszuschließen wäre, denn die Aminogruppe, die noch in Frage käme, kann hier nicht in Betracht gezogen werden, da die Anregung der NH_2-Gruppe, wie sich z. B. aus der Absorption des Anilins ergibt, zwischen 2400 und 2000 Å liegt. Es besteht also durchaus eine Wahrscheinlichkeit für die Annahme, daß diese Phenylendiaminspektren auf eine Benzolringanregung zurückzuführen sind. Klar ersichtlich ist die Zuordnung wieder beim *Benzolnitril*, $C_6H_5 \cdot CN$. In der Absorption im Gebiet von 2790 bis 2440 Å lassen sich C-C-Schwingungen nachweisen[6], und mit der Emission, die zwischen 2700 und 3100 Å liegt (s. Tab. 1, Nr. 21) ist völlige Identität zwischen Absorptions- und Emissionsbanden festzustellen, d. h. also: beim Benzonitril kann der Benzolring sowohl durch Licht als auch durch Elektronenstoß angeregt werden. Als letzte Substanz dieser Reihe wäre noch das *Azobenzol*, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_5$, zu erwähnen. Die ultraviolette Absorption ist ziemlich weit nach Rot verschoben, was vielleicht durch die Anwesenheit zweier Benzolringe bedingt ist. Eine UV-Emission trat nicht auf (s. Tab. 1, Nr. 22).

Als drittes Element im Substituenten aromatischer Verbindungen neben Sauerstoff und Stick-

stoff wurde noch Schwefel untersucht, und zwar in der für vorliegende Betrachtungen einfachsten Form, nämlich das *Thiophenol*, $C_6H_5 \cdot SH$. Die Lichtanregung des Benzolringes scheint möglich, dafür spricht das Auftreten eines Absorptionsspektrums zwischen 2700 und 2900 Å. Die entsprechende Emission blieb aus (s. Tab. 1, Nr. 23).

Zum Schluß ist noch das *Styrol*, $C_6H_5 \cdot CH:CH_2$, zu nennen. In der Emission konnte ein Spektrum beobachtet werden, dessen Banden zwischen 2800 und 3100 Å lagen; das anschließende Kontinuum erstreckte sich bis über 3600 Å hinaus. Absorptionsaufnahmen direkt wurden von dieser Verbindung nicht gemacht. Doch zeigt sich bei starken Emissionsaufnahmen Selbstumkehr im Gebiet von 2880 Å, so daß man in dieser Gegend das rote Ende der zugehörigen UV-Absorption anzunehmen hat (s. Tab. 1, Nr. 24). Die Spektren sind der Lage und dem Aussehen nach so typisch für die UV-Spektren der Benzolderivate, daß man sie ohne weiteres der Anregung des Benzolringes zuschreiben kann.

Diese Ergebnisse sollen nun vom Standpunkt des Substituenteneinflusses auf die Benzolkernanregung aus kurz zusammengefaßt werden. Dazu sei auch auf Tab. 1 hingewiesen, in der zur besseren Übersicht in einer besonderen Spalte immer derjenige Substituent eingetragen ist, dem der Haupteinfluß auf die Kernanregbarkeit zugeschrieben werden muß. Danach ergibt sich also, daß bei der Elektronenstoßanregung — das Verhalten bei Lichtanregung soll hier zunächst unberücksichtigt bleiben — Chlor und Brom eine Nichtanregung des benzoiden Kernes bewirken, während Fluor eine Anregung zuläßt, sich also genau so verhält wie Wasserstoff und Kohlenstoff im Substituenten. Beim Sauerstoffatom zeigt sich, daß nicht nur die Anwesenheit eines bestimmten Atoms im Substituenten entscheidend ist. sondern auch die Art, wie das Atom dort gebunden ist, ob also eine Einfachbindung oder eine Doppelbindung am Atom vorliegt. Benzolderivate, bei denen am Sauerstoffatom nur Einfachbindung vorhanden ist, etwa die OH-Gruppe, weisen alle eine Emission auf (Phenol, Anisol). Dagegen ist bei O-Atomen mit Doppelbindung, wie z. B. in der COH-Gruppe und COOH-Gruppe, eine UV-Emission nicht zu beobachten. Weiter ist zu erkennen, daß Substituenten mit doppeltgebundenem O-Atom einen größeren Einfluß auf die Ringanregung haben als die Substituenten, die eine Ringanregung zulassen. Denn Aromate mit mehreren Substituenten zeigen, sobald auch nur einer von den Substituenten ein Sauerstoffatom mit Doppelbindung enthält, keine ultraviolette Anregung mehr. Auch im Substituenten selbst, wenn er mehr als ein O-Atom besitzt, hat das doppeltgebundene O-Atom die gleiche entscheidende Bedeutung. Ein Beispiel dafür ist die COOH-Gruppe und die Nitrogruppe, bei der ja nach den Anschauungen der modernen Elektronentheorie eines der O-Atome immer dem Stickstoff in Doppelbindung anliegt (z. B. $\begin{array}{c} N=O| \\ \downarrow \\ |O| \end{array}$; s. B. Eistert[11] oder W. Hückel[12]). Vielleicht kann sogar auch umgekehrt das hier aufgefundene Verhalten der Nitrogruppe als eine weitere Bestätigung für die Zulässigkeit dieser elektronentheoretischen Annahme angesehen werden. Weiter ist aus den Befunden an der NO_2-Gruppe noch zu ersehen, daß der bestimmende Einfluß des doppeltgebundenen Sauerstoffatoms auch dem Stickstoffatom gegenüber bestehen bleibt, denn Stickstoff im sauerstofffreien Substituenten wirkt durchaus nicht störend auf die Anregung des Benzolringes (Anilin), auch dann nicht, wenn es in Dreifachbindung vorliegt wie in der CN-Gruppe (Benzonitril). Nur im Falle einer Doppelbindung zwischen zwei N-Atomen scheint Stickstoff die UV-Anregung des Benzolringes zu unterbinden (Azobenzol)[13]. Ähnlich wie Chlor und Brom muß sich das Schwefelatom verhalten, denn auch bei ihm sieht es so aus, als ob die Ringanregung gesperrt wird.

Diese Zusammenstellung zeigt darüber hinaus, daß das Studium der Emission mehr zu bringen vermag als nur eine Ergänzung der Absorption. Denn während bei der Anregung der Benzolderivate durch Licht ohne Ausnahme — wie ja eingangs auch erwähnt — ultraviolette Spektren auftreten, die sich durch Lage und Schwingungsgröße voneinander unterscheiden, bewirkt die Elektronenstoßanregung zusätzlich ein spezielles Verhalten der Moleküle und trägt damit ein neues

[11] Tautomerie u. Mesomerie, Stuttgart 1938.

[12] Theoretische Grundlagen d. org. Chemie II, Leipzig 1941.

[13] Eine während der Niederschrift des Manuskripts durchgeführte Untersuchung am *Diphenylamin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5$, ergab, daß diese Substanz im UV eine kontinuierliche Emission von 3000 Å ab nach Rot zu besitzt, was als eine weitere Bestätigung des hier aufgezeigten Verhaltens der N-Atome angesehen werden kann.

Moment in das Studium organischer Moleküle hinein.

Es dürfte nur schwer möglich sein, für die hier untersuchte Erscheinung schon jetzt eine völlige Klärung zu erlangen, allein schon auf Grund der Tatsache, daß die Strahlung, die von höheren Elektronenübergängen herrührt — also z. B. die Emission im Schumann-Gebiet —, aus technischen Gründen noch nicht untersucht werden konnte, und somit wichtige Aussagen zunächst noch fehlen. Jedoch ist es naheliegend, die bisher gesammelten Erfahrungen für eine Diskussion verschiedener Deutungsmöglichkeiten heranzuziehen. So wäre eine triviale Deutung für das Ausbleiben der Emission die Annahme einer so großen Instabilität der angeregten Zustände, daß aus diesen Anregungszuständen heraus eine Emission nicht stattfinden kann. Dagegen sprechen nun z. B. die Schärfe der Chlorbenzolabsorption — wie eingangs näher auseinandergesetzt wurde — und andere in diesem Zusammenhang beobachtete Absorptionsspektren. Weiter wurde versucht, das Nichterscheinen der Emission auf einen verbotenen Übergang zurückzuführen. Diese Annahme ist aber einmal mit der Tatsache, daß das Licht stets den Benzolring anzuregen vermag, gleichviel welcher Substituent anhängt, nicht ohne weiteres in Einklang zu bringen; zum anderen läßt sich z. B. am Benzol der geringe Einfluß eines verbotenen Überganges auf die Kernanregung klar erkennen. Denn die hier beobachteten UV-Spektren sind beim reinen Benzol auf einen $^1A_{1g} \rightleftarrows {}^1B_{2u}$-Übergang zurückzuführen, der an und für sich verboten ist, durch eine antisymmetrische Schwingung aber wieder erlaubt gemacht wird[14]. Wenn also schon beim reinen Benzol eine solche antisymmetrische Schwingung vorhanden ist, wieviel mehr müssen derartige Schwingungen dann im ein- oder mehrfach-substituierten Benzol auftreten und damit verbotenen Übergängen jede praktische Bedeutung nehmen. — Man könnte zunächst auch bei diesem Nichterscheinen der Emission, wie etwa beim Chlorbenzol (C_6H_5Cl) an eine „sterische Hinderung" denken. Doch zeigt der Befund z. B. am Benzylchlorid ($C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Cl$), bei dem ja die Emission auch ausbleibt, daß eine solche Hinderung keinen prinzipiellen Einfluß auf die Sperrung der Kernanregung haben kann. Ebenso ist es nicht möglich, die Gruppe von Atomen, die eine Ringanregung zuläßt, und die Gruppe, bei der eine Ringanregung ausbleibt, mit irgendwelchen chemischen Reihen, wie sie aus der anorganischen Chemie bekannt sind, und in denen die Elemente auf Grund ihrer chemischen Verwandtschaft zusammengefaßt sind, zu vereinigen. Denn was z. B. die Halogene anbetrifft, so verhalten sich Chlor und Brom im vorliegenden Fall ja anders als Fluor; genau so ist es auch mit der Reihe Sauerstoff, Schwefel usw. bestellt. O und S könnte man nach ihrem hier aufgefundenen Verhalten schwerlich in eine gleiche Gruppe bringen.

Jedoch eine Tatsache scheint für eine Deutung vorläufig beachtenswert zu sein. Sieht man nämlich zunächst von den chlor-, brom- und schwefelsubstituierten Benzolderivaten ab, so findet man, daß im Substituenten dieselben Atome (O und N), die bei Einfachbindung die Ringanregung durch Elektronenstoß zulassen, diese Ringanregung, sobald ihnen eine Doppelbindung anliegt, plötzlich sperren; oder anders ausgedrückt: bei Derivaten mit N- und O-haltigen Substituenten tritt keine Emission auf, wenn sich vom Substituenten aus in den Benzolkern hinein eine sogenannte konjugierte Doppelbindung erstreckt. Das Vorhandensein solch einer konjugierten Doppelbindung allein kann jedoch nicht das Ausbleiben der Emission erklären, wie sich am Beispiel des Styrols, $C_6H_5 \cdot CH : CH_2$, mit seiner ausgeprägten ultravioletten Emission zeigen läßt. Der bindungsabhängige Einfluß der Atome im Substituenten auf die Ringanregung bleibt aber dennoch als eine auffallende Erscheinung bestehen. Es scheint daher, d. h. immer nur in Anbetracht der bisherigen Befunde, nicht abwegig, einmal zur Diskussion zu stellen, ob es möglich ist, dieses Phänomen der Benzolkernanregbarkeit mittels Vorstellungen aus der modernen Elektronentheorie, insbesondere mit Hilfe der Mesomerielehre zu erklären.

So könnte man z. B. annehmen, daß für die Elektronenstoßanregung nur eine ganz bestimmte Art von Grenzanordnungen wesentlich sind, etwa die polaren Grenzstrukturen, die in zwei Gruppen zu zerlegen wären, von denen die eine die Ringanregung zuläßt und die andere die Ringanregung sperrt. Für die Lichtanregung müßte dann wegen des einheitlichen Auftretens der Absorptionsspektren andere Grenzformeln angenommen werden (z. B. die von Schwarzenbach u. Mitarbeitern[15] als Normalformeln bezeichneten Struk-

[14] A. L. Sklar, J. chem. Physics **5**, 669 [1937].

[15] G. Schwarzenbach, K. Lutz u. E. Felder, Helv. chim. Acta **27**, 576 [1944].

turen), was an und für sich auch mit den Anschauungen der Mesomerielehre übereinstimmen würde. Denn es wird allgemein als gesichert angesehen, daß Grenzanordnungen von der Art der polaren Strukturen für die Lichtanregung unbedeutend sind, zumal wenn nur die niedrigen Anregungszustände des Moleküls für die Absorption in Betracht zu ziehen sind (s. z. B. [15] und E. Müller [16], Kapitel: Konstitution und Farbe). Weiter müßte noch gefordert werden, daß die Substituenten, bei denen eine Anregung des Ringes möglich ist, wie OH, OCH_3, NH_2 usw., einander ähnliche Ladungsverteilungen im Ring schaffen können, ebenso wie die andere Gruppe von Substituenten, die eine Kernanregung unterbinden, also NO_2, COH, —N=N— usw., Ladungsverteilungen, die sich entsprechen, erzeugen muß. Nun ist es in der Mesomerielehre möglich, die Atomgruppen und Substituenten in bezug auf Schaffung von Ladungsverteilungen im Molekül in zwei Gruppen einzuteilen, und zwar je nachdem, ob der Substituent bzw. die Atomgruppe ein π-Elektronenpaar dem übrigen Molekülteil zur Verfügung stellt oder aber herauszieht [(+) *E*- und (—) *E*-Effekt [10, 16]]. Und diese Einteilung ist praktisch die gleiche wie die, die auf Grund der vorliegenden Untersuchungen an den Substituenten vorgenommen werden konnte [17]. Was dagegen mit dieser Heranziehung von polaren Grenzstrukturen nach den bisherigen Erfahrungen u. a. nicht erklärt werden könnte, ist das hier beschriebene Verhalten von Chlor und Brom bzw. Schwefel als Substituenten.

Unabhängig von allen solchen oder ähnlichen Erwägungen aber ist die Tatsache, daß der hier beobachtete Einfluß eines einzelnen Substituenten auf ein oft mehrfach substituiertes aromatisches System immer nur als eine Energieverlagerung im Molekül verstanden werden kann, so daß die vorliegende Untersuchung im wesentlichen einen weiteren Beitrag zur experimentellen Erfassung von Energieverlagerungen im Molekül darstellt.

Hrn. Prof. Dr. H. Schüler möchte ich herzlich danken für das große Interesse an dieser Arbeit, für die großzügige Bereitstellung apparativer Hilfsmittel sowie für die Möglichkeit einer langjährigen Mitarbeit an seinen molekülphysikalischen Untersuchungen.

[16] Neuere Anschauungen der org. Chemie, Berlin 1940.

[17] Auch in der Farbstofflehre findet man eine entsprechende Aufteilung — von einigen Ausnahmen wie z. B. der amphoteren Gruppe —C=C— abgesehen. Die beiden Gruppen werden hier bekanntlich als Auxochrome und Antiauxochrome bezeichnet (siehe Wizinger, Organische Farbstoffe, Bonn 1933). Dazu näher Stellung zu nehmen, dürfte jedoch über den Rahmen des hier Vorgesehenen hinausgehen.

Notiz zur Thermochemie des Bors

Von W. A. Roth

(Z. Naturforschg. **1**, 574—576 [1946]; aus Grenzach, Baden, eingegangen am 17. Juni 1946)

Zwei moderne Arbeiten über die Bildungswärmen von glasigem B_2O_3 werden kritisch durchgerechnet; mit Hilfe der verbesserten Werte werden die Bildungswärmen der bisher thermisch untersuchten Borverbindungen neu berechnet und mit den Werten für analoge Verbindungen der Nachbarelemente verglichen.

Von den Elementen der ersten Horizontalreihe ist das *Bor* als der nichtmetallische Vorläufer der typisch metallischen, dreiwertigen Elemente wohl am merkwürdigsten, schon durch die Existenz von Verbindungen wie (B_2H_6) und der starken Säure HBF_4. Thermisch ist das Bor wenig untersucht.

Mit elementarem Bor sind bisher erst drei Versuchsreihen ausgeführt worden: Troost und Hautefeuille [1] chlorierten 1876 (wahrscheinlich unreines) Bor, Roth und Mitarbeiter [2] oxydierten 1937 reines Bor bei etwa 20° C in der calorimetrischen Bombe mit Paraffinöl als Hilfssubstanz

[1] Ann. chim. phys. (5) **9**, 77 [1876].

[2] W. A. Roth u. Erika Böger, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 48, und (mit A. Bertram) 971 [1937], wo die Lösungs- und Hydratationswärmen richtiggestellt werden; die Resultate sind fast identisch mit den von M. v. Stackelberg, F. Quatram u. J. Dressel (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43**, 14 [1937]) gefundenen.

turen), was an und für sich auch mit den Anschauungen der Mesomerielehre übereinstimmen würde. Denn es wird allgemein als gesichert angesehen, daß Grenzanordnungen von der Art der polaren Strukturen für die Lichtanregung unbedeutend sind, zumal wenn nur die niedrigen Anregungszustände des Moleküls für die Absorption in Betracht zu ziehen sind (s. z. B. [15] und E. Müller [16], Kapitel: Konstitution und Farbe). Weiter müßte noch gefordert werden, daß die Substituenten, bei denen eine Anregung des Ringes möglich ist, wie OH, OCH_3, NH_2 usw., einander ähnliche Ladungsverteilungen im Ring schaffen können, ebenso wie die andere Gruppe von Substituenten, die eine Kernanregung unterbinden, also NO_2, COH, —N=N— usw., Ladungsverteilungen, die sich entsprechen, erzeugen muß. Nun ist es in der Mesomerielehre möglich, die Atomgruppen und Substituenten in bezug auf Schaffung von Ladungsverteilungen im Molekül in zwei Gruppen einzuteilen, und zwar je nachdem, ob der Substituent bzw. die Atomgruppe ein π-Elektronenpaar dem übrigen Molekülteil zur Verfügung stellt oder aber herauszieht [(+) *E*- und (—) *E*-Effekt [10, 16]]. Und diese Einteilung ist praktisch die gleiche wie die, die auf Grund der vorliegenden Untersuchungen an den Substituenten vorgenommen werden konnte [17]. Was dagegen mit dieser Heranziehung von polaren Grenzstrukturen nach den bisherigen Erfahrungen u. a. nicht erklärt werden könnte, ist das hier beschriebene Verhalten von Chlor und Brom bzw. Schwefel als Substituenten.

Unabhängig von allen solchen oder ähnlichen Erwägungen aber ist die Tatsache, daß der hier beobachtete Einfluß eines einzelnen Substituenten auf ein oft mehrfach substituiertes aromatisches System immer nur als eine Energieverlagerung im Molekül verstanden werden kann, so daß die vorliegende Untersuchung im wesentlichen einen weiteren Beitrag zur experimentellen Erfassung von Energieverlagerungen im Molekül darstellt.

Hrn. Prof. Dr. H. Schüler möchte ich herzlich danken für das große Interesse an dieser Arbeit, für die großzügige Bereitstellung apparativer Hilfsmittel sowie für die Möglichkeit einer langjährigen Mitarbeit an seinen molekülphysikalischen Untersuchungen.

[16] Neuere Anschauungen der org. Chemie, Berlin 1940.

[17] Auch in der Farbstofflehre findet man eine entsprechende Aufteilung — von einigen Ausnahmen wie z. B. der amphoteren Gruppe —C=C— abgesehen. Die beiden Gruppen werden hier bekanntlich als Auxochrome und Antiauxochrome bezeichnet (siehe Wizinger, Organische Farbstoffe, Bonn 1933). Dazu näher Stellung zu nehmen, dürfte jedoch über den Rahmen des hier Vorgesehenen hinausgehen.

Notiz zur Thermochemie des Bors

Von W. A. Roth

(Z. Naturforschg. **1**, 574—576 [1946]; aus Grenzach, Baden, eingegangen am 17. Juni 1946)

Zwei moderne Arbeiten über die Bildungswärmen von glasigem B_2O_3 werden kritisch durchgerechnet; mit Hilfe der verbesserten Werte werden die Bildungswärmen der bisher thermisch untersuchten Borverbindungen neu berechnet und mit den Werten für analoge Verbindungen der Nachbarelemente verglichen.

Von den Elementen der ersten Horizontalreihe ist das *Bor* als der nichtmetallische Vorläufer der typisch metallischen, dreiwertigen Elemente wohl am merkwürdigsten, schon durch die Existenz von Verbindungen wie (B_2H_6) und der starken Säure HBF_4. Thermisch ist das Bor wenig untersucht.

Mit elementarem Bor sind bisher erst drei Versuchsreihen ausgeführt worden: Troost und Hautefeuille [1] chlorierten 1876 (wahrscheinlich unreines) Bor, Roth und Mitarbeiter [2] oxydierten 1937 reines Bor bei etwa 20° C in der calorimetrischen Bombe mit Paraffinöl als Hilfssubstanz

[1] Ann. chim. phys. (5) **9**, 77 [1876].

[2] W. A. Roth u. Erika Böger, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 48, und (mit A. Bertram) 971 [1937], wo die Lösungs- und Hydratationswärmen richtiggestellt werden; die Resultate sind fast identisch mit den von M. v. Stackelberg, F. Quatram u. J. Dressel (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43**, 14 [1937]) gefundenen.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

nach der „*Pythia*-Methode“[3], B. J. Todd und R. R. Miller[4] oxydierten 1946 spektroskopisch reines Bor bei 25° C in der Bombe unter Zusatz von viel Benzoesäure. Für die Bildungswärme von glasigem B_2O_3 ergaben die drei Versuchsreihen +319, 349 und 336 kcal bei konstantem Druck. Der erste, sicher zu niedrige Wert ist mit Hilfe von Berthelots Hydrolysierungswärme von (BCl_3) und modernen Hilfsgrößen berechnet, die beiden anderen sind den Originalarbeiten entnommen. Die Differenz zwischen den beiden modernen Werten ist zu groß, aber sie verschwindet weitgehend, wenn man beide Arbeiten einer kritischen Nachrechnung unterzieht.

Bei der Braunschweiger Arbeit ist uns ein Fehler unterlaufen, den ich richtigstellen möchte: Wohl wurde für die Lösungswärme des B_2O_3 in dem bei der Verbrennung der Hilfssubstanz entstandenen Wasser korrigiert, und zwar mit einer zu großen Lösungswärme (10 statt 7,8 kcal), aber für die Hydratation des B_2O_3 zu $[H_3BO_3]$ wurde fälschlicherweise keine Korrektur angebracht, wodurch die Resultate etwas zu hoch ausgefallen sind, da die Hydratationswärme erheblich ist: $B_2O_3 + 3H_2O = 2[H_3BO_3] + 18{,}15$ kcal.

Die amerikanischen Autoren setzen für die Lösungswärme den noch höheren Wert +10,8 kcal ein; sie bemerken mit Recht, daß diese Korrektur unsicher ist. Sie ist es schon darum, weil der Grad der Hydratation von B_2O_3 in allen Bombenversuchen unbekannt und auch nicht zu bestimmen ist. Schätzungsweise, nach der Verteilung des Oxydationsprodukts zwischen Wand und Verbrennungsschälchen, kann man annehmen, daß die Hälfte des B_2O_3 in $[H_3BO_3]$ übergegangen ist. Der dünne Beschlag an der Wand und am Deckel der Bombe wird sich während der Hauptperiode fast vollständig mit dem entstandenen Wasser zu $[H_3BO_3]$ umgesetzt haben, da sich das meiste Wasser dort niederschlug: der kompakte Rückstand im Schälchen wird kaum Wasser aufgenommen haben. Nimmt man 75-proz. Hydratation an, so fällt die Änderung innerhalb der Fehlergrenzen unserer Versuche.

Mit der Annahme der hälftigen Hydratation und korrekter Berechnung der Lösungswärme (für ein Mol $[H_3BO_3]$ −5,1 kcal) wird die Bildungswärme von glasigem B_2O_3 nach unseren Messungen *+340 ± 3* kcal bei konstantem Druck. Da der Wasserwert des Calorimeters und die Verbrennungswärme der Hilfssubstanz auf $^1/_3$‰ bekannt war, ist die fast 1% betragende Unsicherheit des Resultates bei 6 Versuchen zu groß, wenn auch die titrimetrische Bestimmung der Umsatzquote auf 0,3% unscharf sein kann. Höchstwahrscheinlich rührt die hohe Unsicherheit von schwankendem Hydratations- und Lösungsgrad her. Man müßte versuchen, die hohe Gitterenergie des Bors durch Verbrennung einer nicht wasserstoffhaltigen Substanz zu überwinden; vielleicht gelänge es mit ein wenig Schwefel (der alte originelle Andrews pflegte vor 100 Jahren solche Reaktionen mit ein wenig Phosphor einzuleiten, was aber unter hohem Sauerstoffdruck untunlich wäre).

Die amerikanischen Forscher haben nur zwei Versuche ausgeführt; ihr Wasserwert ist bei 6 Eichungen um 1‰ unsicher, die vorher, nicht bei jedem Versuch, gemessene Zündungswärme (im Mittel von 12 Versuchen +22 ± 2,7 cal) sogar um 12%, und 2,7 cal sind etwa 4% der für die Oxydation des Bors übrigbleibenden Wärmemenge! Auf die Oxydation des Bors fallen etwa 14% des gesamten Wärmeumsatzes (bei unseren Versuchen 15—19%). Der zweite amerikanische Versuch könnte wegen Rußbildung bei der Verbrennung der Benzoesäure (3,5 mg) Bedenken erwecken, denn es kann dabei ein wenig (CO) entstanden sein, wodurch die Bildungswärme von B_2O_3 etwas zu niedrig ausfiele. Das Resultat ($337{,}_2$ kcal) ist also als Minimalwert zu betrachten.

Rechnet man bei beiden Versuchen ebenfalls mit hälftiger Hydratation des Oxyds und mit modernen Werten für die Korrektionsgrößen (Verbrennungswärme von Ruß, nicht von Graphit!), so erhält man $337{,}_7$ und $337{,}_2$ kcal, also im Mittel bei konstantem Druck *$338{,}_3 \pm 0{,}_3$* kcal, wenig verschieden von den Originalangaben und innerhalb der Fehlergrenzen mit unseren (stärker streuenden) Resultaten zusammengehend. Die gute Übereinstimmung der beiden amerikanischen Werte kann bei der Unsicherheit der Zündungswärme zufällig sein.

[3] Das Schälchen mit Bor stand auf einem Dreifuß aus Platin in einem größeren Schälchen mit Paraffinöl, dessen Verbrennungswärme das Bor zur Reaktion brachte, ohne mit ihm direkt in Berührung zu kommen. Zu „*Pythia*“ vergl. Aischylos, Eumenides, v. 1—18.

[4] J. Amer. chem. Soc. **68**, 530 (1946).

Mittelt man die acht Resultate ($+337_{,7}$, $337_{,2}$, $335_{,9}$, $329_{,3}$, $344_{,6}$, $342_{,1}$, $350_{,1}$, $334_{,1}$ kcal) mit gleichem Gewicht, so erhält man $+338_{,9} \pm 2_{,3}$ kcal bei konstantem Volumen, bei konstantem Druck und ca. 20° C $+ 339_{,8} \pm 2_{,3}$ *kcal* pro Mol glasiges B_2O_3, für kristallisiertes $[B_2O_3] + 345$ kcal[5]. Diese Daten dürften zur Zeit die wahrscheinlichsten sein.

Mit obigem Wert berechnen sich folgende Bildungswärmen der bisher thermisch untersuchten Borverbindungen aus den Elementen bei konstantem Druck und etwa 20° C (in kcal):

(B_2H_6)	$29_{,5}$	BBr_3	70	$[HBO_2]$	$213_{,5}$
(BF_3)	$273_{,5}$	$[B_2O_3]$	345	HBO_2, aq	213
HBF_4, aq	$388_{,5}$	$[H_3BO_3]$	282	$[B_2S_3]$	112
(BCl_3)	(104)*	H_3BO_3, aq	$276_{.5}$	[BN]	$33_{,5}$
besser	$118_{,5}$	* direkt mit unreinem Bor gefunden.			

Ein Vergleich mit den Bildungswärmen analoger Verbindungen der Nachbarn ist von Interesse. Wir geben die modernsten Werte, wie die obigen mit modernen Hilfsgrößen berechnet:

(C_2H_6) 12,5 kcal. Daß das wenig stabile Diboran eine über doppelt so hohe Bildungswärme besitzt als das recht stabile Äthylen, rührt von der hohen Gitterenergie des Graphits her. (AlF_3) 236 kcal, $(AlCl_3)$ 139, $AlBr_3$ 119, $[Al_2O_3]$ 398, $[Al(OH)_3]$ 314, $[Al_2S_3]$ $121_{,5}$, [AlN] 70 kcal.

Nur beim Fluorid ist die auf gleichen Aggregatzustand berechnete Bildungswärme der Borverbindung höher. [AlOOH] = Diaspor ist noch nicht untersucht.

[5] Nach J. C. Southard, J. chem. Soc. [London] **63**, 3149 [1941], unterscheiden sich die Lösungswärmen von Glas und Kristall um 5,4 kcal.

Das Siedeverhalten von Mehrstoffgemischen

Von Wilhelm Jost

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Marburg

(Z. Naturforschg. **1**, 576—580 [1946]; eingegangen am 15. Juli 1946)

Es wird über die Möglichkeit der Beeinflussung der Partialdrucke von Gemischen durch Zusatzkomponenten berichtet. Die Verbesserung bzw. Ermöglichung der Trennung von Gemischen durch Rektifikation, die an sich schwer oder gar nicht trennbar sind, wird erörtert. Zahlenwerte werden für die Systeme *n*-Heptan-Toluol-Anilin und Benzol-Cyclohexan-Anilin mitgeteilt.

I.

Für den Partialdruck p_i einer Komponente i gilt in einem Mehrstoffsystem (Gültigkeit idealer Gasgesetze vorausgesetzt)

$$R\,T \log \frac{p_i}{p_{i\,0}} = \Delta\mu_i, \qquad (1)$$

wo p_{i0} der Dampfdruck der reinen Komponente i, $\Delta\mu_i$ die Änderung des chemischen Potentials der Komponente i beim Übergang von dem reinen Stoff zur Mischung. Für das Verhältnis der Dampfdrucke zweier Komponenten i und j einer beliebigen Mischung, das für die Möglichkeit einer Trennung durch Verdampfung maßgebend ist, folgt

$$p_i/p_j = p_{i\,0}/p_{j0} \exp\left\{\frac{\Delta\mu_i - \Delta\mu_j}{R\,T}\right\} = \alpha_i \exp\left\{\frac{\Delta\mu^i - \Delta\mu_j}{R\,T}\right\}, \qquad (2)$$

wo α_{ij} das Verhältnis der Dampfdrucke der beiden reinen Komponenten.

Eine triviale Folgerung: für hinreichende Verdünnung (Molenbrüche x_i, x_j in der Flüssigkeit $\ll 1$) gilt das Henrysche Gesetz, d. h. (2) muß übergehen in

$$p_i/p_j \approx a_{ij}\, x_i/x_j. \qquad (3)$$

Sofern also nicht gerade durch unzweckmäßige Wahl von Zusatzkomponenten die Größe a_{ij} einen ungünstigen Wert annimmt, muß durch reine Verdünnung auch ein solches Zweikomponentengemisch, das wegen Auftretens eines azeotropen Punktes durch Destillation nicht trennbar war, trennbar werden. Auch für eine Kolonnendestillation läßt sich in diesem Fall immer ein geeignetes Verfahren angeben.

Für Aussagen außerhalb des Gebiets großer Verdünnungen sind spezielle Annahmen über die $\Delta\mu$ erforderlich. Allgemein gilt

Mittelt man die acht Resultate ($+337_{,7}$, $337_{,2}$, $335_{,9}$, $329_{,3}$, $344_{,6}$, $342_{,1}$, $350_{,1}$, $334_{,1}$ kcal) mit gleichem Gewicht, so erhält man $+338_{,9} \pm 2_{,3}$ kcal bei konstantem Volumen, bei konstantem Druck und ca. 20° C $+ 339_{,8} \pm 2_{,3}$ *kcal* pro Mol glasiges B_2O_3, für kristallisiertes $[B_2O_3] + 345$ kcal[5]. Diese Daten dürften zur Zeit die wahrscheinlichsten sein.

Mit obigem Wert berechnen sich folgende Bildungswärmen der bisher thermisch untersuchten Borverbindungen aus den Elementen bei konstantem Druck und etwa 20° C (in kcal):

(B_2H_6)	$29_{,5}$	BBr_3	70	$[HBO_2]$	$213_{,5}$
(BF_3)	$273_{,5}$	$[B_2O_3]$	345	HBO_2, aq	213
HBF_4, aq	$388_{,5}$	$[H_3BO_3]$	282	$[B_2S_3]$	112
(BCl_3)	(104)*	H_3BO_3, aq	$276_{.5}$	[BN]	$33_{,5}$
besser	$118_{,5}$	* direkt mit unreinem Bor gefunden.			

Ein Vergleich mit den Bildungswärmen analoger Verbindungen der Nachbarn ist von Interesse. Wir geben die modernsten Werte, wie die obigen mit modernen Hilfsgrößen berechnet:

(C_2H_6) 12,5 kcal. Daß das wenig stabile Diboran eine über doppelt so hohe Bildungswärme besitzt als das recht stabile Äthylen, rührt von der hohen Gitterenergie des Graphits her. (AlF_3) 236 kcal, $(AlCl_3)$ 139, $AlBr_3$ 119, $[Al_2O_3]$ 398, $[Al(OH)_3]$ 314, $[Al_2S_3]$ $121_{,5}$, [AlN] 70 kcal.

Nur beim Fluorid ist die auf gleichen Aggregatzustand berechnete Bildungswärme der Borverbindung höher. [AlOOH] = Diaspor ist noch nicht untersucht.

[5] Nach J. C. Southard, J. chem. Soc. [London] **63**, 3149 [1941], unterscheiden sich die Lösungswärmen von Glas und Kristall um 5,4 kcal.

Das Siedeverhalten von Mehrstoffgemischen

Von Wilhelm Jost

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Marburg

(Z. Naturforschg. **1**, 576—580 [1946]; eingegangen am 15. Juli 1946)

Es wird über die Möglichkeit der Beeinflussung der Partialdrucke von Gemischen durch Zusatzkomponenten berichtet. Die Verbesserung bzw. Ermöglichung der Trennung von Gemischen durch Rektifikation, die an sich schwer oder gar nicht trennbar sind, wird erörtert. Zahlenwerte werden für die Systeme *n*-Heptan-Toluol-Anilin und Benzol-Cyclohexan-Anilin mitgeteilt.

I.

Für den Partialdruck p_i einer Komponente i gilt in einem Mehrstoffsystem (Gültigkeit idealer Gasgesetze vorausgesetzt)

$$R\,T \log \frac{p_i}{p_{i\,0}} = \Delta\mu_i\,, \qquad (1)$$

wo $p_{i\,0}$ der Dampfdruck der reinen Komponente i, $\Delta\mu_i$ die Änderung des chemischen Potentials der Komponente i beim Übergang von dem reinen Stoff zur Mischung. Für das Verhältnis der Dampfdrucke zweier Komponenten i und j einer beliebigen Mischung, das für die Möglichkeit einer Trennung durch Verdampfung maßgebend ist, folgt

$$p_i/p_j = p_{i\,0}/p_{j\,0} \exp\left\{\frac{\Delta\mu_i - \Delta\mu_j}{R\,T}\right\} = \alpha_i \exp\left\{\frac{\Delta\mu^i - \Delta\mu_j}{R\,T}\right\}, \qquad (2)$$

wo α_{ij} das Verhältnis der Dampfdrucke der beiden reinen Komponenten.

Eine triviale Folgerung: für hinreichende Verdünnung (Molenbrüche x_i, x_j in der Flüssigkeit $\ll 1$) gilt das Henrysche Gesetz, d. h. (2) muß übergehen in

$$p_i/p_j \approx a_{ij}\, x_i/x_j\,. \qquad (3)$$

Sofern also nicht gerade durch unzweckmäßige Wahl von Zusatzkomponenten die Größe a_{ij} einen ungünstigen Wert annimmt, muß durch reine Verdünnung auch ein solches Zweikomponentengemisch, das wegen Auftretens eines azeotropen Punktes durch Destillation nicht trennbar war, trennbar werden. Auch für eine Kolonnendestillation läßt sich in diesem Fall immer ein geeignetes Verfahren angeben.

Für Aussagen außerhalb des Gebiets großer Verdünnungen sind spezielle Annahmen über die $\Delta\mu$ erforderlich. Allgemein gilt

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

$$\Delta\mu_i = \frac{\partial}{\partial n_i}\,\Delta G = \Delta H_i - T\,\Delta S_i, \qquad (4)$$

wo G das Thermodynamische Potential, H_i und S_i resp. partielle molare Enthalpie und Entropie, n_i Molzahl der Komponenten i.

Für Mischungen wird vielfach als selbstverständlich angenommen, daß die Mischungsentropie den Idealwert annimmt („Reguläre Mischungen" nach Hildebrand[1]). Wir setzen

$$\Delta S_i = -R\log x_i + \Delta S_{ie}. \qquad (5)$$

ΔH zeigt bei Zweistoffsystemen häufig einen bezüglich der Komponenten symmetrischen Verlauf. Wir setzen[2]

$$\Delta H = \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{n}\sum_{l=1}^{n} A_{kl}\frac{n_k n_l}{\sum_{r=1}^{n} n_r} + \Delta H_e;$$

$$A_{kl} = A_{lk};\quad A_{kk} = 0; \qquad (6)$$

und entsprechend

$$\Delta H_i = \sum_{k=1}^{n} A_{ik}x_k - \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{n}\sum_{l=1}^{n} A_{kl}x_k x_l + \Delta H_{ie} \qquad (7)$$

und behandeln ΔS_{ie} und ΔH_{ie} zunächst als Korrekturglieder. Mit (4), (5) und (7) liefert (2):

$$p_i/p_j = \alpha_{ij}\frac{x_i}{x_j}\exp\left\{\sum_{k=1}^{n}[A_{ik} - A_{jk}]x_k/RT\right\}$$

$$\exp\frac{\Delta S_{je} - \Delta S_{ie}}{R}\exp\frac{\Delta H_{ie} - \Delta H_{je}}{RT}, \qquad (8)$$

wobei vielfach die letzten beiden Faktoren als von 1 wenig verschiedene Korrekturglieder aufgefaßt werden können.

Zunächst eine wiederholt gemachte[3], aber wenig bekannte Folgerung für $x_i = x_j$ bei Zweistoffgemischen: Wenn die beiden letzten Faktoren $= 1$ gesetzt werden dürfen (was bedeutet, daß entweder in (5) und (7) die Zusatzglieder ΔS_{ie} und ΔS_{je} zu vernachlässigen sind, oder das ΔS_e und ΔH_e bezüglich x_i und x_j symmetrisch sind), so gilt in diesem Punkt:

$$\left(\frac{p_i}{p_j}\right)_{x_i = x_j} = \alpha_{ij}, \qquad (9)$$

d. h. das Dampfdruckverhältnis dieser Komponenten in der Mischung wird gleich dem der reinen Komponenten, die Mischung verhält sich im Punkt $x_i = x_j$ wie eine ideale. Trägt man auf (wenn wir übereinkommen, die Bezeichnung so zu wählen, daß $p_{i0} > p_{j0}$, $\alpha_{ij} > 1$ ist)

$$\xi_{iD} = \frac{p_i}{p_i + p_j},\ \xi_{iF} = \frac{x_i}{x_i + x_j},^{*}$$

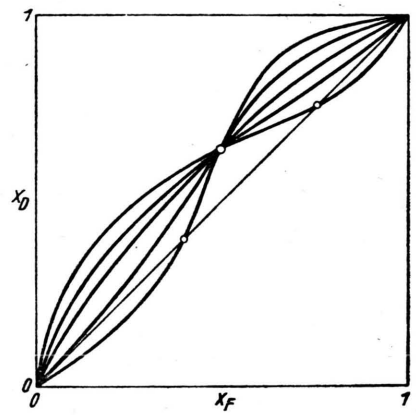


Abb. 1

so ergibt sich in dieser Näherung das Bild der Abb. 1, wo ein festes Verhältnis α_{ij}, aber mit den eben gemachten Einschränkungen beliebige Mischungs-Enthalpien und -Entropien vorausgesetzt sind. Auch beliebig stark vom idealen Verhalten abweichende Mischungen (der Schnittpunkt mit der Geraden $\xi_F = \xi_D$ gibt den azeotropen Punkt) gehen durch den gleichen Punkt für $\xi_F = 0{,}5$. Ein ausführliches Material von Zweistoffgemischen diskutiert Kirejew[3].

Als praktische Konsequenz für die Ermittelung von Siedediagrammen ergibt sich daraus: in dieser Näherung** läßt sich das Siedediagramm für

[1] J. J. von Laar, Z. physik. Chem. **72**, 723 [1910]; Thermodynamik, Groningen 1935; van der Waals, Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustands II usw. (J. A. Barth, Leipzig 1899). J. H. Hildebrand, Solubility, New York 1936; zur Theorie vergl. E. A. Guggenheim, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **135**, 181 [1932]; **148**, 304 [1935]; Trans. Faraday Soc. **33**, 151 [1937]; R. H. Fowler u. G. S. Rushbrooke, Trans. Faraday Soc. **33** [1937]; J. G. Kirkwood, I. physic. Chem. **43**, 97 [1939].

[2] Für ältere Werte an binären Systemen mit entsprechendem Verlauf von ΔH vergl. R. Kremann, R. Meingast u. F. Gugl, Mh. Chem. **35**, 1235—1385 [1914].

[3] K. F. Herzfeld u. W. Heitler, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **31**, 536 [1925]; W. Heitler, Ann. Physik (4) **80**, 630 [1926]; V. Kirejew, Acta physicochim. U.R.S.S. **13**, 454 [1940].

* Diese Größen gehen bei Zweistoffgemischen über in die Molenbrüche x_D und x_F der leichtersiedenden Komponenten in Dampf und Flüssigkeit; wir erhalten also die Destillationsproblemen angemessene übliche Darstellung.

** D. h. die beiden letzten Terme in (10) gleich 1 gesetzt.

x_1	x_2	$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$	$\bar{x}_3$	a_{12}^0	$\bar{a}_{12}$	$\bar{a}_{12}/a_{12}^0$	$A_{13}-A_{23}$
0,822	0,178	0,247	0,053	0,700	1,13	2,58	2,28	760
0,712	0,288	0,214	0,086	0,700	1,18	2,26	1,92	616
0,395	0,605	0,126	0,194	0,67	1,47	2,83	1,93	693
0,158	0,842	0,052	0,278	0,68	1,63	2,85	1,75	776
0,702	0,298	0,428	0,182	0,39	1,24	1,96	1,58	785
0,70	0,30	0,598	0,252	0,16	1,24	1,56	1,26	1016
0,50	0,50	0,02	0,02	0,96	1,37	3,56	2,60	790
							Mittel	777

Tab. 1. *n*-Heptan-Toluol-Anilin*.

* Genauere Messungen würden voraussichtlich einen systematischen Gang in $A_{13}-A_{23}$ hervortreten lassen. Für Anilin bedeutet der Ansatz regulärer Mischung mit symmetrischem ΔH keine gute Näherung. Die Ausdrücke wurden hierfür durch Hinzunehmen asymmetrischer Terme verbessert.

Zweistoffgemische bereits angeben, wenn ein einziger Meßpunkt außerhalb $x_i = x_j$ vorliegt (denn in diesem Falle, $n=2$, $i=1$, $j=2$, bleibt von dem ersten Exponentialglied nur exp $[A_{12}\ (x_2 - x_1)]/RT$, also nur eine willkürliche Konstante).

II.

Außer dem von Kirejew diskutierten Material zeigen Messungen meines früheren Mitarbeiters L. Sieg (über die dieser an anderer Stelle berichten wird), daß mit dieser Näherung formal recht befriedigende Resultate erhalten werden.

Für Mehrstoffsysteme übersehen wir die Verhältnisse am einfachsten bei einem Dreistoffsystem, in welchem wir die dritte Komponente als Zusatz auffassen. Es gilt dann:

$$p_1/p_2 = a_{12}\frac{x_1}{x_2}\exp\left\{A_{12}(x_2 - x_1) + (A_{13} - A_{23})\,x_3\right\}/R\,T \cdot \text{Korrekturglieder.} \quad (10)$$

Bei geeigneter Wahl der Zusatzkomponente 3 kann das Trennverhalten der Komponenten 1 und 2 außerordentlich verbessert werden, z. B. auch ein azeotroper Punkt zum Verschwinden gebracht werden. Als Maß für die Trennfähigkeit führen wir etwa einen Trennfaktor $\bar{a}_{12}$ ein, dadurch definiert, daß zwischen p_1, p_2, x_1, x_2 formal die gleiche Beziehung bestehen soll wie bei idealer Mischung, wo für alle Konzentrationen gilt:

$$p_1/p_2 = a_{12}\,x_1/x_2\,. \quad (11)$$

Vergleich mit (10) zeigt, daß der konzentrationsabhängige Trennfaktor $\bar{a}_{12}$ gegeben ist durch (wenn wir die zugehörigen x überstreichen):

$$\bar{a}_{12} = a_{12}\exp\left[A_{12}(\bar{x}_2 - \bar{x}_1) + (A_{13} - A_{23})\,\bar{x}_3\right]/R\,T \cdot \text{Korrekturfaktor}, \quad (12)$$

während in der nichtidealen Mischung ohne Zusatz (x_1, x_2) gilt:

$$a_{12}^0 = a_{12}\exp\left[A_{12}(x_2 - x_1)\right]/R\,T \cdot \text{Korrekturfaktor}'. \quad (13)$$

Als relative Verbesserung des Trennfaktors durch den Zusatz* ergibt sich:

$$\frac{\bar{a}_{12}}{a_{12}^0} = \exp\left[A_{12}(\bar{x}_2 - x_2 - \bar{x}_1 + x_1) + (A_{13} - A_{23})\,\bar{x}_3\right]/R\,T \cdot \text{Korrekturfaktor}''. \quad (14)$$

In Tab. 1 bringen wir Meßwerte für das System *n-Heptan* (1), *Toluol* (2) und *Anilin* (3) als Zusatzkomponente. Ähnlich günstige Resultate liefert das System *Benzol-Cyclohexan-Anilin*, Tab. 2, das in der S. 577 angegebenen Darstellung nochmals in Abb. 2 zu finden ist.

$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$	$\bar{x}_3$	x_1	x_2	a_{12}^0	$(\bar{a}_{12}/a_{12}^0)$ gem.	$(\bar{a}_{12}/a_{12}^0)$ ber.
0,252	0,110	0,638	0,695	0,305	0,852	1.90	1,95
0,144	0,230	0,626	0,385	0,615	1.064	1,69	1,62
0,061	0,324	0,615	0,160	0,840	1,228	1,47	1,51
berechnet mit $A_{12} = 320$; $A_{13} - A_{23} = 660$							

Tab. 2. Benzol-Cyclohexan-Anilin.
Berechnet mit $A_{12} = 320$; $A_{13} - A_{23} = 660$.

III.

Die hier gebrachte Auswahl aus einem größeren Material zeigt, daß erstens die zu erwarten-

*) Wir finden für sehr verdünnte Lösungen nebenbei das Resultat von S. 576 wieder.

den, praktisch bedeutsamen Effekte vorhanden sind, und daß zweitens der Ansatz (8) ohne die Korrekturglieder bereits eine formal recht gute Beschreibung liefern kann. Trotzdem heißt dies nicht, daß die Annahme „regulärer Mischungen" berechtigt wäre[4]. Es wurde eine größere Anzahl orientierender calorimetrischer Messungen an Zweistoff-Systemen ausgeführt, welche ebenso wie in dem von Scatchard untersuchten Beispiel Benzol-Cyclohexan ergaben, daß die Systeme sich zwar formal durch (8) beschreiben lassen, daß man aber dazu einen kleineren Wert von ΔH nehmen muß, als er experimentell gefunden wird.

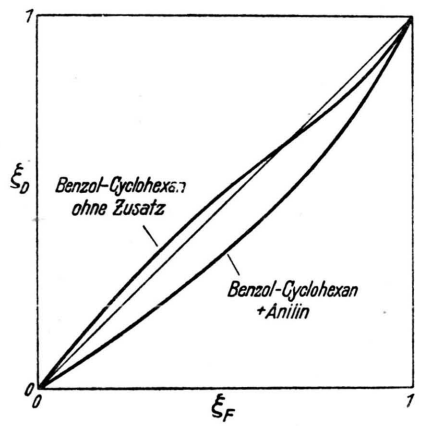


Abb. 2

Das heißt natürlich, daß in Wirklichkeit ΔS größer ist als der Idealwert, daß aber das Glied ΔS_e in erster Näherung zu ΔH proportional ist. Wie bereits Scatchard auseinandersetzte, dürfte dies durch eine besonders große Ordnung in der reinen Flüssigkeit zu deuten sein**.

In Fällen besonders ausgeprägter Ordnung (den als „assoziiert" bekannten Flüssigkeiten) drückt sich dies in bekannter Weise in einer besonders großen Entropieänderung beim Verdampfen (Trouton-Konstante) aus, die durchaus in Parallele zu setzen ist mit der anomalen Mischungsentropie[5]. Die Abweichungen sind nicht etwa klein, sondern zur Beschreibung der Versuche sind in (8) manchmal Werte einzusetzen, die nur etwa der Hälfte der calorimetrischen Werte entsprechen. Ist dies für die in Frage kommenden Stoffgruppen einmal bekannt, so leistet (8) natürlich nützliche Dienste.

Zur ersten Orientierung über die mutmaßliche Wirkung von Zusatzkomponenten ist statt calorimetrischer Messungen vielfach die Beobachtung von kritischen Entmischungstemperaturen am bequemsten. Gemische mit positivem ΔH (negativer Mischungswärme) müssen bei hinreichend niedriger Temperatur in zwei Phasen zerfallen. In der Näherung „regulärer Mischungen" mit $\Delta H = A_{12} n_1 n_2/(n_1 + n_2)$ für ein Zweistoffsystem findet man für die kritische Entmischungstemperatur[6] $T_k = A_{12}/2R$, also numerisch rund gleich dem Maximalwert der Mischungsenthalpie ($= A_{12}/4$ je Mol). So fiel die Wahl für die Destillation von Paraffin-Aromat-Gemischen auf Anilin (bzw. andere Amine oder auch Alkohole) als Zusatzkomponenten, weil bekannt ist, daß die kritischen Entmischungstemperaturen mit Aromaten am tiefsten liegen. Auch hier ist die Näherung regulärer Mischungen mit dem speziellen Ansatz für ΔH natürlich nicht sehr gut, aber für Vergleichszwecke vielfach nützlich. Die Abweichungen rühren wieder zum Teil vom nicht idealen Verhalten der Entropie, darüber hinaus von den vereinfachenden Annahmen über ΔH her, insbesondere der Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit (die besonders für die Form der beobachteten Entmischungskurven eine große Rolle spielt). Beispielsweise ist in dem System Aceton-Schwefelkohlenstoff $\Delta H_{max} = 342$ cal/Mol Mischung[7] bei Zimmertemperatur, $T_k = 222$[8]; hier muß die Mischungsentropie beträchtlich über dem Idealwert liegen. Umgekehrt ist im System Phenol-Wasser Wasser $\Delta H_{max} = 215$ cal, während T_k bei 341° abs. liegt. Diese Diskrepanzen lassen sich aber zu Rückschlüssen auf das Siedeverhalten verwerten.

Entsprechend diesen Erfahrungen mußten zur Darstellung der Ergebnisse in den Tabellen 1 u. 2 A_{ik}-Werte verwendet werden, die nur etwa $^1/_2$ der calorimetrischen entsprachen.

[4] Vergl. G. Scatchard, Trans. Faraday Soc. **33**, 160 [1937]; G. Scatchard u. C. L. Raymond, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1278 [1938]; G. Scatchard, S. E. Wood u. J. M. Mochel, J. physic. Chem. **43**, 119 [1939].

**) Vergl. die Diskussion bei Kirejew[1].

[5] Bis zu einem gewissen Grad sogar quantitativ, vergl. A. J. Staverman, Cohaesie-Krachten in vloeibare Mengsels, Dissertat. Leiden 1938.

[6] Vergl. dazu auch Kirkwood[1].

[7] Hirobe, Landolt-Börnstein.

[8] K. Clusius u. W. Ringer, Z. physik. Chem. (A) **187**, 186 [1940].

IV.

Die praktische Verwendung der Resultate ist evident. Man kann in sehr vielen Fällen das Destillationsverhalten von Gemischen durch Zusätze bessern bzw. nicht trennbare Gemische überhaupt erst durch Destillation trennfähig machen. Hierunter fallen auch die bekannten Beispiele „azeotroper" Destillation.

Für die praktische Ausführung hat man dafür zu sorgen, daß der Zusatz in der gewünschten Konzentration *in* der Destillationskolonne anwesend ist. Je nach dem Siedeverhalten des Zusatzes erreicht man dies durch Aufgeben an einer geeigneten Stelle der Kolonne, in der Blase oder im Kondensator. Die erwähnten Systeme mit Anilin ergaben z. B. ausgezeichnetes Destillationsverhalten, wenn auf eine kontinuierlich arbeitende Kolonne in einigem Abstand unter dem Kopf Anilin zulaufen gelassen wurde. Die leichter siedende Komponente konnte dann rein gewonnen werden, die andere mußte in einer zweiten Kolonne vom Anilin getrennt werden. Aus dem sonst durch Destillation untrennbaren Gemisch Cyclohexan-Benzol, das sich in einer sehr großen Blase befand, konnte fast reines Cyclohexan abdestilliert werden, indem in einer diskontinuierlich arbeitenden Kolonne in der angegebenen Weise Anilin zugegeben wurde, das sich in der Blase anreicherte.

V.

Weiteres Material soll später an anderer Stelle publiziert werden. Die Untersuchung aller in Frage kommenden thermodynamischen Größen an einer Reihe binärer und tertiärer Systeme ist in Angriff genommen worden.

Die voranstehend beschriebenen Ergebnisse wurden während der Jahre 1941 bis 1943 bei dem Versuch der Reindarstellung reaktionskinetisch interessierender Substanzen erhalten.

Über die Hydrolyse einiger organischer Halogenverbindungen in Dioxan-Wasser-Gemischen

Von Horst Böhme und Hans-Jürgen Henning

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem[1]

(Z. Naturforschg. **1**, 580—584 [1946]; eingegangen am 20. Juli 1946)

Die Hydrolyse von Benzylchlorid, Methyl-phenyl-chlor-methan und Diphenyl-chlor-methan wird in Wasser-Dioxan-Gemischen verschiedener Zusammensetzung gemessen. Es wird eine starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Wassergehalt des Mediums festgestellt und darüber hinaus eine Beziehung zwischen den Geschwindigkeitskonstanten und den Dielektrizitätskonstanten der Dioxan-Wasser-Gemische wahrscheinlich gemacht, die sich mathematisch formulieren läßt.

Bei der Messung der Hydrolysegeschwindigkeit organischer Halogenverbindungen ist das chemisch recht indifferente und mit Wasser in jedem Verhältnis mischbare Dioxan als Lösungsmittel sehr geeignet, weil es die Durchführung der Reaktion im homogenen Medium erlaubt. Bei den bisherigen Veröffentlichungen[2] handelt es sich nun meist um spezielle Fragestellungen, während die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Zusammensetzung der Dioxan-Wasser-Gemische bisher noch nicht auf breiterer Basis untersucht wurde. Eine Klärung dieser Frage wurde wünschenswert im Verlauf der vor einiger Zeit durchgeführten Untersuchung[3] sauerstoff- und schwefelhaltiger Halogenverbindungen, deren Hydrolyse in wechselnd zusammengesetzten Di-

[1] Derzeitige Anschrift des Verf.: Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität Marburg (Lahn).

[2] A. R. Olsen u. R. S. Halford, J. Amer. chem. Soc. **59**, 2644 [1937]; D. R. Read u. W. Taylor, J. chem. Soc. [London] **1939**, 478; G. W. Beste u. L. P. Hammet, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2481 [1940].

[3] H. Böhme, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 248 [1941].

IV.

Die praktische Verwendung der Resultate ist evident. Man kann in sehr vielen Fällen das Destillationsverhalten von Gemischen durch Zusätze bessern bzw. nicht trennbare Gemische überhaupt erst durch Destillation trennfähig machen. Hierunter fallen auch die bekannten Beispiele „azeotroper" Destillation.

Für die praktische Ausführung hat man dafür zu sorgen, daß der Zusatz in der gewünschten Konzentration *in* der Destillationskolonne anwesend ist. Je nach dem Siedeverhalten des Zusatzes erreicht man dies durch Aufgeben an einer geeigneten Stelle der Kolonne, in der Blase oder im Kondensator. Die erwähnten Systeme mit Anilin ergaben z. B. ausgezeichnetes Destillationsverhalten, wenn auf eine kontinuierlich arbeitende Kolonne in einigem Abstand unter dem Kopf Anilin zulaufen gelassen wurde. Die leichter siedende Komponente konnte dann rein gewonnen werden, die andere mußte in einer zweiten Kolonne vom Anilin getrennt werden. Aus dem sonst durch Destillation untrennbaren Gemisch Cyclohexan-Benzol, das sich in einer sehr großen Blase befand, konnte fast reines Cyclohexan abdestilliert werden, indem in einer diskontinuierlich arbeitenden Kolonne in der angegebenen Weise Anilin zugegeben wurde, das sich in der Blase anreicherte.

V.

Weiteres Material soll später an anderer Stelle publiziert werden. Die Untersuchung aller in Frage kommenden thermodynamischen Größen an einer Reihe binärer und tertiärer Systeme ist in Angriff genommen worden.

Die voranstehend beschriebenen Ergebnisse wurden während der Jahre 1941 bis 1943 bei dem Versuch der Reindarstellung reaktionskinetisch interessierender Substanzen erhalten.

Über die Hydrolyse einiger organischer Halogenverbindungen in Dioxan-Wasser-Gemischen

Von Horst Böhme und Hans-Jürgen Henning

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem[1]

(Z. Naturforschg. **1**, 580—584 [1946]; eingegangen am 20. Juli 1946)

Die Hydrolyse von Benzylchlorid, Methyl-phenyl-chlor-methan und Diphenyl-chlor-methan wird in Wasser-Dioxan-Gemischen verschiedener Zusammensetzung gemessen. Es wird eine starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Wassergehalt des Mediums festgestellt und darüber hinaus eine Beziehung zwischen den Geschwindigkeitskonstanten und den Dielektrizitätskonstanten der Dioxan-Wasser-Gemische wahrscheinlich gemacht, die sich mathematisch formulieren läßt.

Bei der Messung der Hydrolysegeschwindigkeit organischer Halogenverbindungen ist das chemisch recht indifferente und mit Wasser in jedem Verhältnis mischbare Dioxan als Lösungsmittel sehr geeignet, weil es die Durchführung der Reaktion im homogenen Medium erlaubt. Bei den bisherigen Veröffentlichungen[2] handelt es sich nun meist um spezielle Fragestellungen, während die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Zusammensetzung der Dioxan-Wasser-Gemische bisher noch nicht auf breiterer Basis untersucht wurde. Eine Klärung dieser Frage wurde wünschenswert im Verlauf der vor einiger Zeit durchgeführten Untersuchung[3] sauerstoff- und schwefelhaltiger Halogenverbindungen, deren Hydrolyse in wechselnd zusammengesetzten Di-

[1] Derzeitige Anschrift des Verf.: Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität Marburg (Lahn).

[2] A. R. Olsen u. R. S. Halford, J. Amer. chem. Soc. **59**, 2644 [1937]; D. R. Read u. W. Taylor, J. chem. Soc. [London] **1939**, 478; G. W. Beste u. L. P. Hammet, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2481 [1940].

[3] H. Böhme, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 248 [1941].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

oxan-Wasser-Gemischen gemessen wurde. Hierbei war die Frage offen geblieben, ob die bei größeren Wasserkonzentrationen gemessenen höheren Hydrolyse-Geschwindigkeiten allein auf die damit verbundene Steigerung der Umsetzungsmöglichkeit zurückzuführen ist, oder ob daneben noch andere Faktoren wie die Änderung der Dielektrizitätskonstanten (D.K.) eine Rolle spielen. Bei Umsetzungen, die als Kryptoionenreaktionen im Sinne von H. Meerwein verlaufen, war nämlich durch Untersuchung in Lösungsmitteln mit verschiedener D.K. eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den dielektrischen Eigenschaften des Lösungsmittels schon früher wahrscheinlich gemacht worden[4]. Da das System Wasser-Dioxan im Hinblick auf diese Eigenschaften sehr gründlich untersucht ist[5] und hier die D.K. in durchsichtiger Weise vom Mischungsverhältnis der beiden Komponenten abhängt, schien eine Möglichkeit gegeben, die Geschwindigkeit der Hydrolyse bei verschiedener D.K. des Mediums messen zu können, wobei aber im Gegensatz zu den früheren Versuchen nicht nur eine lückenlose Reihe von Medien verschiedener D.K. realisierbar ist, sondern darüber hinaus auch die durch verschiedenen chemischen Bau der Lösungsmittel bedingten speziellen Einflüsse ausgeschaltet sind. Wir haben daher die Hydrolyse einiger einfacher Halogenverbindungen in Dioxan-Wasser-Gemischen verschiedener Zusammensetzung untersucht.

Das relativ reaktionsträge *Benzylchlorid* wurde bei 100° und hohem Wasserüberschuß hydrolysiert. Abb. 1 zeigt die Geschwindigkeitskonstanten der nach der I. Ordnung verlaufenden Reaktion, aufgetragen gegen die Mole Wasser, die auf 1 Mol Halogenverbindung in einem Wasser-Dioxan-Gemisch konstanter Zusammensetzung (30,0% Wasser) kommen[6]. Die Kurve gibt also lediglich die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von dem verschiedenen molaren Verhältnis Halogenverbindung:Wasser wieder. Dieser Einfluß ist relativ gering, die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wächst um etwa 50 % bei einer Verzehnfachung des molaren Wasserüberschusses.

Ganz anders liegen die Verhältnisse aber, wenn bei gleichbleibendem molaren Verhältnis von Halogenverbindung:Wasser die Hydrolyse im verschieden zusammengesetzten Dioxan-Wasser-Gemisch gemessen wird. In Abb. 2 sind die bei Verwendung von 200 Mol Wasser auf 1 Mol Halogenverbindung erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten I. Ordnung gegen den jeweils ange-

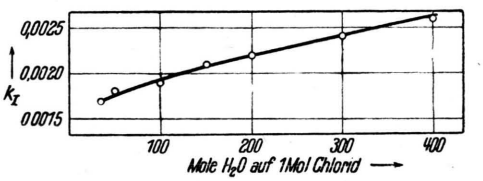


Abb. 1. Hydrolyse von Benzylchlorid bei 100° in einem 30,0-proz. Wasser-Dioxan-Gemisch. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom mol. Wasserüberschuß.

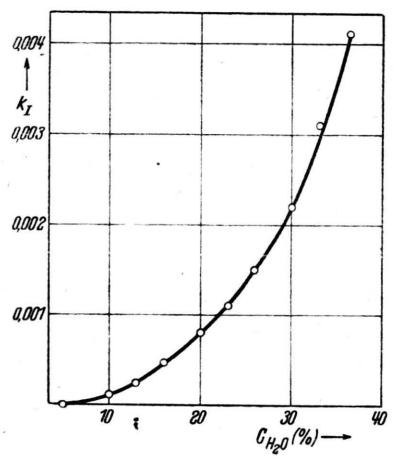


Abb. 2. Hydrolyse von Benzylchlorid bei 100° und konstantem mol. Wasserüberschuß (1 : 200). Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten vom proz. Wassergehalt des Mediums.

wandten prozentualen Wassergehalt des Lösungsmittelgemisches aufgetragen. Man erkennt ein starkes Anwachsen der Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit vom Wassergehalt des Mediums; eine Steigerung der Wasserkonzentration um etwa das 7-fache bewirkt eine Erhöhung der Konstanten auf einen über 200-mal größeren Wert. Von besonderem Interesse ist nun, daß man beim Auftragen der *Logarithmen* der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten gegen die *Logarith-*

[4] Z. B. H. Meerwein u. K. van Emster, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 2500 [1922]; K. Bodendorf u. H. Böhme, Liebigs Ann. Chem. **516**, 1 [1935].

[5] G. Akerlöf u. O. A. Short, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1241 [1936].

[6] Beste u. Hammet [2] haben ähnliche Versuche bei 50° und einer anderen Zusammensetzung des Dioxan-Wasser-Gemisches bereits durchgeführt und ähnliche Ergebnisse erzielt.

men der Wasserkonzentrationen eine Gerade erhält (Abb. 3).

Ähnliche Verhältnisse fanden wir auch bei den sekundären Chloriden *Methyl-phenyl-chlor-methan* und *Diphenyl-chlor-methan*. Diese Verbindungen sind wesentlich reaktionsfähiger als Benzylchlorid, so daß entsprechende Messungen auch bei tieferen Temperaturen durchgeführt werden konnten. Es finden sich in Abb. 3 für die verschiedenen Reaktionen die Logarithmen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten gegen die Logarithmen

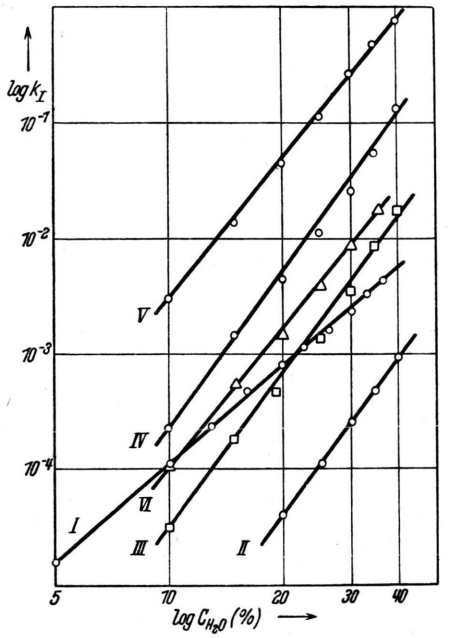


Abb. 3. Hydrolyse bei konstantem mol. Wasserüberschuß (1 : 200) von Benzylchlorid bei 100° (I), Methyl-phenyl-chlor-methan bei 25° (II), bei 50° (III), bei 70° (IV), bei 100° (V), von Diphenyl-chlor-metan bei 25° (VI). Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten vom proz. Wassergehalt (logarithmisch dargestellt).

der Wassergehalte des Mediums aufgetragen. In allen Fällen ist also das molare Verhältnis von Halogenverbindung : Wasser wie 1 : 200. Die Messungen mit Methyl-phenyl-chlor-methan bei vier verschiedenen Temperaturen (25, 50, 70 und 100°) werden in der doppelt logarithmischen Darstellung durch vier annähernd parallel liegende Gerade wiedergegeben[7].

[7] Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten folgt der Arrheniusschen Gleichung. Die dekadischen Temperaturkoeffizienten schwanken zwischen 1,8 und 3,0.

Versuche mit dem sehr reaktionsfähigen *Triphenyl-chlor-methan* sind insofern weniger übersichtlich, als die Reaktion bei dem hier erforderlichen geringen Wasserüberschuß zu einem Gleichgewicht führt. Diese Befunde sollen noch ergänzt werden; sie zeigen aber gleichfalls einwandfrei, daß auch hier die Reaktionsgeschwindigkeit in erster Linie von der Zusammensetzung des Dioxan-Wasser-Gemisches abhängt, während die Lage des Gleichgewichtes vor allem durch das Verhältnis der molaren Konzentrationen der beiden Reaktionsteilnehmer bestimmt wird.

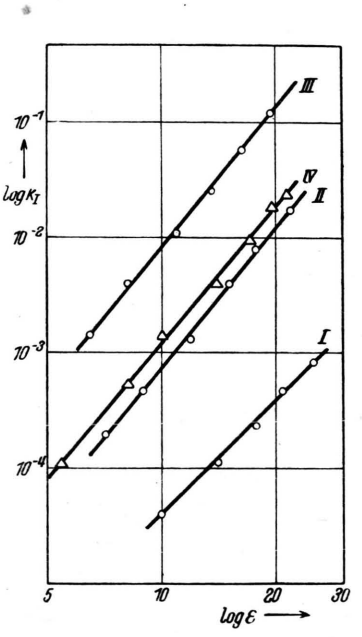


Abb. 4. Hydrolyse bei konstantem mol. Wasserüberschuß (1 : 200) von Methyl-phenyl-chlor-methan bei 25° (I), bei 50° (II), bei 70° (III), von Diphenyl-chlor-methan bei 25° (IV). Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von der Dielektrizitätskonstanten des Mediums (logarithmisch dargestellt).

Die gefundene starke Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit der untersuchten Halogenverbindungen von der Zusammensetzung des Dioxan-Wasser-Gemisches kann als Hinweis darauf angesehen werden, daß die Dielektrizitätskonstante des Mediums eine wichtige Rolle bei der Reaktion spielt. Es ist in diesem Zusammenhang von Interesse, daß man gleichfalls eine Gerade erhält, wenn man an Stelle der Logarithmen der prozentualen Zusammensetzung des Dioxan-Wasser-Gemisches die der zugehörigen Dielektrizitäts-

Min.	ccm 0,1-*n*. KOH	k_I
15	0,59	—
64	2,32	0,00163
128	4,54	0,00170
364	10,92	0,00175
513	12,65	0,00153
593	15,52	0,00187
1434	21,25	0,00172
ber. Endwert	23,22	—

k_I (im Mittel) 0,0017

Tab. 1. *Benzylchlorid* / 100° C; 3,008 g Sbst., 15,0 g Wasser, 35,0 g Dioxan; 30,0 Gew.-% Wasser im Lösungsmittel. 5 ccm Reaktionsgemisch wiegen 5,18 g. Sbst.: 0,464-*mol.*, Wasser: 16,3-*mol.* (Verh. 1 : 35,0).

Min.	ccm 0,1-*n*. KOH	k_I
15	0,13	—
63	0,35	0,00240
126	0,60	0,00239
361	1,36	0,00271
591	1,72	0,00269
ber. Endwert	2,15	—

k_I (im Mittel) 0,0026

Tab. 2. *Benzylchlorid* / 100° C; 0,265 g Sbst., 15,0 g Wasser, 35,0 g Dioxan; 30,0 Gew.-% Wasser im Lösungsmittel. 5 ccm Reaktionsgemisch wiegen 5,15 g. Sbst.: 0,0429-*mol.*, Wasser: 17,1-*mol.* (Verh. 1 : 397).

Min.	ccm 0,1-*n*. KOH	k_I
14	0,02	—
78	0,03	0,000112
576	0,11	0,000116
1728	0,25	0,000103
4554	0,59	0,000113
5810	0,66	0,000103
7550	0,85	0,000117
10010	0,98	0,000113
ber. Endwert	1,44	—

k_I (im Mittel) 0,00011

Tab. 3. *Diphenyl-chlor-methan* / 25 °C; 0,284 g Sbst., 5,00 g Wasser, 45,0 g Dioxan; 10,0 Gew.-% Wasser im Lösungsmittel. 5 ccm Reaktionsgemisch wiegen 5,17 g. Sbst.: 0,0288-*mol.*, Wasser: 5,71-*mol.* (Verh. 1 : 198).

Min.	ccm 0,1-*n*. KOH	k_I
1	2,87	—
2	4,31	0,737
3	5,01	0,747
4	5,33	0,740
ber. Endwert	5,63	—

k_I (im Mittel) 0,74

Tab. 4. *Methyl-phenyl-chlor-methan* / 100° C; 0,784 g Sbst., 20,0 g Wasser, 30,0 g Dioxan; 40,0 Gew.-% Wasser im Lösungsmittel. 5 ccm Gemisch wiegen 5,13 g. Sbst.: 0,113-*mol.*, Wasser: 22,4-*mol.* (Verh. 1 : 199).

konstanten[8] gegen die Logarithmen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aufträgt (Abb. 4). Beide Größen sind also miteinander durch die Beziehung

$$\log k = m \cdot \log \varepsilon + \log n$$
$$k = n \cdot \varepsilon^m$$

verknüpft, wobei die Werte für m und n aus den Neigungen der Geraden bzw. den Ordinatenabschnitten entnommen werden können.

Unsere Befunde, die zu weiteren Versuchen anregen und nach den verschiedensten Richtungen ergänzt und erweitert werden sollen, lassen sich also zwanglos durch die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der D.K. des Mediums deuten. Diese Tatsache kann gleichzeitig als Stütze für die Auffassung dieser Hydrolysen als Kryptoionenreaktionen angesehen werden. Dafür spricht auch, daß man bei Verwendung von optisch aktivem Phenyl-methyl-chlormethan eine nach der 1. Ordnung verlaufende vollständige Racemisierung beobachtet, die in allen untersuchten Fällen mit derselben Geschwindigkeit verläuft wie die titrimetrisch gemessene Hydrolyse.

[8] Berechnet aus den Angaben von Akerlöf u. Short[5]. Die durch die im Verlauf der Reaktion gebildeten Hydrolyseprodukte bedingte kontinuierliche Änderung der Dielektrizitätskonstanten blieb dabei zunächst unberücksichtigt.

Beschreibung der Versuche

Die verwendeten Halogenverbindungen wurden nach den im Schrifttum angegebenen Verfahren dargestellt und durch mehrmalige Destillation über eine Widmer-Kolonne gereinigt. Das als Lösungsmittel benutzte Dioxan wurde nach den Angaben von E. Eigenberger[9] und R. Leimu[10] gereinigt.

Zur Durchführung der Messung wurde eine genau gewogene Menge der Halogenverbindung in der berechneten Gewichtsmenge Dioxan gelöst und mit der berechneten, meist volumetrisch abgemessenen Menge Wasser versetzt. Im allgemeinen waren diese Mengen so gewählt, daß von insgesamt etwa 50 g Reaktionsgemisch ausgegangen wurde, von denen je 5 ccm für

[9] J. prakt. Chem. (2) **130**, 78 [1931].
[10] Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1040 [1937].

eine Einzelbestimmung herauspipettiert wurden. Von zwei derartigen Proben bestimmte man das genaue Gewicht, um auf die Einwaage umrechnen zu können. Die Lösungen wurden bei den 25°-Versuchen in Schliffkolben im Thermostaten aufbewahrt (Temperaturkonstanz ± 0,02°); bei den bei höheren Temperaturen durchgeführten Messungen befanden sich die Proben in zugeschmolzenen Röhren aus Jenaer Fiolaxglas, die im Thermostaten oder siedenden Wasserbad erhitzt wurden. Nach Herausnehmen bzw. der Entnahme aus dem Schliffkolben wurde stets in Eiswasser abgeschreckt.

Die Bestimmung des im Verlauf der Hydrolyse gebildeten Halogenwasserstoffes erfolgte durch Titration mit 0,1-*n*. alkohol. Kalilauge gegen Rosolsäure als Indikator. Lediglich beim Triphenyl-chlormethan wurde zur Titration eine 0,1-*n*. Lösung von Triäthylamin (Sdp. 89°) in Dioxan verwendet (Dimethylaminoazobenzol als Indikator)[2].

Die Berechnung der Konstanten erfolgte nach der Formel

$$k_I = \frac{\log a_0 - \log a_t}{0{,}4343 \cdot t}$$

Als Anfangswert diente im allgemeinen der erste Titrationswert, ausnahmsweise bei sehr langsam verlaufenden Hydrolysen auch der Zeitpunkt des Zusammengebens von Chlorid und Wasser.

Aus der großen Zahl der Messungen[11] sollen hier nur vier Beispiele herausgegriffen werden, die neben der Anlage der Versuche zeigen sollen, daß die angegebenen Werte von befriedigender Konstanz sind.

[11] Diplomarbeit H.-J. Henning, Berlin 1945.

Über blutgerinnungshemmende Substanzen[1]

Von E. Husemann, K. N. von Kaulla und R. Kappesser

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie
des Chemischen Laboratoriums und der Chirurgischen Klinik der Universität Freiburg/Br.

(Z. Naturforschg. **1**, 584—591 [1946]; eingegangen am 5. August 1946)

Es wurden Schwefelsäureester polymerhomologer Reihen von Cellulosen, Polyvinylalkoholen, Stärken und Glykogenen hergestellt und auf ihre dem Heparin ähnliche blutgerinnungshemmende Wirksamkeit sowie ihre Toxizität untersucht, um den Einfluß von Molekülgestalt und Molekülgröße zu studieren. Es ergab sich, daß die unverzweigten Cellulosen und Polyvinylalkohole sehr wirksam sind, während die verzweigten Stärken und kugeligen Glykogene die Blutgerinnung wesentlich weniger, z. Tl. gar nicht hemmen. Bei den unverzweigten Produkten nimmt die Wirksamkeit mit steigendem Molekulargewicht in geringem Maße ab, die Toxizität ganz erheblich zu. Größte Wirksamkeit und geringste Toxizität fanden sich bei Fadenmolekülen mit Polymerisationsgraden zwischen etwa 20 und 80.

Im Xylanschwefelsäureester wurde eine sehr wirksame und nahezu untoxische Substanz gefunden, die bereits klinisch mit Erfolg bei akuter Thrombose verwandt werden konnte.

Man kennt eine Reihe von Substanzen, die den komplexen und noch nicht in allen Einzelheiten geklärten Vorgang der Blutgerinnung hemmen bzw. ganz verhindern. Die Kenntnis derartiger Stoffe und ihrer Wirkung ist von erheblicher Bedeutung, da es mit ihrer Hilfe möglich ist, postoperativen Thrombosen und Embolien vorzubeugen[2]. Bisher sind nur zwei chemisch und in der Art ihrer Wirkung sehr verschiedenartige Stoffe mit Erfolg in die Therapie eingeführt worden, das Heparin, ein glucosaminhaltiges, mit Schwefelsäure verestertes Polysaccharid[3], das aus Tierlebern gewonnen wird, und das 3.3'-Methylendihydroxycumarin.

Mehrfach ist versucht worden, das Heparin, das nur schwierig in größeren Mengen zugänglich ist, durch andere Polysaccharid-Schwefelsäureester zu ersetzen. Bei den ausgedehnten Untersuchungen von Bergström[4] sowie Karrer und Mitarbeitern[5] zeigte sich, daß die Schwefelsäureester von Cellulose, Pektin, Chitin und Chondroi-

[1] 320. Mitteilg. über makromolekulare Verbindungen, 319. Mitteilg. vergl. E. Husemann, Zbl. Chem. **22**, 132 [1944].

[2] Vergl. z. B. bei K. N. v. Kaulla, Münch. med. Wschr. **1941**, 931; **1943**, 399.

[3] Jorpes, Heparin, its chemistry, physiology and application in medicine, Oxford 1939.

[4] Bergström, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **238**, 163 [1936].

[5] P. Karrer, H. König u. Usteri, Helv. chim. Acta **26**, 1296 [1943].

eine Einzelbestimmung herauspipettiert wurden. Von zwei derartigen Proben bestimmte man das genaue Gewicht, um auf die Einwaage umrechnen zu können. Die Lösungen wurden bei den 25°-Versuchen in Schliffkolben im Thermostaten aufbewahrt (Temperaturkonstanz ± 0,02°); bei den bei höheren Temperaturen durchgeführten Messungen befanden sich die Proben in zugeschmolzenen Röhren aus Jenaer Fiolaxglas, die im Thermostaten oder siedenden Wasserbad erhitzt wurden. Nach Herausnehmen bzw. der Entnahme aus dem Schliffkolben wurde stets in Eiswasser abgeschreckt.

Die Bestimmung des im Verlauf der Hydrolyse gebildeten Halogenwasserstoffes erfolgte durch Titration mit 0,1-*n*. alkohol. Kalilauge gegen Rosolsäure als Indikator. Lediglich beim Triphenyl-chlormethan wurde zur Titration eine 0,1-*n*. Lösung von Triäthylamin (Sdp. 89°) in Dioxan verwendet (Dimethylaminoazobenzol als Indikator)[2].

Die Berechnung der Konstanten erfolgte nach der Formel

$$k_I = \frac{\log a_0 - \log a_t}{0{,}4343 \cdot t}$$

Als Anfangswert diente im allgemeinen der erste Titrationswert, ausnahmsweise bei sehr langsam verlaufenden Hydrolysen auch der Zeitpunkt des Zusammengebens von Chlorid und Wasser.

Aus der großen Zahl der Messungen[11] sollen hier nur vier Beispiele herausgegriffen werden, die neben der Anlage der Versuche zeigen sollen, daß die angegebenen Werte von befriedigender Konstanz sind.

[11] Diplomarbeit H.-J. Henning, Berlin 1945.

Über blutgerinnungshemmende Substanzen[1]

Von E. Husemann, K. N. von Kaulla und R. Kappesser

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie
des Chemischen Laboratoriums und der Chirurgischen Klinik der Universität Freiburg/Br.

(Z. Naturforschg. **1**, 584—591 [1946]; eingegangen am 5. August 1946)

Es wurden Schwefelsäureester polymerhomologer Reihen von Cellulosen, Polyvinylalkoholen, Stärken und Glykogenen hergestellt und auf ihre dem Heparin ähnliche blutgerinnungshemmende Wirksamkeit sowie ihre Toxizität untersucht, um den Einfluß von Molekülgestalt und Molekülgröße zu studieren. Es ergab sich, daß die unverzweigten Cellulosen und Polyvinylalkohole sehr wirksam sind, während die verzweigten Stärken und kugeligen Glykogene die Blutgerinnung wesentlich weniger, z. Tl. gar nicht hemmen. Bei den unverzweigten Produkten nimmt die Wirksamkeit mit steigendem Molekulargewicht in geringem Maße ab, die Toxizität ganz erheblich zu. Größte Wirksamkeit und geringste Toxizität fanden sich bei Fadenmolekülen mit Polymerisationsgraden zwischen etwa 20 und 80.

Im Xylanschwefelsäureester wurde eine sehr wirksame und nahezu untoxische Substanz gefunden, die bereits klinisch mit Erfolg bei akuter Thrombose verwandt werden konnte.

Man kennt eine Reihe von Substanzen, die den komplexen und noch nicht in allen Einzelheiten geklärten Vorgang der Blutgerinnung hemmen bzw. ganz verhindern. Die Kenntnis derartiger Stoffe und ihrer Wirkung ist von erheblicher Bedeutung, da es mit ihrer Hilfe möglich ist, postoperativen Thrombosen und Embolien vorzubeugen[2]. Bisher sind nur zwei chemisch und in der Art ihrer Wirkung sehr verschiedenartige Stoffe mit Erfolg in die Therapie eingeführt worden, das Heparin, ein glucosaminhaltiges, mit Schwefelsäure verestertes Polysaccharid[3], das aus Tierlebern gewonnen wird, und das 3.3'-Methylendihydroxycumarin.

Mehrfach ist versucht worden, das Heparin, das nur schwierig in größeren Mengen zugänglich ist, durch andere Polysaccharid-Schwefelsäureester zu ersetzen. Bei den ausgedehnten Untersuchungen von Bergström[4] sowie Karrer und Mitarbeitern[5] zeigte sich, daß die Schwefelsäureester von Cellulose, Pektin, Chitin und Chondroi-

[1] 320. Mitteilg. über makromolekulare Verbindungen, 319. Mitteilg. vergl. E. Husemann, Zbl. Chem. **22**, 132 [1944].

[2] Vergl. z. B. bei K. N. v. Kaulla, Münch. med. Wschr. **1941**, 931; **1943**, 399.

[3] Jorpes, Heparin, its chemistry, physiology and application in medicine, Oxford 1939.

[4] Bergström, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **238**, 163 [1936].

[5] P. Karrer, H. König u. Usteri, Helv. chim. Acta **26**, 1296 [1943].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

tinschwefelsäure im gleichen Sinn wirken, während die entsprechenden Derivate von Stärke und Glykogen die Blutgerinnung wesentlich weniger beeinflussen. Die wirksamen Präparate ebenso wie die Polyanetholsulfosäure[6] sind jedoch sehr toxisch, so daß eine therapeutische Verwendung nicht in Frage kommt.

Bei allen Untersuchungen wurden weder die Molekulargewichte der Präparate bestimmt, noch berücksichtigt, daß die Polysaccharide nach H. Staudinger und E. Husemann[7] sich wesentlich in der Gestalt ihrer Moleküle unterscheiden; so besitzt z. B. die Cellulose langgestreckte Fadenmoleküle, die Stärke verzweigte, aber doch längliche Moleküle, und das Glykogen sehr stark verzweigte Kugelmoleküle. Deshalb wurde die Abhängigkeit der Wirksamkeit und Toxizität von der Größe und Gestalt der Moleküle systematisch untersucht, um festzustellen, in welchem Bereich optimale Eigenschaften zu erwarten sind. Durch solche Untersuchungen können auch unsere Kenntnisse über den Mechanismus der Blutgerinnung wesentlich erweitert werden.

I. Die Abhängigkeit der Wirksamkeit und Toxizität von der Molekülgröße

Die Abhängigkeit der Wirksamkeit und der Toxizität der Ester von der Molekülgröße läßt sich am besten durch Untersuchung von polymerhomologen Reihen prüfen, da bei gleichbleibender chemischer Zusammensetzung nur der Polymerisationsgrad variiert wird.

Wir stellten daher zunächst *Cellulose-Schwefelsäureester* verschiedenen Abbaugrades her und bestimmten die Wirksamkeit der Präparate in vivo und in vitro sowie die Toxizität gegenüber Kaninchen. Zur exakten Bestimmung des Polymerisationsgrades wurden von allen Produkten Viscositätsmessungen in 0,5-*n*. Kochsalzlösung durchgeführt. Die Z_η-Werte zeigt Tab. 1.

Sie wurden aus den η_{sp}/c-Werten nach der von G. V. Schulz[8] aufgestellten Formel:

$$Z_\eta = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + K_\eta \cdot \eta_{sp}}$$

berechnet. K_η beträgt 0,28.

Nr.	Konz. in g/l	η_{sp}	η_{sp}/c	Z_η	DP
C_2	6,64	0,178	0,0268	0,0256	42
C_3	3,32	0,102	0,0307	0,0298	49
C_4	2,16	0,150	0,0694	0,0665	119
C_5	2,07	0,175	0,0844	0,0881	132
C_6	1,69	0,570	0,337	0,290	473
C_8	0,83	0,390	0,470	0,424	692

Tab. 1. Z_η-Werte von polymerhomologen Cellulose-Schwefelsäureestern in 0,5-*n*. NaCl (DP = durchschnittl. Polymerisationsgrad).

Zur Bestimmung der K_m-Konstante des Staudingerschen Viscositätsgesetzes[9]

$$Z_\eta = K_m \cdot P,$$

die zur Berechnung der Molekulargewichte aus den Viscositätsdaten notwendig ist, wurden an den Präparaten C_5 und C_6 osmotische Messungen im gleichen Lösungsmittel durchgeführt unter Verwendung der von G. V. Schulz[10] konstruierten osmotischen Zellen. Das Molekulargewicht ermittelten wir aus den p/c-Werten durch graphische Extrapolation nach dem *van't Hoff*schen Gesetz. Die Messungen zeigt Tab. 2.

Nr.	Konz. in g/l	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	lim p/c	Mol.-Gew.
C_5	4,145	1,35	0,326		
	8,29	2,66	0,321	0,328	75000
	12,44	3,87	0,311		
C_6	4,235	0,677	0,160		
	8,47	1,74	0,206	0,112	220000
	12,71	3,28	0,258		

Tab. 2. Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an Cellulose-Schwefelsäureestern in 0,5-*n*. NaCl.

Die aus diesen Daten ermittelten K_m-Konstanten (vergl. Tab. 3) stimmen nicht sehr gut miteinander überein, da beim Präparat C_5 vermutlich eine geringe Diffusion durch die Membran stattgefunden hat, wie aus dem Absinken der p/c-Werte hervorgeht. Den Polymerisationsgradberechnungen (Tab. 1, letzte Spalte) wurde daher der Wert von $6{,}2 \cdot 10^{-4}$ zugrunde gelegt.

Die Wirksamkeit und Toxizität dieser Präparate[11], die im Versuchsteil näher charakterisiert

[6] v. Hoffmann-La Roche, Basel, als „Liquoid Roche" im Handel.
[7] Liebigs Ann. Chem. **527**, 234 [1937]; **530**, 1 [1937].
[8] G. V. Schulz u. F. Blaschke, J. prakt. Chem. **158**, 130 [1941].
[9] H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, 2. Aufl. Braunschweig 1941.
[10] Z. physik. Chem. Abt. A **176**, 317 [1936].
[11] Über die Durchführung der Bestimmung von Wirksamkeit und Toxizität vergl. K. N. v. Kaulla, Klin. Wschr. **1943**, Nr. 10; Z. exper. Med. im Druck.

Nr.	Z_η	DP	$K_m \cdot 10^4$
C_5	0,0811	160	5,07
C_6	0,290	468	6,20

Tab. 3. K_m-Konstanten der Cellulose-Schwefelsäureester in 0.5-*n*. NaCl.

werden, angegeben in der Zunahme der Blutgerinnungszeit und der dosis letalis bei intravenöser Injektion am Kaninchen, zeigt Tab. 4. Wie man sieht, nimmt die Wirksamkeit mit steigendem Molekulargewicht in geringem Maße ab, während die Toxizität erheblich ansteigt.

Nr.	DP	Mol.-Gew.	Zunahme der Blutgerinnungszeit bei einer Konz. von 12,5 γ/ml	Dosis letalis
C_7	692	322000	288%	3 mg
C_6	473	220000	—	—
C_5	132	75000	400%	30-40 mg
C_4	119	56000	—	—
C_3	45	21000	733%	$\geqslant$ 60 mg
C_2	42	20000	—	—

Tab. 4. Abhängigkeit der Wirksamkeit und der Toxizität von Cellulose-Schwefelsäureestern vom Molekulargewicht.

Um zu prüfen, ob hier ein allgemeiner Tatbestand vorliegt, untersuchten wir in ähnlicher Weise eine polymerhomologe Reihe von *Polyvinylalkohol-Schwefelsäureestern*[12], die aus technischen Polyvinylalkoholen hergestellt worden waren. Wie bei den Cellulosesäureestern wurden auch bei diesen Produkten Viscositätsmessungen in 0,5-*n*. NaCl durchgeführt (vergl. Tab. 5) und zur Bestimmung des K_m-Wertes das höchstmolekulare Präparat PV_3 osmotisch gemessen (vergl. Tab. 6).

Nr.	Konz. in g/l	η_{sp}	η_{sp}/c	Z_η	DP
PV_1	3,698	0,140	0,0379	0,0356	294
PV_2	1,832	0,120	0,0654	0,0632	522
PV_3	1,313	0,157	0,1196	0,1144	945

Tab. 5. Viscositätsmessungen an Polyvinylalkohol-Schwefelsäureestern in 0,5-*n*. NaCl.

[12] Chargaff, Bancroft u. Stanly-Brown, J. biol. Chemistry **115**, 155 [1936].

Nr.	Konz. in g/l	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	lim p/c	Mol.-Gew.
PVS_3	4,32	1,06	0,245	0,178	138200
	8,64	2,70	0,313		

Tab. 6. Osmotische Molekulargewichtsbestimmung an einem Polyvinylalkohol-Schwefelsäureester in 0,5-*n*. NaCl.

Die K_m-Konstante berechnet sich zu $1{,}24 \cdot 10^{-4}$. Mit diesem Wert wurden die Polymerisationsgrade der Tab. 5 ermittelt.

Auch diese Polyvinylalkohol-Schwefelsäureester wurden auf ihre Wirksamkeit und Toxizität geprüft. Wie Tab. 7 zeigt, nimmt auch in dieser polymerhomologen Reihe die Wirksamkeit mit steigendem Molekulargewicht ab, während die Toxizität erheblich ansteigt.

Nr.	DP	Mol.-Gew.	Zunahme der Blutgerinnungszeit bei einer Konz. von 12,5 γ/ml	Dosis letalis
PVS_3	945	138200	443%	30 mg
PVS_2	322	76500	493%	—
PVS_1	294	43000	510%	$\geqslant$ 30 mg

Tab. 7. Abhängigkeit der Wirksamkeit und der Toxizität von Polyvinylalkohol-Schwefelsäureestern vom Molekulargewicht.

II. Abhängigkeit der Wirksamkeit von der Molekülgestalt

Zur Prüfung dieser Frage eignen sich besonders Stärke und Glykogen, die nach H. Staudinger und E. Husemann[7] verzweigte Struktur besitzen. Die Glykogenmoleküle sind sogar infolge starker Verzweigung kugelig. Es wurden daher *Schwefelsäureester* von *Stärken* und *Glykogenen* verschiedenen Polymerisationsgrades sowie den Stärkebestandteilen *Amylose* und *Amylopektin*, die sich möglicherweise im Verzweigungsgrad unterscheiden, hergestellt, charakterisiert und auf ihre Wirksamkeit geprüft.

Zur Bestimmung der Molekulargewichte wurden viscosimetrische und osmotische Messungen durchgeführt (Tab. 8 und 9).

Da für Kugelmoleküle das Staudingersche Viscositätsgesetz nicht gilt, konnten die Molekulargewichte der Glykogene nicht mit Hilfe der Viscositätsmessungen ermittelt werden. Mit der

Nr.	Substanz	Konz. g/l	η_{sp}	η_{sp}/c	Z_η	DP
St_1	Glykogen, 4 1/2 min mit HCl abgebaut	12,76	0,083	0,00651	0,00636	ca. 50
St_2	Glykogen, hochmolekular	12,76	0,079	0,00620	0,00606	727
St_3	Stärke, 4 min mit HCl abgebaut	26,73	0,113	0,00423	0,00410	29
St_4	Amylopektin, 2 min mit HCl abgebaut	6,76	0,173	0,0256	0,0245	172
St_5	Amylose	13,05	0,468	0,0359	0,0317	224

Tab. 8. Viscositätsmessungen an Stärke- und Glykogen-Schwefelsäureestern in 0,5-*n*. NaCl.

osmotischen Methode ließ sich nur das Molekulargewicht des höheren Glykogens bestimmen. Der Polymerisationsgrad von St_1 wird annähernd 50 betragen.

Die K_m-Konstante der Stärke-Schwefelsäureester wurde durch osmotische Messungen an dem Amylosederivat St_5 ermittelt, da die Präparate St_3 und St_4 wegen starken Abbaus nicht osmotisch gemessen werden konnten. Die Werte in der letzten Spalte der Tab. 8 sind daher nur annähernd richtig Aus dem Polymerisationsgrad von 224 und dem Z_η-Wert des Amylose-Schwefelsäureesters errechnet sich eine K_m-Konstante von $1{,}42 \cdot 10^{-4}$.

Die Produkte St_1 bis St_5 wurden in vitro und in vivo auf ihre blutgerinnungshemmende Wirkung geprüft. Wie Tab. 11 zeigt, besitzen verzweigte Moleküle nur geringe und Kugelmoleküle fast keine Wirksamkeit. Erstaunlicherweise unterscheiden sich Amylose und Amylopektin trotz annähernd gleicher Polymerisationsgrade nur sehr wenig, obwohl eine größere Wirksamkeit des Amylose-Schwefelsäureesters hätte erwartet werden sollen, da er vermutlich weniger verzweigt ist.

Konz. g/l	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	Mol.-Gew.
10	0,77	0,77	320000
20	1,35	0,68	360000
			340000

Tab. 9. Osmotische Molekulargewichtsbestimmung an Glykogen-Schwefelsäureester in 0,5-*n*. NaCl.

Konz. g/l	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	lim p/c	Mol.-Gew.
4,35	1,015	0,234	0,234	105100
8,70	2,03	0,234	0,234	105100

Tab. 10. Osmotische Molekulargewichtsbestimmung an Amylose-Schwefelsäureester St_5 in 0,5-*n*. NaCl.

III. Xylan-Schwefelsäureester als blutgerinnungshemmende Substanz

Da sich in den bisherigen Untersuchungen gezeigt hatte, daß die Schwefelsäureester von unverzweigten Fadenmolekülen in einem Bereich der Polymerisationsgrade zwischen etwa 10 und 80 die Blutgerinnung hemmen bei mäßiger Toxizität, wurden weitere Polysaccharide untersucht mit dem Ziel, ein therapeutisch verwendbares Präparat zu finden. Als besonders geeignet erwies sich das Xylan[13], ein im Holz enthaltenes Pento-

[13] Vergl. E. Husemann, J. prakt. Chem. **155**, 13 [1940].

Nr.	Präparat	Molekülgestalt	DP	Zunahme der Blutgerinnungszeit bei einer Konzentration von 7,5 γ/ml
St_2	Glykogen	Kugelmolekül	727	— 12 %
St_1	Glykogen	„	ca. 50	+ 41 %
St_3	Stärke	Fadenmolekül m. V.	29	+ 88 %
St_4	Amylopektin	„	172	83 %
St_5	Amylose	wahrscheinlich Fadenmolekül	224	83 %
C_3	Cellulose	Fadenmolekül	45	170 %
X_3	Xylan	„	42	218 %

Tab. 11. Abhängigkeit der Wirksamkeit von Polysaccharid-Schwefelsäureestern von der Molekülgestalt.

san vom Polymerisationsgrad 150 nach hydrolytischem Abbau mit Kaliumbisulfatlösung. Die Toxizität der Präparate ist sehr gering, vielleicht weil das Xylan selbst wasserlöslich ist, so daß bei einer Verseifung des Esters im Organismus keine unlöslichen Produkte entstehen. Die Wirksamkeit entspricht annähernd der des Heparins. Die Xylane wurden mit Kaliumbisulfatlösung verschieden lange abgebaut und verestert. Da infolge der geringen Molekulargewichte osmotische Messungen nicht möglich waren, bestimmten wir die Molekulargewichte durch Viscositätsmessungen (vergl. Tab. 12) unter Verwendung der bei der Cellulose ermittelten K_m-Konstante von $6{,}2 \cdot 10^{-4}$.

Nr.	Konz. in g/l	ηsp	$\eta sp/c$	Z_η	DP
XY_1	4,055	0,133	0,0328	0,0316	52
XY_2	8,92	0,189	0,0212	0,0201	33
XY_3	8,61	0,152	0,0176	0,0169	28
XY_4	12.64	0,195	0,0154	0,0146	24
XY_5	12,52	0,183	0,0146	0,0138	23

Tab. 12. Viscositätsmessungen an Xylan-Schwefelsäureestern in 0.5-*n*. NaCl. $K_m = 6{,}2 \cdot 10^{-4}$.

Die Wirksamkeit der Xylanschwefelsäureester entspricht etwa derjenigen des Heparins, wie

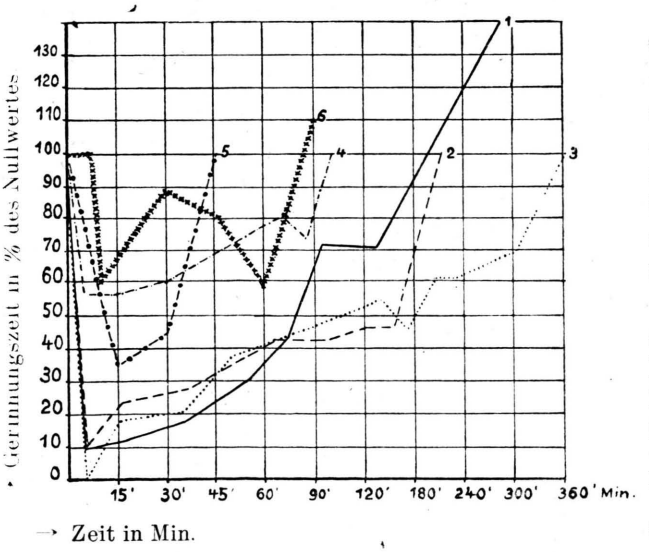


Abb. 1. Vergleich der gerinnungshemmenden Wirksamkeit verschiedener Schwefelsäureester mit der von Heparin. 1 Heparin, 2 Xylanester, 3 Xylanester, 4 Celluloseester, 5 sulf. Polyvinylalkohol, 6 Glykogenester.

Abb. 1 zeigt. Die Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad ist nicht so ausgesprochen, da infolge des geringen Ausgangswertes von 150 die Variationsbreite nicht so groß ist. Am günstigsten sind Präparate mit Polymerisationsgraden zwischen 20 und 30.

Die Toxizität der Präparate ist erfreulich gering. Tägliche Injektionen von 15 mg pro kg, dem fünffachen der therapeutischen Dosis, beeinflussen die Tiere nicht ungünstig. Unmittelbar nach der Injektion kommt es zu einem Leukozytenanstieg, der rasch wieder abklingt, gelegentlich zu kurzdauernden Temperatursteigerungen von 1°. Das übrige Blutbild ist unverändert, ebenso der Cholesterinspiegel und der seiner Komponenten. Der Blutzuckergehalt steigt gelegentlich kurze Zeit an. Die Präparate wurden bereits bei akuter Thrombose mit klinischem Erfolg angewandt.

Von besonderer Bedeutung für die Wirksamkeit der Präparate erwies sich ihr Reinheitsgrad. So besaßen z. B. einige Präparate, die probeweise aus einem nach einem abgekürzten Verfahren gewonnenen Xylan hergestellt worden waren, eine wesentlich geringere Wirksamkeit als die in Tab. 11 angeführten Substanzen.

V. Beständigkeitsprüfungen an Xylan-Schwefelsäureestern

Da die Xylan-Schwefelsäureester zu den intravenösen Injektionen in wäßriger Lösung verwendet werden müssen, war es nötig, ihre Beständigkeit zu studieren. Zu diesem Zweck wurden die Verseifungsgeschwindigkeiten in verschiedenen Lösungsmitteln geprüft. Je 0,1 g lufttrockene Substanz wurde in 10 ccm Wasser bzw. 10 ccm *n*/10-HCl gelöst und nach verschiedenen Zeiten mit *n*/10-Natronlauge titriert.

Zur Berechnung des Anteils der verseiften Substanz wurde der Feuchtigkeitsgehalt (18,9%) des Präparates berücksichtigt. Tab. 13 zeigt, daß die Xylan-Schwefelsäureester relativ schwer verseifbar sind, also ohne Gefahr längere Zeit in wäßriger Lösung aufgehoben werden können. Auch bei Versuchen, Xylan-Schwefelsäureester mit methylalkoholischer Natronlauge bzw. mit Natriummethylat bei 50° unter Stickstoff zu verseifen, zeigte sich, daß die Schwefelsäureester sehr beständig sind und sich nicht quantitativ spalten lassen.

Verseifungsmittel	Temp.	Zeit	ccm verbr. $n/10$-NaOH	% verseifte Substanz
H_2O	20°	5 Tage	0.02	0
		10 Tage	0,02	0
		15 Tage	0,02	0
H_2O	100°	1 Stde.	0,02	0
		6 Stdn.	0,02	0
		24 Stdn.	0,02	0
		8 Tage	3,4	70,4
$n/10$-HCl	20°	12 Stdn.	10,0	0
		24 Stdn.	10,0	0
		8 Tage	10,4	8,3
		20 Tage	10,8	16,7
$n/10$-HCl	100°	15 Min.	11,15	23,8
		30 Min.	11,50	31,1
		60 Min.	12,00	41,4
		8 Stdn.	13,4	70,4
		23 Stdn.	13,7	71,9

Tab. 13. Prüfung der Verseifungsgeschwindigkeit eines Xylan-Schwefelsäureesters.

Beschreibung der Versuche

1. Herstellung der Polysaccharide

a) *Abgebaute Cellulosen*

Zur Herstellung von Cellulosen verschiedenen Polymerisationsgrades wurden je 3 g gereinigte Baumwolle in 800 ccm Schweizers Reagens, das 12 g Kupferhydroxyd enthielt, gelöst und durch abwechselndes Einleiten von Luft und darauffolgendes Schütteln oxydativ abgebaut. Durch Viscositätsmessungen wurde der Abbau verfolgt. Die Isolierung der Cellulose erfolgte durch Eingießen der Lösung in 2 *l* einer Mischung aus 5-proz. Seignettesalzlösung und Methanol. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert, durch ausgiebiges Waschen mit Seignettesalzlösung und Methanol gereinigt und im Mörser mit Äther verrieben. Man erhält so sehr reaktionsfähige Pulver.

b) *Stärke und Glykogen*

Der Abbau von Stärke und Glykogen erfolgte durch Erhitzen in *n*-HCl im Wasserbad unter ständigem Umschütteln[8]. Zur Isolierung wurde in das 4-fache Vol. Methanol eingegossen, abzentrifugiert, mit Methanol ausgiebig gewaschen und im Äther verrieben und getrocknet.

c) *Xylan*

Zur Herstellung von Xylan wurden 200 g Buchenholzmehl, das mit Benzolacetongemisch extrahiert worden war, unter Rühren mit 0,2-proz. Natronlauge behandelt. Die Lösung wurde abgesaugt und der Rückstand in 1 *l* 8-proz. Natronlauge gegeben. Nach 2-tägigem Schütteln wurde abfiltriert, die klare Lösung in 6 *l* Methanol eingegossen und mit Essigsäure neutralisiert. Das ausfallende, bräunlich gefärbte Xylan wurde durch mehrstündiges Behandeln mit 0,2-proz. Chlordioxydlösung gebleicht, mit Methanol und Äther gewaschen und im Mörser verrieben. Zur Herstellung eines besonders gereinigten Produktes wurde eine Fraktionierung durchgeführt. Man löste das Rohprodukt in 1 *l* 6-proz. Natronlauge, zentrifugierte von geringen Verunreinigungen ab und versetzte die klare Lösung mit Methanol bis zur schwachen Trübung. Der nach eintägigem Stehenlassen ausgefallene Niederschlag wurde abzentrifugiert. Diese Frakt. 1 enthielt die höchstmolekularen Anteile und Celluloseanteile. Sie wurde verworfen. Die klare Lösung wurde erneut mit Methanol versetzt, bis eine starke, bleibende Trübung auftrat. Durch Zentrifugieren ergab sich Frakt. 2, die Hauptmenge der Substanz. Sie wurde erneut in Natronlauge gelöst, zentrifugiert und durch Eingießen in Methanol ausgefällt. Die Ausbeute in diesem extrem gereinigten Produkt betrug etwa 12 g. Bei weiteren Versuchen zeigte sich, daß die zeitraubende Umfällung unterbleiben kann, wenn die Bleiche mit Chlordioxyd länger ausgedehnt wird.

Um eine polymerhomologe Reihe von Xylanen herzustellen, wurden 4 g der Substanz bei 60° mit 7-proz. Kaliumbisulfatlösung während verschiedener Zeiten behandelt. Nach 24, 48 usw. Stdn. wurde abgesaugt, mit essigsäurehaltigem Wasser-Methanol und Äther gewaschen und im Mörser verrieben.

Die Substanzen wurden ohne weitere Trocknung mit Chlorsulfonsäure verestert, da sie in diesem Zustand besonders reaktionsfähig sind.

2. Herstellung der Schwefelsäureester

Die Veresterung der Polysaccharide und der Polyvinylalkohole erfolgte entsprechend der von Bergström[5] und Karrer[6] angegebenen Vorschrift durch Behandeln mit Pyridin-Chlorsulfonsäure bei 60—100° und dauerndem Rühren. Die Reaktionsdauer war abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit der Substanzen; als besonders reaktionsfähig erwiesen sich die mit Äther im Mörser verriebenen Pulver von umgefällten Cellulosen und Xylanen. Über die genauen Mengenverhältnisse, die Reaktionstemperatur und die Dauer der Veresterung geben die Tab. 14—17 Auskunft.

Die Cellulosepräparate C_5, C_6 und C_7 wurden aus nicht umgefällter gereinigter Baumwolle durch ver-

Zugesetzte Substanz in mg	Gerinnungszeit (Nullwert: 2,41 Min.)
0,01	mehr als 2 Stdn.
0,005	mehr als 2 Stdn.
0,002	13 Min.
0,001	7 Min.
0,0005	5 Min.
0,0001	3 Min.
0,00005	2,15 Min.
0,00001	2,15 Min.

Tab. 14. Abhängigkeit der Gerinnungszeit von der zugesetzten Menge Xylan-Schwefelsäureester.

Nr.	Substanz	Menge Pyridin (P) + Chlorsulfonsre. (C)	g Cell.	Sulfurierdauer in Stdn.	Sulf.-Temp.	S-Geh. in %
C_1	Biosan	20 ccm P + 5 ccm C	2,5	5	60°	18,5
C_2	Baumwoll-Cellulose 173 Stdn. mit 19000 ccm Luft gesch.	60 ccm P + 14 ccm C	3	4	60°	17-18
C_3	Baumwoll-Cellulose 37 Stdn. mit 19000 ccm Luft gesch.	60 ccm P + 14 ccm C	3	6 1/, gerührt, 14 ohne Rührung	60°	17-18
C_4	Baumwoll-Cellulose aus Schw. Reag. umgef.	120 ccm P + 28 ccm C	3	7 1/2 gerührt, 14	60° Zimm. temp.	17-18
C_5	Baumwoll-Cellulose nat.	120 ccm P + 14 ccm C	3	16 ger. 60	95° 80°	19,2
C_6	Baumwoll-Cellulose nativ	120 ccm P + 7 ccm C	2	4 1/2 ger. 2	80° 90°	17,1
C_7	Baumwoll-Cellulose nativ	70 ccm P + 7 ccm C	2	1 1/2 ger. 2	60° 80°	17,1

Tab. 15. Charakterisierung der Cellulose-Schwefelsäureester.

Präparat	Menge Pyridin (P) + Chlorsulfonsäure (C) für je 3,5 g	Sulfurierdauer in Stdn.	Sulfuriertemperatur	Schwefelgehalt % S
PVS_1	60 ccm P + 14 ccm C	4	100°	20,12
PVS_2	60 ccm P + 14 ccm C	2	100°	18,42
PVS_3	60 ccm P + 14 ccm C von den Ausfällen weitere 20 ccm P zugefügt	6 1/2 ger. 5 ger. 14 ohne Rührg.	60° 80° 60°	

Tab. 16. Charakterisierung der Polyvinylalkohol-Schwefelsäureester.

schieden lange Sulfurierung erhalten. Bei diesen Produkten entstand keine klare Lösung, sondern eine klebrige braune Masse, die zur Weiterverarbeitung in wenig Wasser gelöst werden mußte. Die übrigen Präparate lieferten nach der Veresterung braune, viscose Lösungen, aus denen sich die Ester durch Eingießen in 1 *l* Methanol isolieren ließen. Sie wurden mit Methanol und Aceton gewaschen und getrocknet.

Zur Überführung der Pyridinsalze in Natriumsalze wurden die Ester in 2—4 ccm Wasser gelöst und mit verd. Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion, erkennbar am Farbumschlag von Gelbbraun in Tiefrot, versetzt. Dann goß man die Lösung in Methanol, wusch mit Methanol und Aceton und verrieb bis zum Verschwinden des Acetongeruches.

Zur vollständigen Entfernung des Pyridins mußte die Umfällung aus schwach alkalischer Lösung wiederholt werden; die gelbbraune Farbe ließ sich durch kurze Behandlung mit Chlordioxyd zum Verschwinden bringen.

Die *Bestimmung des Schwefels* erfolgte nach einem von K. Bürger[15] angegebenen Verfahren durch Reduktion der SO_3Na-Gruppe mit metallischem Kalium. In den Tab. 14—16 sind die so bestimmten Schwefelgehalte zusammengestellt.

Zur *Wasserbestimmung* der sehr hygroskopischen Substanzen wurden die Präparate bei 60° im Hochvakuum über P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die *Viscositätsmessungen* erfolgten wie üblich bei 20° im Ostwaldschen Viscosimeter, die *osmotischen Messungen* in den von G. V. Schulz[11] konstruierten osmotischen Zellen bei 27°.

Bestimmung der Wirksamkeit: 0,1 ccm einer Mischung aus 0,8 ccm Menschenblut + 0,2 ccm einer 3,8-proz. Natriumcitratlösung wurde mit 0,2 ccm dest. Wasser, in dem die zu testende Substanz gelöst war, versetzt, 1 Min. im Thermostaten von 38° erwärmt und schnell mit 0,1 ccm einer vorgewärmten 0,5-proz. $CaCl_2$-Lösung versetzt. Beim Zugeben der Lösung wurde die Stopp-

[15] Chemie **57**, 25 [1944].

Präparat	Substanz	Menge Pyridin (P) + Chlorsulfonsäure (C)	g Substanz	Sulfurier-Dauer in Stdn.	Sulfurier-Temp.	% S
St_1	Glykogen, 4½ Min. mit HCl abgebaut	24 ccm P + 5,5 ccm C	2,5	3½	100°	17,3
St_2	Glykogen hochmolekular	24 ccm P + 5,5 ccm C	1,5	7	100°	17,2
St_3	Stärke, 4 Min. mit HCl abgebaut	60 ccm P + 14 ccm C	3	5	100°	17,9
St_4	Amylopektin	120 ccm P + 28 ccm C	3	9 und 14 ohne Rührung	100° 60°	17,6
St_5	Amylose	60 ccm P + 14 ccm C	3	6	100°	17,6

Tab. 17. Charakterisierung der Glykogen- und Stärke-Schwefelsäureester.

Präparat	Substanz	Menge Pyridin (P) + Chlorsulfonsre. (C)	g Xylan	Sulfurier-Dauer in Stdn.	Sulfurier-Temp.	Schwefelgehalt % S
XY_1	Xylan, unabgebaut	60 ccm P + 14 ccm C	3,5	2	60°	16,3
XY_2	Xylan, 24 Stdn. abgebaut	60 ccm P + 14 ccm C	3	4	60°	17,4
XY_3	Xylan, 48 Stdn. abgebaut	40 ccm P + 9,4 ccm C	3	5	60°	17,5
XY_4	Xylan, 120 Stdn. abgebaut	30 ccm P + 7 ccm C	3	4½ gerührt 13 ohne Rührung	60°	17,3
XY_5	Xylan, 240 Stdn. abgebaut	30 ccm P + 7 ccm C	3	2	60°	17,1

Tab. 18. Charakterisierung der Xylan-Schwefelsäureester.

uhr in Gang gesetzt. Sobald die ersten Zeichen der Gerinnung zu sehen waren, wurde abgestoppt.

Zur Bestimmung der Wirksamkeit in vivo wurde die Lösung in die eine Ohrvene eines Kaninchens injiziert und das Blut nach bestimmten Zeiten der anderen Ohrvene entnommen und, wie oben beschrieben, geprüft.

Zur Berechnung wurde der Nullwert ohne Zugabe einer gerinnungshemmenden Substanz bestimmt und berechnet, um wieviel Prozent dieser Nullwert überschritten wurde.

In Tab. 14 wird als Beispiel die Gerinnungszeit in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge Xylan-Schwefelsäureester angegeben.

Ein Beitrag zur Wirkung des Alloxans auf die Langerhansschen Inseln

Von Walter Stoll †

Aus der Medizinischen Universitätsklinik Tübingen

(Z. Naturforschg. **1**, 592—594 [1946]; eingegangen am 10. April 1946)

Es wird gezeigt, daß das Ninhydrin eine ähnliche Schädigung der Langerhansschen Inseln hervorrufen kann wie das Alloxan. Für diese Wirkung werden die drei benachbarten Ketogruppen als wesentlich angesehen.

In der angelsächsischen Literatur der letzten Jahre finden sich zahlreiche Arbeiten über einen Diabetes mellitus, der sich durch Alloxan erzeugen läßt. In der deutschen Literatur wurden diese Arbeiten erst durch ein Referat von E. Liebmann[1] bekannt. Schon Jacobs[2] hatte 1937 gefunden, daß das Alloxan den Blutzucker senken kann, während chemisch ähnliche Stoffe wie Barbitursäure, Dialursäure, Mesoxalsäure, Parabansäure, Murexid und Alloxantin diese Wirkung nicht zeigten. Dunn stellte Untersuchungen über das Chrush-Syndrom an. Bei schweren Quetschungen von Extremitäten (nach Fliegerangriffen) kam es zu schwerster Niereninsuffizienz, die vielfach zur Urämie führte. Bei der Sektion fand man eine weitgehende Nekrose der Tubuli contorti 2. Ordnung. Da bekannt war, daß man beim Tier durch Injektion von Harnsäure Tubulusnekrosen erzeugen kann, benützte Dunn[3] bei seinen Versuchen auch Stoffe, die der Harnsäure ähnlich sind. So untersuchte er auch das Alloxan und fand, daß dieses neben anderen Schädigungen vor allem eine Zerstörung der Langerhansschen Inseln verursacht. Die Ergebnisse wurden von andern Autoren bestätigt. Über die Deutung der Wirkung des Alloxans herrscht noch keine Einigung. Die zunächst entstehende Blutzuckersenkung wird durch eine Insulinausschüttung erklärt. Später kommt es dann zu einer Hyperglykämie und zu einer Zuckerausscheidung im Harn wie beim echten Diabetes mellitus. Auffallend ist, daß bei Versuchen an Ratten schon 5 bis 15 Min. nach subcutaner Injektion eine deutliche Schädigung der β-Zellen[4] der Langerhansschen Inseln zu finden ist. Die großen Inseln sind besonders befallen, es kommt zu einem vollständigen Granulaverlust der β-Zellen, die α-Zellen bleiben verschont. Vielfach zerfallen die β-Zellen zu einer bröckligen Masse. Sicher handelt es sich um eine schwere Degeneration und nicht um eine Reizerscheinung des Alloxans. Neben Ratten wurden auch Kaninchen benutzt; es wurden 200 bis 300 mg Alloxan pro kg intravenös gespritzt, wobei nicht angegeben ist, ob Alloxan-monohydrat (Mol.-Gew. 160) oder Alloxan-tetrahydrat (Mol.-Gew. 214) genommen wurde.

Bei eigenen Nachuntersuchungen am Kaninchen zeigte es sich, daß durch eine einmalige Injektion einer großen Dosis von 250 bis 300 mg Alloxanmonohydrat/kg sich besser ein Diabetes mellitus erzeugen läßt als durch mehrmalige Injektionen kleinerer Dosen. Die Blutzuckererhöhung und die Zuckerausscheidung im Harn traten immer auf, dagegen kam es nur in einem Fall auch zu einer Acetonausscheidung im Harn. Einem Kaninchen wurden am 2. Aug. 1945 220 mg Alloxanmonohydrat i.v. gespritzt. Daraufhin kam es zu einer dauernden starken Zuckerausscheidung bis zu 10 g/24 Stdn.; der Blutzucker schwankte zwischen 300 bis 400 mg%. Auffallend war, daß bei der Sektion am 19. Sept. (Prof. Letterer) keine Veränderungen an der Hypophyse gefunden werden konnten.

In dem Referat[1] wird noch die Frage erörtert, ob der Alloxandiabetes einen Zusammenhang zwischen Gicht und Diabetes mellitus erklären könnte. Das Alloxan kann in vitro wohl durch Oxydation der Harnsäure erhalten werden:

[1] Schweiz. med. Wschr. **74**, 1339 [1944].

[2] Proc. Soc. exp. Biol. Med. **37**, 407 [1937]; Kg. Zbl. **94**, 572 [1938]; Chem. Zbl. **1938** I, 4353.

[3] Lancet **11**, 384, 482 [1943].

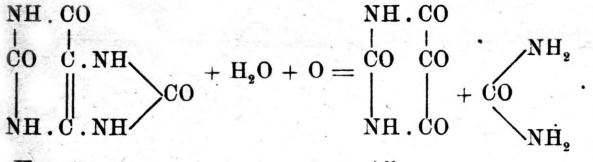
[4] Die α-Zellen zeigen basophile Granulation, ihre Kerne liegen excentrisch. Die häufigeren β-Zellen haben acidophile Körnelung und liegen mehr reihenförmig den Kapillaren an. (G. Herxheimer im Handbuch der inneren Sekretion von M. Hirsch, Bd. I, 1933).

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

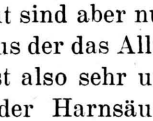
On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.



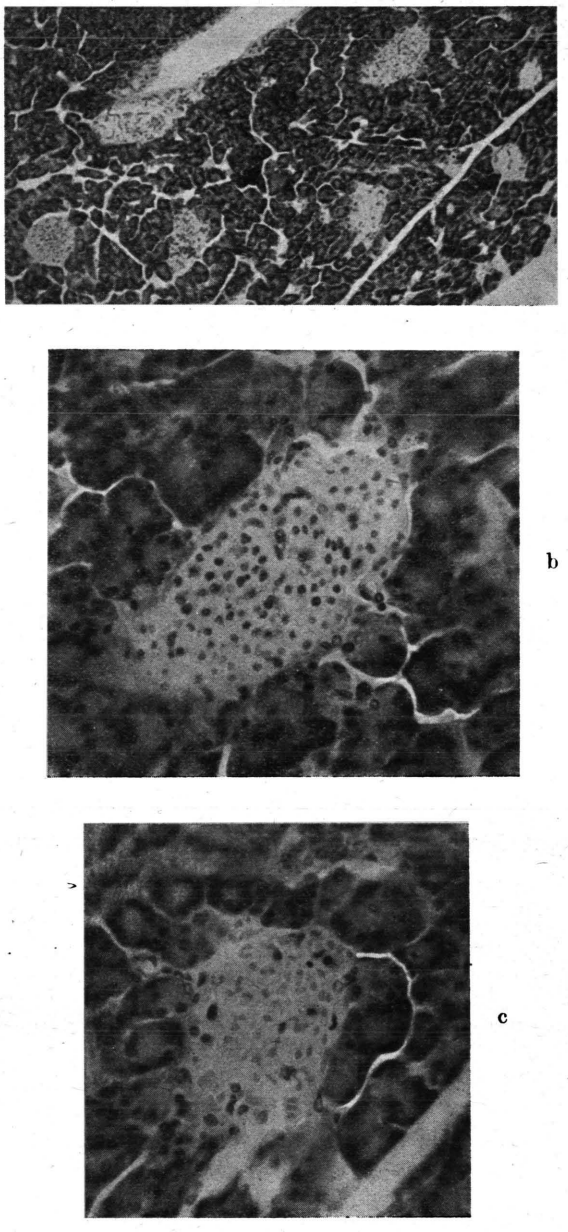
Harnsäure Alloxan

Dieser Abbau ist im Tierversuch aber bisher nicht bekannt. Beim Menschen müßten schon etwa 15 g Alloxan auftreten, um sofort einen Diabetes mellitus zu erzeugen. Im Blut sind aber nur etwa 0,2 g Harnsäure vorhanden, aus der das Alloxan gebildet werden könnte. Es ist also sehr unwahrscheinlich, daß allein aus der Harnsäure eine so große Alloxanmenge entstehen könnte, wie sie zur Erzeugung eines Alloxandiabetes notwendig ist. Gegen einen Zusammenhang zwischen Gicht und Diabetes mellitus spricht auch die Tatsache, daß die Zahl der Zuckerkranken zunimmt, während die echte Gicht nur noch selten beobachtet wird.

Nach den Versuchen von Jacobs[2] ist zu erwarten, daß schon bei geringen Änderungen am Alloxanmolekül die Schädigung der Langerhansschen Inseln nicht mehr eintritt. Unter der Annahme, daß die 3 benachbarten Ketogruppen des Alloxans bei der Schädigung eine Rolle spielen, wurden an Ratten und Meerschweinchen Versuche mit *Ninhydrin* (Triketohydrinden) unternommen, das auch 3 benachbarte Ketogruppen besitzt und stabiler als das Alloxan ist. Beide Stoffe verhalten sich gegenüber Eiweißkörpern ähnlich (Farbreaktion[5]). Infolge der Toxizität des Ninhydrins[6] mußten geringere Mengen als beim Alloxan angewendet werden. Bei starker Überdosierung starb ein Tier bereits nach einer Stunde; trotzdem zeigten sich schon ähnliche Veränderungen an den Langerhansschen Inseln wie nach Alloxan. 6–7 mg/100 g Körpergewicht verursachten schon Glykosurie (Reduktionsprobe, Polarisation). Die Versuche wurden mit 8 Ratten durchgeführt. Dieselbe Wirkung konnte bei Meerschweinchen beobachtet werden. Bei den nicht sehr verschiedenen Molekulargewichten von Ninhydrin-hydrat (178) und Alloxan (Monohydrat 160, Tetrahydrat 214) ist die Wirkung des Ninhydrins etwa 4-mal stärker als diejenige des Allo-



Ninhydrin



Kaninchenpankreas (Formalin-Fixierung, mit Eisen-Hämatoxylin gefärbt). Untergang der Langerhansschen Inseln durch Alloxanvergiftung. Dosis 0,3 g Alloxan/kg. Exitus nach 13 Stdn.

a) Übersicht.

b) Starke Vergrößerung einer Insel. Langsamer Schwund der Zellkerne der Insel.

c) Fast totale Nekrose und Nekrobiose einer Insel.

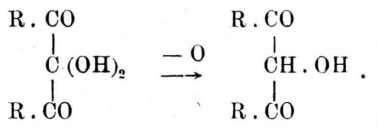
[5] E. Abderhalden, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **252**, 81 [1941]; die Farbreaktion des Ninhydrins tritt nur auf, wenn eine freie Aminogruppe des Glykokolls vorhanden ist.

[6] Biochem. Z. **69**, 111 [1910]; Journ. chem. Soc. [London] **99**, 799 [1899].

xans, bei welchem 20—30 mg/100 g benötigt werden.

Über die Ursache der Schädigung lassen sich nur Vermutungen anstellen. Vielleicht spielt das Redoxpotential eine Rolle. Für das Alloxan beträgt es $E = +0{,}06$[7]; das Redoxpotential des Ninhydrins ist ähnlich.

Das Alloxan und das Ninhydrin kommen nur als Hydrate vor und gehen leicht unter Reduktion in die entsprechenden Diketoalkohole über:



Andere Stoffe mit 3 benachbarten Ketogruppen und Stoffe mit ähnlichem Redoxpotential sollen noch untersucht werden. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß bei einem fehlgeleiteten und gestörten Kohlenhydratstoffwechsel Stoffe mit 3 benachbarten Ketogruppen auftreten können und dann eine Schädigung der Langerhansschen Inseln hervorrufen. Vielleicht genügt die häufigere Einwirkung auch kleinerer Mengen. Allerdings finden sich bei der Sektion von Diabetikern keine wesentlichen Veränderungen an den Langerhansschen Inseln.

Wahrscheinlich kommt es zunächst zu einer Umsetzung des Alloxans oder Ninhydrins mit den Serumeiweißkörpern, wie nach der Farbreaktion anzunehmen ist.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Professor Dr. Letterer und Hrn. Oberarzt Dr. Maßhoff für die Durchführung der histologischen Untersuchungen und die Überlassung der Aufnahme des Kaninchenpankreas zu danken. Das bei den Versuchen benützte Ninhydrin verdanke ich dem Entgegenkommen der Firma Hoffmann-La Roche.

[7] Tabulae biologicae Bd. 10, S. 2.

Beitrag zur Frage der Determination des Neurulamesoderms von Triton

Von Johanna ter Horst

Aus dem Zoologischen Institut der Universität Freiburg i. Br.
und dem Anatomischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Z. Naturforschg. **1**, 594—596 [1946]; eingegangen am 23. August 1946)

Verschiedene Bezirke der Tritonneurula wurden nach der J. Holtfreterschen Umhüllungsmethode[1] (Abb. 1) auf ihre Differenzierungs- und Induktionspotenzen geprüft. Über die Ergebnisse soll an anderer Stelle ausführlich berichtet werden. Im Verlauf der Experimente mit Urdarmdach als Implantat konnte beobachtet werden, daß *das mesodermale Material in seltenen Fällen Neuralgewebe, ja sogar geschlossene neurale Rohre und Bläschen bilden kann.* Diese Beobachtung überraschte außerordentlich und wurde mit äußerster Sorgfalt nachgeprüft. Die Erscheinung wurde zuerst bei homöoplastischen Kombinaten festgestellt, bei denen eine Komponente (Implantat oder Tegument) vorher zur Unterscheidung mit Nilblausulfat angefärbt war (Fixierung und Schnittfärbung nach F. E. Lehmann und de Roche[2]). Obwohl vorher nie Verlagerungen der Vitalfarbe beobachtet worden waren, wurden die Versuche nochmals zur größeren Sicherheit mit heteroplastischem Material wiederholt, d. h. pigmentfreies Urdarmdachmaterial einer Neurula von *Triton cristatus* wurde mit pigmentreichem Ektoderm zweier Gastrulae von *Triton alpestris* oder *taeniatus* umhüllt. Auch hier ließ sich die Entstehung neuralen Gewebes aus dem mesodermalen Implantat eindeutig feststellen. Im folgenden die Schilderung eines typischen Falles.

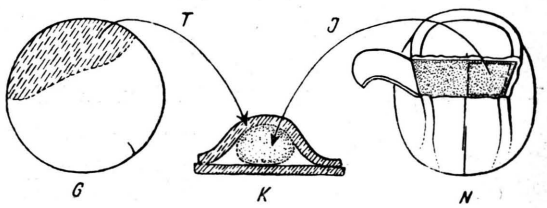


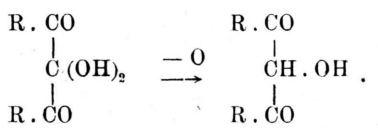
Abb. 1. Schema der Versuchsanordnung nach Holtfreter. Neue Bezeichnungen. G = Spendergastrula für das „Tegument" (T = Hülle), N = Spenderneurula für das Implantat (I). Implantat und Tegument bilden zusammen das „Kombinat" (K).

[1] Roux Arch. **128**, 584 [1933].
[2] Rev. Suisse Zool. **41** [1934].

xans, bei welchem 20—30 mg/100 g benötigt werden.

Über die Ursache der Schädigung lassen sich nur Vermutungen anstellen. Vielleicht spielt das Redoxpotential eine Rolle. Für das Alloxan beträgt es $E = +0{,}06$[7]; das Redoxpotential des Ninhydrins ist ähnlich.

Das Alloxan und das Ninhydrin kommen nur als Hydrate vor und gehen leicht unter Reduktion in die entsprechenden Diketoalkohole über:



Andere Stoffe mit 3 benachbarten Ketogruppen und Stoffe mit ähnlichem Redoxpotential sollen noch untersucht werden. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß bei einem fehlgeleiteten und gestörten Kohlenhydratstoffwechsel Stoffe mit 3 benachbarten Ketogruppen auftreten können und dann eine Schädigung der Langerhansschen Inseln hervorrufen. Vielleicht genügt die häufigere Einwirkung auch kleinerer Mengen. Allerdings finden sich bei der Sektion von Diabetikern keine wesentlichen Veränderungen an den Langerhansschen Inseln.

Wahrscheinlich kommt es zunächst zu einer Umsetzung des Alloxans oder Ninhydrins mit den Serumeiweißkörpern, wie nach der Farbreaktion anzunehmen ist.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Professor Dr. Letterer und Hrn. Oberarzt Dr. Maßhoff für die Durchführung der histologischen Untersuchungen und die Überlassung der Aufnahme des Kaninchenpankreas zu danken. Das bei den Versuchen benützte Ninhydrin verdanke ich dem Entgegenkommen der Firma Hoffmann-La Roche.

[7] Tabulae biologicae Bd. 10, S. 2.

Beitrag zur Frage der Determination des Neurulamesoderms von Triton

Von Johanna ter Horst

Aus dem Zoologischen Institut der Universität Freiburg i. Br.
und dem Anatomischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Z. Naturforschg. **1**, 594—596 [1946]; eingegangen am 23. August 1946)

Verschiedene Bezirke der Tritonneurula wurden nach der J. Holtfreterschen Umhüllungsmethode[1] (Abb. 1) auf ihre Differenzierungs- und Induktionspotenzen geprüft. Über die Ergebnisse soll an anderer Stelle ausführlich berichtet werden. Im Verlauf der Experimente mit Urdarmdach als Implantat konnte beobachtet werden, daß *das mesodermale Material in seltenen Fällen Neuralgewebe, ja sogar geschlossene neurale Rohre und Bläschen bilden kann.* Diese Beobachtung überraschte außerordentlich und wurde mit äußerster Sorgfalt nachgeprüft. Die Erscheinung wurde zuerst bei homöoplastischen Kombinaten festgestellt, bei denen eine Komponente (Implantat oder Tegument) vorher zur Unterscheidung mit Nilblausulfat angefärbt war (Fixierung und Schnittfärbung nach F. E. Lehmann und de Roche[2]). Obwohl vorher nie Verlagerungen der Vitalfarbe beobachtet worden waren, wurden die Versuche nochmals zur größeren Sicherheit mit heteroplastischem Material wiederholt, d. h. pigmentfreies Urdarmdachmaterial einer Neurula von *Triton cristatus* wurde mit pigmentreichem Ektoderm zweier Gastrulae von *Triton alpestris* oder *taeniatus* umhüllt. Auch hier ließ sich die Entstehung neuralen Gewebes aus dem mesodermalen Implantat eindeutig feststellen. Im folgenden die Schilderung eines typischen Falles.

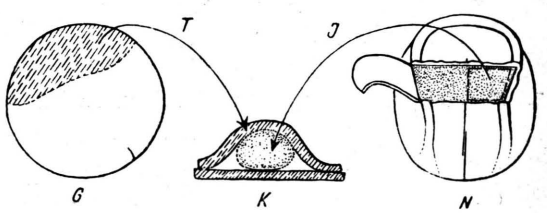


Abb. 1. Schema der Versuchsanordnung nach Holtfreter. Neue Bezeichnungen. G = Spendergastrula für das „Tegument" (T = Hülle), N = Spenderneurula für das Implantat (I). Implantat und Tegument bilden zusammen das „Kombinat" (K).

[1] Roux Arch. **128**, 584 [1933].
[2] Rev. Suisse Zool. **41** [1934].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Komb. M C/2 51, 1944. — Einer *cristatus*-Neurula mit schön erhobenen Wülsten wurde die rechte Hälfte des dritten Urdarmdachfünftels ohne Chorda entnommen (entspr. Abb. 1, die denselben Versuch mit zweitem Urdarmdachfünftel zeigt). Dieses Isolat wurde mit einem Stück *taeniatus*-Ektoderm umhüllt und eine noch bestehende Lücke mit einem Stückchen *alpestris*-Ektoderm verschlossen. Die Entwicklung verlief ohne Besonderheiten.

Am 6. Tag nach der Operation hat das Kombinat eine große, runde Blase gebildet, der an einer Seite zwei Wülste von anscheinend rein epidermalem Charakter aufsitzen (Abb. 2). Von einer Induktion ist nichts zu erkennen. Kein Pigment.

Im Schnitt zeigt sich, daß das Implantat sich nicht einheitlich in mesodermaler Richtung weiterentwickelt hat. Ein Teil liegt als undifferenzierter Zellhaufen in der Mitte der Ektodermblase (Abb. 3, a, b). Nur an einer Stelle — den Epidermiswülsten zugekehrt — sind

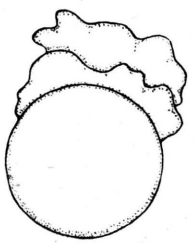


Abb. 2. Komb. MC/2 51.

einzelne Muskelzellen gebildet worden (Abb. 3, *Mz*). Diesen Muskelzellen ist ein schönes Neuralrohr direkt angelagert, das deutlich aus pigmentfreiem *cristatus*-, also Implantatmaterial, aufgebaut ist (Abb. 3, *Nr*). Es zieht sich über ein beträchtliches Stück des Kombinats hin (unter den Wülsten entlang und halb in diese eingelassen) und zeigt den Basalmassentypus, den F. E. Lehmann[3] als charakteristisch für muskulaturunterlagerte Neuralrohre beschrieb.

Die Fähigkeit zur Bildung von Neuralmaterial im Kombinat zeigte sich im Urdarmdach nur in solchen Bezirken, die keine feste histologische Determination aufwiesen, vor allem im cranialen und lateralen Bereich (Abb. 4 zeigt eine vorläufige schematische Skizze). Dieses Material blieb häufig als histologisch wenig differenzierte, d. h. auf der Stufe des Operationsstadiums stehengebliebene Zellhaufen im Innern des Kombinats liegen. Es scheint sich bei der beobachteten neuralen Differenzierung also weniger um den Ausdruck eines im Implantat selbst liegenden, aktiven Organisations- und Regulationsprinzips zu handeln als vielmehr um den Ausdruck einer passiven Umdeterminierbarkeit. Diese könnte einmal durch mitimplantierte Chorda, oder — bei chordalosen Implantaten — durch Rückwirkung der im Tegument induzierten Strukturen bewirkt werden. Unsere Versuchsanordnung läßt darüber keinen Schluß zu.

Zur Häufigkeit der neuralen Entwicklung des mesodermalen Materials wurde bereits gesagt, daß

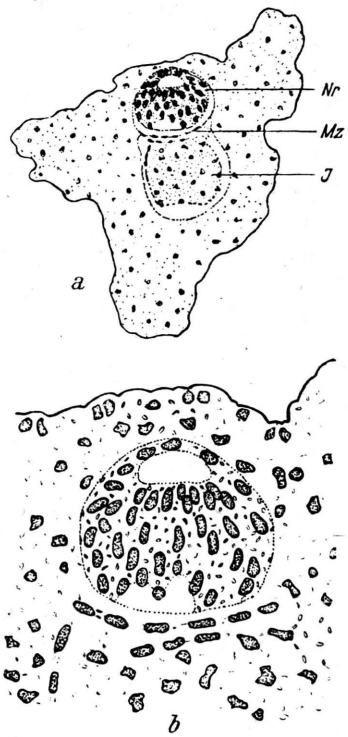


Abb. 3. Komb. MC/2 51. Schnitt durch das undifferenzierte Implantat (*I*), einige Muskelzellen (*Mz*) und das ebenfalls aus dem mesodermalen Implantat entstandene Neuralrohr (*Nr*). a) Übersicht, b) Neuralrohr vergrößert.

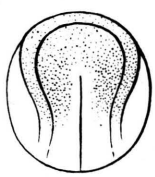


Abb. 4. Regionen des mesodermalen Urdarmdaches, die unter Umständen zu neutraler Entwicklung fähig sind.

sie in cranio-caudaler Richtung abnimmt, entsprechend der in gleicher Richtung zunehmenden Determination des Urdarmdaches. Aber auch in den vorderen Regionen war der Prozentsatz gering: in 34 untersuchten Kombinaten fanden sich 7 Implantate, die sich teilweise in neuraler Richtung weiterentwickelt hatten. Das entspricht einem Prozent-

[3] Roux Arch. **108**, 123 [1926].

satz von 20. — Holtfreter[4] fand bei ähnlichen Versuchen mit etwas caudaler gelegenen Abschnitten des Urdarmdaches in 9 von 30 Fällen neurale Differenzierungen aus Implantatmaterial (= 30%). Er führte dieses Ergebnis damals auf einen Versuchsfehler (Mitisolation von Medullarplatte) zurück, doch ist dies bei einiger Übung im Operieren von Neurulae praktisch ausgeschlossen. Immerhin ist dieser Prozentsatz grade für caudale Abschnitte ziemlich hoch. Dafür kann jedoch außer Versuchsfehlern auch das etwas geringere Alter der von Holtfreter verwendeten Neurulae verantwortlich sein.

Unsere Beobachtung stellt einen neuen Beitrag zu dem zuerst von T. Yamada[5] systematisch untersuchten Problem der Determination des Neurulamesoderms dar. Yamada stellte fest, daß das Rumpfmesoderm auch nach der Beendigung der Gastrulation noch ein ziemlich labiles System darstellt, indem sich die einzelnen mesodermalen Organanlagen (präsumptive Ursegmente, Vornieren, ventrales Mesoderm) gegenseitig vertreten können, sich also noch nicht potentiell voneinander unterscheiden. Die feste Determination soll erst mit dem Erscheinen der Medullarwülste einsetzen. Unsere Beobachtung zeigt, daß das mesodermale Material darüber hinaus — selbst noch im Medullarplattenstadium — Potenzen zur neuralen Entwicklung besitzt, eine Erscheinung, die noch spezieller experimenteller Untersuchung bedarf.

[4] Roux Arch. **134**, 523 [1936].
[5] Roux Arch. **137**, 151 [1938].

Neue Beobachtungen zum Problem der Flugbahnen bei Hummelmännchen

Von Adolf Haas

Aus dem Biol. Institut der Philos. Hochschule Berchmanskolleg, Pullach bei München

(Z. Naturforschg. **1**, 596—600 [1946]; eingegangen am 24. Juli 1946)

Zu den größten Eigentümlichkeiten und erstaunlichsten Leistungen des Hummellebens gehören eigenartige, streng gesetzmäßige Bahnflüge der Männchen in einem jeweils der betreffenden Hummelart besonders zukommenden Gelände. Über den diesbezüglichen Stand unserer Kenntnisse wird einleitend berichtet. Neue Beobachtungen werden sodann angeführt, welche die Natur dieser Bahnen als Geruchsbahnen erkennen ließen. Anschließend wird auf die Bedeutung des Gesichtssinnes bei diesen Bahnflügen eingegangen und das eigenartige Verhältnis von Geruchsbahn und Gesichtsbahn an Hand verschiedener Beobachtungen diskutiert. Der biologische Sinn der Flugbahnen der Hummelmännchen ist noch vollkommen ungeklärt.

Im Sommer 1935 entdeckte Arthur Frank[1] bei Feldkirch (Vorarlberg) eigenartige, bisher unbekannte und auch in der gesamten Biologie der Hymenopteren einzigartige Flugbahnen bei Hummelmännchen. 1941 veröffentlichte er die Ergebnisse[2].

Die bis dahin beobachteten Tatsachen sind kurz folgende: Sobald die Hummelmännchen ihr Nest für immer verlassen haben, begeben sie sich in einen der jeweiligen Art immer typisch zukommenden Geländeteil (bei *Bombus terrestris* L. besonders Randgebiete der Wälder). Dort fliegen sie dann eine größere Anzahl ganz bestimmter Geländepunkte der Reihe nach zu einer in sich geschlossenen Bahn ab. Dabei werden die einzelnen Punkte ohne Niedersitzen in einem Abstand von wenigen cm beflogen. Die Hummel wendet sich dann sofort in meist schnellem, gezieltem Flug dem nächsten Bahnpunkte zu. Diese Rundflüge auf einer einmal festgelegten Bahn werden über Wochen hinaus beibehalten, ja einzelne Bahnpunkte das ganze Leben hindurch. Die einmal eingeschlagene Flugrichtung wird von jedem einzelnen Individuum bei allen Flügen streng eingehalten. Dabei sind mehrere Bahnpunkte zugleich Anflugspunkte für mehrere Individuen derselben Art, wahrscheinlich auch desselben Nestes. So entsteht an manchen Anflugspunkten oft ein reger Flugverkehr. Die tägliche Flugleistung eines solchen Hummelmännchens (*B. terrestris* L.) auf der Flugbahn betrug bei günstiger Witterung 60 km. Die Punkte der Flugbahn sind für jede Hummelart typisch verschieden. Es wurde vermutet, daß die einzelnen Punkte Geruchszentren mit zu- und abnehmender Geruchsintensität seien, ohne daß handgreifliche Beweise dafür schon erbracht werden konnten. Ferner blieb ungeklärt, wie die immer wieder festzustellenden Bahnveränderungen auftreten können.

[1] Gefallen Sept. 1944 in den Beskiden.

[2] Z. vergl. Physiol. **28**, 467 [1941].

satz von 20. — Holtfreter[4] fand bei ähnlichen Versuchen mit etwas caudaler gelegenen Abschnitten des Urdarmdaches in 9 von 30 Fällen neurale Differenzierungen aus Implantatmaterial (= 30%). Er führte dieses Ergebnis damals auf einen Versuchsfehler (Mitisolation von Medullarplatte) zurück, doch ist dies bei einiger Übung im Operieren von Neurulae praktisch ausgeschlossen. Immerhin ist dieser Prozentsatz grade für caudale Abschnitte ziemlich hoch. Dafür kann jedoch außer Versuchsfehlern auch das etwas geringere Alter der von Holtfreter verwendeten Neurulae verantwortlich sein.

Unsere Beobachtung stellt einen neuen Beitrag zu dem zuerst von T. Yamada[5] systematisch untersuchten Problem der Determination des Neurulamesoderms dar. Yamada stellte fest, daß das Rumpfmesoderm auch nach der Beendigung der Gastrulation noch ein ziemlich labiles System darstellt, indem sich die einzelnen mesodermalen Organanlagen (präsumptive Ursegmente, Vornieren, ventrales Mesoderm) gegenseitig vertreten können, sich also noch nicht potentiell voneinander unterscheiden. Die feste Determination soll erst mit dem Erscheinen der Medullarwülste einsetzen. Unsere Beobachtung zeigt, daß das mesodermale Material darüber hinaus — selbst noch im Medullarplattenstadium — Potenzen zur neuralen Entwicklung besitzt, eine Erscheinung, die noch spezieller experimenteller Untersuchung bedarf.

[4] Roux Arch. **134**, 523 [1936].
[5] Roux Arch. **137**, 151 [1938].

Neue Beobachtungen zum Problem der Flugbahnen bei Hummelmännchen

Von Adolf Haas

Aus dem Biol. Institut der Philos. Hochschule Berchmanskolleg, Pullach bei München

(Z. Naturforschg. **1**, 596—600 [1946]; eingegangen am 24. Juli 1946)

Zu den größten Eigentümlichkeiten und erstaunlichsten Leistungen des Hummellebens gehören eigenartige, streng gesetzmäßige Bahnflüge der Männchen in einem jeweils der betreffenden Hummelart besonders zukommenden Gelände. Über den diesbezüglichen Stand unserer Kenntnisse wird einleitend berichtet. Neue Beobachtungen werden sodann angeführt, welche die Natur dieser Bahnen als Geruchsbahnen erkennen ließen. Anschließend wird auf die Bedeutung des Gesichtssinnes bei diesen Bahnflügen eingegangen und das eigenartige Verhältnis von Geruchsbahn und Gesichtsbahn an Hand verschiedener Beobachtungen diskutiert. Der biologische Sinn der Flugbahnen der Hummelmännchen ist noch vollkommen ungeklärt.

Im Sommer 1935 entdeckte Arthur Frank[1] bei Feldkirch (Vorarlberg) eigenartige, bisher unbekannte und auch in der gesamten Biologie der Hymenopteren einzigartige Flugbahnen bei Hummelmännchen. 1941 veröffentlichte er die Ergebnisse[2].

Die bis dahin beobachteten Tatsachen sind kurz folgende: Sobald die Hummelmännchen ihr Nest für immer verlassen haben, begeben sie sich in einen der jeweiligen Art immer typisch zukommenden Geländeteil (bei *Bombus terrestris* L. besonders Randgebiete der Wälder). Dort fliegen sie dann eine größere Anzahl ganz bestimmter Geländepunkte der Reihe nach zu einer in sich geschlossenen Bahn ab. Dabei werden die einzelnen Punkte ohne Niedersitzen in einem Abstand von wenigen cm beflogen. Die Hummel wendet sich dann sofort in meist schnellem, gezieltem Flug dem nächsten Bahnpunkte zu. Diese Rundflüge auf einer einmal festgelegten Bahn werden über Wochen hinaus beibehalten, ja einzelne Bahnpunkte das ganze Leben hindurch. Die einmal eingeschlagene Flugrichtung wird von jedem einzelnen Individuum bei allen Flügen streng eingehalten. Dabei sind mehrere Bahnpunkte zugleich Anflugspunkte für mehrere Individuen derselben Art, wahrscheinlich auch desselben Nestes. So entsteht an manchen Anflugspunkten oft ein reger Flugverkehr. Die tägliche Flugleistung eines solchen Hummelmännchens (*B. terrestris* L.) auf der Flugbahn betrug bei günstiger Witterung 60 km. Die Punkte der Flugbahn sind für jede Hummelart typisch verschieden. Es wurde vermutet, daß die einzelnen Punkte Geruchszentren mit zu- und abnehmender Geruchsintensität seien, ohne daß handgreifliche Beweise dafür schon erbracht werden konnten. Ferner blieb ungeklärt, wie die immer wieder festzustellenden Bahnveränderungen auftreten können.

[1] Gefallen Sept. 1944 in den Beskiden.
[2] Z. vergl. Physiol. **28**, 467 [1941].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Eingehende Beobachtungen, besonders in den Monaten Juli bis September 1945, förderten nun eine Reihe neuer Tatsachen zutage, über die im folgenden in Form einer vorläufigen Mitteilung kurz berichtet werden soll.

Die Flugbahnen der Hummelmännchen als Geruchsbahnen

Am 3. Juli 1945 machte ich bei Lenting (Ingolstadt) folgende Beobachtung: Nach einem regnerischen Vormittag besserte sich das Wetter. Ich stand an einer Stelle, wo vier Punkte einer Hummelbahn (*B. hortorum* L.) überblickbar waren. Der erste Punkt befand sich an einem Blatt eines herabhängenden Apfelbaumastes. Die übrigen Punkte lagen entlang einer Efeuhecke. Gegen 11^h flog das erste Hummelmännchen. Sein Verhalten war außergewöhnlich. Es kam im langsamen Schwirrfluge an, setzte sich auf das Apfelbaumblatt und umlief eilig den Blattrand, gleichsam auf demselben reitend (Abb. 1). Fühler und Kopf des Hummelmännchens waren nach unten geneigt und tasteten dem Blattrand entlang. Danach flog das Männchen zum nächsten Bahnpunkt weiter und wiederholte dort dasselbe eigenartige Spiel an mehreren Efeublättern, die um den Anflugspunkt gruppiert waren. Hierbei wurden alle 5 bis 6 Blätter, die sich um den späteren Anflugspunkt befanden, abgelaufen, und zwar ungefähr in einer Spirale, die von der Mitte des Anflugspunktes sich nach außen erweiterte. Die gleiche Beobachtung war auch beim dritten und vierten Punkt der Bahn zu machen. Nach wenigen Minuten kam das Männchen neuerdings auf seiner Bahn geflogen. Diesmal war der Schwirrflug viel schneller. Es setzte sich nur flüchtig auf das Blatt nieder und glitt, schon halb im Fluge befindlich, die Blattränder entlang. Dasselbe Verhalten auch bei den anderen Bahnpunkten. Nach kurzer Zeit erschien das Hummelmännchen abermals auf der Bahn, und zwar in dem gewöhnlichen, ziemlich schnellen, gezielten Flug, setzte sich nun nicht mehr auf die Anflugstelle nieder, sondern flog dieselbe nur bis auf wenige cm in der üblichen Weise an und wandte sich dann den übrigen Punkten zu. Von da an war normaler Beflug der Hummelbahn zu beobachten.

Das auffällige Verhalten des Hummelmännchens auf den beiden ersten Flügen legte sofort den Gedanken nahe, daß es sich um ein Kennzeichnen der Bahnpunkte mit irgendwelchen Duftstoffen handelte. Schon der Schwirrflug ließ auf eine intensive Tätigkeit von Duftdrüsen schließen[3].

Am 5. Juli 1945 stand ich bei einer anderen Hummelstraße an einem Bahnpunkt, der sich in der Tiefe eines Farnbusches dicht über dem Boden befand. Kurz vor



Abb. 1. Hummelmännchen von *B. hortorum* L., das auf dem Blatt eines Apfelbaumes reitet und dasselbe in der angegebenen Pfeilrichtung mit Duftspuren belegt. (Nach Angaben des Verfassers nach der Natur gezeichnet von Goderski.)

9^h flog das erste Männchen auf der Bahn. Es flog zuerst in die Tiefe des Farnbusches, setzte sich dort nieder und lief eilig in wenigen, sich nach außen erweiternden Spiralen um den Punkt, flog dann auf den darüber hängenden Himbeerzweig, lief die einzelnen Blattränder ab, um dann das gleiche bei einem noch höher hängenden Zweige zu tun. Sodann umlief es noch einige Farnblättchen in gleicher Höhe und begab sich dann in dem bekannten schwerfälligen Schwirrfluge zum nächsten Bahnpunkt in der Wurzelnische einer Fichte.

[3] Auch bei früheren Beobachtungen hatten wir gelegentlich Hummelmännchen gesehen, die in der angegebenen Weise an Blättern herumkrabbelten (wobei diese Stellen dann unangenehm rochen), ohne daß wir diese Tatsache in Beziehung zu den Hummelbahnen bringen konnten. Vergl. Frank[2], S. 484.

Danach kam das Männchen von neuem, zeichnete dieselben Stellen nur flüchtig. Beim dritten Flug endlich war normales Verhalten zu beobachten.

Es war bei dieser und allen späteren Beobachtungen auffällig, daß das Hummelmännchen nur jene Blattränder ablief, die in der Einflugsrichtung lagen. Ferner war das Herumkreisen am untersten Punkte (dem späteren Anflugspunkt) am intensivsten, während mit zunehmendem Abstand vom Anflugspunkt das Herumlaufen auf den Blatträndern flüchtiger wurde. So entstand also augenscheinlich ein Duftzentrum mit einer darüber anschließenden Duftspirale oder einem Duftbogen in der Richtung des Einfluges. Damit erklärt sich die eigenartige, bisher rätselhafte Tatsache, daß die Hummelmännchen ihre Bahn immer im gleichen Sinne durchfliegen[4]. Aus allen Beobachtungen wurde zugleich ersichtlich, daß das Hummelmännchen zur Bezeichnung der Duftspirale auch Blättchen abläuft. die später nicht unmittelbare Anflugspunkte sind, sondern zu den äußeren Windungen der Duftspirale gehören.

„Spuren" zeichnende Hummeln (im folgenden immer „Spurhummeln" genannt) waren immer zu sehen, besonders in den Morgenstunden nach regnerischem Wetter. Im Herbst 1945 wurden die Bahnen von *B. terrestris* L. fast täglich zur selben Zeit von der Spurhummel beflogen.

Daß es sich bei den Spurhummeln, die auf den eigenartigen Hummelbahnen beobachtet werden, um Tiere handelt, die Duftstoffe gleichsam absprühen, wurde durch Abfangen solcher Spurhummeln bewiesen. So fing ich am 21. Juli 1945 eine Spurhummel (*B. hortorum* L.) im Forstenrieder Park von ihrer Bahn ab. Sie hatte sich an der Wurzelnische einer Fichte niedergelassen und lief dort in Spiralen bis etwa 20 cm über dem Anflugspunkt. Eine dabeistehende *Mycelis-muralis*-Staude wurde auf der Seite, die sie dem Einflug zuwandte, ebenfalls mitgezeichnet und so in die Duftspirale einbezogen, obgleich sie also später nicht direkt Anflugspunkt war. Die abgefangene Spurhummel gab einen sehr starken, angenehmen, rosenartigen Duft von sich. Der gleiche Duft ging von allen Stellen aus, welche die Spurhummel beim Durchlaufen der Duftspirale begangen hatte. Ein Vergleich mit andern Bodenstellen und Blättern, die nicht beflogen wurden, zeigte den auffallenden Duftunterschied deutlich. Weitere Beobachtungsberichte über die Spurhummel an der gleichen Stelle liegen vor vom 21. Aug. 1945, wo die Spurhummel nach zwei Regentagen um $10^h 30$ die Bahn beflog, ferner vom 22. Aug. 1945, wo die Spurhummel gegen 11^h erschien. Am 22. August wurde ganztägig durchlaufend beobachtet[5]. Es wurde festgestellt, daß die Spurhummel in der Regel nur einmal am Tage, und zwar meist bei den ersten Flügen, die Duftbahnen zeichnet.

Das Vorhandensein einer Spurhummel läßt es auch verständlich erscheinen, wieso immer wieder auf den Hummelbahnen Veränderungen auftreten können[6]. Man kann nämlich häufig feststellen, daß die Spurhummel beim Zeichnen der Flugbahn einen Punkt, den sie am Vortage noch beflogen hatte, ausläßt und gleich den nächsten Punkt oder überhaupt einen neuen mit Duftspuren belegt.

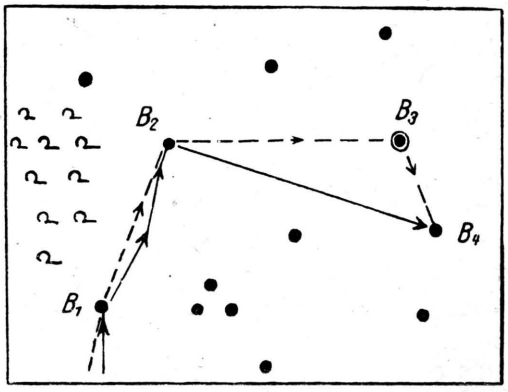


Abb. 2. Teilstrecke aus einer Flugbahn der Hummelmännchen von *B. terrestris*.

---→ Flugbahn der Hummelmännchen am 22. 8. 45.
——→ Flugbahn am 23. 8. 45.

Die Punkte stellen Fichten dar.

Als Beispiel diene eine Beobachtung vom 23. Aug. 1945: Am 22. August wurde bei Punkt B_3 (s. Abb. 2) ganztägig beobachtet. Die Bahn verlief von $B_1 \rightarrow B_2 \rightarrow B_3 \rightarrow B_4$. $11^h 01$ erschien ein Hummelmännchen und zeichnete als Spurhummel die Bahn. Es wurde abgefangen. Starker rosenartiger Duft. Es wurde durch ein Stanniolplättchen auf dem Thorax gekennzeichnet. Leider kehrte die gezeichnete Hummel den ganzen Tag nicht wieder. Ein anderes Männchen flog ebenfalls von 11^h an die gleiche Bahn. Gegen 17^h ging ein heftiges Gewitter nieder, und die ganze Nacht hindurch fielen Gewitterregen. Am nächsten Morgen spärlicher Sonnenschein. Beim Beobachtungsstandort B_3 war an diesem Vormittag kein Anflug festzustellen. Punkt B_3 war verlassen. Dagegen erschien bei B_2 gegen 11^h eine Spurhummel, von B_1 kommend, und flog dann direkt nach B_4, unter Auslassung von B_3. Diese Bahn $B_1 \rightarrow B_2 \rightarrow B_4$ wurde dann den ganzen Tag beibehalten. Offensichtlich wurde der Punkt B_3 verlassen, weil er am Morgen nicht mit neuen Duftspuren versehen worden war. Ähnliche Beobachtungen liegen von andern Stellen der Bahn vor.

[4] Vergl. Frank[2], S. 471.

[5] Für selbstlose Hilfe hierbei danke ich Fr. Nitsche.

[6] Vergl. Frank[2], S. 478.

Nach den bisherigen Feststellungen kommen sicher jeder Hummelart und wahrscheinlich auch jeder besonderen Varietät einer Art ganz bestimmte, untereinander verschiedene Duftstoffe zu. Das hauptsächlichste Beobachtungsobjekt sowohl von Frank wie von mir ist eine Varietät von *B. terrestris* L. und *B. hortorum* L. mit stark rosenartigem Duft. Eine andere Varietät dieser Hummeln, die ich mehrmals beim „Spuren" abfing, gab überhaupt keinen deutlich für unser Geruchsvermögen feststellbaren Duft von sich. Am 28. Aug. 1945 beobachtete ich in einem kleinen Wäldchen bei der Garchinger Heide eine Hummelbahn von *B. silvarum* L. Die abgefangene Spurhummel strömte einen moschusartigen Duft aus. Frank spricht (S. 484) von Hummelmännchen, die beim Herumkrabbeln auf den Blättern einen für uns widerlichen Geruch von sich geben. Die Angaben beziehen sich auf gemeinsame Beobachtungen von *B. hypnorum*. Spurhummeln von *B. pomorum* Pz. fing ich zum erstenmal am 28. Aug. 1945 auf der Garchinger Heide. Ein auffälliger Geruch war nicht festzustellen.

Gesichts- und Geruchssinn beim Bahnflug

Wie aus den bisherigen, sich über mehrere Jahre erstreckenden Beobachtungen zur Genüge hervorgeht, sind die Flüge auf den eigenartigen Bahnen als eine der Hauptbeschäftigungen der Hummelmännchen anzusehen. Der Bahnflug wird nur unterbrochen bei gutem Wetter durch meist nur kurze Pausen an sonnigen Plätzchen und auf den Futterpflanzen. Bei ungünstiger Witterung unterbleibt jeder Flug, und die Männchen überstehen diese Zeit an irgendeinem wettersicheren Schlupfwinkel.

Es war von Anfang an wahrscheinlich, daß eine solche, das ganze Leben der Hummelmännchen beherrschende Instinkthandlung nicht nur von einem Sinn allein, dem Geruchssinne, geleitet werden kann. Besonders dem Gesichtssinne mußte eine Bedeutung bei diesen Flügen beigelegt werden. Bischoff[7] weist darauf hin, daß die Entwicklung der Augen bei den Drohnen der Honigbienen, einigen Hummelmännchen (*B. confusus* Schenck, *sicheli* Rad.) und andern Hymenopterenmännchen besonders stark ist. Zander schätzt die Zahl der Facetten bei den weiblichen Honigbienen auf 3—4000, bei den Drohnen jedoch auf 7—8000. Schmiedeknecht[8] gibt für Männchen von *B. confusus* Schenck „Augen auffallend groß" an. Eingehende vergleichende Untersuchungen des Auges der Hummelmännchen fehlen uns allerdings noch. Aber schon die angeführten anatomischen Tatsachen deuten auf eine besondere Funktion des Gesichtssinnes hin.

Bei den Beobachtungen der Bahnflüge stellte sich nun folgendes Verhältnis von Geruchs- und Gesichtssinn heraus:

Eine Bahn, die eben von einer Spurhummel beflogen und mit Duftspuren gezeichnet worden war, wurde in den unmittelbar danach erfolgenden Flügen fast nur nach dem Geruchssinne abgeflogen. Das ging daraus hervor, daß sich die bahnfliegende Hummel nur ganz selten durch visuelle Veränderung des Bahnpunktes und dessen näherer Umgebung vertreiben ließ.

Die Spurhummel selbst aber scheint zugleich auch stark vom Gesichtssinne geleitet zu werden. So geschah es oft, daß beim Abfangen der Spurhummel dieselbe entwischte, sei es, daß sie schon das Herannahen des Beobachters bemerkte, sei es, daß die Anwesenheit des Beobachters in nächster Nähe des Anflugpunktes als Störung empfunden wurde. In diesem Falle überging das Hummelmännchen einfach den Anflugspunkt.

Am 18. Juli 1946 wurde ein Bahnpunkt von *B. terrestris* L. beobachtet. Es war eine Wurzelnische eines Baumstumpfes. Bis $12^h 08$ flogen verschiedene Hummelmännchen jeweils im Abstand von 2—3 Min. an dem Bahnpunkte an. Um die angegebene Zeit legte ich ein weißes Netz über den Stumpf. $12^h 10$ kam ein Männchen im gewöhnlichen, ziemlich schnellen Bahnflug an. Jedoch etwa 30 cm über dem Anflugspunkt stoppte es ruckartig seinen Flug, zog eine Schleife über der Stelle und flog sichtlich beunruhigt und gestört in Zickzack-Windungen zum nächsten Punkt. Die weiteren Anflüge wurden alle immer flüchtiger. $12^h 18$ nahm ich das Netz wieder vom Anflugspunkt weg. Noch in derselben Minute kam ein am Morgen mit „Silber" gezeichnetes Männchen und flog wieder normal an. Dasselbe auch bei den übrigen Hummelmännchen. Auch aus diesem Experiment geht die Bedeutung des Gesichtssinnes klar hervor.

Durch die zahlreichen Flüge, die ein Hummelmännchen bei günstiger Witterung auf seiner Bahn unternimmt[9], prägt sich aber immer mehr jeder einzelne Punkt dem außerordentlich gut ausgebildeten visuellen Vermögen der männlichen Hummeln ein. So wird mit der Länge der Flugdauer die Geruchsbahn weitgehend zu einer Ge-

[7] Biologie der Hymenopteren, Berlin 1927, S. 170.
[8] Die Hymenopteren Mitteleuropas, Jena 1907, S. 40.

[9] Hummelmännchen „Gold" flog im Juli 1946 die Bahn in der Stunde im Durchschnitt 18-mal ab. Die Flugzeit kann an guten Flugtagen auf mindestens 7 Stdn. berechnet werden. Somit ergibt sich, daß „Gold" seine Bahn täglich etwa 126-mal durchflogen hat.

sichtsbahn. Störungen in der Nähe des Anflugspunktes wurden regelmäßig damit beantwortet, daß das Hummelmännchen „Gold" den visuell veränderten Anflugspunkt einfach überging und sogleich den nächsten Punkt anflog.

Dennoch handelt es sich bei den Flugbahnen der Hummelmännchen vorwiegend um Geruchsbahnen. Das geht auch daraus hervor, daß Hummelmännchen „Gold" fast täglich seine Bahn in den Morgenstunden bei den ersten Flügen neu mit Duftstoffen versah. Es ist hier wohl eine kombinierte Tätigkeit der beiden Hauptsinne, des Geruches und des Gesichtes, anzunehmen. Einige Beobachtungen deuten auch darauf hin, daß den Männchen bei ihrem Bahnflug ein ausgebildetes Registriervermögen für bestimmte Strecken, Flugwinkel und bestimmte Zeiten zukommt, worüber in einer späteren Arbeit berichtet werden soll.

Der Ölgehalt verschiedenchromosomiger Rassen vom Kalmus *(Acorus Calamus L.)*

Von Heinz Diedrich Wulff

Aus dem Botanischen Institut der Universität Kiel

(Z. Naturforschg. **1**, 600—603 [1946]; eingegangen am 8. April 1946)

Der Gehalt an ätherischem Öl wurde bei drei verschiedenen Chromosomenrassen von *Acorus Calamus L.* bestimmt und die folgenden Werte gefunden: Diploide Rasse ($2n = 24$) 2,17%, triploide Rasse ($2n = 36$) 3,12%, tetraploide Rasse ($2n = 48$) 6,82%. Somit nimmt der Gehalt an ätherischem Öl mit steigender Chromosomenzahl zu. Hinsichtlich des Wassergehaltes ergeben diese drei Rassen keine statistisch gesicherte Differenz. Vergleichsweise wurden die Untersuchungen auch auf *Acorus gramineus Sol.* ausgedehnt. Der Ölgehalt dieser diploiden Art liegt bei 0,7%, ohne daß eine grünblättrige und eine variegate Form Unterschiede zeigten.

In einer früheren Veröffentlichung[1] habe ich nachgewiesen, daß beim Kalmus drei Chromosomenrassen vorkommen, nämlich eine diploide mit $2n = 24$, eine tetraploide mit $2n = 48$ und eine triploide mit $2n = 36$ Chromosomen. Diese letztere ist die vor allem in der nördlichen Hemisphäre weitverbreitete sterile Rasse, die nur zu vegetativer Vermehrung befähigt ist, da es infolge der Triploidie nicht zur Bildung funktionsfähiger Samenanlagen und Pollenkörner kommen kann. Ihre Chromosomenzahl $2n = 36$ wurde von O. Palmgren[2] auch für wildwachsende Kalmuspflanzen Schwedens ermittelt. Die untersuchten diploiden und tetraploiden Pflanzen habe ich dagegen aus Samen herangezogen, die aus den Botanischen Gärten in Kopenhagen bzw. Leningrad stammten. Über das Wildvorkommen dieser beiden Rassen können zur Zeit keine über bloße Vermutungen hinausgehenden Ansichten geäußert werden. Außer den drei Rassen von *Acorus Calamus L.* ist weiterhin der habituell stark abweichende *Acorus gramineus Sol.* durch die Zählung G. Nakajimas[3], die ich bestätigen konnte, chromosomal als diploid bekannt gemacht worden ($2n = 24$). Aus der aufgeführten orthoploiden Reihe der Chromosomenzahlen fällt allerdings der in Nordamerika einheimische fertile Kalmus heraus. Nach Untersuchungen von Dahl, die von M. G. Dudley[4] und M. F. Buell[5] zitiert werden, besitzt diese interessante Kalmusrasse nur $2n = 18$ Chromosomen. Es wird notwendig sein, sie späterhin vergleichsweise noch eingehender zu studieren.

Ohne damit eine prinzipielle Stellungnahme ausdrücken zu wollen, hatte ich mich in meiner früheren Arbeit der landläufigen Ansicht angeschlossen, daß die Ahnen der heute in Westeuropa heimisch gewordenen Kalmuspflanzen aus kleinasiatischen Standorten über Konstantinopel—Wien eingeführt worden seien. Für Osteuropa wurde daneben bislang noch

[1] Planta **31**, 478 [1941].
[2] Bot. Not. **1943**, 348.
[3] Jap. J. Gen. **9**, 1 [1933].
[4] Bot. Gaz. **98**, 556 [1937].
[5] Bot. Gaz. **99**, 556 [1938].

sichtsbahn. Störungen in der Nähe des Anflugspunktes wurden regelmäßig damit beantwortet, daß das Hummelmännchen „Gold“ den visuell veränderten Anflugspunkt einfach überging und sogleich den nächsten Punkt anflog.

Dennoch handelt es sich bei den Flugbahnen der Hummelmännchen vorwiegend um Geruchsbahnen. Das geht auch daraus hervor, daß Hummelmännchen „Gold“ fast täglich seine Bahn in den Morgenstunden bei den ersten Flügen neu mit Duftstoffen versah. Es ist hier wohl eine kombinierte Tätigkeit der beiden Hauptsinne, des Geruches und des Gesichtes, anzunehmen. Einige Beobachtungen deuten auch darauf hin, daß den Männchen bei ihrem Bahnflug ein ausgebildetes Registriervermögen für bestimmte Strecken, Flugwinkel und bestimmte Zeiten zukommt, worüber in einer späteren Arbeit berichtet werden soll.

Der Ölgehalt verschiedenchromosomiger Rassen vom Kalmus *(Acorus Calamus L.)*

Von Heinz Diedrich Wulff

Aus dem Botanischen Institut der Universität Kiel

(Z. Naturforschg. **1**, 600—603 [1946]; eingegangen am 8. April 1946)

Der Gehalt an ätherischem Öl wurde bei drei verschiedenen Chromosomenrassen von *Acorus Calamus L.* bestimmt und die folgenden Werte gefunden: Diploide Rasse ($2n = 24$) 2,17%, triploide Rasse ($2n = 36$) 3,12%, tetraploide Rasse ($2n = 48$) 6,82%. Somit nimmt der Gehalt an ätherischem Öl mit steigender Chromosomenzahl zu. Hinsichtlich des Wassergehaltes ergeben diese drei Rassen keine statistisch gesicherte Differenz. Vergleichsweise wurden die Untersuchungen auch auf *Acorus gramineus Sol.* ausgedehnt. Der Ölgehalt dieser diploiden Art liegt bei 0,7%, ohne daß eine grünblättrige und eine variegate Form Unterschiede zeigten.

In einer früheren Veröffentlichung[1] habe ich nachgewiesen, daß beim Kalmus drei Chromosomenrassen vorkommen, nämlich eine diploide mit $2n = 24$, eine tetraploide mit $2n = 48$ und eine triploide mit $2n = 36$ Chromosomen. Diese letztere ist die vor allem in der nördlichen Hemisphäre weitverbreitete sterile Rasse, die nur zu vegetativer Vermehrung befähigt ist, da es infolge der Triploidie nicht zur Bildung funktionsfähiger Samenanlagen und Pollenkörner kommen kann. Ihre Chromosomenzahl $2n = 36$ wurde von O. Palmgren[2] auch für wildwachsende Kalmuspflanzen Schwedens ermittelt. Die untersuchten diploiden und tetraploiden Pflanzen habe ich dagegen aus Samen herangezogen, die aus den Botanischen Gärten in Kopenhagen bzw. Leningrad stammten. Über das Wildvorkommen dieser beiden Rassen können zur Zeit keine über bloße Vermutungen hinausgehenden Ansichten geäußert werden. Außer den drei Rassen von *Acorus Calamus L.* ist weiterhin der habituell stark abweichende *Acorus gramineus Sol.* durch die Zählung G. Nakajimas[3], die ich bestätigen konnte, chromosomal als diploid bekannt gemacht worden ($2n = 24$). Aus der aufgeführten orthoploiden Reihe der Chromosomenzahlen fällt allerdings der in Nordamerika einheimische fertile Kalmus heraus. Nach Untersuchungen von Dahl, die von M. G. Dudley[4] und M. F. Buell[5] zitiert werden, besitzt diese interessante Kalmusrasse nur $2n = 18$ Chromosomen. Es wird notwendig sein, sie späterhin vergleichsweise noch eingehender zu studieren.

Ohne damit eine prinzipielle Stellungnahme ausdrücken zu wollen, hatte ich mich in meiner früheren Arbeit der landläufigen Ansicht angeschlossen, daß die Ahnen der heute in Westeuropa heimisch gewordenen Kalmuspflanzen aus kleinasiatischen Standorten über Konstantinopel—Wien eingeführt worden seien. Für Osteuropa wurde daneben bislang noch

[1] Planta **31**, 478 [1941]
[2] Bot. Not. **1943**, 348.
[3] Jap. J. Gen. **9**, 1 [1933].
[4] Bot. Gaz. **98**, 556 [1937].
[5] Bot. Gaz. **99**, 556 [1938].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

eine Einführung oder Einschleppung durch die Tataren für möglich gehalten. Dieser Ansicht widerspricht K. Wein[6] in einer Arbeit, von der ich erst nach Drucklegung meiner früheren Veröffentlichung Kenntnis erhielt, sehr lebhaft. Er vertritt den Standpunkt, daß eine zweimalige Einführung nicht anzunehmen sei, sondern daß die Pflanze sowohl nach West- als auch nach Osteuropa (Polen) ihren Weg über Konstantinopel—Wien genommen habe. Außerdem soll der ursprüngliche Herkunftsort der ersten eingeführten Pflanzen nicht in Kleinasien zu suchen sein, wie man bisher allgemein annahm, sondern in Indien. Diese von Wein vertretenen Korrekturen an unserer bisherigen Auffassung über die Einführungsgeschichte des Kalmus dürften wohl allgemeinere Beachtung verdienen. Daß auch der Kalmus Indiens, wie ich bereits an Pflanzen aus Annamalainagar nachwies, triploid ist, sei in diesem Zusammenhang nochmals betont.

Nachdem zunächst die aus allgemeinbiologischem Interesse bemerkenswerte Sterilität unseres Kalmus ihre Aufklärung gefunden hatte, mußte natürlich das Vorhandensein der verschiedenen Chromosomenrassen im Hinblick auf die sehr umfangreich gewordene Polyploidieforschung einen starken Anreiz zu vergleichenden Untersuchungen über ihre physiologischen Leistungen und ihre morphologische Ausgestaltung geben. Von den in diesem Zusammenhang denkbaren Problemen seien an dieser Stelle einige Beobachtungen über den Gehalt an ätherischem Öl mitgeteilt. Sämtliche Ölbestimmungen wurden mit der von O. Moritz beschriebenen Apparatur[7] durchgeführt, für deren leihweise Überlassung ich Hrn. Prof. Moritz auch an dieser Stelle bestens danke.

Nach einigen ermutigenden Stichproben im Herbst 1941 wurden im Oktober-November 1942 weitere Rhizomstücke gesammelt und getrocknet, und zwar von den in Tab. 1 genannten, im Botanischen Garten Kiel in Kultur befindlichen Pflanzen, die, alle in kleine Kübel gepflanzt, in Beete eingebettet und gut feucht gehalten, unter möglichst gleichartigen Kulturbedingungen standen.

Bei Durchführung der insgesamt 43 Analysen zeigte sich als erstes, statistisch erhärtetes Ergebnis (stets $P < 0{,}0027$)[8], daß der Ölgehalt bei dem Material gleicher Polyploidiestufen von *Acorus Calamus* sich innerhalb der gleichen Größen bewegte, so daß für eine weitere rechnerische Auswertung nur die drei verschiedenen Polyploidiegrade berücksichtigt zu werden brauchten. Ebenso ergab sich *kein Unterschied im Ölgehalt des getrockneten Rhizoms für die grünblättrige und die variegate Form von Acorus gramineus.* Weiterhin wurden die in Tab. 2 zusammengestellten Werte errechnet.

Untersuchte Pflanzen	Herkunft	Chromos.-Zahl $2n$	Anzahl der Analysen
1. *Acorus gramineus Sol.*	Straßburg (grünblättrig)	24	2
2. *Acorus gramineus Sol.*	Kiel (variegate Form)	24	2
3. *Acorus Calamus L.*	Kopenhagen (alte Pflanze)	24	5
4. *Acorus Calamus L.*	Kopenhagen (Sämling K_4)	24	5
5. *Acorus Calamus L.*	Schwabstedt	36	10
6. *Acorus Calamus L.*	Kiel	36	5
7. *Acorus Calamus L.*	Leningrad (Sämling L_1)	48	9
8. *Acorus Calamus L.*	Leningrad (Sämling L_2)	48	5

Tab. 1. Übersicht über das Untersuchungsmaterial.

Untersuchte Pflanzen	Mittelwert[9] des Ölgehalts von 3 g getrocknetem Rhizom	Durchschnittl. Ölgehalt des getrockneten Rhizoms in %
1. *Acorus gramineus Sol.*	0,0209 ± 0,0005	0,7
2. *Acorus Calamus L.* (diploid)	0,0652 ± 0,0047	2,17
3. *Acorus Calamus L.* (triploid)	0,0936 ± 0,0015	3,12
4. *Acorus Calamus L.* (tetraploid)	0,2047 ± 0,0110	6,82

Tab. 2. Ölgehalt der verschiedenen Arten bzw. Rassen.

Eine Berechnung der Differenzen der Mittelwerte führte sodann zu den in Tab. 3 angegebenen Werten.

Aus einer Beurteilung der Mittelwerte und ihrer mittleren Fehler ergibt sich, daß in allen Fällen in

[6] Hercynia **1**, 367 [1939].

[7] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **1938**, 368 ff.

[8] K. Pätau, Zur statistischen Beurteilung von Messungsreihen. (Eine neue *t*-Tafel.) Biol. Zbl. **63**, 152 [1943].

[9] Es ist in den Tabellen stets der einfache mittlere Fehler angegeben.

Gebildete Differenzen	Differenz der Mittelwerte
1. *Acorus Calamus* triploid / *Acorus Calamus* diploid	0,0284 ± 0,0035
2. *Acorus Calamus* tetraploid / *Acorus Calamus* triploid	0,1111 ± 0,0107
3. *Acorus Calamus* diploid / *Acorus gramineus*	0,0443 ± 0,0076

Tab. 3. Differenzen der Mittelwerte für den Ölgehalt.

bezug auf den Ölgehalt trotz der verhältnismäßig geringen Analysenzahl bei den untersuchten Rassen von *Acorus Calamus* bzw. zwischen dem diploiden *Acorus Calamus* und *Acorus gramineus* ein statistisch gesicherter Unterschied besteht (*P* stets wesentlich kleiner als der „kritische" Wert 0,0027). Innerhalb der zur Beobachtung stehenden Grenzen *ist somit bei Acorus Calamus mit dem Ansteigen der Chromosomenzahl eine Steigerung des Gehaltes an ätherischem Öl verbunden.*

Daß die von mir beobachteten Werte des Ölgehaltes verhältnismäßig gut mit den Angaben in der Literatur übereinstimmen, erweist die in der Tab. 4 gebrachte Zusammenstellung.

Untersuchte Pflanzen	Ölgehalt des getrockneten Rhizoms in %	
	nach Wehmer (1929)	nach meinen Analysen
1. *Acorus gramineus Sol.*	0,5 — 0,9	0,7
2. *Acorus Calamus L.*	1,5 — 3,5	2,17 (diploid) 3,12 (triploid)
3. *Acorus Calamus L.*	—	6,82 (tetraploid)
4. *Acorus spurius Schott*	bis 5	—

Tab. 4. Vergleich der Angaben über den Ölgehalt der Gattung *Calamus*.

Besonders schön ist die Übereinstimmung der Werte bei *Acorus gramineus* und dem triploiden *Acorus Calamus*. Außerdem dürfen wir vielleicht vermuten, daß in Unkenntnis der chromosomalen Gegebenheiten in dem von C. Wehmer[10] zitierten Wert von 1,5 bis 3,5% auch Untersuchungen über die diploide Rasse mitenthalten sind. Unklarer liegen die Verhältnisse hinsichtlich des *Acorus spurius Schott*. Im allgemeinen wird die Gattung *Acorus*, so u. a. auch von Engler[11], nur in die Arten *A. gramineus* und *A. Calamus* unterteilt, von der die letztere vier Varietäten, darunter die Varietät *spurius Schott*, enthält. Diese, der „japanische Kalmus", wird jedoch gelegentlich auch als besondere Art geführt. Immerhin erwähnt ebenfalls Wehmer noch anmerkungsweise, daß es nicht sicher sei, ob es sich hier um eine besondere Art handle, und daß das Öl von dem des gewöhnlichen Kalmus verschieden sei, da Asahina (1906) fand, daß es linksdrehend, das des gewöhnlichen Kalmus aber rechtsdrehend ist. Dazu sei zunächst nur bemerkt, daß nach meiner Beobachtung alle vier Rhizom- und Ölproben Differenzen im Geruch zeigten. *Es ist also möglich, daß mit der Polyploidisierung nicht nur quantitative, sondern auch qualitative Unterschiede aufgetreten sind.*

Auch Wein führt den „japanischen Kalmus", *A. spurius Schott*, nur als Varietät von *A. Calamus* an. Er erwähnt ausdrücklich, was in diesem Zusammenhang besonders interessiert, daß Fruchtbildung beobachtet sei. *Acorus spurius* kommt von Japan über Sibirien bis nahe an das europäische Rußland vor, und da ich die Samen der zu meinen Untersuchungen herangezogenen Pflanzen gerade aus dem Botanischen Garten in Leningrad erhielt, ist die Vermutung naheliegend, daß die Varietät *spurius* mit meiner tetraploiden Rasse identisch sein könnte. Ob diese Vermutung, für die neben dem hohen Ölgehalt bisher vor allem die Fertilität und die Blattbreite sprechen, zu Recht besteht, bedarf natürlich noch eingehenderer Feststellungen, die aber unter den augenblicklichen Verhältnissen nicht durchführbar sind. Leider ließ sich auch noch nicht ermitteln, ob das Öl der tetraploiden Rasse etwa wie das des *A. spurius* links dreht, da die dafür bereitgestellten Ölproben durch Fliegerschaden verloren gingen.

Mit dem Ölgehalt kam zwangsläufig auch der Wassergehalt der Rhizome zur Beobachtung, weil diese jeweils bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden. Die im Herbst der Jahre 1941 und 1942 erhaltenen Werte zeigt Tab. 5.

Wie diese Tabelle zeigt, *sind gesicherte Unterschiede im Wassergehalt der beiden Arten, bzw.*

[10] Die Pflanzenstoffe, 2. Aufl., Bd. 1, Jena 1929.

[11] A. Engler, Araceae. In A. Engler u. K. Prantl, Die natürlichen Pflanzenfamilien, Tl. 2, Leipzig 1889.

Untersuchte Pflanzen	Mittlerer Wassergehalt des Rhizoms in %	Zahl der Analysen	Differenz der Mittelwerte
1. *Acorus gramineus*	59,30 ± 3,04	2	3,23 ± 3,09
2. *Acorus Calamus* (diploid)	62,53 ± 0,58	4	0,38 ± 1,49
3. *Acorus Calamus* (triploid)	62,15 ± 1,38	4	4,22 ± 3,19
4. *Acorus Calamus* (tetraploid)	57,93 ± 2,88	4	

Tab. 5. Der Wassergehalt der untersuchten Kalmusarten bzw. -rassen

der drei Rassen, nicht vorhanden. Allerdings ist die Zahl der Analysen nur gering gewesen. Doch auch im Frühjahr 1944 getrocknetes Material der diploiden und der tetraploiden Rasse von *Acorus Calamus* brachte mit 62,26% für die erstere und 62,75% Wassergehalt für die letztere Rasse keine ausgeprägten Differenzen.

Im Vergleich namentlich mit künstlich hergestellten Autopolyploiden ist das Konstantbleiben des Wassergehaltes besonders bemerkenswert. werden diese doch häufig nur als „aufgeschwemmte" Diploide betrachtet. Ihnen gegenüber dürfen wir in den verschiedenen Rassen von *Acorus Calamus* wohl mit Recht natürliche Polyploide, und zwar Autopolyploide, sehen, denn bei der geringen Artenzahl innerhalb der Gattung läßt sich die Annahme einer Allopolyploidie kaum vertreten. Im ganzen gesehen, ergibt sich nach dem Vorstehenden eine deutliche Überlegenheit der polyploiden Formen, welche die allgemeine Bedeutung und die Notwendigkeit der Untersuchung wild vorkommender, von der Natur bereits ausgelesener Polyploider für eine eventuelle züchterische Weiterbearbeitung zu unterstreichen geeignet ist.

MITTEILUNGEN

Das Astronomentreffen in Hamburg-Bergedorf am 26. – 28. September 1946

Sieben Jahre sind seit der letzten Tagung der Astronomischen Gesellschaft (A.G.) in Danzig verflossen, und fünf Jahre seit dem letzten Kolloquium der deutschen Astronomen in Göttingen. Die A. G. hatte internationalen Charakter und mußte ihre Tätigkeit während des Krieges einstellen. Heute steht die deutsche Astronomie vor der Notwendigkeit, die Zusammenarbeit der deutschen Sternwarten in einem bescheideneren Rahmen zu organisieren. Dieses war die wichtigste Aufgabe des Hamburger Treffens der Direktoren der deutschen Sternwarten, an dem als Gäste die Engländer Sir Spencer-Jones (Astronomer Royal) und Colonel Smith, beide aus Preenwich, teilnahmen. Leider waren die Vertreter aus der russischen Besatzungszone, die alle zugesagt hatten, aus unbekannten Gründen nicht erschienen. Die Vertreter der Institute in Berlin-Neubabelsberg, Potsdam, Jena und Greifswald fehlten, die Sternwarte Leipzig ist vollkommen zerstört, Königsberg und Breslau liegen jetzt außerhalb des deutschen Kulturgebietes. Man kann trotzdem hoffen, daß die Beschlüsse der Institute der westlichen Zone (Bonn, Göttingen, Hamburg, Heidelberg Recheninstitut, Heidelberg Königstuhl, Freiburg, Kiel und München) für die gesamte deutsche Astronomie bindend bleiben werden.

Nachdem die auswärtigen Vorstandsmitglieder der A. G. ihren Rücktritt mitgeteilt hatten, wobei sie ausdrücklich ihrem Wunsche Ausdruck gaben, daß die Gesellschaft als deutsche Gesellschaft fortbestehen und ihre großen Aufgaben fortsetzen möge, wurde beschlossen, diesem Wunsche stattzugeben und ohne wesentliche Änderungen der Statuten, nur mit verkleinertem Vorstande, die Gesellschaft bestehen zu lassen und alle ihre großen Gemeinschaftsarbeiten fortzusetzen. Die Vertreter der Sternwarten berichteten über den Zustand ihrer Institute und die Möglichkeit, die begonnenen Gemeinschaftsarbeiten fortzusetzen und neue zu unternehmen. Erfreulicherweise zeigte es sich, daß die durch den Krieg erlittenen Schäden im allgemeinen nicht bedeutend waren, daß mehrere Institute sich im Kriege sogar noch erweitern konnten und daß sogar die Sternwarte München, trotz der großen Schäden an Wohngebäuden, dank der energischen Aufbauarbeit in Kürze voll einsatzfähig sein wird. Als Neugründungen, die während des Krieges entstanden, sind vor allem das Fraunhofer-Institut in Freiburg mit den Sonnenwarten auf dem Wendelstein und auf dem Schauinsland zu nennen, deren Aufgabe es ist, die Sonne mit Hilfe von Spektroheliographen und Koronographen auf Flecken, Fackeln, Protuberanzen und Korona zu überwachen und den Zusammenhang dieser Erscheinungen mit Störungen in der Ionosphäre der Erde sowie Polarlichtern und magnetischen Stürmen zu studieren. Auch die Sternwarten Göttingen und Hamburg haben

Die Verteilung von Riesen und Zwergen im kugelförmigen Sternhaufen M 4

Von Werner Lohmann

Aus der Badischen Landessternwarte Heidelberg-Königstuhl

(Z. Naturforschg. **1**, 605—608 [1946]; eingegangen am 26. Juli 1946)

Nach der Ableitung relativer Massen in den Sternhaufen M 4 und M 67 wird festgestellt, daß die Zwerge in M 4 eine Zone bevorzugen, in der die Kreisbahngeschwindigkeit ein Maximum erreicht.

Unter der Voraussetzung, daß die Sterne verschiedener Massen in Sternhaufen mit den Molekülen eines isothermen Gasgemisches verglichen werden können, hat H. v. Zeipel[1] 1921 gezeigt, daß aus ihrer räumlichen Verteilung relative Massen bestimmt werden können. Methodisch etwas abweichend davon, prinzipiell aber analog führten dann 1923 E. Freundlich und Heiskanen[2] gleiche Untersuchungen durch. Schließlich hat A. Wallenquist[3] in einer Reihe von Arbeiten die v. Zeipelschen Gedanken auf über ein Dutzend Sternhaufen angewandt. An Hand der erhaltenen Massenverhältnisse konnte er die Eddingtonsche Masse-Leuchtkraft-Funktion bestätigen und damit die gemachten Voraussetzungen als plausibel und brauchbar beweisen.

Bedeuten bei kugelsymmetrischem Aufbau des Haufens $\varrho\,(r,\mu)$ die räumliche Dichte der Sterne der Masse μ im Abstand r vom Haufenzentrum, $\varrho\,(r,1)$ dasselbe für Sterne der Masseneinheit, so ergibt sich aus der Verteilungsfunktion

$$\varrho\,(r,\mu) = f(\mu)\,\exp 2h\,\mu\,V(r) \qquad (1)$$

die Beziehung

$$\log \varrho\,(r,\mu) = Cp + \mu \log \varrho\,(r,1)\,. \qquad (2)$$

$f\,(\mu)$ ist eine nur von der Masse abhängige Funktion, c_μ eine nur von der Verteilungsfunktion der Massen abhängige Konstante, h eine allgemeine Konstante und $V(r)$ das Potential des Haufens. Damit geht die Aufgabe, aus (2) bei bekannten räumlichen Dichten $\varrho\,(r,\mu)$ und $\varrho\,(r,1)$ die mittlere Masse der Sterne einer Massengruppe zu bestimmen, im allgemeinen auf eine Ausgleichung nach den beiden Unbekannten μ und c_μ zurück.

Die später von J. L. Greenstein[4] abgeleiteten Helligkeiten und Farben der helleren Sterne des kugelförmigen Sternhaufens M 4 (NGC 6121) und des noch nicht beachteten kleineren offenen Haufens M 67 (NGC 1712) von H. Shapley[5] sollen im folgenden in dieser Hinsicht betrachtet werden.

Die Einteilung der 634 Sterne von M 4 in drei Gruppen a, b und c mit den roten Farbenindizes C

$$\begin{aligned} C &\leqslant 1^{m}30 \quad \text{(a)} \\ 1^{m}31 \leqslant C &\leqslant 1\cdot\ 59 \quad \text{(b)} \\ C &\geqslant 1\cdot\ 60 \quad \text{(c)} \end{aligned} \qquad (3)$$

führt zu den Ergebnissen in Tab. 1. Die Ringfunktion bezeichnet die Sternzahl innerhalb der Ringe der in Bogenminuten gegebenen Grenzen; die Dichten in der Projektion und im Raum beziehen sich auf die Quadratbogenminute bzw. Kubik-

[1] Die Bestimmung der Massen der Sterne aus ihrer Verteilung in den Sternhaufen. Astron. Nachr. Jubiläumsnummer 1921, S. 32.

[2] Über die Verteilung der Sterne verschiedener Massen in den kugelförmigen Sternhaufen. Z. Physik **14**, 226 [1923].

[3] Researches based on the space distribution of stars in stellar clusters. Ann. v. d. Bosscha-Sterenwacht Lembang, Java, Vol. **IV**, Nr. 5 [1933].

[4] Magnitudes and colors in the globular cluster M 4. Astrophysic J. **90**, Nr. 3, 387 [1939].

[5] A catalogue of 311 stars in Messier 67, Contributions from the Mt. Wilson Observ. **117** [1916].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Grenzen	Ringfunktion			geglättete Ringfunktion			Dichte in der Projektion (pro min²)			Abstand	räumliche Dichte (pro min³)		
	a	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*		*a*	*b*	*c*
0′ — 2′	41	49	76	41	50	76	3,26	3,98	6,04	2′	0,332	0,436	0,695
2 — 4	28	44	65	35	44	65	0,928	1,167	1,725	4	0,0708	0,0892	0,126
4 — 6	37	29	36	28	31	37	0,446	0,494	0,589	6	0,0276	0,0281	0,0334
6 — 8	20	22	28	22	22	28	0,250	0,250	0,318	8	0,0127	0,0115	0,0157
8 —10	13	18	24	16	19	24	0,142	0,168	0,212	10	0,00700	0,00684	0,00954
10 —12	16	23	14	13	18	20	0,094	0,130	0,145	12	0,00398	0,00464	0,00544
12 —14	10	16	25	10	16	17	0,061	0,098	0,104				

Tab. 1. Die Verteilung der Sterne der 3 Gruppen *a*, *b*, *c* im Kugelhaufen M 4.

bogenminute. Nach der C. Plummerschen Formel[6]

$$\varrho = -\frac{1}{2r\pi}\frac{dS}{dr} \qquad (4)$$

ergibt sich die räumliche Dichte $\varrho\,(r)$, wenn die Projektion des Haufens — die flächenhafte Wiedergabe des Sternhaufens an der Sphäre — in parallele Streifen im Abstand r vom Haufenmittelpunkt mit der Sternzahl S eingeteilt wird. Diese Streifenfunktion läßt sich leicht aus der Verteilung in der Projektion herleiten, doch ist bei ihrer Verwendung in (4) zu beachten, daß die Begrenzung des Haufens so gewählt sein muß, daß (4) auch dann exakt arbeitet, wenn sich die Sternzählungen nicht bis zur äußersten Grenze des Haufens erstrecken[7].

Für M 67 reicht das Material nur zu einer Zweiteilung aus, so daß zur Gruppe *a* die Sterne mit den (gewöhnlichen) Farbenindizes $F.I. \leqslant 0^m.90$, zur Gruppe *b* diejenigen mit $F.I. \geqslant 0^m.91$ gehören. Tab. 2 enthält die Ergebnisse. Die nach (2) bestimmten relativen Massen sind in Tab. 3 angeführt, in die noch eine summarische Farbbezeichnung aufgenommen worden ist. Die kleinen mittleren Fehler zeigen, daß alle Voraussetzungen, auch die Gruppeneinteilungen, brauchbar sind. Die relativen Massen unterscheiden sich in M 67 stärker als in M 4.

Haufen		relative Masse	Farbe
M 4	*a*	0,896 ± 0,032	weiß
	b	0,954 ± 0,022	gelb
	c	1,000	rot
M 67	*a*	0,448 ± 0,055	weißgelb
	b	1,000	rot

Tab. 3. Die relative Masse der Sterne der Gruppen *a*, *b* und *c* in M 4 und M 67.

Die Zusammenballung der roten Sterne ist in M 67 ausgeprägter als in M 4. Anschaulich geht sie aus Abb. 1 hervor, in der in Abhängigkeit des Abstandes vom Haufenzentrum (nach Tab. 2) das Zahlenverhältnis der weiß-gelben zu den roten Sternen aufgetragen ist. Für M 4 ist eine ähnliche Figur lediglich mit den Unterlagen der

[6] On the problem of distribution in globular star clusters. Monthly Notices of the Royal Astron. Soc. **71**, 460 [1911].

[7] W. Lohmann, Die Verteilung des Lichtes in den kugelförmigen Sternhaufen M 5, M 15 und M 92. Z. Astrophysik **12**, 1 [1936].

Grenzen	Ringfunktion		geglättete Ringfunktion		Dichte in der Projektion (pro min²)		Abstand	räumliche Dichte (pro min³)	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*		*a*	*b*
0′ — 2,′5	12	23	15	28	0,765	1,428	2′	0,0700	0,1591
2,5 — 4,5	22	42	22	37	0,500	0,841	4	0,0350	0,0884
4,5 — 6,5	24	23	24	23	0,347	0,333	6	0,0196	0,0286
6,5 — 8,5	23	8	24	11	0,254	0,117	8	0,0147	0,00796
8,5 — 10,5	26	10	22	7	0,184	0,059	10	0,0105	0,00350
10,5 — 12,5	16	7	16	5	0,111	0,035	12	0,00769	0,00212
12,5 — 14,5	0	2	3	3	0,018	0,018			

Tab. 2. Die Verteilung der Sterne der 2 Gruppen *a* und *b* im offenen Sternhaufen M 67.

Abstand		räumliche Dichte (634 Sterne) pro min ^{3}	räumliche Dichte (634 Sterne) pro pc^3	räuml. Dichte (8100 Sterne) pro pc^3	Verhältnis Zwerge/Riesen
2′	1,1 *pc*	1,463	8,76	120	13,7
4	2,2	0,286	1,71	44	25,7
6	3,2	0,089	0,53	7	13,2

Tal. 4. Das Verhältnis Anzahl der Zwerge/Anzahl der Riesen in M 4.

Abstand	räuml. Dichte (634 Sterne) pro pc^3	räuml. Dichte (8100 Sterne) pro pc^3	Verhältnis Zwerge/Riesen
1′	37,0	450	12,2
2	7,96	120	15,1
3	3,62	62	17,1
4	1,77	44	24,9
5	0,90	24	26,7
6	0,50	7	14,0

Tab. 5. Das Verhältnis Zwerge/Riesen in M 4 bei feinerer Unterteilung.

Tab. 1 nicht so instruktiv, wird es aber, wenn man die 634 photometrierten helleren Sterne mit der Gesamtzahl der durch Zählungen erfaßten 8100 Sterne, also größtenteils schwächeren Sternen, vergleicht. Alles dazu Notwendige steht in Tab. 4, die eingangs entsprechend der Entfernung

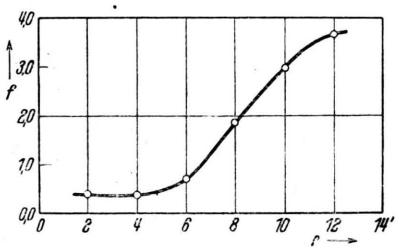


Abb. 1. Das Verhältnis f = Sternzahl a/Sternzahl b in M 67 als Funktion des Abstandes vom Haufenzentrum.

des Haufens (1900 parsec) die Abstände vom Haufenmittelpunkt in Bogenminuten und in parsec ($2' = 1{,}1\ pc$) gibt. Dann folgt nach den räumlichen Dichteverteilungen das Verhältnis der Zahl aller Sterne zur Zahl der hellen Sterne, kurz Verhältnis Zwerge/Riesen genannt. Überraschenderweise nimmt dieses Verhältnis mit wachsendem Abstand nicht monoton zu, sondern fällt nach einem Maximum wieder ab.

Da Greenstein die räumlichen Dichten nur bis zum Abstand von 3,1 *pc* angegeben hat, schien es zur Sicherung des Vergleiches angebracht, die Dichteverteilung der hellen Sterne in feinerer Unterteilung, alle drei Gruppen *a*, *b* und *c* zusammengefaßt, zu wiederholen. Das Ergebnis enthalten Tab. 5 und Abb. 2.

Kleine unbedeutende Unterschiede in den erhaltenen räumlichen Dichteverteilungen (Tab. 4 Spalte 4 und Tab. 5 Spalte 2) lassen sich durch Auffassungsunterschiede beim Glätten der Ringfunktionen erklären. Es ergibt sich auch jetzt die eigenartige Tatsache, daß in einer mittleren Haufenregion die Häufigkeit der Zwerge ein Maximum erreicht. Leider wird durch den oben genannten Grund dieses Maximum nur durch einen Punkt auf dem abfallenden Ast der Kurve hervorgerufen, so daß man es schließlich für einen Scheineffekt halten könnte. Indessen sprachen mehrere Umstände für seine Realität. Erstens ist die Streuung der Einzelwerte um die ausgleichende Kurve viel kleiner, als einem Faktor 2 entspräche, um den das Verhältnis bei 6′ herausfallen würde. Zweitens ist ein ähnliches Verhalten schon in den kugelförmigen Sternhaufen M 15 und M 92[7] gefunden worden. Und drittens läßt sich auch ein theoretischer Hinweis für seine Existenzmöglichkeit finden.

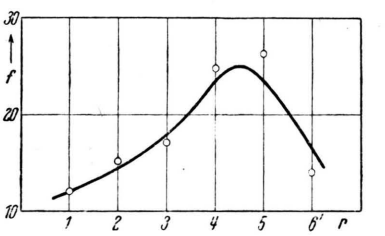


Abb. 2. Das Verhältnis f = Zwerge/Riesen in M 4.

Allgemein kann die Verteilung der Sterne aller Massen in Kugelsternhaufen durch das Schustersche Gesetz

$$\varrho = \varrho_0 \left(\frac{b^2}{b^2 + r^2} \right)^{5/2} \qquad (5)$$

dargestellt werden, worin ϱ_0 die zentrale Dichte und b der Formparameter ist. Wenn sich die Sterne in Kreisbahnen um das Zentrum bewegen,

so gibt es nach E. Strömgren[8] eine maximale Bahngeschwindigkeit bei

$$r = b\sqrt{2}^*, \qquad (6)$$

während die Geschwindigkeiten im Zentrum und im Unendlichen Null sind. Im Gegensatz hierzu ist es nach W. Stepanoff[9] nicht möglich, einen Kugelsternhaufen nur aus Sternen aufzubauen, die sich in Pendelbahnen durch das Zentrum bewegen.

Aus (6) berechnet sich mit dem schätzungsweise bei $r = 2{,}5\ pc$ liegenden Maximum $b = 1{,}8\ pc$, während eine direkte Darstellung der Greensteinschen Zählungen nach (5) zu $b = 1{,}55\ pc$ führt. Durch diese hinreichende Übereinstimmung ist auf jeden Fall die Größenordnung gewahrt. Bedenkt man nun noch, daß unter Beibehaltung des Äquipartitionsprinzips der kinetischen Energie der Sterne des Haufens die Sterne kleinerer Masse plausiblerweise in der Zone maximaler Geschwindigkeiten häufiger vorkommen werden als in den übrigen Gebieten, so läßt sich der obige Befund auch dynamisch erklären. Die Einschränkung liegt nur darin, daß durch die Annahme von Kreisbahnen die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung des isothermen Sterngases verletzt wird. Sie ist indessen weniger streng, wenn kreisähnliche Rosettenbahnen mit in die Betrachtung einbezogen werden.

* Strömgren gibt $r = \sqrt{6}$, da er von vornherein das spezielle Modell mit $b = \sqrt{3}$ betrachtet.

[8] Über Bewegungsformen in Globular Clusters. Astron. Nachr. **203**, 17 [1916].

[9] Zur Frage über stationäre kugelförmige Sternhaufen. Russ. Astron. J. **V**, Nr. 2/3, 132 [1928].

Der mathematische Rahmen der Quantentheorie der Wellenfelder

Von Werner Heisenberg

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **1**, 608—622 [1946]; eingegangen am 5. Aug. 1946)

Die übliche Quantentheorie der Wellenfelder, bei der man von einer Hamilton-Funktion in Abhängigkeit von irgendwelchen Feldgrößen ausgeht, führt im allgemeinen zu Divergenzen. Der vorliegende Aufsatz stellt einen zusammenfassenden Bericht über verschiedene Arbeiten dar, die durch Erweiterung des bisherigen Verfahrens den mathematischen Rahmen einer zukünftigen Theorie der Wellenfelder oder der Elementarteilchen festzulegen suchen. Dabei wird einerseits auf die Bedeutung einer unitären Matrix, der sogenannten Streumatrix, und einer mit ihr verknüpften hermiteschen Matrix hingewiesen; andererseits wird gezeigt, daß auch bei einer Erweiterung der bisherigen Wellengleichungen zu sehr allgemeinen Integro-Differentialgleichungen die Forderungen der Quantentheorie zu einem eindeutigen mathematischen Formalismus führen.

Die Quantentheorie der Wellenfelder in ihrer üblichen Form ist unbefriedigend, weil sie meist zu Divergenzen führt, die die strenge mathematische Behandlung der betreffenden Probleme verhindern. Eine Theorie dieser Art kann also nur als eine ausgearbeitete korrespondenzmäßige Behandlung der gestellten Fragen angesehen werden. Trotz der Erfolge bei der Quantenelektrodynamik[1] oder der Theorie des Mesons[2] ist der bisherige Formalismus also sicher noch nicht richtig, und es entsteht die Frage, wie das strenge mathematische Schema für eine zukünftige Theorie der Elementarteilchen aussehen wird. Der Verfasser hat in den vergangenen Jahren in vier Arbeiten, die für die Zeitschrift für Physik bestimmt waren[3], den mathematischen Rahmen einer solchen Theorie erörtert und die Bedingungen studiert, denen sie zu genügen hat. Von den genannten Arbeiten ist die vierte infolge der Zeitumstände noch nicht erschienen, und auch die dritte scheint nur wenigen Physikern zugänglich zu sein. Ferner

[1] Vergl. z. B. G. Wenzel, Z. Physik **86**, 479; **86**, 635; **87**, 726 [1934]; P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. [London] **167**, 148 [1938] und Bakerian lecture 1942 (?); F. Bopp, Ann. Physik **38**, 345 [1940]; **42**, 573 [1942].

[2] S. Yukawa, Proc. physic.-math. Soc. Japan **17**, 48 [1935]; H. Fröhlich, W. Heitler u. N. Kemmer, Proc. Roy. Soc. [London] **166**, 154 [1938]; Bhabha, Nature [London] **141**, 117 [1938]; G. Wentzel, Helv. Phys. Acta **13**, 269 [1940]; **14**, 633 [1941]; Z. Physik **118**, 277 [1941].

[3] W. Heisenberg, Z. Physik **120**, 513 (I); **120**, 673 (II) [1943]; **123**, (?) (III) [1945]; im folgenden als l. c. I, II, III zitiert. Teil IV wird später erscheinen.

so gibt es nach E. Strömgren[8] eine maximale Bahngeschwindigkeit bei

$$r = b\sqrt{2}^*, \qquad (6)$$

während die Geschwindigkeiten im Zentrum und im Unendlichen Null sind. Im Gegensatz hierzu ist es nach W. Stepanoff[9] nicht möglich, einen Kugelsternhaufen nur aus Sternen aufzubauen, die sich in Pendelbahnen durch das Zentrum bewegen.

Aus (6) berechnet sich mit dem schätzungsweise bei $r = 2{,}5\ pc$ liegenden Maximum $b = 1{,}8\ pc$, während eine direkte Darstellung der Greensteinschen Zählungen nach (5) zu $b = 1{,}55\ pc$ führt. Durch diese hinreichende Übereinstimmung ist auf jeden Fall die Größenordnung gewahrt. Bedenkt man nun noch, daß unter Beibehaltung des Äquipartitionsprinzips der kinetischen Energie der Sterne des Haufens die Sterne kleinerer Masse plausiblerweise in der Zone maximaler Geschwindigkeiten häufiger vorkommen werden als in den übrigen Gebieten, so läßt sich der obige Befund auch dynamisch erklären. Die Einschränkung liegt nur darin, daß durch die Annahme von Kreisbahnen die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung des isothermen Sterngases verletzt wird. Sie ist indessen weniger streng, wenn kreisähnliche Rosettenbahnen mit in die Betrachtung einbezogen werden.

* Strömgren gibt $r = \sqrt{6}$, da er von vornherein das spezielle Modell mit $b = \sqrt{3}$ betrachtet.

[8] Über Bewegungsformen in Globular Clusters. Astron. Nachr. **203**, 17 [1916].

[9] Zur Frage über stationäre kugelförmige Sternhaufen. Russ. Astron. J. **V**, Nr. 2/3, 132 [1928].

Der mathematische Rahmen der Quantentheorie der Wellenfelder

Von Werner Heisenberg

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **1**, 608—622 [1946]; eingegangen am 5. Aug. 1946)

Die übliche Quantentheorie der Wellenfelder, bei der man von einer Hamilton-Funktion in Abhängigkeit von irgendwelchen Feldgrößen ausgeht, führt im allgemeinen zu Divergenzen. Der vorliegende Aufsatz stellt einen zusammenfassenden Bericht über verschiedene Arbeiten dar, die durch Erweiterung des bisherigen Verfahrens den mathematischen Rahmen einer zukünftigen Theorie der Wellenfelder oder der Elementarteilchen festzulegen suchen. Dabei wird einerseits auf die Bedeutung einer unitären Matrix, der sogenannten Streumatrix, und einer mit ihr verknüpften hermiteschen Matrix hingewiesen; andererseits wird gezeigt, daß auch bei einer Erweiterung der bisherigen Wellengleichungen zu sehr allgemeinen Integro-Differentialgleichungen die Forderungen der Quantentheorie zu einem eindeutigen mathematischen Formalismus führen.

Die Quantentheorie der Wellenfelder in ihrer üblichen Form ist unbefriedigend, weil sie meist zu Divergenzen führt, die die strenge mathematische Behandlung der betreffenden Probleme verhindern. Eine Theorie dieser Art kann also nur als eine ausgearbeitete korrespondenzmäßige Behandlung der gestellten Fragen angesehen werden. Trotz der Erfolge bei der Quantenelektrodynamik[1] oder der Theorie des Mesons[2] ist der bisherige Formalismus also sicher noch nicht richtig, und es entsteht die Frage, wie das strenge mathematische Schema für eine zukünftige Theorie der Elementarteilchen aussehen wird. Der Verfasser hat in den vergangenen Jahren in vier Arbeiten, die für die Zeitschrift für Physik bestimmt waren[3], den mathematischen Rahmen einer solchen Theorie erörtert und die Bedingungen studiert, denen sie zu genügen hat. Von den genannten Arbeiten ist die vierte infolge der Zeitumstände noch nicht erschienen, und auch die dritte scheint nur wenigen Physikern zugänglich zu sein. Ferner

[1] Vergl. z. B. G. Wenzel, Z. Physik **86**, 479; **86**, 635; **87**, 726 [1934]; P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. [London] **167**, 148 [1938] und Bakerian lecture 1942 (?); F. Bopp, Ann. Physik **38**, 345 [1940]; **42**, 573 [1942].

[2] S. Yukawa, Proc. physic.-math. Soc. Japan **17**, 48 [1935]; H. Fröhlich, W. Heitler u. N. Kemmer, Proc. Roy. Soc. [London] **166**, 154 [1938]; Bhabha, Nature [London] **141**, 117 [1938]; G. Wentzel, Helv. Phys. Acta **13**, 269 [1940]; **14**, 633 [1941]; Z. Physik **118**, 277 [1941].

[3] W. Heisenberg, Z. Physik **120**, 513 (I); **120**, 673 (II) [1943]; **123**, (?) (III) [1945]; im folgenden als l. c. I, II, III zitiert. Teil IV wird später erscheinen.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

sind in der Zwischenzeit Arbeiten anderer Autoren über den gleichen Gegenstand veröffentlicht worden, und es erscheint deshalb berechtigt, im folgenden eine zusammenfassende Darstellung dieses Problemkreises zu geben.

In den üblichen Theorien werden Begriffe benutzt wie: Wellenfunktionen an einem bestimmten Punkt in Raum und Zeit, Lage eines Teilchens, Energiedichte usw. Es erscheint fraglich, ob all diese Begriffe in einer richtigen Theorie verwendet werden können, da die Naturgesetze wahrscheinlich eine universelle Konstante von der Dimension einer Länge und der Größenordnung 10^{-13} cm enthalten. Die Existenz dieser Konstanten wird Schwierigkeiten hervorrufen bei der Anwendung eines Begriffes, der mit einem bestimmten Raum-Zeit-Punkt verknüpft ist. Es scheint daher notwendig, eine kleinere Zahl von Begriffen auszuwählen, die durch diese Schwierigkeiten nicht berührt werden, und die deshalb auch ein Bestandteil der zukünftigen Theorie sein können. Um solche Begriffe zu finden, wird man zweckmäßig fragen, welche Größen direkt gemessen werden können. Die wichtigsten beobachtbaren Größen scheinen die Energiewerte abgeschlossener Systeme und die Wahrscheinlichkeiten für Stoß, Absorption und Emission zu sein. Da die Größen der zuletzt genannten Art in der Quantentheorie mit dem asymptotischen Verhalten der Wellenfunktion bei großen relativen Abständen der Teilchen verknüpft sind, wird man also annehmen, daß die Energiewerte der diskreten stationären Zustände und das asymptotische Verhalten der Wellenfunktion Begriffe sind, die auch in der zukünftigen Theorie der Elementarteilchen ihre Rolle spielen werden. Damit entsteht die Frage nach einer geeigneten mathematischen Darstellung dieser beobachtbaren Größen.

I. Mathematische Darstellung der beobachtbaren Größen

a) In den folgenden Rechnungen soll der gewöhnliche Formalismus der Quantentheorie zugrunde gelegt werden. Wir nehmen an, daß die Wellenfunktion von den Impuls-Koordinaten $\mathfrak{k}$ der Teilchen abhängt, die zugehörigen kinetischen Energien der Teilchen seien k_i^0; für den Gesamtimpuls und die gesamte kinetische Energie soll

$$\mathfrak{K} = \sum_i \mathfrak{k}_i ; \qquad K_0 = \sum_i k_i^0$$

gesetzt werden. All diese Größen werden zweckmäßig in rationellen Einheiten gemessen, bei denen sie mit Potenzen von $\hbar$ und c zu multiplizieren sind, bis sie die Dimension irgendeiner Potenz einer Länge haben. Die ebene Welle wird in diesen Einheiten einfach durch $e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}$ dargestellt.

Die Wellenfunktion, die zu einem bestimmten Zustand im kontinuierlichen Spektrum gehört, kann durch die Impulse $\mathfrak{k}_i'$ der einfallenden ebenen Wellen definiert werden. Da die Wellenfunktion selbst von den Impulsen $\mathfrak{k}_i''$ abhängt, kann man, wie Möller[4] vorgeschlagen hat, die Wellenfunktionen $\psi_{\mathfrak{k}_i'}(\mathfrak{k}_i'')$ zu einer Matrix $(\mathfrak{k}_i'' \mid \psi \mid \mathfrak{k}_i')$ zusammenfassen. Wenn die Teilchen keinerlei Wechselwirkung miteinander haben, gilt für diese Matrix einfach:

$$(\mathfrak{k}_i'' \mid \psi \mid \mathfrak{k}_i') = (\mathfrak{k}_i'' \mid 1 \mid \mathfrak{k}_i') = \delta(\mathfrak{k}_i'', \mathfrak{k}_i') , \qquad (1)$$

oder in der Matrix-Schreibweise

$$\psi = 1 . \qquad (2)$$

Wenn eine Wechselwirkung vorhanden ist, muß jedoch noch eine auslaufende Welle hinzugefügt werden, um eine Lösung der entsprechenden Schrödinger-Gleichung zu bekommen. Diese auslaufende Welle kann nach Dirac[5] dargestellt werden durch das Produkt einer Funktion der $\mathfrak{k}_i''$ und einer anderen Funktion, die eine besondere Art von Singularität am Punkt $\mathfrak{K}' = \mathfrak{K}''$, $K_0' = K_0''$ hat. Für die Darstellung dieser letzteren singulären Funktion führt man zweckmäßig die Abkürzungen ein

$$\delta_+(k) = \frac{1}{2\pi}\int_0^\infty e^{ikt}\,dt\,; \quad \delta_-(k) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^0 e^{ikt}\,dt\,; \qquad (3)$$

$$\delta_+(k) + \delta_-(k) = \delta(k)\,; \qquad \delta_-(k) = \delta_+^*(k) = \delta_+(-k) . \qquad (4)$$

Man kann leicht zeigen, daß das Produkt

$$\delta_+(K_0' - K_0'')\,\delta(\mathfrak{K}' - \mathfrak{K}'')\,f(\mathfrak{k}_i'') \qquad (5)$$

eine auslaufende Welle darstellt. Die Funktionen $\delta_+(k)$ sind im wesentlichen den Diracschen Ausdrücken

$$\pm\frac{1}{2\pi i k} + \frac{1}{2}\delta(k)$$

äquivalent.

[4] Chr. Möller, Verh. kgl. Dän. Akad. Wiss. **23**, Nr. 1 [1945]; **24**, Nr. 19 [1946].

[5] P. A. M. Dirac, Z. Physik **44**, 585 [1927].

Das vollständige System der Wellenfunktionen im kontinuierlichen Spektrum kann dann durch

$$(\mathfrak{k}_i'' \mid \psi \mid \mathfrak{k}_i') = (\mathfrak{k}_i'' \mid 1 \mid \mathfrak{k}_i') + \delta_+ (K_0' - K_0'') \, \delta (\mathfrak{K}' - \mathfrak{K}'') (\mathfrak{k}_i'' \mid f \mid \mathfrak{k}_i') = (\mathfrak{k}_i'' \mid 1 \mid \mathfrak{k}_i') + \delta_+ (K_0' - K_0'') (\mathfrak{k}_i'' \mid r \mid \mathfrak{k}_i') \quad (6)$$

dargestellt werden. Für das asymptotische Verhalten der Wellen sind nur die Werte von $(\mathfrak{k}_i'' \mid r \mid \mathfrak{k}_i')$ in der unmittelbaren Nachbarschaft des singulären Punktes $\mathfrak{K}' = \mathfrak{K}''$, $K_0' = K_0''$ wichtig, da für die auslaufenden Teilchen Gesamtenergie und Gesamtimpuls erhalten bleiben. Der Rest der Matrix bestimmt das Verhalten der Wellenfunktion bei kleineren Abständen der Teilchen. Es ist deshalb zweckmäßig, eine neue Matrix R durch die Definition

$$(\mathfrak{k}_i'' \mid R \mid \mathfrak{k}_i') = \delta (K_0' - K_0'') (\mathfrak{k}_i'' \mid r \mid \mathfrak{k}_i') \quad (7)$$

einzuführen, ferner eine andere Matrix S durch:

$$S = 1 + R . \quad (8)$$

Diese Matrix S (oder R) enthält, wie gezeigt werden soll, alle notwendigen Informationen über die Größen, die als beobachtbare Größen bezeichnet worden sind.

Es sei hier noch angemerkt, daß ein Produkt von der Art $\delta (\mathfrak{k}) \, \delta (k^0)$ als relativistisch invariant betrachtet werden kann; dies gilt nicht für das Produkt $\delta (\mathfrak{k}) \, \delta_+ (k^0)$, da die untere Grenze des Integrals in (3) vom Koordinatensystem abhängt. Die Singularität des Ausdrucks $\delta (\mathfrak{k}) \, \delta_+ (k^0)$ hängt jedoch nicht von der speziellen unteren Grenze im Integral (3) ab, so daß der singuläre Teil des Produktes $\delta (\mathfrak{k}) \, \delta_+ (k^0)$ wieder als relativistisch invariant gelten kann.

b) Die Matrix S kann als eine Art Transformationsfunktion betrachtet werden, die von den Impulsen vor dem Stoß zu den Impulsen nach dem Stoß transformiert. Diese Deutung legt die Annahme nahe, daß S eine unitäre Matrix ist, so daß die Gleichungen

$$S^\dagger S = S S^\dagger = 1 \quad (9)$$

gelten.

Der Beweis für diese wichtige Beziehung kann am einfachsten nach den Methoden der Möllerschen Arbeit[4] erbracht werden, der wir uns im folgenden anschließen: Die Hamiltonsche Funktion des Systems kann in der Form $H = K_0 + V$ dargestellt werden, oder in der Diracschen Bezeichnungsweise durch

$$(\mathfrak{k}'' \mid H \mid \mathfrak{k}') = K_0' \, \delta (\mathfrak{k}'' \, \mathfrak{k}') + (\mathfrak{k}'' \mid V \mid \mathfrak{k}') . \quad (10)$$

Die Schrödinger-Gleichung wird dann

$$(K_0 + V) \psi = \psi K_0 \quad (11)$$

oder

$$(\mathfrak{k}'' \mid \psi \mid \mathfrak{k}') (K_0' - K_0'') = (\mathfrak{k}'' \mid V \psi \mid \mathfrak{k}') . \quad (12)$$

Wenn man (6) auf der linken Seite einsetzt, findet man

$$r = 2 \pi i V \psi \quad (13)$$

und die konjugierte Gleichung

$$r^\dagger = - 2 \pi i \psi^\dagger V. \quad (14)$$

Multiplikation mit $\psi^\dagger$ oder ψ und Addition ergibt

$$\psi^\dagger r + r^\dagger \psi = 0 . \quad (15)$$

Wenn man Gleichung (15) mit dem Faktor $\delta (K_0' - K_0'')$ multipliziert, folgt schließlich

$$(\mathfrak{k}'' \mid R + R^\dagger \mid \mathfrak{k}') + \delta (K_0' - K_0'') \int [\delta_- (K_0'' - K_0''') + \delta_+ (K_0' - K_0''')] (\mathfrak{k}''' \mid r^* \mid \mathfrak{k}') \, d\mathfrak{k}''' \, (\mathfrak{k}''' \mid r \mid \mathfrak{k}') = 0, \quad (16)$$

oder unter Benutzung von (4):

$$R^\dagger + R + R^\dagger R = 0 \quad (17)$$

und

$$S^\dagger S = 1 . \quad (18)$$

Aus dieser Gleichung folgt die Gleichung mit umgekehrter Reihenfolge der Faktoren: $S S^\dagger = 1$ nur dann, wenn man weiß, daß die reziproke Matrix S^{-1} existiert. Die Existenz von S^{-1} ergibt sich jedoch aus der Tatsache, daß die Wellenfunktionen ψ in (6), die zu einem bestimmten Energiewert K_0 gehören, ein vollständiges Orthogonal-System von Wellen für diese bestimmte Energie bilden. Indem man Wellenfunktionen von der Art (6) superponiert, kann man sich eine Wellenfunktion aufbauen, die zu einer bestimmten auslaufenden ebenen Welle gehört. Wenn man mit Wellenfunktionen dieser letzteren Art die Überlegungen wiederholt, die von Gleichung (11) nach Gleichung (18) geführt haben, kann man leicht zeigen, daß auch $S S^\dagger = 1$ ist.

Wenn man Gl. (15) mit dem Faktor $\delta_+ (K_0' - K_0'')$ multipliziert und die Beziehung

$$[\delta_+ (a) + \delta_- (b)] \, \delta_+ (a - b) = - \delta_+ (a) \, \delta_- (b) \quad (19)$$

benützt, so ergibt sich nach Möller[4]:

$$\psi^\dagger \psi = 1 . \quad (20)$$

Diese Beziehung bedeutet einfach, daß die Wellenfunktionen (6) im kontinuierlichen Spektrum

richtig normiert sind. Das Produkt mit umgekehrter Reihenfolge der Faktoren: $\psi\psi^\dagger$ wird im allgemeinen nicht gleich 1 sein, weil die Wellenfunktionen (6) kein vollständiges Orthogonal-System bilden, denn die Wellenfunktionen der diskreten stationären Zustände sind in der Matrix (6) nicht enthalten.

Die Gln. (17) und (18) umfassen eine Anzahl von Beziehungen zwischen beobachtbaren Größen, die zum mindesten grundsätzlich durch Experimente geprüft werden können. Die Matrix-Elemente von R sind unmittelbar mit den Wirkungsquerschnitten für die Streuung, Emission und Absorption von Teilchen[6] verknüpft, und Gl. (17) zeigt, daß es Beziehungen gibt zwischen Termen, die linear oder quadratisch von diesen Matrix-Elementen abhängen. Eine von diesen Beziehungen ist wohlbekannt und besitzt eine einfache physikalische Deutung: Die Amplitude der Streuwelle in der Richtung des einfallenden Strahles ist verknüpft mit der Gesamtintensität der in allen Richtungen gestreuten Wellen, wobei es gleichgültig ist, welche Teilchen etwa gleichzeitig mit dieser Streuung emittiert werden. Diese Beziehung kommt dadurch zustande, daß die kohärente Streuwelle in der Richtung des einfallenden Strahles durch Interferenz mit dem Primärstrahl den Teil der Welle wegnimmt, der in andere Richtungen gestreut wird. Gl. (17) enthält außerdem noch eine Reihe ähnlicher Beziehungen.

c) Im allgemeinen führt eine unitäre Matrix nicht zu einem Eigenwertproblem und kann nicht auf Diagonalform gebracht werden, da ihre Zeilen und Kolonnen zu verschiedenen Arten und verschiedenen Anzahlen von Zuständen gehören. Bei der Matrix S jedoch beziehen sich Zeilen und Kolonnen auf Zustände der gleichen Art, nämlich auf die Impulse der einfallenden oder der auslaufenden Teilchen. Deshalb kann die Matrix S auf Diagonalform gebracht werden.

Die Aufgabe, diese Transformation zu finden, kann auf das folgende mathematische Problem reduziert werden: Die Wellenfunktionen der Art (6), die zu einer bestimmten Energie gehören, müssen in einer solchen Weise superponiert werden, daß für die resultierende Wellenfunktion die einfallende Welle die gleiche Form hat wie die auslaufende und sich von ihr nur durch einen Phasenfaktor unterscheidet. Dieser Phasenfaktor ist dann der Eigenwert von S und kann dargestellt werden durch:

$$S' = e^{i\eta'} . \tag{21a}$$

Tatsächlich ist dieses mathematische Verfahren in einem Spezialfall oft angewendet worden, nämlich für die Streuung von Teilchen in einem zentralen Kraftfeld. Hier muß man einfach von den ebenen Wellen zu Kugelwellen übergehen; dann haben die einfallenden und auslaufenden Wellen die gleiche Form, und die Phasendifferenzen zwischen einfallenden und auslaufenden Wellen für die einzelnen Kugelfunktionen bestimmen den Wirkungsquerschnitt für Streuung.

Wenn man von den Eigenwerten von S auf die ursprüngliche Matrix zurücktransformiert, so erhält man aus den Eigenwerten η' eine hermitesche Matrix η, die mit S durch die Beziehung

$$S = e^{i\eta} \tag{21b}$$

verbunden ist. Diese hermitesche Matrix η soll als Phasenmatrix des Systems bezeichnet werden.

Gl. (21) kann benutzt werden, um die relativistischen Eigenschaften der Matrix S zu studieren. Die Phase einer Welle ist relativistisch invariant; das gleiche gilt daher auch für die Eigenwerte von η und S. Eine Matrix mit Eigenwerten, die relativistisch invariant sind, kann eine invariante Matrix genannt werden. Dies bedeutet jedoch nicht, daß die einzelnen Matrix-Elemente von S oder η invariante Funktionen ihrer Argumente sind. Die Matrix-Elemente, die zu Übergängen zwischen zwei diskreten stationären Zuständen gehören, würden natürlich nicht vom Bezugssystem abhängen. Aber im kontinuierlichen Spektrum sind die Matrix-Elemente Funktionen der Impulse $\mathfrak{k}$, die den Zustand charakterisieren. Der Differentialausdruck $d\mathfrak{k}_x\, d\mathfrak{k}_y\, d\mathfrak{k}_z$ ist gegenüber einer Lorentz-Transformation nicht invariant, während der Ausdruck

$$d\mathfrak{k}_x\, d\mathfrak{k}_y\, d\mathfrak{k}_z \,/\, k^0 \tag{22}$$

eine Invariante darstellt. Deshalb müssen die Matrix-Elemente einer invarianten Matrix im kontinuierlichen Spektrum die Form

$$(\mathfrak{k}'' \mid A \mid \mathfrak{k}') = \frac{\text{Invariante Funktion der } \mathfrak{k}_i' \text{ u. } \mathfrak{k}_i''}{\sqrt{\prod_i k_i^{0'} \cdot \prod_l k_l^{0''}}} \tag{23}$$

[6] Die Formeln 37a) und b) von I für die Wirkungsquerschnitte sind durch einen Rechenfehler entstellt, der von Möller[4] verbessert worden ist.

haben. Denn wenn (23) gilt, so sorgt der Normierungsfaktor im Nenner dafür, daß bei der Multiplikation von zwei solchen Matrizen das Differential $\prod_i d\mathfrak{k}_{ix}' d\mathfrak{k}_{iy}' d\mathfrak{k}_{iz}'$ vervollständigt wird zu dem invarianten Ausdruck

$$\prod_i \frac{d\mathfrak{k}_{ix}' d\mathfrak{k}_{iy}' d\mathfrak{k}_{iz}'}{k_i^{0\prime}}.$$

d) Bevor behauptet werden kann, daß die unitäre Matrix S oder die hermitesche Matrix η alle notwendigen Informationen über die beobachtbaren Größen enthalten, müssen noch zwei weitere Fragen untersucht werden. Erstens scheint S oder η keine Auskunft zu geben über die diskreten stationären Zustände des Systems. Zweitens gibt es, wenn das System aus vielen Teilchen besteht, nicht nur eine auslaufende und eine einfallende Welle, sondern es gibt auch Wellen, bei denen einige der Teilchen sich nach innen, andere nach außen bewegen. Daher entsteht die Frage, ob das asymptotische Verhalten dieser Wellen durch S beschrieben wird.

Bei der Untersuchung der ersten Frage wollen wir der Einfachheit halber annehmen, daß es sich um ein einzelnes Teilchen in einem zentralen Kraftfeld handelt. Dann können S und η auf Diagonalform gebracht werden, indem man Wellenfunktionen benützt, die Produkte von Kugelfunktionen und Funktionen des absoluten Wertes des Impulses k sind. In großen Abständen vom Streuzentrum hat die einfallende Welle die Form e^{-ikr}/r, die auslaufende lautet e^{ikr}/r. Die Eigenwerte S' von S bestimmen den Faktor von e^{ikr}/r, wenn die einfallende Welle ohne irgendeinen Phasenfaktor angenommen wird. Der Eigenwert S' ist eine Funktion von k und damit von der Energie des Systems, und man kann zeigen, wie von Kramers[7] betont worden ist, daß in allen einfachen Fällen S' eine analytische Funktion von k ist. Wenn dies richtig ist, so wird S' auch seine Bedeutung behalten, wenn man zu negativen Energiewerten, d. h. zu komplexen Impulswerten von k übergeht. Wir wollen annehmen, daß in diesem Gebiet $k = +i|k|$ ist. Dann geht die einfallende Welle über in $e^{+|k|r}/r$, die auslaufende wird $e^{-|k|r}/r$. Der Eigenwert S' gibt das Verhältnis des Teiles $e^{-|k|r}/r$ relativ zu dem Teil $e^{+|k|r}/r$ für die gegebene Energie. Nun enthält in einem diskreten stationären Zustand die Lösung der Wellengleichung nur den Teil $e^{-|k|r}/r$. Daher muß S' unendlich werden für die Energie der diskreten stationären Zustände des Systems; in anderen Worten: die diskreten stationären Zustände sind gegeben durch die Pole von S' auf der imaginären Achse im komplexen k-Raum. Eine nähere Untersuchung zeigt, daß S' im allgemeinen einen Faktor $\frac{k + i|k_n|}{k - i|k_n|}$ enthalten wird, wenn $k = i|k_n|$ ein stationärer Zustand des Systems ist. Die Eigenwerte η' von η divergieren logarithmisch an den Punkten $k = \pm i|k_n|$. $\eta'(k)$ ist immer eine ungerade Funktion von k: $\eta'(-k) = -\eta'(k)$.

Diese Betrachtungen zeigen, daß man die stationären Zustände des Systems stets aus der Matrix S ableiten kann, indem man die Pole und Nullstellen von S' als Funktion von k aufsucht. Zum Beispiel kann man dieses Verfahren beim Coulombschen Kraftfeld anwenden. In diesem Falle enthält die Matrix S (oder richtiger: ihre Eigenwerte S') den Faktor[8]

$$\frac{\Gamma\left(1 + l - i\frac{\varkappa}{k}\right)}{\Gamma\left(1 + l + i\frac{\varkappa}{k}\right)},$$

wobei l die azimutale Quantenzahl bedeutet und $\varkappa = \frac{Ze^2 m}{\hbar^2}$ (Ze ist die Kernladung, e und m bedeuten Ladung und Masse des Elektrons.) Da die Funktion $\Gamma(x)$ Pole für $x = 0$ und für alle negativen ganzzahligen Werte von x besitzt, sind die Pole von S' gegeben durch:

$$k = \frac{i\varkappa}{n},$$

wobei n eine ganze Zahl $\geqq l + 1$ ist.

Da die Energie in gewöhnlichen Einheiten durch $E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$ gegeben ist, findet man ohne weiteres die Balmer-Formel:

[7] H. A. Kramers hat die Verknüpfung von S mit den diskreten stationären Zuständen des Systems gefunden und hat sie mir freundlicherweise in einer Diskussion in Leiden 1942 auseinandergesetzt.

[8] Vergl. H. Bethe, Handbuch d. Physik, Bd. **24, 1**, S. 291 [1933].

$$E = -\frac{Z^2 e^4 m}{2 n^2 \hbar^2}.$$

Außer den Energiewerten der diskreten stationären Zustände gibt die Matrix S auch den Normierungsfaktor für die Wellenfunktionen in diesen Zuständen. Dies kann in folgender Weise gezeigt werden: Im kontinuierlichen Spektrum ist die Wellenfunktion asymptotisch gegeben durch:

$$\psi_{r\to\infty} = \frac{\sin\left[k r + \frac{1}{2}\eta'(k)\right]}{r\pi\sqrt{2}}. \tag{24}$$

Man kann leicht zeigen, daß diese Funktion richtig normiert ist, unabhängig von den speziellen Werten der Phase $\eta'(k)$ und unabhängig vom Verhalten der Wellenfunktion bei kleinen Werten von r.

$$\int_0^\infty 4\pi r^2 dr\, \psi_k(r)\, \psi_{k'}(r) = \delta(k-k'). \tag{25}$$

Die Wellenfunktion eines diskreten stationären Zustandes muß sich bei großen Abständen wie

$$\psi_n \underset{r\to\infty}{=} c_n \frac{e^{-|k_n| r}}{2\pi r\sqrt{2}} \tag{26}$$

verhalten. Hier würde jedoch die Annahme $c_n = 1$ sicher nicht die richtige Normierung geben, da c_n^2 die Dimension einer reziproken Länge haben muß. Um die Werte von c zu bestimmen, betrachten wir die Vollständigkeitsrelation

$$\int_0^\infty dk\, \psi_k^*(r)\psi_k(r') + \sum_n \psi_n^*(r)\,\psi_n(r') = \frac{1}{4\pi r^2}\delta(r-r'). \tag{27}$$

Diese Beziehung muß auch für große Werte von r und r' gelten. Wenn man (24) und (26) in Gl. (27) einsetzt, so ergibt sich:

$$\int_0^\infty \frac{dk}{2\pi^2 r^2}\sin\left[k r + \frac{1}{2}\eta'(k)\right]\sin\left[k r' + \frac{1}{2}\eta'(k)\right] + \frac{1}{8\pi^2 r^2}\sum_n |c_n^2|\, e^{-|k_n|(r+r')} = \frac{1}{4\pi r^2}\delta(r-r'). \tag{28}$$

Unter Benutzung der Beziehung

$$\eta'(-k) = -\eta'(k) \tag{29}$$

geht (28) über in

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dk\, e^{i k (r+r') + i\eta'(k)} = \sum_n |c_n^2|\, e^{-|k_n|(r+r')}. \tag{30}$$

Nun hat der Faktor $e^{i\eta'} = S'(k)$ einen Pol an jedem Punkt $k = i|k_n|$ auf der imaginären k-Achse. Wenn man den Integrationsweg in Richtung auf positiv imaginäre Werte von k verschiebt, so reduziert er sich schließlich auf Kreise um die Pole $i|k_n|$, und das Residuum bei jedem einzelnen Pol entspricht einem Glied der Summe auf der rechten Seite. So erhält man schließlich[9]:

$$|c_n^2| = \oint_{i|k_n|} dk\, S'(k). \tag{31}$$

In dieser Weise wird der absolute Wert des Normierungsfaktors c_n durch die S-Matrix bestimmt. Die Phase von c_n bleibt unbestimmt, aber die Phase einer Wellenfunktion in einem diskreten stationären Zustande gehört nicht zu den beobachtbaren Größen.

Die Beziehung (31) gestattet, die diskreten Matrix-Elemente einer gegebenen Matrix als analytische Fortsetzung der Elemente im kontinuierlichen Spektrum zu bestimmen. Tatsächlich sollte man für jede Matrix A die Beziehung

$$(k'|A^*|n)(k''|A|n) = -\oint_{i|k_n|} dk\,(k'|A^*|k)(k''|A|k) \tag{32}$$

erwarten, es sei denn, daß die Matrix A selbst Singularitäten an den Punkten $k = i|k_n|$ einführt. Gl. (32) kann durch die aus (27) folgende Beziehung

$$\psi_n^*(r)\,\psi_n(r') = -\oint_{i|k_n|} dk\,\psi_k^*(r)\,\psi_k(r') \tag{33}$$

begründet werden. In diesen Gln. (32) und (33) bedeutet der Stern, daß der konjugiert komplexe Wert zu nehmen ist im Fall von reellen Werten von k. Für komplexe Werte von k auf der rechten Seite soll die analytische Fortsetzung der Werte für reelle k genommen werden. Gl. (32) gilt für gewöhnliche Matrizen, die z. B. durch gewisse Funktionen der Teilchen-Koordinaten, wie potentielle und kinetische Energie usw., definiert sind.

[9] Im wesentlichen die gleiche Beziehung ist auch von Ch. Möller gefunden worden, der sie mir freundlicherweise in einem Brief im Sommer 1944 mitgeteilt hat.

aber sie gilt vielleicht nicht für Matrizen wie S und η, deren Eigenwerte singulär sind an den Punkten $k = i|k_n|$. Deshalb erfordert die Frage nach der Gültigkeit von (32) eine sorgfältige Untersuchung in jedem einzelnen Fall.

e) Wenn das System aus mehreren Teilchen besteht, so bestimmt die Matrix S das asymptotische Verhalten der Wellen nicht in derselben einfachen Weise wie für ein Teilchen. Um diesen Fall zu studieren, betrachten wir ein System von zwei Teilchen ohne Wechselwirkung, die an einem zentralen Kraftfeld gestreut werden. Wenn die Teilchen allein wären, würden ihre Wellenfunktionen lauten

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \delta(\mathfrak{k}_1''\mathfrak{k}_1') + \delta_+(k_1^{0\prime} - k_1^{0\prime\prime})(\mathfrak{k}_1''|r_1|\mathfrak{k}_1'),\\ \psi_2 &= \delta(\mathfrak{k}_2''\mathfrak{k}_2') + \delta_+(k_2^{0\prime} - k_2^{0\prime\prime})(\mathfrak{k}_2''|r_2|\mathfrak{k}_2').\end{aligned} \tag{34}$$

Die Gesamtwellenfunktion ist das Produkt von ψ_1 und ψ_2, da es keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen geben soll, und dieses Produkt kann in der folgenden Weise umgeschrieben werden

$$\begin{aligned}\psi &= \psi_1\psi_2 = \delta(\mathfrak{k}_1''\mathfrak{k}_1')\,\delta(\mathfrak{k}_2''\mathfrak{k}_2') + \delta_+(K_0' - K_0'')\\ &\{\delta(\mathfrak{k}_2''\mathfrak{k}_2')(\mathfrak{k}_1''|r_1|\mathfrak{k}_1') + \delta(\mathfrak{k}_1''\mathfrak{k}_1')(\mathfrak{k}_2''|r_2|\mathfrak{k}_2')\\ &+ [\delta_+(k_1^{0\prime} - k_1^{0\prime\prime})\\ &+ \delta_+(k_2^{0\prime} - k_2^{0\prime\prime})](\mathfrak{k}_1''|r_1|\mathfrak{k}_1')(\mathfrak{k}_2''|r_2|\mathfrak{k}_2')\}.\end{aligned} \tag{35}$$

Der Klammerausdruck auf der rechten Seite, der mit $\delta_+(K_0' - K_0'')$ multipliziert ist, kann wie gewöhnlich als $(\mathfrak{k}_1''\mathfrak{k}_2''|r|\mathfrak{k}_1'\mathfrak{k}_2')$ bezeichnet werden; dann zeigt Gl. (35), daß die Matrix r singulär ist an den Stellen $\mathfrak{k}_1' = \mathfrak{k}_1''$ und $\mathfrak{k}_2' = \mathfrak{k}_2''$, und daß die Verknüpfung von r mit r_1 und r_2 ziemlich verwickelt ist. Das asymptotische Verhalten der Wellen ist durch die Art der Singularität bestimmt; es ist daher offenbar nicht ausreichend, den Wert von $(\mathfrak{k}_1''\mathfrak{k}_2''|r|\mathfrak{k}_1'\mathfrak{k}_2'')$ für $K_0' = K_0''$ zu kennen, sondern es ist notwendig, r in einer infinitesimalen Umgebung dieses Punktes zu kennen, um das asymptotische Verhalten der Wellen zu bestimmen. Trotzdem ergibt sich eine einfache Verknüpfung zwischen dem Problem der zwei Teilchen ohne Wechselwirkung und den Problemen der einzelnen Teilchen, wenn man von der Matrix r zu den Matrizen R oder S übergeht. Wenn man nämlich den Klammerausdruck auf der rechten Seite von (35) mit $\delta(K_0' - K_0'')$ multipliziert, erhält man sofort

$$R = R_1 + R_2 + R_1 R_2 \tag{36}$$

$$\text{oder} \quad S = S_1 S_2, \tag{37}$$

$$\text{und da} \quad S = e^{i\eta}: \ \eta = \eta_1 + \eta_2. \tag{38}$$

Daher ist die S-Matrix eines Systems von zwei Teilchen ohne Wechselwirkung gleich dem Produkt der S-Matrizen für die einzelnen Teilchen. Die η-Matrix ist gleich der Summe der einzelnen η-Matrizen. Aber die S-Matrix bestimmt das asymptotische Verhalten der Wellen nicht unmittelbar; sie bestimmt es nur in Verbindung mit S_1 und S_2, da die singulären Teile der Klammer in (35) aus S_1 und S_2 abgeleitet werden können. Die letztere Behauptung gilt auch, wenn die beiden Teilchen miteinander in Wechselwirkung stehen, da ihre Wechselwirkung die singulären Teile des Klammerausdrucks nicht verändert.

Eine Wechselwirkung zwischen den beiden Teilchen kann dann verhältnismäßig leicht mathematisch behandelt werden, wenn man annimmt, daß die Wechselwirkung sehr klein und durch eine kleine potentielle Energie v gegeben ist. Wir definieren dann eine Matrix V durch

$$(\mathfrak{k}_1''\mathfrak{k}_2''|V|\mathfrak{k}_1'\mathfrak{k}_2') = \delta(K_0' - K_0'')(\mathfrak{k}_1''\mathfrak{k}_2''|v|\mathfrak{k}_1'\mathfrak{k}_2'). \tag{39}$$

Eine einfache Rechnung zeigt (Teil IV der unter [3] zitierten Arbeiten), daß die Matrix S in dieser Näherung durch

$$S = S_1 S_2 (1 - 2\pi i V) = S_1 S_2 e^{-2\pi i V} \tag{40}$$

gegeben ist.

Dies bedeutet jedoch nicht, daß η durch $\eta_1 + \eta_2 - 2\pi i V$ gegeben wäre, da V im allgemeinen nicht mit S_1, S_2 oder η_1 und η_2 vertauschbar ist.

Gl. (40) hat zur Folge, daß innerhalb der benutzten Näherung die Gl. (32) auch für die Matrix S gilt:

$$\begin{aligned}&(k_1', k_2'|S^*|n, k_2)(k_1''k_2''|S|n, k_2)\\ &= -\oint_{i|k_n|} dk_1\,(k_1'k_2'|S^*|k_1k_2)(k_1''k_2''|S|k_1k_2),\end{aligned} \tag{41}$$

da sie für V richtig ist. Aber Gl. (32) gilt im allgemeinen nicht für die Matrix η, die an den singulären Punkten k_n der diskreten stationären Zustände logarithmisch divergiert.

Bei der Ableitung von (41) war angenommen worden, daß die Wechselwirkung zwischen den Teilchen klein sei. Das einfache Ergebnis legt

jedoch die Annahme nahe, daß (41) für jede beliebige Wechselwirkung gilt. Ein allgemeiner Beweis für (41) würde eine sehr sorgfältige Untersuchung des Verhaltens von S in der Nähe der singulären Punkte voraussetzen und soll hier nicht versucht werden.

Gl. (41) zeigt, daß die Matrix S nicht nur die Lage der diskreten stationären Zustände zu bestimmen gestattet, sondern auch die Wahrscheinlichkeiten für die Anregung solcher Zustände oder für die Streuung von Teilchen an diesen Zuständen. Man kann daraus schließen, daß die Matrizen S oder η tatsächlich all die Informationen umfassen, die für die Deutung irgendeines am System vorgenommenen Experimentes notwendig sind.

II. Bestimmung der Matrix S

a) In Anbetracht der grundsätzlichen Wichtigkeit der Matrix S oder η entsteht die Frage, wie man für ein gegebenes System die richtige S-Matrix bestimmen kann. Bisher hat man die Bestimmung der S-Matrix für das gegebene System (z. B. für Elektronen und ihr Maxwellsches Feld) in der folgenden Weise versucht. Zunächst definiert man eine Hamiltonsche Funktion, die man aus Korrespondenzbetrachtungen oder durch Invarianzbedingungen nach dem Grundsatz möglichster Einfachheit zu gewinnen sucht, und dann leitet man die S-Matrix ab, indem man die zur Hamilton-Funktion gehörige Wellengleichung löst. Diesem Verfahren stehen jedoch zwei große Schwierigkeiten im Wege: Die Hamilton-Funktionen für Wellenfelder führen, soweit man sie bisher studiert hat, zu Divergenzen, und die Verknüpfung der verschiedenen Wellenfelder bringt von selbst Verallgemeinerungen der Wellengleichungen mit sich, die Zweifel hinsichtlich der Annahme aufkommen lassen, daß die Hamiltonsche Funktion, mit der man beginnt, eine einfache Form haben soll. Diese beiden Schwierigkeiten könnten sich möglicherweise kompensieren. Es könnte sein, daß es Hamilton-Funktionen der allgemeineren Art gibt, die zu vernünftigen Resultaten führen.

Um diese Möglichkeit näher zu verfolgen, werden wir die Verallgemeinerungen betrachten, die sich aus der Wechselwirkung verschiedener Wellenfelder und aus der Diracschen Löchertheorie ergeben. Die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Feldern führt zu nichtlinearen Gliedern in der Wellengleichung. Deshalb kann angenommen werden, daß die richtigen Wellengleichungen nichtlineare Glieder enthalten, wie es z. B. für die Quantenelektrodynamik schon früher von Born und anderen[10] vorgeschlagen worden ist. Die Diracsche Löchertheorie andererseits setzt an die Stelle der Maxwellschen Gleichungen Integro-Differentialgleichungen, wie von R. Serber[11] und E. A. Uehling[12] gezeigt worden ist. Deshalb liegt die Annahme nahe, daß die richtige Wellengleichung eine Integro-Differentialgleichung sein kann. Lineare Wellengleichungen dieser Art sind von E. C. G. Stückelberg[13], F. Bopp[14] und anderen erörtert worden.

Wenn man diese beiden Verallgemeinerungen als die wichtigsten betrachtet und der Einfachheit halber annimmt, daß es nur eine skalare Wellenfunktion geben soll, so erhält man eine Wellengleichung von der Form

$$\int dx'\, A(x-x')\,\varphi(x') + \int dx'\,dx''\, B(x-x', x-x'')\,\varphi(x')\,\varphi(x'') + \ldots = 0, \tag{42}$$

oder, unter Benutzung der Fourier-Transformation:

$$\varphi(x) = \int e^{i k_\mu x_\mu}\,\varphi(k)\,dk$$

eine Wellengleichung im Impulsraum von der Form

$$A(k)\,\varphi(k) + \int dk'\, B(k, k')\,\varphi(k')\,\varphi(k-k') + \ldots = 0. \tag{43}$$

Hier bezeichnen x und k die Vierer-Vektoren $x_1 \ldots . x_4$ und $k_1 \ldots . k_4$; A und B sind relativistisch invariante Funktionen ihrer Argumente. Gl. (43) führt zu einem Energieimpuls-Tensor, der, wie gewöhnlich, nicht eindeutig festgelegt ist. Eine mögliche Form dieses Tensors ist (wieder im Impulsraum):

[10] M. Born, Proc. Roy. Soc. [London] (A) **143**, 410 [1933]; M. Born u. L. Infeld, Proc. Roy. Soc. [London] (A) **144**, 425 [1934]; **147**, 522 [1934]; **150**, 141 [1935].

[11] Physic. Rev. **48**, 49 [1935].

[12] Physic. Rev. **48**, 55 [1935].

[13] Helv. physica Acta **17**, 3 [1944].

[14] Ann. Physik **38**, 549 [1940]; **42**, 572 [1943]; Z. Naturforschg. **1**, 53 [1946].

$$T_{\mu\nu}(k) = \int dk'\, A(k')\, \varphi(k')\, \varphi(k-k') \frac{k_\mu' k_\nu'}{k_\lambda' k_\lambda}$$
$$+ \int dk'\, dk''\, B(k'\, k'')\, \varphi(k'')\, \varphi(k'-k'')\, \varphi(k-k') \left\{ \frac{k_\mu'' k_\nu''}{k_\lambda'' k_\lambda} + \frac{(k_\mu'-k_\mu'')(k_\nu'-k_\nu'')}{(k_\lambda'-k_\lambda'')\, k_\lambda} \right\}. \quad (44)$$

Man erkennt leicht, daß

$$\sum_\nu T_{\mu\nu}(k)\, k_\nu = 0\,, \quad (45)$$

wie durch die Erhaltungssätze gefordert wird. Obwohl $T_{\mu\nu}$ nicht eindeutig bestimmt ist, sind die Ausdrücke für die totale Energie und den totalen Impuls wahrscheinlich eindeutig bestimmt, wobei Gl. (44) im allgemeinen bei der Berechnung dieser Größen einen komplizierten Grenzübergang nötig macht, der sorgfältig untersucht werden muß. Für den Vierer-Vektor J_μ der Gesamtenergie und des Gesamtimpulses findet man:

$$J_\mu = i \int T_{\mu 4}(x)\, dx_1\, dx_2\, dx_3$$
$$= i \int e^{i k_4 x_4}\, T_{\mu 4}(0\,0\,0\,k_4)\, dk_4\,. \quad (46)$$

Da $T_{\mu 4}(000\,k_4)$ nach (45) nur für $k_4 = 0$ von Null verschieden ist, erhält man

$$J_\mu = i \int_-^+ T_{\mu 4}(0\,0\,0\,k_4)\, dk_4, \quad (47)$$

wobei das Integral von irgendeinem negativen zu irgendeinem positiven Wert von k_4 über den Punkt $k_4 = 0$ geführt werden muß.

b) Die Quantisierung einer derartigen Theorie kann nicht in der gewöhnlichen Weise durchgeführt werden, da die Wellengleichung keine Differential-, sondern eine Integro-Differentialgleichung ist. Man kann statt dessen auch sagen, daß die Wellengleichung unendlich hohe Ableitungen der Wellenfunktion nach den Raum- und Zeitkoordinaten enthält. In diesem Fall kann man die gewöhnlichen Vertauschungsregeln für die Wellenfunktion und ihre Ableitungen offenbar nicht verwenden. Aber es stellt sich heraus, daß die Vertauschungsregeln zwischen der Wellenfunktion und dem Energieimpulsvektor verwendet werden können und eben genügen, um die Quantisierung des Problems durchzuführen[15]. Diese Vertauschungsregeln fordern, daß

$$J_\mu \varphi(x) - \varphi(x) J_\mu = i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial x_\mu}\,; \quad (48)$$
oder $$J_\mu \varphi(k) - \varphi(k) J_\mu = -k_\mu \varphi(k)\,.$$

Wenn man eine Matrixdarstellung benutzt, in der die J auf Diagonalform gebracht sind, findet man

$$(J_\mu' - J_\mu'' + k_\mu)\,(J' | \varphi(k) | J'') = 0\,;$$

daraus folgt weiter

$$(J' | \varphi(k) | J'') = \delta(J' - J'' + k)\,(J' | \varphi | J'')\,,$$
$$(J' | \varphi(x) | J'') = (J' | \varphi | J'')\, e^{i(J_\mu'' - J_\mu')x_\mu}. \quad (49)$$

In diesen Formeln bedeutet

$$\delta(k) = \delta(k_1)\,\delta(k_2)\,\delta(k_3)\,\delta(k_4)\,. \quad (50)$$

Die Wellengleichung geht dann über in eine Gleichung für die Matrix $(J' | \varphi | J'')$:

$$A(J'-J'')(J' | \varphi | J'') + \int dJ''' B(J''-J', J'''-J')(J' | \varphi | J''')(J''' | \varphi | J'') + \ldots = 0\,. \quad (51)$$

Der Energieimpuls-Tensor wird:

$$(J' | T_{\mu\nu} | J'') = \int dJ''' A(J'''-J')(J' | \varphi | J''')(J''' | \varphi | J'') \frac{(J_\mu'''-J_\mu')(J_\nu'''-J_\nu')}{(J_\lambda'''-J_\lambda')(J_\lambda''-J_\lambda')}$$
$$+ \int dJ'''\, dJ''''\, B(J''''-J', J'''-J')(J' | \varphi | J''')(J''' | \varphi | J'''')(J'''' | \varphi | J'') \cdot$$
$$\cdot \left\{ \frac{(J_\mu'''-J_\mu')(J_\nu'''-J_\nu')}{(J_\lambda'''-J_\lambda')(J_\lambda''-J_\lambda')} + \frac{(J_\mu''''-J_\mu''')(J_\nu''''-J_\nu''')}{(J_\lambda''''-J_\lambda''')(J_\lambda''-J_\lambda')} \right\} + \ldots \quad (52)$$

und für den Vierervektor erhält man:

$$(J' | J_\mu | J'') = J_\mu'\, \delta(J'-J'') = \delta(J_1'-J_1'')\,\delta(J_2'-J_2'')\,\delta(J_3'-J_3'')\, i\,(J' | T_{\mu 4} | J'')\,. \quad (53)$$

[15] Ein ähnliches Ergebnis ist durch B. Podolsky u. C. Kikuchi (Physic. Rev. **65**, 228 und **67**, 184 [1944]) gefunden worden bei einem Problem, bei dem die Lagrange-Funktion die zweiten Ableitungen der Wellenfunktionen nach der Zeit enthält.

Aus der Wellengleichung (51) folgt, daß die rechte Seite von (53) sich wie eine δ-Funktion in Abhängigkeit von $(J_4' - J_4'')$ verhält.

Interessanterweise genügt Gl. (53) allein bereits, um das ganze Problem festzulegen. Wenn es gelingt, eine hermitesche Matrix $(J'|\varphi|J'')$ zu finden, die Gl. (53) befriedigt, so befriedigt sie auch Gl. (51) wegen der nichtdiagonalen Glieder in (53), und die Vertauschungsrelationen (48) gelten dann wegen der Definitionen (49). Im ersten Augenblick scheint es merkwürdig, daß die Gl. (53) allein für die Gültigkeit nicht nur der Wellengleichung, sondern indirekt auch der Vertauschungsrelationen sorgen soll. Aber einen ähnlichen Sachverhalt findet man auch in der gewöhnlichen Quantenmechanik, obwohl er dort offenbar bisher noch nicht erwähnt worden ist. Um dies zu zeigen, betrachten wir ein System von einem Freiheitsgrad und definieren die Matrix $\dot{q}$ in Analogie zu (48) durch

$$(E_r|\dot{q}|E_s) = \frac{i}{\hbar}(E_r - E_s)\, q_{r\,s}\,. \tag{54}$$

Die Matrixgleichung für die Energie:

$$E_r\,\delta_{r\,s} = \left(r\left|\frac{m}{2}\dot{q}^2\right|s\right) + (r|\,V(q)\,|s) \tag{55}$$

sichert dann die Gültigkeit nicht nur der Bewegungsgleichung, sondern auch der Vertauschungsrelation. Um dies zu beweisen, vertauschen wir (55) mit q, und es ergibt sich

$$\dot{q} = \frac{i}{\hbar}\frac{m}{2}(\dot{q}^2 q - q\,\dot{q}^2) \tag{56}$$

oder, indem man

$$a = \frac{i}{\hbar}\,m\,(\dot{q}\,q - q\,\dot{q}) \tag{57}$$

setzt:

$$\dot{q} = \frac{1}{2}(\dot{q}\,a + a\,\dot{q})\,. \tag{58}$$

Die einzige* Lösung von (58) ist

$$a = 1\,, \tag{59}$$

was unmittelbar zur Vertauschungsrelation

$$p\,q - q\,p = -\,i\,\hbar \tag{60}$$

führt. Deshalb wird jede hermitesche Matrix q, die die Energiegleichung befriedigt:

$$E_r\,\delta_{r\,s} = -\frac{m}{2\,\hbar^2}\,q_{r\,l}\,q_{l\,s}\,(E_r - E_l)\,(E_l - E_s) + (r|\,V_{(q)}\,|s)\,, \tag{61}$$

auch von selbst die Bewegungsgleichung und die Vertauschungsrelation (60) befriedigen, wenn $\dot{q}$ durch (54) definiert ist.

Die Gl. (49) und (53) legen die Quantisierung einer Wellengleichung von dem allgemeinen Typus (42) vollständig fest. Man kann deshalb zur nächsten Frage übergehen, wie die Matrix S in einem solchen Formalismus bestimmt wird, wenn die Wellengleichung gegeben ist.

c) Zu diesem Zwecke ist es nützlich, den Ausdruck (53) für Energie und Impuls in zwei Teile einzuteilen, die als kinetische Energie (oder Impuls) der primären Teilchen und als Wechselwirkungsenergie (bzw. Impuls) bezeichnet werden können. Es ist zweifelhaft, ob diese Einteilung eindeutig ist. In vielen Fällen kann das erste Glied in (53), das den Faktor A enthält, als kinetische Energie betrachtet werden. Dies würde bedeuten, daß die Nullstellen der Funktion $A(k)$ die Massen der Elementarteilchen bestimmen[16], während die Ausdrücke mit den höheren Potenzen von φ keine Rolle spielen, wenn die Teilchen weit voneinander entfernt sind. Aber es mag auch sein, daß einige Teile der letzteren Ausdrücke zum ersten Glied hinzugenommen werden müssen, um zu erreichen, daß der Rest bei weiten Abständen der Teilchen nichts beiträgt. Schließlich kann man auch einfach den niedrigsten Eigenwert $\varkappa$ für die Länge des Vektors J bestimmen, der als die Masse des leichtesten Elementarteilchens bezeichnet werden kann; dann kann man in (52) einen Ausdruck mit $A(k) = \sum_\mu k_\mu^2 + \varkappa^2$:

$$\left\{\sum_\mu (J_\mu' - J_\mu''')^2 + \varkappa^2\right\}(J'|\varphi|J''')\,(J'''|\varphi|J'') \frac{(J_\mu''' - J_\mu')\,(J_\nu''' - J_\nu')}{(J_\lambda''' - J_\lambda')\,(J_\lambda'' - J_\lambda')}$$

addieren und subtrahieren.

Dieser Ausdruck kann als kinetische Energie genommen werden, der Rest [(52) minus diesen Ausdruck] als Wechselwirkungsenergie; alle anderen Teilchen würden dann als zusammengesetztes System erscheinen, das aus mehreren Elementarteilchen besteht. Es ist ein interessanter Zug der Gln. (52) und (53), daß sie im allgemeinen

* Anm. bei der Korrektur. Die Eindeutigkeit dieser Lösung hängt von gewissen physikalischen Forderungen ab, die einer näheren Untersuchung bedürfen und an einer anderen Stelle erörtert werden sollen.

[16] Vergl. z. B. F. Bopp[14].

keine klare Unterscheidung zwischen Elementarteilchen und zusammengesetzten Systemen zulassen.

Wenn eine Matrix $(J'|\varphi|J'')$ gefunden ist, die Gleichung (53) befriedigt, so wird es also auf jeden Fall möglich sein, die Matrizen für die kinetische Energie (bzw. den Impuls) zu berechnen. Die Eigenwerte dieser Matrizen können in der üblichen Weise durch Energie und Impuls der Elementarteilchen charakterisiert werden. Man kann also von der Matrixdarstellung, in der J_μ diagonal ist, zu einer anderen Darstellung transformieren, in welcher der Vierervektor der kinetischen Energie und des Impulses diagonal ist. Die Transformationsfunktion entspricht der Lösung ψ der Schrödinger-Gleichung (11). Man kann in der Tat J_μ in dieser neuen Matrixdarstellung ausdrücken und erhält auf diese Weise die Hamilton-Funktion als eine Matrix in den Impulsen der Elementarteilchen.

Daher führt selbst die weite Verallgemeinerung der zugrundeliegenden Wellengleichungen zu Gleichungen von der Art (42) nicht zu einer allgemeineren Hamilton-Funktion als (10) oder (11); nur kann die Matrix der Wechselwirkungsenergie $(\mathfrak{k}''|V|\mathfrak{k}')$ in so komplizierter Weise von den Impulsen abhängen, daß die transformierte Matrix $(x''|V|x')$ nicht diagonal ist.

d) Es ist nicht bekannt, ob ein Formalismus von der Art (53) widerspruchsfrei durchgeführt werden kann, abgesehen von dem trivialen Fall $B = C = \ldots = 0$. Die relativistischen Hamilton-Funktionen, die bisher untersucht worden sind und die Spezialfälle von Gl. (53) sind, führen sicher nicht zu widerspruchsfreien Ergebnissen. Aber selbst wenn eine bestimmte Klasse von Funktionen bekannt wäre, die zu widerspruchsfreien Ergebnissen führt, so würde diese Tatsache nicht wesentlich das Problem erleichtern, die richtige Hamilton-Funktion und damit die richtige S-Matrix zu finden; denn es besteht ja kein Grund dafür, daß die Hamilton-Funktion eine einfache Form haben sollte, und die Invarianzbedingungen würden wohl kaum genügen, die richtige Form aus allen möglichen Formen auszuwählen.

Man kann aber das Problem der Elementarteilchen auch auf ganz andere Weise angreifen und versuchen, die Matrix S unmittelbar zu bestimmen, ohne die Benutzung einer Hamilton-Funktion. Es kann sein, daß die zukünftige Theorie überhaupt nicht mit Begriffen wie Wellengleichung oder Schrödinger-Funktion arbeitet, selbst nicht in der verallgemeinerten Form (42) und (52). In diesem Fall muß die Matrix S durch Beziehungen anderer Art bestimmt werden als in den Gln. (6) bis (18). Das einfachste Verfahren würde etwa darin bestehen, mit einer hermiteschen Matrix η anzufangen, die relativistisch invariant ist und die mit Hilfe der Gl. $S = e^{i\eta}$ zu einer unitären Matrix S führt, die die Experimente richtig beschreibt. Die Matrix η müßte dabei, ähnlich wie vorher die Hamilton-Funktion, nach Korrespondenz- und Invarianzgesichtspunkten gefunden werden.

Um diese Möglichkeit zu untersuchen, hat der Verfasser einige einfache Annahmen für η und die zugehörigen Folgerungen für S und für die beobachtbaren physikalischen Größen durchgerechnet. Die Ergebnisse mögen hier erwähnt werden:

Wir beginnen mit einer skalaren Funktion φ mit der Fourier-Entwicklung

$$\varphi = \Sigma (2k^0 V)^{-1/2} (a_{\mathfrak{k}}\, e^{i(\mathfrak{k}\mathfrak{r} - k^0 t)} + a_{-}\, e^{i(\mathfrak{k}\mathfrak{r} + k^0 t)}), \tag{62}$$

wobei V das Normierungsvolumen bedeutet und wobei die Amplituden a mit der Anzahl N der Teilchen des Impulses $\mathfrak{k}$ $(k^{0\,2} = \varkappa^2 + k^2)$ durch die Gleichungen

$$\begin{aligned} a_{\mathfrak{k}}^*\, a_{\mathfrak{k}} = N_{\mathfrak{k}};\ a_{\mathfrak{k}}\, N_{\mathfrak{k}} = (N_{\mathfrak{k}} + 1)\, a_{\mathfrak{k}};\\ a_{\mathfrak{k}}^*\, N_{\mathfrak{k}} = (N_{\mathfrak{k}} - 1)\, a_{\mathfrak{k}}^* \end{aligned} \tag{63}$$

verbunden sind. Im Grenzfall eines unendlichen Volumens V geht die Summe über $\mathfrak{k}$ über in ein Integral

$$\sum_{\mathfrak{k}} \to \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathfrak{k} \tag{64}$$

Die einfachste Annahme für η, die zur Streuung von Elementarteilchen führt, lautet dann:

$$\eta = \varepsilon \int d\mathfrak{r}\, dt\, \varphi^4, \tag{65}$$

wobei ε eine numerische Konstante ist. Wenn man die Fourier-Entwicklung (62) in (65) einsetzt, erhält man Produkte von vier Faktoren $a_{\mathfrak{k}}$ und $a_{\mathfrak{k}}^*$. Nach Jordan und Klein wollen wir (65) durch die Annahme abändern, daß in diesen Produkten alle Faktoren $a_{\mathfrak{k}}^*$ links von allen Faktoren $a_{\mathfrak{k}}$ stehen sollen. Diese Vertauschung ändert nichts an der relativistischen Invarianz von η. Wenn nur zwei Teilchen vorhanden sind, können die Matrixelemente η in der Form

$$(\mathfrak{k}_1'' \mathfrak{k}_2'' | \eta | \mathfrak{k}_1' \mathfrak{k}_2') = \frac{3\varepsilon}{(2\pi)^2} (k_1^{0\prime} k_2^{0\prime} k_1^{0\prime\prime} k_2^{0\prime\prime})^{-1/2} \delta(\mathfrak{k}_1' + \mathfrak{k}_2' - \mathfrak{k}_1'' - \mathfrak{k}_2'') \delta(k_1^{0\prime} + \ldots) \quad (66)$$

geschrieben werden. Bringt man η auf Diagonalform, indem man von $\mathfrak{k}$ auf die Kugelfunktionen der Richtung von $\mathfrak{k}$ übergeht, so findet man, daß nur die Wellen mit der azimutalen Quantenzahl $l = 0$ (die mit zentraler Symmetrie) gestreut werden. Der Wirkungsquerschnitt für Streuung wird dann

$$Q = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \frac{3\varepsilon v}{8\pi}, \quad (67)$$

wo $v = k/k^0$ die Geschwindigkeit und k der Impuls der Teilchen in dem Koordinatensystem ist, in dem der Schwerpunkt ruht. Die Annahme (65) entspricht daher der Annahme einer Kraft zwischen zwei Teilchen, die nur dann wirkt, wenn sich die beiden Teilchen am gleichen Punkt befinden.

Wenn man in Gl. (66) den Faktor $3\varepsilon/(2\pi)^2$ durch den komplizierteren Faktor

$$\frac{1}{\pi}\left[1 - \frac{4\varkappa^2}{(k_1^{0\prime} + k_2^{0\prime})^2 - (\mathfrak{k}_1' + \mathfrak{k}_2')^2}\right]^{-1/2} \operatorname{arctg}\left(\varepsilon \sqrt{1 - \frac{4\varkappa^2}{(k_1^{0\prime} + k_2^{0\prime})^2 - (\mathfrak{k}_1' + \mathfrak{k}_2')^2}}\right) \quad (68)$$

ersetzt, so findet man für den Wirkungsquerschnitt

$$Q = \frac{4\pi\varepsilon^2}{k^{02} + \varepsilon^2 k^2}, \quad (69)$$

wo sich wieder k auf das Schwerpunktsystem bezieht. In dem Bezugssystem, in dem ursprünglich eines der Teilchen ruht, etwa $\mathfrak{k}'_2 = 0$, führt (69) zu dem Wirkungsquerschnitt

$$Q = \frac{4\pi\varepsilon^2}{\varkappa^2 + (1+\varepsilon^2)\frac{\varkappa}{2}(k_1^{0\prime} - \varkappa)}. \quad (70)$$

Der Eigenwert von η für die kugelsymmetrische Welle ($l = 0$) ist:

$$\eta_{l=0} = 2 \operatorname{arctg}\left(\varepsilon \frac{k}{k^0}\right). \quad (71)$$

Diese Phase wird logarithmisch unendlich an dem Punkt

$$\varepsilon k / k^0 = i. \quad (72)$$

Daher definiert (72) einen diskreten stationären Zustand des Systems. Zwei Teilchen können ein abgeschlossenes System bilden, wenn ε negativ ist und k negativ imaginär ist und der Gl. (72) genügt; die gesamte Ruhenergie $\varkappa_2$ dieses Systems ergibt sich nach (72) zu

$$\varkappa_2 = 2\varkappa |\varepsilon| / \sqrt{1+\varepsilon^2}. \quad (73)$$

Der Ausdruck (68) liefert also ein Beispiel, bei dem zwei Teilchen sich in solcher Weise anziehen, daß sie in einem diskreten stationären Zustand aneinander gebunden werden können; alle anderen Zustände gehören zum gewöhnlichen kontinuierlichen Spektrum.

Schließlich ist eine Wechselwirkung untersucht worden, die zur Entstehung von neuen Teilchen führt. Wenn man

$$\eta = \lambda^2 \int d\mathfrak{r}\, dt\, \varphi^6 \quad (74)$$

setzt, so führt man dadurch Matrix-Elemente ein, die sechs Faktoren $a_{\mathfrak{k}}^*$ oder $a_{\mathfrak{k}}$ enthalten. Diese Faktoren geben Anlaß zu Übergängen, bei denen ein Zusammenstoß zwischen zwei Teilchen zur Schaffung eines neuen Paares von Teilchen führen kann. Die Wahrscheinlichkeit für Paarerzeugung bei gegebenen Anfangsbedingungen kann berechnet werden. Wenn die Gesamtenergie für die Erzeugung einer großen Anzahl von Teilchen genügt, so können Vielfachprozesse vorkommen, bei denen der Zusammenstoß energiereicher Teilchen zur Entstehung vieler Paare in einem explosionsartigen Akt führt. Das Auftreten solcher Vielfachprozesse hängt jedoch von den Einzelheiten der Wechselwirkungsmatrix (74) ab. Bei der genauen Form (74) treten solche Prozesse nicht ein; wenn man aber die Zahlenkoeffizienten in der binomischen Entwicklung von φ^6 [φ ist dabei durch (62) gegeben] ändert, so kommt man zu Wechselwirkungsmatrizen, die Vielfachprozesse zur Folge haben; für die Einzelheiten dieser Ergebnisse verweisen wir auf die Arbeit l. c. [3], II.

Wenn man in dieser Weise S aus einer gegebenen Matrix η bestimmt, so führt der Formalismus zu keinerlei Divergenzschwierigkeiten und die Resultate befriedigen alle Forderungen der Relativitätstheorie und der Quantentheorie

Daher ist ein solcher Formalismus befriedigender als die übliche Methode, bei der man mit einer Hamiltonschen Funktion beginnt, die sicher zu divergenten Resultaten führt. In der Tat kann man sogar sagen, daß die übliche Methode nur einen Sinn erhält, wenn man sie mit Hilfe des η-Formalismus deutet. Denn das gewöhnliche Verfahren benützt die sogenannte erste Näherung für den Vergleich mit den Experimenten. Dies kann nur bedeuten, daß die erste Näherung dazu verwendet werden soll, eine η-Matrix festzulegen, die dann S für den Vergleich mit dem Experiment bestimmt. Ein unmittelbarer Vergleich der ersten Näherung mit den Experimenten wäre sinnlos, da die höheren Approximationen viel größere Beiträge geben würden; aber natürlich ergeben sich dabei keine anderen Resultate, als wenn man zuerst die η-Matrix und dann S bestimmt. Auch abgesehen von diesem Argument sieht man nicht recht, warum es leichter sein sollte, die richtige Hamilton-Funktion als die richtige η-Matrix eines gegebenen Systems zu finden; denn es gibt wohl keinen Grund dafür, daß in der Theorie der Elementarteilchen die Hamiltonsche Funktion — wenn sie überhaupt existiert — einfacher sein sollte als die η-Matrix.

Allerdings gibt es einen anderen Grund für die Annahme, daß die zukünftige Theorie wahrscheinlich nicht mit einer einfachen η-Matrix beginnen kann. Irgendein einfacher Ausdruck für η wie (65) oder (68) oder (74) scheint nämlich nicht in der gleichen Weise eine „glatte" Funktion der Impulse für die Matrix-Elemente zu ergeben wie eine η- oder S-Matrix, die aus einer Hamilton-Funktion abgeleitet ist. Es wäre eine sorgfältige Untersuchung nötig, zu entscheiden, welche Bedingungen von Glattheit eine η-Matrix erfüllt, die aus einem Formalismus wie (6) bis (18) folgt. Die η-Matrix (74) führt z. B. zu Diskontinuitäten bei den Werten der Gesamtenergie, die ein ganzzahliges Vielfaches der Ruhemasse der Teilchen sind; denn wenn man diese Werte überschreitet, werden neue Prozesse möglich, bei denen eine größere Anzahl von Teilchen erzeugt werden kann. Offenbar müssen diese Werte in einer gewissen Weise singulär sein. Aber es sieht so aus, als seien die η- und S-Matrizen, die aus einer Hamilton-Funktion stammen, glatter in der Umgebung dieser Punkte als der Ausdruck (74).

Dieses Argument weist in Richtung auf einen zukünftigen Formalismus, der bis zu einem gewissen Grade den Gln. (6) bis (18) ähnlich ist und glatte Funktionen für S ergibt, der jedoch die Divergenzschwierigkeiten des gewöhnlichen Formalismus vermeidet. In dieser zukünftigen Theorie dürfte die universelle Länge von der Größenordnung 10^{-13} cm eine wichtige Rolle spielen, und man kann annehmen, daß der Formalismus in den gewöhnlichen übergeht an der Grenze, an der die universelle Länge als sehr klein angesehen werden kann — in ähnlicher Weise wie die Quantenmechanik in die klassische Mechanik übergeht, wenn $\hbar$ als klein betrachtet werden kann.

III. Vergleich mit dem gewöhnlichen Verfahren

a) Wenn es sich herausstellen sollte, daß es in der richtigen Theorie der Elementarteilchen keine Hamilton-Funktion gibt, so muß die physikalische Deutung des neuen Formalismus mit der des älteren verglichen werden. Ein wesentlicher Zug der Quantenmechanik ist die Existenz einer Wahrscheinlichkeitsfunktion, deren Quadrat die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, ein Teilchen an einem gegebenen Punkt zu finden. Die Wahrscheinlichkeitsfunktion kann durch Experimente geprüft werden. Z. B. kann man durch Stöße anderer energiereicher Teilchen auf das zu prüfende Teilchen die Wahrscheinlichkeitsverteilung des zu prüfenden Teilchens vor dem Stoß ausmessen. Es ist ein wesentlicher Zug der Quantenmechanik, daß man bei solchen Versuchen stets die gleiche Wahrscheinlichkeitsverteilung erhalten muß, gleichgültig, ob man etwa ein γ-Strahl-Mikroskop oder ein Elektronenmikroskop oder irgendeine andere Teilchensorte verwendet.

Im neuen Formalismus kommt jedoch vielleicht der Begriff der Wahrscheinlichkeitsfunktion nicht vor; die Wahrscheinlichkeit für die Streuung eines energiereichen Teilchens durch das zu prüfende Teilchen wird trotzdem durch die Matrix S bestimmt. Formal könnte man aus der Verteilung der gestreuten Teilchen eine Dichteverteilung des zu prüfenden Teilchens vor dem Stoß berechnen. Aber selbst wenn man davon absieht, daß diese Rechnung durch die physikalischen Gesetze nicht gerechtfertigt werden könnte, würde das Ergebnis der Rechnung wahrscheinlich von der Art der Teilchen abhängen, die für den Versuch verwendet werden. Das γ-Strahl-Mikroskop und das Elektronenmikroskop würden wahrscheinlich verschiedene Resultate ergeben, wenn

es sich um Wahrscheinlichkeitsverteilungen innerhalb von Gebieten der Größenordnung 10^{-13} cm handelt. Nur für größere Gebiete, in denen der neue Formalismus in den früheren übergeht, würden die beiden verschiedenen Instrumente näherungsweise die gleiche Verteilung liefern.

Es muß untersucht werden, ob ein solches Verhalten unserer allgemeinen Kenntnis der Elementarteilchen entspricht. In der gewöhnlichen Quantentheorie würde man annehmen, daß verschiedene Instrumente die gleiche Dichteverteilung liefern, weil die Größe der Teilchen, verglichen mit der Ausdehnung der Dichteverteilung, sehr gering ist. Wenn man jedoch zu Gebieten von der Größenordnung 10^{-13} cm kommt, so sind diese Gebiete wahrscheinlich nicht größer als die Elementarteilchen selbst. Natürlich ist es schwierig, den Durchmesser eines Elementarteilchens überhaupt zu definieren. Aber wenn die universelle Länge von der Größenordnung 10^{-13} cm eine Rolle in der Theorie spielt, so ist es vernünftig, sich die Elementarteilchen als Gebilde vorzustellen, die über ein Gebiet dieser Größenordnung ausgebreitet sind. Es dürfte auch kein reiner Zufall sein, daß die Comptonsche Wellenlänge der schwersten Elementarteilchen die gleiche Größenordnung 10^{-13} cm hat und daß alle schwereren Teilchen aus Neutronen und Protonen zusammengesetzte Systeme mit größerer Ausdehnung zu sein scheinen (z. B. die Atomkerne irgendeines schweren Elements). Es ist deshalb ganz natürlich, daß man aus den Messungen nicht in eindeutiger Weise eine Dichteverteilung innerhalb eines Gebietes von 10^{-13} cm erschließen kann.

b) Der in den Gln. (9) und (21) festgelegte mathematische Rahmen für eine zukünftige Theorie der Elementarteilchen mag noch verglichen werden mit den früheren Versuchen, ein vollständiges mathematisches Schema für die Quantenelektrodynamik oder für die Yukawa-Feldtheorie anzugeben. Zunächst ist hier zu beachten, daß die Gln. (6) bis (18) etwas abgeändert werden müssen, wenn es sich um geladene Teilchen handeln soll, die aufeinander durch Kräfte langer Reichweite wirken. Bekanntlich muß bei einer einfallenden oder auslaufenden Kugelwelle der Ausdruck $\frac{1}{r} e^{ikr}$ im Falle der Coulomb-Kraft durch den Ausdruck

$$\frac{1}{r} \exp\left[\pm i\left(kr - \frac{k^0}{k}\frac{e^2}{\hbar c} \lg r\right)\right]$$

ersetzt werden; für den Impulsraum bedeutet dies, daß die singulären Funktionen $\delta_{\pm}(k^{0\prime} - k^{0\prime\prime})$ in Gl. (6) durch Ausdrücke der Art

$$\frac{1}{2\pi i}\left[\pm (k_0{}' - k_0{}'')\right]^{\pm i e^2 k^{0\prime}/\hbar c k' - 1}$$

ersetzt werden müssen. Abgesehen von dieser Änderung kann man wieder beweisen, daß $S^{\dagger} S = 1$ ist, und die früheren Rechnungen können im wesentlichen übernommen werden.

Der gewöhnliche Formalismus der Quantenelektrodynamik beginnt mit der bekannten Hamiltonschen Funktion und betrachtet die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Maxwellschem Feld als eine kleine Störung. Wenn man die Störungsenergie zweiter Ordnung berechnet, so erhält man eine Selbstenergie des Elektrons, die logarithmisch divergiert[17]. Man kann jedoch diese divergierenden Glieder durch ein Subtraktionsverfahren[18] abziehen und dann zu höheren Näherungen übergehen. Vom Gesichtspunkt des η-Formalismus aus kann man dieses Verfahren in der folgenden Weise beschreiben: Indem man in der üblichen Weise durch eine Störungsrechnung die Wahrscheinlichkeitsamplituden für die Streuung und die Ausstrahlung von Licht usw. bestimmt, erhält man eine gewisse erste Näherung der η-Matrix. Diese η-Matrix erster Ordnung beschreibt die Experimente innerhalb dieser Näherung richtig und gibt außerdem widerspruchsfreie Resultate in jeder beliebigen höheren Näherung, da der η-Formalismus nicht zu Divergenzen führt. Man kann aber auch die Störungsrechnung einen oder mehrere Schritte weiter verfolgen, wobei man jeweils die divergenten Glieder abzuziehen hat, und man erhält in dieser Weise Änderungen von η in höherer Ordnung. Diese modifizierte η-Matrix gibt auch widerspruchsfreie Ergebnisse in jeder beliebigen Näherung, und die so gewonnenen Resultate werden sich im allgemeinen ein wenig von denen unterscheiden, die aus der erstgenannten η-Matrix gewonnen waren. Es dürfte aber eine offene Frage sein, ob die modifizierte η-Matrix die Experimente besser darstellt als die η-Matrix erster Näherung. Denn in beiden Fällen wird die η-Matrix korrespondenzmäßig der klassischen Elektrodynamik entsprechen, und beide η-Matrizen geben wider-

[17] V. Weinkopf, Z. Physik **89**, 27 u. **90**, 817 [1934].
[18] P. A. M. Dirac, Bakerian lecture, l. c.[1]; W. Pauli, Rev. mod. Physics [1943].

spruchsfreie Resultate. Aus dieser Überlegung erkennt man, daß die übliche Forderung der Korrespondenz zwischen Quantentheorie und klassischer Theorie sicher nicht ausreicht, um den quantentheoretischen Formalismus festzulegen.

Noch offenbarer ist die Mehrdeutigkeit des üblichen Formalismus in der Theorie des Yukawa-Feldes. Man kann hier entweder die Tatsache anerkennen, daß die Kupplung zwischen dem Yukawa-Feld und den schweren Teilchen stark ist[19], wenn die Kernkräfte durch das Yukawa-Feld erklärt werden sollen, oder man kann ein Subtraktionsverfahren anwenden, um die Glieder starker Kupplung zu beseitigen. Die beiden Möglichkeiten führen zu ganz verschiedenen η-Matrizen und daher auch zu ganz verschiedenen physikalischen Ergebnissen. Es dürfte einstweilen schwierig sein, zu entscheiden, welche Annahme den Experimenten besser entspricht. Vielleicht werden die qualitativen Züge beider Theorien in der späteren Theorie eine Rolle spielen.

[19] G. Wentzel, l.c.[2].

c) Zum Schluß wollen wir versuchen, die Bedingungen zusammenfassend zu formulieren, die eine Theorie der Elementarteilchen erfüllen muß: Eine solche Theorie muß zu einer relativistisch invarianten unitären Matrix S führen, die das asymptotische Verhalten der Wellen und die stationären Zustände in der üblichen Weise bestimmt. Der Formalismus, der S festlegt, muß in der Grenze, in der die universelle Länge von der Größenordnung 10^{-13} cm als klein angesehen werden kann, in den üblichen Formalismus mit einer Hamiltonschen Funktion übergehen. Aber auch abgesehen von diesem Grenzfall, muß der neue Formalismus dem früheren insofern ähnlich sein, als er eine Funktion S ergeben muß, die in derselben Weise „glatt" ist wie die aus gewöhnlichen Hamilton-Funktionen bestimmten S-Funktionen. Der richtige Formalismus liegt also wahrscheinlich irgendwo in der Mitte zwischen einem Formalismus der Art (42) und einem Schema, bei dem einfach die Matrix η gegeben wird.

Zur Theorie des Elektrons

Von Walter Wessel, Graz[1]

(Z. Naturforschg. **1**, 622—636 [1946]; eingegangen am 13. Juli 1946)

In dem Bestreben, die *Reaktionskraft der Strahlung auf ein bewegtes, geladenes Teilchen* in die Quantenmechanik einzubauen und so vielleicht den Schwierigkeiten der Quantenelektrodynamik zu entgehen, wurde der Verf. schon vor längerer Zeit[2] auf sehr merkwürdige Zusammenhänge zwischen Strahlungskraft und *Spin* geführt, die zunächst allen Deutungsversuchen widerstanden. Nach verschiedenen Bemühungen, der Sache von der klassischen[3] oder der quantentheoretischen[4] Seite nahezukommen, ließ sich zuletzt das Problem in eine klarere Form bringen durch die Fragestellung[5], *ob und welche Vertauschungsrelationen mit einem die Strahlungskraft enthaltenden System von Bewegungsgleichungen eines Elektrons vereinbar* wären. Folgendes wurde erreicht:

1. Man kann durch einen Kunstgriff von ungezwungener Einfachheit die von der bewegten Ladung ausgestrahlte Energie in der Ruhmasse mitzählen. Das System wird dann konservativ, und es lassen sich kanonische Impulse einführen. Wegen des Einflusses der Strahlungsreaktion wird der kanonische Impuls nicht nur Funktion der Geschwindigkeit, sondern auch der Beschleunigung. *Impuls und Geschwindigkeit werden dadurch unabhängige Veränderliche.* Diese Unabhängigkeit ist eine der wesentlichsten Eigentümlichkeiten der Diracschen Spintheorie.

2. *Die Hamiltonsche Funktion nimmt genau die Diracsche Form an.* Das ist möglich, weil darin auch bei Dirac nur Koordinaten, Impulse und Geschwindigkeiten, dagegen keine Spinoperatoren auftreten. Da die Ruhmasse wegen der darin mitgezählten Strahlungsenergie zeitveränderlich

[1] z. Zt. in Heidelberg.
[2] W. Wessel, Z. Physik **92**, 407 [1934].
[3] W. Wessel, Z. Physik **110**, 625 [1938].
[4] W. Wessel, Naturwiss. **30**, 606 [1942].
[5] W. Wessel, Ann. Physik (5) **43**, 565 [1943].

spruchsfreie Resultate. Aus dieser Überlegung erkennt man, daß die übliche Forderung der Korrespondenz zwischen Quantentheorie und klassischer Theorie sicher nicht ausreicht, um den quantentheoretischen Formalismus festzulegen.

Noch offenbarer ist die Mehrdeutigkeit des üblichen Formalismus in der Theorie des Yukawa-Feldes. Man kann hier entweder die Tatsache anerkennen, daß die Kupplung zwischen dem Yukawa-Feld und den schweren Teilchen stark ist[19], wenn die Kernkräfte durch das Yukawa-Feld erklärt werden sollen, oder man kann ein Subtraktionsverfahren anwenden, um die Glieder starker Kupplung zu beseitigen. Die beiden Möglichkeiten führen zu ganz verschiedenen η-Matrizen und daher auch zu ganz verschiedenen physikalischen Ergebnissen. Es dürfte einstweilen schwierig sein, zu entscheiden, welche Annahme den Experimenten besser entspricht. Vielleicht werden die qualitativen Züge beider Theorien in der späteren Theorie eine Rolle spielen.

[19] G. Wentzel, l.c.[2].

c) Zum Schluß wollen wir versuchen, die Bedingungen zusammenfassend zu formulieren, die eine Theorie der Elementarteilchen erfüllen muß: Eine solche Theorie muß zu einer relativistisch invarianten unitären Matrix S führen, die das asymptotische Verhalten der Wellen und die stationären Zustände in der üblichen Weise bestimmt. Der Formalismus, der S festlegt, muß in der Grenze, in der die universelle Länge von der Größenordnung 10^{-13} cm als klein angesehen werden kann, in den üblichen Formalismus mit einer Hamiltonschen Funktion übergehen. Aber auch abgesehen von diesem Grenzfall, muß der neue Formalismus dem früheren insofern ähnlich sein, als er eine Funktion S ergeben muß, die in derselben Weise „glatt" ist wie die aus gewöhnlichen Hamilton-Funktionen bestimmten S-Funktionen. Der richtige Formalismus liegt also wahrscheinlich irgendwo in der Mitte zwischen einem Formalismus der Art (42) und einem Schema, bei dem einfach die Matrix η gegeben wird.

Zur Theorie des Elektrons

Von Walter Wessel, Graz [1]

(Z. Naturforschg. **1**, 622—636 [1946]; eingegangen am 13. Juli 1946)

In dem Bestreben, die *Reaktionskraft der Strahlung auf ein bewegtes, geladenes Teilchen* in die Quantenmechanik einzubauen und so vielleicht den Schwierigkeiten der Quantenelektrodynamik zu entgehen, wurde der Verf. schon vor längerer Zeit[2] auf sehr merkwürdige Zusammenhänge zwischen Strahlungskraft und *Spin* geführt, die zunächst allen Deutungsversuchen widerstanden. Nach verschiedenen Bemühungen, der Sache von der klassischen[3] oder der quantentheoretischen[4] Seite nahezukommen, ließ sich zuletzt das Problem in eine klarere Form bringen durch die Fragestellung[5], *ob und welche Vertauschungsrelationen mit einem die Strahlungskraft enthaltenden System von Bewegungsgleichungen eines Elektrons vereinbar* wären. Folgendes wurde erreicht:

1. Man kann durch einen Kunstgriff von ungezwungener Einfachheit die von der bewegten Ladung ausgestrahlte Energie in der Ruhmasse mitzählen. Das System wird dann konservativ, und es lassen sich kanonische Impulse einführen. Wegen des Einflusses der Strahlungsreaktion wird der kanonische Impuls nicht nur Funktion der Geschwindigkeit, sondern auch der Beschleunigung. *Impuls und Geschwindigkeit werden dadurch unabhängige Veränderliche.* Diese Unabhängigkeit ist eine der wesentlichsten Eigentümlichkeiten der Dirac schen Spintheorie.

2. *Die Hamiltonsche Funktion nimmt genau die Diracsche Form an.* Das ist möglich, weil darin auch bei Dirac nur Koordinaten, Impulse und Geschwindigkeiten, dagegen keine Spinoperatoren auftreten. Da die Ruhmasse wegen der darin mitgezählten Strahlungsenergie zeitveränderlich

[1] z. Zt. in Heidelberg.
[2] W. Wessel, Z. Physik **92**, 407 [1934].
[3] W. Wessel, Z. Physik **110**, 625 [1938].
[4] W. Wessel, Naturwiss. **30**, 606 [1942].
[5] W. Wessel, Ann. Physik (5) **43**, 565 [1943].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

wird, läßt sich einsehen, warum ihr bei Dirac ein eigener Operator zugeordnet ist.

3. Sucht man Vertauschungsrelationen einzuführen, die mit den Bewegungsgleichungen verträglich sind, so wird man zu der Folgerung geführt, daß *die Quadrate der Geschwindigkeitskomponenten gleich dem Quadrat der Lichtgeschwindigkeit sein müssen.* Das ist wieder ein Charakteristikum der Diracschen Theorie.

Schließlich bleiben nur noch die Vertauschungsrelationen der Geschwindigkeitskomponenten untereinander übrig. Diese *können* bei uns nicht so einfach herauskommen wie bei Dirac, denn sonst würden sich die Theorien überhaupt nicht mehr unterscheiden. In der Tat tritt hier, aber auch *erst* hier, der große Unterschied zutage, der zwischen Spin und Strahlungskraft kinematisch (periodische-aperiodische Störung) und dynamisch (Größenordnung der Termstörungen im Verhältnis der Feinstrukturkonstanten) besteht. Dennoch wurden auch diese Relationen näherungsweise und dem Sinne nach erhalten; sie waren jedoch in der letzten Fassung unserer Theorie noch *unter sich widerspruchsvoll.*

Die Behebung dieser Schwierigkeit ist der Hauptgegenstand der vorliegenden Arbeit. Sie gelingt im Rahmen einer *klassischen* Theorie, in der Poisson-Klammern an Stelle der Vertauschungsrelationen treten. Dabei ergeben sich nun auch Gesichtspunkte zur *Deutung* der ganzen Erscheinung.

1. Das Moment als selbständige Variable

Schon am Schlusse der vorigen Mitteilung wurde angedeutet, daß die Lösung in der Einführung weiterer Variabler zu suchen sei. Hierfür spricht außer ad hoc zu findenden auch ein übergeordneter physikalischer Gesichtspunkt. Der bisher von uns benutzte Ausdruck für die Reaktionskraft der Strahlung, der zeitliche Ableitungen bis zur dritten enthielt, gilt nur für ein streng punktförmiges Elektron[6]. Die Entwicklung der Quantenelektrodynamik führt aber immer wieder auf die alte Notwendigkeit zurück, dem Elektron in irgendeinem Sinne die Qualität einer räumlichen Ausdehnung zu geben; der „Elektronenradius" e^2/mc^2 ist die Grenze, an der auch die neueren Entwicklungen aufgehalten werden. Berechnet man nun für eine im gewöhnlichen Sinne räumlich ausgebreitete Ladung die Reaktionskraft[7], so findet man eine in höheren Ableitungen der Koordinaten nach der Zeit fortschreitende Reihe. Es wäre also durchaus verständlich, wenn die Strahlungskraft auch für ein in einem abstrakteren Sinne endlich ausgedehntes Teilchen noch höhere Ableitungen, vielleicht in endlicher Anzahl, enthielte. Höhere Ableitungen übersetzen sich aber beim Abbau der Bewegungsgleichung immer in neue Variable.

Diese Variablen werden sich aus Kovarianzgründen immer zu den Komponenten eines Vektors oder Tensors zusammenschließen, der dann als neue physikalische Eigenschaft des Teilchens in Erscheinung tritt. Damit eröffnet sich die Möglichkeit, *das Moment des Elektrons als Äquivalent für seine endliche Ausdehnung* aufzufassen. Man nehme nämlich einmal an, seine Bewegungsgleichung sei nicht dritter, wie beim punktförmigen Teilchen, sondern fünfter Ordnung. Beim Abbau in ein System von Gleichungen erster Ordnung erhält man $5 \cdot 3 = 15$, unter Einbeziehung der im oben angedeuteten Sinne veränderlichen Ruhmasse 16 Bestimmungsstücke. Davon sind 3 Koordinaten, weitere 3 Geschwindigkeitskomponenten, und 4 bilden den Energie-Impuls-Vierervektor, der die Masse mitbestimmt. Danach bleiben noch 6 übrig, und das ist gerade die Komponentenzahl eines antisymmetrischen Tensors. Eine Differentialgleichung vierter Ordnung hätte auf 13 Variable, also außer den vorhandenen auf 3 neue, geführt. Hierfür ergäbe sich keine bekannte Deutung, denn der mechanische Drall muß entweder zu einem Vierer- oder Sechservektor ergänzt werden[8]. Wir werden also einmal versuchen, *das magnetische Moment des Elektrons* (wir meinen damit immer den entsprechenden Sechservektor) *als neue Variable einzuführen.*

Die Diracsche Theorie kennt außer dem Moment noch eine Reihe von weiteren Variablen, deren Operatoren alle aus den bisher von uns benutzten, der Geschwindigkeit und dem Massengliede, durch Aufmultiplizieren entstehen. Es sind insgesamt 16 linear unabhängige Operatoren —

[6] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A, **167**, 148 [1938].

[7] Siehe z. B. H. A. Lorentz, Enzykl. mathem. Wissensch. V. 2. Beitrag 14. Ziff. III, oder mit neueren Hilfsmitteln: F. Bopp, Z. Naturforschg. **1**, 53 [1946].

[8] L. H. Thomas, Philos. Mag. J. Sci. (7) **3**, 1 [1927].

ihre Zahl stimmt nur zufällig mit der oben vorkommenden überein —, denen der Vierervektor j_i der Strom-Ladungsdichte, ein zweiter Vierervektor k_i, dessen drei räumliche Komponenten den Spin bilden, der Sechservektor M_{ik} des magnetischen und elektrischen Momentes und zwei Invarianten entsprechen. Wenn man außer den vier Elementen, aus denen sich die übrigen aufbauen, noch weitere in die klassische Theorie übernimmt, scheint es unabweisbar, *alle* darin aufzunehmen. Das wird auch ganz von selbst geschehen, aber die Variablenzahl erhöht sich damit *nicht* entsprechend. Denn physikalische Bedeutung haben ja nicht die Operatoren — so wenig wie etwa der Nabla-Operator in der gewöhnlichen Wellenmechanik —, sondern die damit zu bildenden Matrizen oder Dichtefunktionen, also beispielsweise nicht der Transformationsoperator (vierzeilige Einsermatrix) α_1 der Geschwindigkeit, sondern seine (unendliche) Matrix $(\alpha_1)_{mn}$ in einer geeigneten Darstellung oder die Stromdichte

$$\psi^* \alpha_1 \psi = \psi_1^* \psi_4 + \psi_2^* \psi_3 + \psi_3^* \psi_2 + \psi_4^* \psi_1 ,$$

und zwischen diesen Größen besteht noch *eine Reihe von algebraischen Beziehungen*. Sie wurden teilweise schon von Darwin[9] entdeckt; eine vervollständigte, übersichtliche Zusammenstellung verdankt man Laporte und Uhlenbeck[10]. Es ergibt sich: die zwei Invarianten sind durch die beiden Invarianten des antisymmetrischen Momententensors bestimmt; der Vierervektor k ist durch den Momententensor und den Vektor j mitbestimmt, und dessen Quadrat führt wieder auf die Invarianten. Das sind 7 kovariante Beziehungen, durch die sich die Zahl der Unabhängigen von 16 auf 9 vermindert. Wir werden deshalb den zeitartigen Vektor j durch Division mit seinem Betrage auf einen Vektor $u = j/|j|$ von der Natur einer Vierergeschwindigkeit mit drei nunmehr unabhängigen Komponenten reduzieren; dieser in Verbindung mit dem sechskomponentigen Momententensor ergibt dann gerade 9 unabhängige Bestimmungsstücke. Darüber hinauszugehen besteht einstweilen kein Anlaß. Man kann sich ja wohl versprechen — dieser Gedanke war schon immer mitbestimmend beim Versuche dieser ganzen Theorie —, daß sich mit einem so umfangreichen Apparate einiges mehr als nur das reine Spinphänomen sollte beschreiben lassen.

Die Vektoren j und k stehen senkrecht aufeinander und sind vom gleichen Betrage. Da j zeitartig ist, wird k raumartig, und wenn wir $u = j/|j|$ als eine Unterlichtgeschwindigkeit auffassen, wird $U = k/|k|$ eine Überlichtgeschwindigkeit. Als solche sollte sie keine physikalische Bedeutung haben, und in der Tat ist sie nur eine reine Rechengröße, da ja k durch die anderen Variablen mitbestimmt ist. Es dient aber der Vereinfachung der Gleichungen, wenn man sie mitführt. Aus

$$j_i k^i = 0 \tag{1.1}$$

folgt, wenn man von den Vierervektoren u_i und U_i zu den gewöhnlichen Geschwindigkeiten $\mathfrak{v}$ und $\mathfrak{V}$ übergeht — die Umrechnung folgt in Abschn. 3 —,

$$\mathfrak{v}\,\mathfrak{V} = c^2 \tag{1.2}$$

(c = Lichtgeschwindigkeit). Wenn $\mathfrak{v}$ und $\mathfrak{V}$ gleichgerichtet sind, verhalten sie sich also wie die Phasengeschwindigkeit der Schrödinger-Wellen zur Gruppengeschwindigkeit der Teilchen. Wir werden $\mathfrak{v}$ als die Geschwindigkeit im gewöhnlichen Sinne betrachten und $\mathfrak{V}$ als die ***zugeordnete*** Geschwindigkeit bezeichnen.

2. Grundsätze und Annahmen zum Aufbau der Theorie

Es handelt sich nun darum, die richtigen Bewegungsgleichungen für die neueingeführten Momentkomponenten zu finden und die Gleichungen für die Geschwindigkeit so zu verbessern, daß die am Schlusse der vorangehenden Arbeit auftretende Symmetrieschwierigkeit vermieden wird. Der Gesichtspunkt ist dabei immer dieser: ursprüngliche Bedeutung haben nur die Koordinaten und ihre zeitlichen Ableitungen, Geschwindigkeit, Beschleunigung, Änderung der Beschleunigung usw. Insbesondere hängt die Strahlungskraft nur hiervon ab. Alle übrigen Variablen: Impulse, Momente und Invarianten, stehen nur als Vertreter dieser Ableitungen zum Zwecke der Einführung von Vertauschungsrelationen. *Ihre Bewegungsgleichungen müssen also so bestimmt werden, daß durch ihre Elimination die Bewegungsgleichung*

[9] C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A, **120**, 621 [1928].

[10] O. Laporte u. G. E. Uhlenbeck, Physic. Rev. **37**, 1380 u. 1552 [1931].

des Teilchens unter dem Einflusse der Strahlungskraft entsteht[11].

Dies Problem ist freilich noch wenig definiert. Erstens kennt man aus Versuchen die Strahlungsdämpfung höchstens mit derjenigen Genauigkeit, wie sie dem Ersatz des Elektrons durch ein punktförmiges Teilchen entspricht, und es wird genügen, wenn die verallgemeinerte Strahlungskraft in erster Näherung damit übereinstimmt. Aber auch diese Übereinstimmung braucht nicht vollständig zu sein, denn die Reaktionskraft enthält außer dem Energie verzehrenden, irreversiblen Bestandteile noch andere, reversible[12], die sich im Laufe der Bewegung herausmitteln. Es genügt offenbar, wenn die *irreversiblen* Bestandteile in erster Näherung richtig herauskommen.

Wir müssen also von anderen Gesichtspunkten ausgehen und werden die Frage der *Quantisierbarkeit* unserer Gleichungen in den Vordergrund stellen. Quantenbedingungen bedeuten Vertauschungsrelationen, und Vertauschungsrelationen entsprechen in der klassischen Theorie Poisson-Klammern. Durch diese kann man bekanntlich die Bewegungsgleichungen aus einer Hamiltonschen Funktion ableiten. Wir stellen uns also die Aufgabe, *ein System von Poisson-Klammern und eine Hamiltonsche Funktion zu finden, so, daß die Bewegungsgleichungen den im Vorangehenden erhobenen Forderungen genügen.* Die vorliegende Arbeit führt dieses Programm auf Grund einfacher Annahmen durch bis zur Aufstellung der Bewegungsgleichungen und einem *Ausblick* auf die Form der Strahlungsreaktion. Ihre genaue Bestimmung erfordert sehr weitläufige Eliminationsrechnungen, wobei dann noch die Abtrennung der reversiblen Bestandteile ein Problem für sich bleibt. Wir begnügen uns daher mit einer mehr physikalischen Betrachtung zur Möglichkeit einer nicht-konservativen Quantenmechanik, die durch das Auftreten zweier Geschwindigkeiten eine interessante, neue Gestalt annimmt.

Man hätte wohl kaum eine Handhabe, diese Aufgabe überhaupt anzugreifen, wenn nicht der enge Zusammenhang zwischen unserem Problem und der Diracschen Theorie vorläge. Er liefert vor allem eine naheliegende Antwort auf die Frage, *welche kanonischen Variablen der Bildung der Poisson-Klammern zugrunde gelegt* werden sollen. Unter einer Poisson-Klammer versteht man bekanntlich folgendes: Gegeben sei ein System von kanonischen Veränderlichen $p_1 \dots p_F$, $q_1 \dots q_F$ und zwei Funktionen f und g dieser Veränderlichen. Dann ist[13] die Poisson-Klammer von f und g:

$$(f, g) = \sum_{k=1}^{F} \left(\frac{\partial f}{\partial p_k} \frac{\partial g}{\partial q^k} - \frac{\partial f}{\partial q^k} \frac{\partial g}{\partial p_k} \right) . \qquad (2.1)$$

Insbesondere ist also

$$(p_i, q^k) = \delta_i^{\,k} . \qquad (2.2)$$

Im Gegensatz zu Vertauschungsrelationen, die sich frei bilden lassen, setzt also die Bildung von Poisson-Klammern ein System von kanonischen Variablen voraus.

Wir stehen vor der Aufgabe, für den Vierervektor $j\ /|j|$ und den Momententensor $M_{,k}$ Poisson-Klammern zu finden. Beide drücken sich bilinear in Spinoren ψ, χ aus: es ist z. B. (vergl. die erstgenannte Arbeit von Laporte u. Uhlenbeck[10])

$$j_{\dot{m}\,l} = \psi_{\dot{m}}\, \psi_l + \chi_{\dot{m}}\, \chi_l . \qquad (2.3)$$

Unter den ψ, χ sind dabei zunächst Koordinatenfunktionen verstanden; j ist eine räumliche Dichte. Es liegt nun sehr nahe, auch das klassische Elektron einmal durch vier Spinoren ψ_1, ψ_2, χ_1, χ_2 und ihre komplex Konjugierten $\psi_{\dot 1}$, $\psi_{\dot 2}$, $\chi_{\dot 1}$, $\chi_{\dot 2}$ zu kennzeichnen und diese, nicht mehr als Koordinaten-

[11] Bewegungsgleichungen eines Teilchens mit magnetischem Moment wurden schon von mehreren Autoren aufgestellt. Unserm Problem am nächsten steht eine Arbeit von H. J. Bhabha u. H. C. Corben, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A, **178**, 273 [1941], in der die Bewegungsgleichungen nur aus den Forderungen der Erhaltung von Energie und Drehimpuls des Teilchens und des Feldes, also unter Berücksichtigung der Strahlungsreaktion abgeleitet werden. Diese Autoren rechnen jedoch mit einem — der Ladung nach punktförmigen — Teilchen, dem sie zusätzlich Trägheitsmoment und Drehimpuls beilegen. Sie haben daher, wie in der Mechanik starrer Körper, von einer Schwerpunkts- und einer Momentengleichung auszugehen. Wir halten uns demgegenüber genau an die Variablen der Diracschen Theorie, haben dementsprechend kein Trägheitsmoment des Teilchens, noch auch den Drall als selbständige Variable und können grundsätzlich alles auf *eine* Gleichung für die Schwerpunktskoordinaten zurückführen.

[12] G. A. Schott, Philos. Mag. J. Sci. (6) **29**, 49 [1915].

[13] Wir definieren hier, um bei der Bildung von Bewegungsgleichungen die in der Quantenmechanik übliche Faktorenfolge zu haben, mit anderem Vorzeichen als üblich.

funktionen, sondern als zusätzliche Bewegungsparameter betrachtet, neben den gewöhnlichen Koordinaten und Impulsen als kanonische Variable einzuführen. Es seien etwa ψ und χ kanonisch konjugiert, es gelte also

$$\begin{aligned}(\psi_\mu \chi^\nu) &= \delta_\mu{}^\nu \\ (\psi_{\dot\mu} \chi^{\dot\nu}) &= \delta_{\dot\mu}{}^{\dot\nu},\end{aligned} \tag{2.4}$$

während alle übrigen Klammern verschwinden. Setzt man nun den Vektor $j_{\dot m l}$ genau wie unter (2.3) zusammen, so lassen sich sofort die Poisson-Klammern seiner Komponenten bilden nach der Formel

$$\begin{aligned}(j_{\dot m k}\, j_{\dot n l}) = &\sum_\lambda \left(\frac{\partial j_{\dot m k}}{\partial \psi_\lambda}\frac{\partial j_{\dot n l}}{\partial \chi^\lambda} - \frac{\partial j_{\dot m k}}{\partial \chi^\lambda}\frac{\partial j_{\dot n l}}{\partial \psi_\lambda}\right) \\ &+ \sum_{\dot\lambda} \left(\frac{\partial j_{\dot m k}}{\partial \psi_{\dot\lambda}}\frac{\partial j_{\dot n l}}{\partial \chi^{\dot\lambda}} - \frac{\partial j_{\dot m k}}{\partial \chi^{\dot\lambda}}\frac{\partial j_{\dot n l}}{\partial \psi_{\dot\lambda}}\right).\end{aligned} \tag{2.5}$$

Dabei entsteht offenbar wieder ein bilinearer Ausdruck; allgemein führen Poisson-Klammern zwischen bilinearen Größen wieder auf bilineare. Alle bilinearen Spinorkombinationen, die so entstehen, entsprechen aber Vektoren oder Tensoren — es ist eine Besonderheit der Spinorrechnung, daß auch die Invarianten und antisymmetrischen Tensoren von gleicher Faktorenstufe wie die Vektoren sind —, *man bleibt also mit der Bildung der Poisson-Klammern beständig innerhalb der Gruppe der Welttensoren.* Die Spinoren fallen ganz dabei heraus; die Zurückführbarkeit der Tensor- auf Spinorrelationen bedeutet nur eine Einschränkung in den Möglichkeiten der ersteren.

Eine solche Einschränkung ist erwünscht, denn ein System von *Vertauschungsrelationen* zwischen Tensorkomponenten ist noch weitgehend frei wählbar und keineswegs allein durch die relativistische Invarianz festgelegt. *Für Spinoren 1. Stufe lassen sich aber nur zwei invariante Systeme von Poisson-Klammern bilden, und nur mit dem System (2.4) bleibt man innerhalb der j und M_{ik}.* Wir zeigen zunächst die Invarianz. Seien ψ', χ' die Spinoren in einem bewegten System, so drückt sich eine Lorentz-Transformation auf das ruhende bekanntlich durch eine binäre Transformation

$$\psi_k' = a_{k\mu}\psi_\mu \qquad \chi_k' = a_{k\dot\mu}\chi_{\dot\mu} \qquad k, \mu = 1,2 \tag{2.6}$$

mit der Koeffizientendeterminante $|a| = 1$ aus. Dazu treten immer die komplex konjugierten Formeln. Es ist also (beachte $\psi^1 = \psi_2, \psi^2 = -\psi_1$):

$$\begin{aligned}(\psi_1'\chi^{1'}) &= (\psi_1'\chi_2') \\ &= (a_{11}\psi_1 + a_{12}\psi_2,\ a_{21}\chi_1 + a_{22}\chi_2) \\ &= a_{11}a_{21}(\psi_1\chi_1) + a_{11}a_{22}(\psi_1\chi_2) \\ &\quad + a_{12}a_{21}(\psi_2\chi_1) + a_{12}a_{22}(\psi_2\chi_2) \\ &= -a_{11}a_{21}(\psi_1\chi^2) + a_{11}a_{22}(\psi_1\chi^1) \\ &\quad - a_{12}a_{21}(\psi_2\chi^2) + a_{12}a_{22}(\psi_2\chi^1) \\ &= (a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21})\cdot 1 = 1 \\ (\psi_1'\chi^{2'}) &= -(\psi_1'\chi_1') \\ &= -(a_{11}\psi_1 + a_{12}\psi_2,\ a_{11}\chi_1 + a_{12}\chi_2) \\ &= -a_{11}^2(\psi_1\chi_1) - a_{11}a_{12}(\psi_1\chi_2) \\ &\quad - a_{12}a_{11}(\psi_2\chi_1) - a_{12}^2(\psi_2\chi_2) \\ &= a_{11}^2(\psi_1\chi^2) - a_{11}a_{12}(\psi_1\chi^1) \\ &\quad + a_{12}a_{11}(\psi_2\chi^2) - a_{12}^2(\psi_2\chi^1) = 0\end{aligned}$$

usw., was zu beweisen war. Man sieht sofort, daß kanonische Konjugation komplex konjugierter Spinoren, etwa in der Form $(\psi_1\ \psi^1)$, nicht in Frage kommt, denn die Transformationskoeffizienten konjugiert-komplexer ψ sind komplex konjugiert zu denen der ψ und bilden damit nicht die Determinante 1. Dagegen wäre es relativistisch noch möglich, $(\psi_\mu\psi^\nu) = (\chi^\mu\chi^\nu) = \delta_\mu^\nu$ zu verlangen und alle $(\psi\chi)$ verschwinden zu lassen. Die hiermit zu bildenden Poisson-Klammern führen aber, wie wir im 4. Abschnitt an einem Beispiel zeigen werden, aus dem System der j- und M-Komponenten heraus. Die Formeln (2.4) sind also eindeutig ausgezeichnet, und wir wollen das in Anbetracht ihrer besonderen mathematischen Einfachheit zum Anlaß nehmen, die Theorie hierauf aufzubauen. Dieses Prinzip ist natürlich rein heuristisch; entscheidend ist, ob man damit bei Wahl einer geeigneten Hamilton-Funktion wirklich in erster Näherung die Bewegungsgleichung mit der Strahlungskraft für ein punktförmiges Teilchen wiederfindet.

3. Systematik der Tensoren

Hier wollen wir nun alle ins Spiel tretenden Größen mit ihren gegenseitigen Beziehungen in Spinor-, Tensor- und Vektorform zusammenstellen. Wir folgen dabei durchaus Laporte und Uhlenbeck, denen wir uns auch in den Bezeichnungen

anschließen. Die Vierervektoren j und k werden also in Spinor- und Tensorform gleich geschrieben, da sie sich durch die Anzahl der Indices unterscheiden; den Momententensor schreiben wir dagegen als Spinor mit kleinen, als Tensor mit großen Buchstaben, weil er in beiden Fällen zweifach indiziert ist. Auch in der Metrik wollen wir Laporte und Uhlenbeck folgen und die Koeffizienten des Weltlinienelements $g_{11} = g_{22} = g_{33} = 1$, $g_{44} = -1$ setzen. Wir verlassen damit die in unsern früheren Arbeiten benutzte „pseudoeuklidische" Metrik, denn da wir schon mit komplexen Spinoren rechnen und später Vertauschungsrelationen einzuführen beabsichtigen, erscheint es wünschenswert, einen weiteren Gebrauch der imaginären Einheit zu vermeiden. Summationen über doppelte Indices gehen bei Spinoren von 1 bis 2, bei Tensoren von 1 bis 4.

Aus den vier komplexen Spinoren ψ_1, ψ_2, χ_1, χ_2 und ihren komplex Konjugierten können wir nun bilden

I. die zwei Invarianten

$$\Delta = \psi_{\dot\lambda}\chi^{\dot\lambda} \qquad \bar\Delta = \psi_{\dot\lambda}\chi^{\dot\lambda}\,. \tag{3.1}$$

Ihre Real- und Imaginärteile heißen

$$I = \frac{1}{2}(\Delta + \bar\Delta) \quad J = \frac{1}{2i}(\Delta - \bar\Delta)\,. \tag{3.2}$$

Die Invarianten sind auch die einzige Kennzahl des antisymmetrischen Spinors zweiter Stufe:

$$\begin{aligned} \psi_r\chi^s - \chi_r\psi^s &= \delta^s_r\,\Delta \\ \psi_{\dot r}\chi^{\dot s} - \chi_{\dot r}\psi^{\dot s} &= \delta^{\dot s}_{\dot r}\,\bar\Delta\,. \end{aligned} \tag{3.3}$$

II. Die beiden Vierervektoren

$$\begin{aligned} j_{\dot m l} &= \psi_{\dot m}\psi_l + \chi_{\dot m}\chi_l \\ k_{\dot m l} &= \psi_{\dot m}\psi_l - \chi_{\dot m}\chi_l\,. \end{aligned} \tag{3.4}$$

Sie stehen aufeinander senkrecht:

$$k_{\dot\sigma\lambda}\,j^{\dot\sigma\lambda} = 0\,, \tag{3.5}$$

und ihre Quadrate drücken sich durch die Δ aus (beachte $\psi_{\dot\lambda}\psi^{\dot\lambda} = 0$!):

$$j_{\dot\sigma\lambda}\,j^{\dot\sigma\lambda} = 2\Delta\bar\Delta = -\,k_{\dot\sigma\lambda}\,k^{\dot\sigma\lambda}\,. \tag{3.6}$$

Die beiden noch möglichen Kombinationen ψ in $\chi_l \pm \chi$ in ψ_l bilden übrigens ein untereinander und zu j und k orthogonales Vektorenpaar. Man kann so aus den vier Spinoren gerade ein orthogonales Vierbein herstellen. — Endlich haben wir

III. den Momententensor

$$\begin{aligned} m_{\dot r\dot s} &= \frac{\Delta}{i}(\psi_{\dot r}\chi_{\dot s} + \psi_{\dot s}\chi_{\dot r}) \\ m_{rs} &= -\frac{\Delta}{i}(\psi_r\chi_s + \psi_s\chi_r)\,. \end{aligned} \tag{3.7}$$

Die bei Laporte und Uhlenbeck als Faktor stehende Länge h/mc (Compton-Wellenlänge) ist hier durch den Buchstaben Λ ersetzt. Die Invarianten des Tensors sind

$$\begin{aligned} m_{\varrho\sigma}\,m^{\varrho\sigma} &= 2\,\Delta^2\bar\Delta^2 \\ m_{\dot\varrho\dot\sigma}\,m^{\dot\varrho\dot\sigma} &= 2\,\Delta^2\bar\Delta^2\,, \end{aligned} \tag{3.8}$$

und seine Verjüngung mit j liefert k und umgekehrt:

$$\begin{aligned} j^{\varrho}_{\ l}\,m_{\dot\varrho\dot s} &= -\frac{\Delta}{i}\,k_{\dot s l}\bar\Delta \\ k^{\varrho}_{\ l}\,m_{\dot\varrho\dot s} &= -\frac{\Delta}{i}\,j_{\dot s l}\Delta\,. \end{aligned} \tag{3.9}$$

An dieser Stelle wollen wir uns auch über die *Dimension* unserer neuen Variablen Rechenschaft geben. Aus (3.7) folgt, da die Momente die Dimension Ladung mal Länge haben, für die Produkte der ψ, χ die Dimension Ladung. *Die Invarianten I und J haben also die Dimension einer Ladung.* Zufolge (3.4) müssen die ψ und χ dimensionsgleich sein. Die Vektoren erscheinen also *auch* unter der Dimension Ladung. Wir können auch hieraus schließen, wie wir das schon in Abschnitt 1 aus der Abzählung der unabhängigen Veränderlichen gefolgert haben, daß im Rahmen dieser Betrachtungen — anders als in der Wellenmechanik — nur die aus ihnen gebildeten Vierergeschwindigkeiten von Bedeutung sind.

Wir wollen nun die algebraischen Beziehungen in Tensorschreibweise wiederholen. Zur Übersetzung dient das bekannte Schema der Vektoren

$$\begin{aligned} j^1 &= \frac{1}{2}(j_{\dot 2 1} + j_{\dot 1 2}) = j_1 \quad j^3 = \frac{1}{2}(j_{\dot 1 1} - j_{\dot 2 2}) = j_3 \\ j^2 &= \frac{1}{2i}(j_{\dot 2 1} - j_{\dot 1 2}) = j_2 \quad j^4 = \frac{1}{2}(j_{\dot 1 1} + j_{\dot 2 2}) = -j_4 \end{aligned} \tag{3.10}$$

nebst dem folgenden, bei Laporte und Uhlenbeck nicht explicite angegebenen der antisym-

metrischen Tensoren (der Stern deutet den dualen Tensor an):

$$
\begin{aligned}
M_{12} &= -\frac{1}{2i}(m_{12} - m_{\ddot{1}\ddot{2}}) = i\,M^*_{43}\\
M_{23} &= \frac{1}{4i}(m_{11} - m_{\ddot{1}\ddot{1}} - m_{22} + m_{\ddot{2}\ddot{2}}) = i\,M^*_{41}\\
M_{31} &= -\frac{1}{4}(m_{11} + m_{\ddot{1}\ddot{1}} + m_{22} + m_{\ddot{2}\ddot{2}}) = i\,M^*_{42}\\
M_{41} &= \frac{1}{4}(m_{11} + m_{\ddot{1}\ddot{1}} - m_{22} - m_{\ddot{2}\ddot{2}}) = -i\,M^*_{23}\\
M_{42} &= \frac{1}{4i}(m_{11} - m_{\ddot{1}\ddot{1}} + m_{22} - m_{\ddot{2}\ddot{2}}) = -i\,M^*_{31}\\
M_{43} &= -\frac{1}{2}(m_{12} + m_{\ddot{1}\ddot{2}}) = -i\,M^*_{12}.
\end{aligned}
\tag{3.11}
$$

Hiermit wollen wir zunächst die beiden Invarianten $M_{ik}M^{ik}$ und $M^*_{ik}M^{ik}$ von M durch I und J ausdrücken. Durch Ausmultiplizieren nach (3.11) ergibt sich mit Rücksicht auf (3.8) und (3.2):

$$
\frac{1}{2}M_{ik}M^{ik} = \Lambda^2(I^2 - J^2) \quad i\,M^*_{ik}M^{ik} = 4\Lambda^2 IJ. \tag{3.12}
$$

Aus (3.6) wird nach (3.10) und (3.2):

$$
-j_r j^r = I^2 + J^2 = k_r k^r, \tag{3.13}
$$

und die Beziehungen (3.9) bedeuten

$$
\begin{aligned}
j^r M_{rs} &= \Lambda\, J k_s\\
k^r M_{rs} &= \Lambda\, J j_s,
\end{aligned}
\tag{3.14}
$$

was man durch Multiplikation mit M^{*st} unter Beachtung von

$$
M_{rs}M^{*st} = M^*_{rs}M^{st} = -\frac{1}{4}\delta^t_r(M^*M) = i\,\delta^t_r\Lambda^2 IJ
$$

auch in

$$
\begin{aligned}
k_r M^*_{rs} &= i\Lambda I j_s\\
j^r M^*_{rs} &= i\Lambda I k_s
\end{aligned}
\tag{3.15}
$$

verwandeln kann. Damit haben wir die sieben Bedingungen, von denen in Abschnitt 1 die Rede war, zusammengestellt: durch (3.12) werden die Invarianten I und J, durch die erste Gl. (3.13) die von j an die des Momententensors angeschlossen, und (3.14) oder (3.15) drücken k durch j und M aus.

Wir führen nun gemäß Abschnitt 1 die beiden Vierervektoren u und U ein und gehen zu Raumvektoren über. Zur Abkürzung werde

$$
I^2 + J^2 = l^2 \tag{3.16}
$$

gesetzt, so daß $l = |j|$ ist. Dann ist

$$
u^i = j^i/l \tag{3.17}
$$

mit den Komponenten

$$
\mathfrak{u} = \frac{\mathfrak{v}/c}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \qquad u^4 = \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} = -u_4 \tag{3.18}
$$

und

$$
U^i = k^i/l \tag{3.19}
$$

mit den Komponenten

$$
\mathfrak{U} = \frac{\mathfrak{V}/c}{\sqrt{V^2/c^2 - 1}} \qquad U^4 = \frac{1}{\sqrt{V^2/c^2 - 1}} = -U_4. \tag{3.20}
$$

Es gilt

$$
\begin{aligned}
u_j u^j &= \mathfrak{v}^2 - u_4^2 = -1\\
U_j U^j &= \mathfrak{U}^2 - U_4^2 = +1
\end{aligned}
\tag{3.21}
$$

und wegen (3.5)

$$
u_j U^j = O \tag{3.22}
$$

oder $\mathfrak{v}\mathfrak{V}/c^2 - 1 = 0$, worauf schon in Abschnitt 1 hingewiesen wurde.

Endlich zerlegen wir den Momententensor in das magnetische und elektrische Moment $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{P}$ gemäß[14]

$$
(M_{23}, M_{31}, M_{12},) = \mathfrak{M} \quad (M_{14}, M_{24}, M_{34},) = \mathfrak{P}. \tag{3.23}
$$

Dann schreiben sich die Gl. (3.12)

$$
\mathfrak{M}^2 - \mathfrak{P}^2 = \Lambda^2(I^2 - J^2) \quad \mathfrak{P}\mathfrak{M} = -\Lambda^2 IJ, \tag{3.24}
$$

und die ersten Gl. (3.14), (3.15) gehen nach Division durch l mit Benutzung von (3.17), (3.18) und Elimination der jeweils vierten über in

$$
\frac{\mathfrak{V}}{c} = \frac{\mathfrak{P} + [\mathfrak{v}\mathfrak{M}]/c}{\mathfrak{v}\mathfrak{P}/c} = \frac{\mathfrak{M} - [\mathfrak{v}\mathfrak{P}]/c}{\mathfrak{v}\mathfrak{M}/c}. \tag{3.25}
$$

Auf diese Weise drückt sich also die zugeordnete Geschwindigkeit durch die gewöhnliche aus. Zur Umkehrung der Formeln braucht man bloß

[14] In den beiden vorangehenden Arbeiten haben wir den Buchstaben $\mathfrak{P}$ zur Abkürzung von $\mathfrak{p} + \frac{e}{c}\mathfrak{A}$ verwendet. In der hier gebrauchten Bedeutung ist er aber so geläufig, daß wir lieber die Abkürzung abändern wollen.

$\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{v}$ zu vertauschen, wie aus (3.14), (3.15) unmittelbar zu ersehen ist.

Die Größen $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{v}$ oder auch M_{ik} und u^i sind nun also unsere neun Variablen neben den Koordinaten und Impulsen. Es bleibt noch anzumerken, daß sie noch *einer* invarianten Bindung unterliegen. Wir haben ja alles aus vier komplexen Spinoren aufgebaut; es können also nur acht Größen wirklich unabhängig sein. Die Invarianten von j und M wurden schon berücksichtigt; es bleibt aber noch die von jM übrig, das ist das Quadrat von (3.14), und dies führt in der Tat wegen der zweiten Hälfte der Gleichung (3.13) auf j^2 zurück. In Raumvektoren lautet die Beziehung

$$(\mathfrak{P}+[\mathfrak{v}\mathfrak{M}]/c)^2-(\mathfrak{P}\mathfrak{v}/c)^2=\Delta^2 J^2\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right). \quad (3.26)$$

Dies wird also immer ein partikuläres Integral unserer Bewegungsgleichungen sein. Weitere Invarianten lassen sich aus j und M nicht bilden, denn Produkte von mehr als zwei gleichen antisymmetrischen Tensoren lassen sich immer auf Ausdrücke mit einem oder zwei Faktoren zurückführen[15].

4. Die Poisson-Klammern

Nach diesen Vorbereitungen können wir zur Bildung der Poisson-Klammern übergehen. Den Ansatz dazu können wir noch ein wenig erweitern, indem wir annehmen, daß die Formeln (2.4) bzw. (2.5) nur für gewisse ursprüngliche Spinoren ψ_0, χ_0 gelten, von denen sich die ψ, χ noch um einen Faktor unterscheiden. Es sei also

$$\begin{aligned}(\psi_\mu\,\chi^\nu)&=\delta_\mu{}^\nu\, T e^{i\delta}\\ (\psi_{\dot\mu}\,\chi^{\dot\nu})&=\delta_{\dot\mu}{}^{\dot\nu}\, T e^{-i\delta}\end{aligned} \quad (4.1)$$

und alle übrigen Klammern Null. Wir haben den Faktor komplex angesetzt, weil die Spinoren komplex sind, und er wird sich sogar als rein imaginär herausstellen. Das hat nichts mit dem Auftreten der imaginären Einheit in den Vertauschungsrelationen zu tun. Wir treiben hier klassische Theorie, und die Poisson-Klammern der reellen Tensoren müssen demgemäß durchweg reell werden. Das ist auch der Fall, denn in Formel (2.5), in der man sich jetzt die ψ_0, χ_0 an Stelle der ψ, χ zu denken hat, gehen ja diese und ihre komplex Konjugierten symmetrisch ein.

Mit dem Übergange von (2.4) zu (4.1) nehmen die beiden Summen in (2.5) den Faktor $\Gamma e^{i\delta}$ bzw. $\Gamma e^{-i\delta}$ an. Solange wir es nur mit den bilinearen Ausdrücken zu tun haben, können wir diese Formel auch ganz beiseite lassen und mit (4.1) wie mit Vertauschungsrelationen rechnen. Wir werden auch Größen, deren Poisson-Klammern verschwinden, wie in der Quantenmechanik als *vertauschbar* bezeichnen. — Bei den folgenden Umformungen sind die leicht zu beweisenden Regeln

$$\begin{aligned}(\chi_\mu\,\psi^\nu)&=(\psi_\mu\,\chi^\nu)\\ (\chi_{\dot\mu}\,\psi^{\dot\nu})&=(\psi_{\dot\mu}\,\chi^{\dot\nu})\end{aligned} \quad (4.2)$$

und die bekannte Formel $\psi_\lambda\chi^\lambda=-\psi_{\dot\lambda}\chi^{\dot\lambda}$ sowie die daraus folgende $\psi_{\dot\lambda}\psi^{\dot\lambda}=0$ mit ihren Konjugierten häufig anzuwenden.

Vertauschbar sind offenbar die Δ und $\bar\Delta$ von (3.1), weil die ψ, χ und ihre komplex Konjugierten es sind; daher sind auch *die Invarianten I und J vertauschbar*. Die Berechnung der übrigen Kombinationen vereinfacht sich sehr, wenn man mit denen der Momente untereinander beginnt, weil sie zu einer bestimmten, vereinfachenden Wahl der Phase δ in (4.1) Anlaß geben. Wir bilden also

$$\begin{aligned}(m_{\mu\nu}m^{\varrho\sigma})&=-\Delta^2(\psi_\mu\chi_\nu+\chi_\mu\psi_\nu,\psi^\varrho\chi^\sigma+\chi^\varrho\psi^\sigma)\\ &=-\Delta^2\,T e^{i\delta}\;\psi_\mu\,\delta_\nu{}^\varrho\,\chi^\sigma+\chi_\nu\,\delta_\mu{}^\sigma\;\psi^\varrho+\text{usw.}\\ &=i\,\Delta\,T e^{i\delta}\{\delta_\nu{}^\varrho\,m_\mu{}^\sigma+\delta_\nu{}^\sigma\,m_\mu{}^\varrho+\delta_\mu{}^\varrho\,m_\nu{}^\sigma+\delta_\mu{}^\sigma\,m_\nu{}^\varrho\}\end{aligned} \quad (4.3)$$

nebst dem konjugierten Ausdruck, der dadurch entsteht, daß man die Indices punktiert und i in $-i$ verwandelt. Nun ist nach (3.11) z. B.

[15] W. Wessel, Z. Physik **110**, 625 [1938], Schlußabschnitt.

$$
\begin{aligned}
(M_{23}\, M_{31}) &= -\frac{1}{16\, i}(m_{11} - m_{\dot 1\dot 1} - m_{22} + m_{\dot 2\dot 2},\ m_{11} + m_{\dot 1\dot 1} + m_{22} + m_{\dot 2\dot 2}) \\
&= -\frac{1}{8\, i}\left\{(m_{11}\, m_{22}) - (m_{\dot 1\dot 1}\, m_{\dot 2\dot 2})\right\} \\
&= -\frac{1}{8\, i}\left\{(m_{11}\, m^{11}) - (m_{\dot 1\dot 1}\, m^{\dot 1\dot 1})\right\}.
\end{aligned} \tag{4.4}
$$

Zufolge (4.3) ist aber

$$
\begin{aligned}
(m_{11}\, m^{11}) &= 4\, i\ \Gamma\Lambda\ e^{i\delta}\, m_1{}^1 = 4\, i\Lambda\, \Gamma e^{i\delta}\, m_{12} \\
(m_{\dot 1\dot 1}\, m^{\dot 1\dot 1}) &= -4\, i\Lambda\, \Gamma e^{-i\delta}\, m_{\dot 1}{}^{\dot 1} = -4\, i\Lambda\, \Gamma e^{-i\delta}\, m_{\dot 1\dot 2}
\end{aligned} \tag{4.5}
$$

und folglich

$$
\begin{aligned}
(M_{23}\, M_{31}) &= -\Lambda\, \Gamma\left\{\frac{1}{2}(m_{12} + m_{\dot 1\dot 2})\cos\delta + \frac{i}{2}(m_{12} - m_{\dot 1\dot 2})\sin\delta\right\} \\
&= -\Lambda\, \Gamma\left\{M_{12}\sin\delta + i\, M_{12}^{*}\cos\delta\right\}.
\end{aligned} \tag{4.6}
$$

Diese Poisson-Klammer für das magnetische Moment mit ihren zyklisch zu ergänzenden entspricht gerade der für einen Drehimpuls d_{ik} geltenden

$$
(d_{23}\, d_{31}) = -\, d_{12}\ \text{usw.} \tag{4.7}
$$

wenn man cos $\delta = 0$ setzt. Da man sich bei einem negativen Elektron das magnetische Moment dem Eigendrehimpuls entgegengesetzt gerichtet vorzustellen hat, werden wir es so einrichten, daß

$$
(M_{23}\, M_{31}) = +\,\Gamma\Lambda\ M_{12} \tag{4.8}
$$

wird. Demgemäß haben wir

$$
\delta = -\,\pi/2 \tag{4.9}
$$

zu setzen. Die Fundamentalrelationen (4.1) gehen damit über in

$$
\begin{aligned}
(\psi_\mu\, \chi^\nu) &= \frac{\Gamma}{i}\delta_\mu{}^\nu \\
(\psi_{\dot\mu}\, \chi^{\dot\nu}) &= -\frac{\Gamma}{i}\delta_{\dot\mu}{}^{\dot\nu}.
\end{aligned} \tag{4.10}
$$

Aus einem Vergleich von (4.7) und (4.8) können wir auf die Dimension von Γ schließen, wenn wir über die noch unbestimmt gelassene unserer ψ_0, χ_0 so verfügen, daß sich *die Bewegungsgleichungen alle einheitlich in der gewohnten Form durch Bildung der Poisson-Klammern der betreffenden Veränderlichen mit der Hamiltonschen Funktion ableiten lassen.* Dann nimmt $\Lambda\Gamma$ die Dimension magnetisches Moment: Drehimpuls an, und da Λ die einer Länge, das Moment die Dimension Ladung mal Länge und der Drehimpuls die einer Wirkung hat, folgt für Γ:

$$
[\,\Gamma] = \text{Ladung/Wirkung} \tag{4.11}
$$

Man kann auch schließen: Die Dimension des Produktes der ψ_0, χ_0, nach denen in (4.10) differentiiert zu denken ist, muß auf Grund der eben erhobenen Forderung die eines Produktes von Impulsen und Koordinaten, also einer Wirkung, sein, und da die ψ, χ-Produkte nach dem früher Gesagten Ladungen entsprechen, folgt aus (4.10) für Γ wieder die Dimension Ladung: Wirkung.

Hiernach gehen wir zum systematischen Aufbau sämtlicher möglichen Poisson-Klammern über. Die *Vertauschbarkeit der Invarianten I* und *J* wurde schon festgestellt. Es folgt die Kombination *Invarianten und Vektoren.* Wir haben z. B.

$$
\begin{aligned}
(j_{\dot m n}\, \Delta) &= (\psi_{\dot m}\psi_n + \chi_{\dot m}\chi_n,\ \psi_{\dot\lambda}\, \chi^{\dot\lambda}) \\
&= (\psi_{\dot m}\psi_n,\ \psi_{\dot\lambda}\, \chi^{\dot\lambda}) - (\chi_{\dot m}\chi_n,\ \psi^{\dot\lambda}\, \chi_{\dot\lambda}) \\
&= \frac{\Gamma}{i}\left\{\psi_{\dot m}\, \psi_n - \chi_{\dot m}\chi_n\right\} = \frac{\Gamma}{i}\, k_{\dot m n}
\end{aligned} \tag{4.12}
$$

oder, da man hier offenbar gleich von den Spinoren auf die Vektoren schließen kann:

$$
(j^l\, \Delta) = \frac{\Gamma}{i}\, k^l
$$

usw. und schließlich

$$
\begin{aligned}
(j^l\, I) &= 0 \quad (j^l\, J) = -\,\Gamma k^l \\
(k^l\, I) &= 0 \quad (k^l\, J) = -\,\Gamma j^l.
\end{aligned} \tag{4.13}
$$

I ist also auch mit den Vektoren vertauschbar. An dieser Stelle sei angemerkt, daß man mit den am Schlusse von Abschnitt 2 erwähnten Poisson-Klammern erhalten würde

$$(j_{m\,n}\,\Delta) = -\psi_{\dot m}\chi_n + \chi_{\dot m}\psi_n$$

das ist einer der im Anschluß an (3.6) genannten, auf j und k senkrechten Vektoren, denen keine bekannte Bedeutung zukommt.

Die *Vektoren untereinander* bilden

$$(k_{\dot m\,n}\,j^{\dot r\,s}) = \frac{\Gamma}{i}\left\{\delta_n^{\,s}(\psi_{\dot m}\chi^{\dot r} - \chi_{\dot m}\psi^{\dot r}) - \delta_{\dot m}^{\dot r}(\psi_n\chi^s - \chi_n\psi^s)\right\}. \quad (4.14)$$

Hier treten die unter (3.3) erwähnten antisymmetrischen Spinoren auf; wir haben also

$$(k_{\dot m\,n}\,j^{\dot r\,s}) = \frac{\Gamma}{i}\,\delta_n^{\,s}\,\delta_{\dot m}^{\dot r}\,(\bar\Delta - \Delta) = -2\,\Gamma J\,\delta_n^{\,s}\,\delta_{\dot m}^{\dot r}. \quad (4.15)$$

Bei der Umrechnung auf die j, k hebt sich der Faktor -2, und es wird

$$(k_{r\dot\jmath^s}) = \delta_r^{\,s}\,\Gamma J. \quad (4.16)$$

Die Kombination der *Vektorkomponenten untereinander* verläuft ganz ähnlich und ergibt

$$(k_i\,k_k) = \frac{\Gamma}{\Delta}M_{ik} = -(j_i\,j_k). \quad (4.17)$$

Unser ursprünglich nur unter dem Gesichtspunkte mathematischer Einfachheit gewählter Ansatz bringt uns hier wieder in befriedigenden Einklang mit der Diracschen Theorie, in der, nach Laporte und Uhlenbeck, die räumlichen Komponenten der k_i dem mechanischen Drehimpuls des Elektrons entsprechen: zwar ist nicht, weil aus Transformationsgründen nicht möglich, $(k_1, k_2) \sim k_3$, wohl aber

$$(k_1\,k_2) = \frac{\Gamma}{\Delta}\mathfrak{M}_3, \quad (4.18)$$

d. h. der Komponente des magnetischen Moments in der Richtung von k_3 proportional.

Die noch ausstehenden Kombinationen der Momente mit den übrigen Größen können wir nun unter Vermeidung der Spinorrechnung sehr einfach bilden, indem wir nach (4.17) die Momente durch die $(k\,k_k)$ oder $(j_i\,j_k)$ ausdrücken. Die *Momente und Invarianten* bilden so: erstens, **da** I mit sämtlichen Vektoren vertauschbar ist,

$$(I\,M_{ik}) = 0 \quad (4.19)$$

und zweitens, unter Anwendung der Jakobischen Identität,

$$\begin{aligned}(J\,M_{ik}) &= \frac{\Delta}{\Gamma}\left(J(k_i\,k_k)\right)\\ &= -\frac{\Delta}{\Gamma}\left\{\left(k_k(J\,k_i)\right) + \left(k_i(k_k\,J)\right)\right\}\\ &= \Delta\left\{(k_k\,j_i) - (k_i\,j_k)\right\}\\ &= -\Delta\,\Gamma J(g_{k\,i} - g_{i\,k}) = 0.\end{aligned} \quad (4.20)$$

Die Momente und Invarianten sind also durchweg vertauschbar. Die Invariante I ist überhaupt mit allen Größen vertauschbar und folglich eine Konstante der Bewegung.

Bei der Kombination der *Momente und Vektoren* drücken wir M_{ik} gegenüber j durch $(k_i\,k_k)$, gegenüber k durch $(j_i\,j_k)$ aus und finden so, wieder unter Anwendung der Jakobischen Identität,

$$\begin{aligned}(M_{\dot\imath\,k^l}) &= \Delta\,\Gamma\left\{\delta_{\dot\imath}^{\,l}k_k - \delta_k^{\,l}k_{\dot\imath}\right\}\\ (M_{i\dot k\,j^l}) &= \Delta\,\Gamma\left\{\delta_i^{\,l}j_k - \delta_k^{\,l}j_i\right\}.\end{aligned} \quad (4.21)$$

Schließlich ergibt sich ganz ähnlich, unter Heranziehung der eben gewonnenen Formeln, für die *Momentkomponenten:*

$$(M_{ik}\,M^{rs}) = \Delta\,\Gamma\left\{\delta_i^{\,r}M_k^{\,s} - \delta_k^{\,r}M_i^{\,s} - \delta_i^{\,s}M_k^{\,r} + \delta_k^{\,s}M_i^{\,r}\right\}, \quad (4.22)$$

wovon (4.8) bereits ein spezieller Fall war.

Alle diese Veränderlichen sollen zu den Lagenkoordinaten und Impulsen hinzutreten und mit ihnen uneingeschränkt vertauschbar sein. Die Formel (2.5) ist dementsprechend noch durch eine Summe ergänzt zu denken, in der nach den p_k, q^k differentiiert wird.

5. Die Poisson-Klammern der u_i, U und M_{ik}

Die Vierervektoren j und k sind, wie mehrfach betont wurde, im Rahmen unserer Betrachtungen nur Hilfsgrößen, von denen bloß die „Einheitsvektoren" $u_i = j_i/|j|$ *und* $U_i = k_i/|k|$ Bedeutung haben. Wir kommen nun zu den endgültigen Beziehungen. Zu ihnen gehören aus dem Vorangehenden schon die von den j und k freien Poisson-Klammern (4.22) der Momente untereinander

ander, die wir daher hier, in $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{P}$ geschrieben, noch einmal zusammenstellen:

$$\begin{gathered}(\mathfrak{M}_1\,\mathfrak{M}_2) = \Gamma\Lambda\,\mathfrak{M}_3 = -(\mathfrak{P}_1\,\mathfrak{P}_2)\\ (\mathfrak{M}_1\,\mathfrak{P}_2) = \Gamma\Lambda\,\mathfrak{P}_3\\ (\mathfrak{M}_1\,\mathfrak{P}_1) = (\mathfrak{M}_2\,\mathfrak{P}_2) = (\mathfrak{M}_3\,\mathfrak{P}_3) = 0\,.\end{gathered} \tag{5.1}$$

Die ersten drei sind durch zyklische Vertauschung der Indices zu ergänzen. Durch einfache Division mit l sind auch die Beziehungen (3.14) und (3.15) ohne weiteres auf die u_i, U_i umzurechnen:

$$\begin{aligned} u^r M_{rs} &= \Lambda J U_s & u^r M^*_{rs} &= i\Lambda J U_s\\ U^r M_{rs} &= \Lambda J u_s & U^r M^*_{rs} &= i\Lambda J u_s\,. \end{aligned} \tag{5.2}$$

Um die Poisson-Klammern der u_i, U_i zu bilden, müssen wir jetzt auf die (mit den Faktoren Γ/i und $-\Gamma/i$ ergänzte) Differentiationsformel (2.5) zurückgreifen. Danach ist, wenn X irgendeine der vorkommenden Größen bedeutet, mit Rücksicht auf die Definition (3.16) von l:

$$\begin{aligned}\left(\frac{1}{l}X\right) &= (IX)\frac{\partial}{\partial I}\left(\frac{1}{l}\right) + (JX)\frac{\partial}{\partial J}\left(\frac{1}{l}\right).\\ &= -\frac{J}{l^3}(JX),\end{aligned} \tag{5.3}$$

da I mit allen Größen vertauschbar ist. Es folgt

$$\begin{aligned}(u_i X) &= \left(\frac{j_i}{l}X\right) = \frac{1}{l}(j_i X) + j_i\left(\frac{1}{l}X\right)\\ &= \frac{1}{l}(j_i X) - \frac{J}{l^3}j_i(JX)\end{aligned} \tag{5.4}$$

oder

$$\begin{aligned}(u_i X) &= \frac{1}{l}(j_j X) - \frac{J}{l^2}u_i(JX)\\ (U_i X) &= \frac{1}{l}(k_i X) - \frac{J}{l^2}U_i(JX)\,.\end{aligned} \tag{5.5}$$

Für $X = J$ ist z. B. wegen (4.13)

$$\begin{aligned}(u_i J) &= -\Gamma U_i\\ (U_i J) &= -\Gamma u_i\,.\end{aligned} \tag{5.6}$$

Weiter hat man die $(u_i j_k)$, $(u_i k_k)$ usw. zu bilden, um dann zu den $(u_i u_k)$, $(u_i U_k)$ und $(U_i U_k)$ überzugehen. Wir geben gleich die Endformeln:

$$\begin{aligned}(u_i u_k) &= \frac{J\Gamma}{l^2}(U_i u_k - U_k u_i) - \frac{\Gamma}{\Lambda l^2}M_{ik}\\ &= -(U_i U_k)\\ (u_i U_k) &= -\frac{J\Gamma}{l^2}\{g_{ik} + (u_i u_k - U_i U_k)\}\\ &= -(U_i u_k)\,.\end{aligned} \tag{5.7}$$

Endlich sind noch nach dem gleichen Verfahren zu bilden

$$\begin{aligned}(u^l M_{ik}) &= -\Gamma\Lambda\{\delta_i\,u_k - \delta_k{}^l\,u_i\}\\ (U^l M_{ik}) &= -\Gamma\Lambda\{\delta_i{}^l U_k - \delta_k\,U_i\}\,.\end{aligned} \tag{5.8}$$

Von besonderer Einfachheit und besonderem Interesse werden nun die Poisson-Klammern der Komponenten von $\mathfrak{v}$ und $\mathfrak{V}$. Wir haben zunächst zu bilden

$$\left(\frac{v_i}{c}\frac{v_k}{c}\right) = \left(\frac{u_i}{u_4}\frac{u_k}{u_4}\right) = \frac{1}{(u_4)^3}\cdot\{u_4(u_i u_k) + u_k(u_4 u_i) + u_i(u_k u_4)\} \tag{5.9}$$

und

$$\begin{aligned}\left(\frac{V_i}{c}\frac{V_k}{c}\right) = \left(\frac{U_i}{U_4}\frac{u_k}{u_4}\right) &= \frac{1}{(u_4)^2(U_4)^2}\{u_4 U_4(U_i u_k)\\ &- u_k U_4(U_i u_4) - U_i u_4(U_4 u_k) + U_i u_k(U_4 u_4)\}\,.\end{aligned} \tag{5.10}$$

Beim Einsetzen der Ausdrücke (5.7) heben sich die runden Klammern jeweils zyklisch heraus, und es bleibt, wenn man noch (5.2) heranzieht,

$$\begin{aligned}\left(\frac{V_i}{c}\frac{v_k}{c}\right) &= \Gamma\frac{J}{l^2}\frac{1}{u^4U^4}\left(\delta_{ik} - \frac{V_i}{c}\frac{v_k}{c}\right)\\ \left(\frac{v_1}{c}\frac{v_2}{c}\right) &= \Gamma\frac{I}{l^2}\frac{U^4}{(u^4)^3}\frac{V_3}{c}\\ \left(\frac{V_1}{c}\frac{V_2}{c}\right) &= -\Gamma\frac{I}{l^2}\frac{u^4}{(U^4)^3}\frac{v_3}{c}\,.\end{aligned} \tag{5.11}$$

Die erste dieser Formeln wiederholen wir der Deutlichkeit halber noch einmal für die Indices 1 und 2 unter Einführung von u_4 und U_4 nach (3.18) und (3.20) und formaler Symmetrisierung der rechten Seite:

$$\begin{aligned}(V_2 v_1) = &\\ -\Gamma\frac{J}{l^2}\sqrt{\frac{V^2}{c^2}-1}\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}\cdot\frac{1}{2}(V_2 v_1 + v_1 V_2)\,.\end{aligned} \tag{5.12}$$

Diese Poisson-Klammer bildet nämlich, im Rahmen der klassischen Theorie, die Auflösung des Widerspruchs, auf den wir am Schlusse der vorangehenden Arbeit geführt wurden, als wir *Vertauschungsrelationen* aufzustellen versuchten, die mit den Bewegungsgleichungen eines punktförmigen Teilchens unter dem Einflusse der Strahlungskraft vereinbar sein sollten. Wir fanden dort unter (31):

$$i\,(v_2\,\dot{v}_1 - v_1\,\dot{v}_2) \div \frac{3}{2\gamma}\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)\frac{1}{2}\,(\dot{v}_2\,v_1 + v_1\,\dot{v}_2). \tag{5.13}$$

Der Faktor i entspricht hier der Vertauschungsrelation; γ ist die Feinstrukturkonstante, und das Zeichen $\div$ bedeutet, daß die rechte und die linke Seite aus Gründen ihrer entgegengesetzten Symmetrie *nicht* einander gleichgesetzt werden konnten. Eine solche Symmetrieschwierigkeit kann in unsern durch einheitliche Differentiation hergeleiteten Poisson-Klammern natürlich niemals auftreten, und man sieht, daß sie sich *unter Aufrechterhaltung der engsten Analogie* hebt, wenn man die der versuchten Vertauschungsrelation entsprechende Poisson-Klammer nicht mit den Komponenten der Geschwindigkeit unter sich, sondern mit ihnen und denen der ihnen nach (3.25) *zugeordneten* Geschwindigkeit bildet. Die Einführung der Momente erlaubt also tatsächlich, diese fundamentale Schwierigkeit wenigstens im Bereich der Poisson-Klammern zu beheben. — Die Poisson-Klammern der $\mathfrak{v}$- und $\mathfrak{V}$-Komponenten unter sich müssen natürlich wesentlich anders lauten als die früheren, widerspruchsvollen Vertauschungsrelationen.

Formel (5.12) gewinnt noch dadurch an Interesse, daß die Analogie mit (5.13) offenbar dann — und nur dann — besonders eng wird, wenn $\mathfrak{v}$ und $\mathfrak{V}$ möglichst gleich werden. Da sie durch die Bedingung (1.2) aneinander gebunden sind, bedeutet das, daß sie parallel und beide *nahe gleich der Lichtgeschwindigkeit* sein müssen, wobei dann $\mathfrak{V}$ ebensoweit d r, wie $\mathfrak{v}$ darunter liegen muß. In diesem Falle stimmt auch das Produkt der Wurzeln in (5.12) mit dem Faktor $1 - v^2/c^2$ der rechten Seite von (5.13) in erster Näherung überein. Nun geht die ganze Tendenz der Bewegung, wie wir schon in der ersten Arbeit zu diesem Gegenstande zeigten, dahin, die Geschwindigkeit sehr schnell der Lichtgeschwindigkeit entgegen wachsen zu lassen. Dies entspricht wieder ganz den Verhältnissen in der Diracschen Theorie, wo das Teilchen bekanntlich eine hochfrequente „Zitterbewegung" mit Lichtgeschwindigkeit um den langsamer fortschreitenden Schwerpunkt ausführt. Die Aussicht, diesem noch so wenig geklärten Vorgange wenigstens mit einer klassischen Theorie näher zu kommen, wird leider dadurch getrübt, daß hier der Bewegungsablauf unübersehbar von den zahlreichen, willkürlichen *Anfangsbedingungen* der vielen Variablen abhängt. Hier müssen eben doch die Quantenbedingungen eingreifen. Ohne diese läßt sich auch der Faktor $\Gamma J/l^2$ in (5.12) nicht angeben. Er darf, auch wenn man (5.12) als Vertauschungsrelation versteht und einen Faktor h ergänzt, nicht etwa durch den Faktor $3/2\gamma$ von (5.13) ersetzt werden, weil J und l nicht mit allen Größen vertauschbar und daher keine Bewegungskonstanten sind. Jedenfalls entspricht er wegen der Kleinheit von γ einem „großen" Faktor. d. h. die v_i, V_k sind im wesentlichen *antikommutativ*.

6. Hamilton-Funktion und Bewegungsgleichungen

Nachdem wir uns in den vorangehenden Abschnitten ein System von relativistisch kovarianten Poisson-Klammern verschafft haben, können wir nun nach Vorgabe einer Hamiltonschen Funktion H nach der Formel

$$\frac{dX}{dt} = (H\,X) \tag{6.1}$$

für alle vorkommenden Größen X ein System von ebenfalls kovarianten Bewegungsgleichungen ableiten. Wollen wir nach der Eigenzeit τ differentiieren, so haben wir nur gemäß

$$d\tau = \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}\,dt = \frac{dt}{u^4} \tag{6.2}$$

alle Gleichungen mit u^4 zu multiplizieren. Am bequemsten schreiben sie sich mit Benutzung des Weltlinienelementes

$$ds = c\,d\tau\,. \tag{6.3}$$

Wir werden die Differentiation nach der Zeit

durch einen Punkt, die nach dem Linienelement durch einen Strich andeuten[16].

Die Konstruktion der Hamilton-Funktion verläuft zwangläufig, wenn man weiterhin $\mathfrak{v}$ als Geschwindigkeit im gewöhnlichen Sinne auffaßt. Es muß dann für die Koordinaten x^i $(i = 1, 2, 3)$ gelten

$$\dot{x}^i = (H\,x^i) = \frac{\partial H}{\partial p_i} = v^i\,. \tag{6.4}$$

Da $\mathfrak{p}$ und $\mathfrak{v}$ voneinander unabhängig sind, kann infolgedessen H nur die Form $\mathfrak{p}\mathfrak{v}$ zuzüglich eines von $\mathfrak{p}$ unabhängigen Ausdruckes haben. Wegen seiner Bedeutung als einer Energie muß dann

$$p_l\,u^l = \mathfrak{p}\,\mathfrak{u} + p_4\,u^4 = -\,m\,c \tag{6.5}$$

eine Invariante sein, wobei m die Natur einer Masse hat. Daraus ergibt sich schon, daß H, soweit nur kinetische Energie in Frage kommt, die Form

$$H = c\,p^4 = -\,c\,p_4 = \mathfrak{p}\,\mathfrak{v} + \frac{m\,c^2}{u^4} \tag{6.6}$$

haben muß; das ist wieder die Diracsche Form. Die Einführung äußerer, durch ein Vektorpotential $\mathfrak{A}$ und ein skalares Potential V gekennzeichneter Kräfte hat nun so zu erfolgen, daß bei Weglassen der Strahlungskraft die gewöhnlichen Bewegungsgleichungen einer Punktladung resultieren. Der vorangehenden Arbeit zufolge — Gl. (6) und (8)[5] — bleiben die der Koordinaten und Impulse von der Strahlungskraft überhaupt unbeeinflußt; ihre Einführung erfolgt in der gewohnten Weise dadurch, daß man $\mathfrak{p}$ und p^4 durch

$$\begin{aligned} \mathfrak{g} &= \mathfrak{p} + \frac{e}{c}\,\mathfrak{A} \\ g^4 &= p^4 + \frac{e}{c}\,V \end{aligned} \tag{6.7}$$

ersetzt. An Stelle der Gl. (6.5) tritt dann

$$g_l\,u^l = -\,m\,c\,. \tag{6.8}$$

Wir wollen auch, zunächst nur der Abkürzung halber, für die mit den U^i gebildete Invariante eine entsprechende Bezeichnung einführen durch

$$g_l\,U^l = -\,M\,c\,. \tag{6.9}$$

Die beiden Gleichungen sind ganz verschieden zu verstehen: (6.8) ist bei gegebenem m eine Definitionsgleichung für p_4, umgekehrt (6.9) bei gegebenem p_4 eine solche für M. Für $H = cp^4$ ergibt sich nun aus (6.8)

$$H = \mathfrak{g}\,\mathfrak{v} - e\,V + \frac{m\,c^2}{u^4}\,, \tag{6.10}$$

woraus durch Poisson-Klammer-Bildung nach Impulsen in Übereinstimmung mit der vorangehenden Arbeit

$$\dot{p}_i = (H\,p_i) = -\,\frac{\partial}{\partial x^i}\,e\,\left(\mathfrak{A}\,\frac{\mathfrak{v}}{c} - V\right) \tag{6.11}$$

und weiter mit Einführung des Feldtensors F_{ik} der äußeren Kräfte

$$\dot{g}_i = -\,\frac{e}{c}\,F_{ik}\,v^k \tag{6.12}$$

$(v^4 = c)$ oder

$$g_i' = -\,\frac{e}{c}\,F_{ik}\,u^k \tag{6.13}$$

hervorgehen; das sind die gewöhnlichen Gleichungen. Daß sie auch in der Diracschen Theorie gelten, wurde zum ersten Male von Fock[17] gezeigt.

Die $\mathfrak{v}$, $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{P}$ sollten mit den Koordinaten und Impulsen vertauschbar sein. Sie sprechen dann bei der Poisson-Klammern-Bildung mit H lediglich auf $\mathfrak{v}$, u^4 und m an. Wir können nämlich noch zulassen, daß m von den Invarianten I und J, d. h. wegen der Konstanz von I wesentlich nur von J, abhängt, und werden das natürlich tun, nachdem wir in der vorangehenden Arbeit die emittierte Energie in der Ruhmasse mitgezählt und diese dadurch zeitveränderlich gemacht haben.

Für die Ausrechnung der Bewegungsgleichungen nach (6.1) ist im vorangehenden Abschnitte alles zusammengestellt, so daß wir uns begnügen können, die Resultate anzugeben. Sie lauten

I. für die Invarianten:

$$I' = 0 \qquad J' = \Gamma\,M\,c\,. \tag{6.14}$$

II. für die Vierervektoren:

$$\begin{aligned} u_i' = \frac{J\Gamma}{l^2}\left\{m\,c\,U_i - M\,c\,u_i - \frac{1}{\Lambda\,J}\,g^l\,M_{li}\right\} \\ + \Gamma\,U_i\,\frac{\partial m\,c}{\partial J} \end{aligned} \tag{6.15}$$

$$U_i' = \frac{J\Gamma}{l^2}\left\{m\,c\,u_i - M\,c\,U_i - g_i\right\} + \Gamma\,u_i\,\frac{\partial m\,c}{\partial J}\,.$$

[16] Man wolle einen mehrmaligen Wechsel der Bezeichnung entschuldigen: in der Zuschrift an „die Naturwissenschaften" bezog sich der Punkt, in der vorangehenden Arbeit der Strich auf die Eigenzeit.

[17] V. Fock, Z. Physik **55**, 127, [1929].

III. für den Momententensor:

$$M'_{ik} = -\Gamma\Lambda\{g_i u_k - g_k u_i\}. \qquad (6.16)$$

Die erste Gleichung (6.15) tritt also an Stelle der Gl. (7) der vorangehenden Arbeit, die in unsern jetzigen Bezeichnungen

$$u'_i = \frac{3c}{2e^2}\{mcu_i - g_i\} \qquad (6.17)$$

lautet; die zweite Gleichung (6.15) ist nur eine Folge der ersten auf Grund von (5.2). Es ist aber bequem, die Gleichungen nebeneinander zu benutzen; (5.2) erscheint dann als ein partikuläres Integral. Wir fügen noch hinzu die Gleichung der gewöhnlichen Theorie ohne Strahlungskraft

$$mcu_i = g_i. \qquad (6.18)$$

Ihr Bestehen ist bekanntlich wesentlich für das Bestehen des Drehimpulssatzes. In einem Zentralfelde wird $\mathfrak{g} = \mathfrak{p}$ und die Änderung von $\mathfrak{p}$ parallel dem Radiusvektor $\mathfrak{r}$, daher

$$\frac{d[\mathfrak{r}\mathfrak{p}]}{ds} = [\mathfrak{u}\mathfrak{p}], \qquad (6.19)$$

und das verschwindet nach (6.18). Es verschwindet aber *nicht* nach (6.17), sondern geht über in

$$\frac{d[\mathfrak{r}\mathfrak{p}]}{ds} = -\frac{2e^2}{3c}[\mathfrak{u}\mathfrak{u}']; \qquad (6.20)$$

die Strahlungskraft *verletzt* den Drehimpulssatz. *In unserer neuen Theorie tritt er aber wieder in Kraft für die Summe von Bahndrehimpuls und Spin*, hier vertreten durch das negative magnetische Moment. In der Tat gilt nach (6.16) für $\mathfrak{A} = 0, \mathfrak{g} = \mathfrak{p}$:

$$-\frac{d\mathfrak{M}}{ds} = \Gamma\Lambda[\mathfrak{p}\mathfrak{u}]; \qquad (6.21)$$

daher ist jetzt, da (6.10) und (6.19) fortbestehen, nach (6.19) und (6.21)

$$\mathfrak{j} = [\mathfrak{r}\mathfrak{p}] - \frac{\mathfrak{M}}{\Gamma\Lambda} \qquad (6.22)$$

zeitlich konstant. Dies Ergebnis ist unabhängig von der Form der Funktion $m(J)$.

7. Das Auftreten der Strahlungskraft

Unserem Plane gemäß hätten wir nun alle Veränderlichen bis auf die Lagenkoordinaten und ihre Ableitungen zu eliminieren und zu versuchen, die Funktion $m(J)$ und die Konstante I so zu bestimmen, daß in erster Näherung die Bewegungsgleichung für ein punktförmiges Teilchen mit der Strahlungskraft

$$s_i = \frac{2e^2}{3c}(u_i'' - u_i(u')^2) \qquad (7.1)$$

herauskommt. [Hier und weiterhin lassen wir bei Produkten von zwei Vierervektoren zur Abkürzung und leichteren Lesbarkeit die Indices weg, schreiben also $(u)^2$ und gU statt $u_l u^l$ und $g_l U^l$ usw.] Wir haben dieses Problem der mathematischen Schwierigkeiten halber zunächst einmal für den Fall verschwindender äußerer Kräfte (F_{ik}) durchgerechnet. Der Ausdruck für die Strahlungskraft muß auch dann bestehen bleiben, weil er von den F_{ik} nicht direkt, sondern nur durch die u', u'' abhängt. Das Ergebnis ist, wie vorauszusehen war, daß man mit der einen Funktion $m(J)$ schon dann nicht alle Bedingungen erfüllen kann. Es müßten mindestens gewisse Größenordnungsbeziehungen erfüllt sein, über deren Zutreffen nur sehr eingehende Rechnungen mit Berücksichtigung der F_{ik} Auskunft geben könnten. Nun ist nicht anzunehmen, daß sich die Lösung eines so grundsätzlichen Problems hinter solchen Komplikationen verbirgt. Wir möchten sie vielmehr in einer ganz anderen Richtung suchen. In der vorangehenden Arbeit wurde die Bewegung konservativ gemacht, indem man die Ruhmasse nach dem Gesetz

$$m' = \frac{2}{3}\frac{e^2}{c^2}(u')^2 \qquad (7.2)$$

zunehmen ließ und in der Bewegungsgleichung $(mcu_i)'$ statt mcn_i' schrieb. Dieser Kunstgriff war in Punkt 1 der Einleitung gemeint. In der vorliegenden Fassung der Theorie ist die Konstanz der Hamilton-Funktion unabhängig davon gewahrt, weil die Bewegungsgleichungen aus ihr abgeleitet werden. Dafür haben wir jetzt durch das Vorhandensein zweier Geschwindigkeiten zwei Größen m und M von der Natur einer Masse, und es liegt nahe, *m wieder konstant zu halten* und dafür *nach der Veränderlichkeit von M zu fragen*, in der Erwartung, die emittierte Energie *dort* wiederzufinden. Man hätte dann eine reinliche Scheidung zwischen Ruhmasse m und Feldenergie Mc^2. Konstanz von m bedeutet, da m nur über J von der Zeit abhängt, $\partial m/\partial J = 0$ in

den Gl. (6.15), und nun besteht folgender Zusammenhang: aus

$$U_i' = \frac{\Gamma}{J}\{m\,c\,u_i - M\,c\,U_i - g_i\} \tag{7.3}$$

folgt einerseits, nach (6.8) und (6.9),

$$g\,U' = -\frac{\Gamma}{J}\{(m\,c)^2 - (M\,c)^2 + g^2\}, \tag{7.4}$$

anderseits aber auch wegen $u^2 = -1$, $U^2 = +1$, $uU = 0$ nach den nämlichen Formeln

$$(U')^2 = \left(\frac{\Gamma}{J}\right)^2\{(m\,c)^2 - (M\,c)^2 + g^2\}; \tag{7.5}$$

folglich ist

$$g\,U' = -\frac{J}{\Gamma}(U')^2. \tag{7.6}$$

Nun ist nach der Definition (6.9)

$$M'\,c = -g\,U' - g'\,U, \tag{7.7}$$

also nach (6.13) und (7.6)

$$M' = \frac{J}{\Gamma c}(U')^2 + \frac{e}{c^2}F_{ik}\,U^i\,u^k. \tag{7.8}$$

Das wäre gerade in Übereinstimmung mit (7.2), wenn u, u' an Stelle von U, U' stände (beachte $F_{ik}u^iu^k = 0$) und

$$J = \frac{2}{3}\frac{e^2}{c}\,\Gamma \tag{7.9}$$

gesetzt werden könnte, und beides trifft bis zu einem gewissen Grade zu. Einerseits geht nämlich, wie schon am Schlusse des 5. Abschnittes bemerkt wurde, die Bewegungstendenz dahin, daß $\mathfrak{V}$ und $\mathfrak{v}$, daher auch U_i und u_i einander gleich werden. Allerdings geht das auf Kosten ihrer Endlichkeit, so daß der Grenzwert von $F_{ik}U^iu^k$ auch von Null verschieden sein könnte. Anderseits gilt für J die Bewegungsgleichung (6.14)

$$J' = \Gamma\,M\,c\,. \tag{7.10}$$

Wenn also M von Null beginnen würde, so wäre wenigstens in der Anfangsphase $J = \text{constans}$, wie (7.9) verlangt. Die Sache wäre dann so aufzufassen, daß die Hamiltonsche Funktion H nicht die Energie des Teilchens, sondern eine passend als *Termwert* zu bezeichnende Größe wäre, während die *Energie* durch denselben Ausdruck mit m—M, also durch

$$E = \mathfrak{g}\,\mathfrak{v} - eV + \frac{(m-M)\,c^2}{u^4} \tag{7.11}$$

gegeben wäre, denn das geht im Ruhsystem des Teilchens ($\mathfrak{v} = 0$, $u^4 = 1$) bis auf Energie der Lage in $(m-M)c^2$ über.

Ein vollständiger *Beweis* dieser letzten Vermutungen wäre wohl recht schwierig und als rein klassischer Tatbestand auch wenig weittragend. Es möge daher einstweilen genügen, festzustellen, daß wir mit der jetzigen, widerspruchsfreien Fassung der Theorie dem alten Ausgangspunkte jedenfalls sehr nahe geblieben sind. Die weiteren Überlegungen sollten sich vielmehr der *Quantisierung* zuwenden, womit sich auch die Konstante Γ bestimmen müßte. Unsere Theorie ist durch ihre vollständige Begründung auf Poisson-Klammern ganz auf diesen Schritt hin angelegt. Die Verwandlung der Klammern in Vertauschungsrelationen erfordert aber wegen der nötigen Symmetrisierungen und anderer Verallgemeinerungen noch eine besondere Untersuchung.

Die Lichtabsorption von Bromdampf im Bandengebiet bei Zusatz von Fremdgasen

Von Gustav Kortüm und Dietrich Müller

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. 1, 637—646 [1946]; eingegangen am 1. Oktober 1945)

Es wird eine Übersicht der Arbeiten über den Fremdgaseinfluß auf die Absorptionsspektren der Halogene gegeben. Eigene lichtelektrische Messungen an Bromdampf im Bandengebiet bei Zusatz nichtabsorbierender Fremdgase mit der Hg-Linie 5461 Å führen zu folgenden Ergebnissen: Das Lambert-Beersche Gesetz gilt sowohl für reines Brom als auch für Mischungen konstanter Zusammensetzung. Bei konstanter Brommenge und steigender Fremdgasmenge nimmt die Absorption in Form einer Adsorptionsisotherme zu. Dieser „Fremdgaseffekt" ist für die untersuchten Zusatzgase [H_2, CO_2, O_2, HCl, $(CH_3)_2O$, C_2H_5Cl und Ar] etwa gleich groß; im Kontinuum ($\lambda = 4360$ Å) ist kein Fremdgaseffekt festzustellen. Diese Ergebnisse widersprechen der früher zur Deutung herangezogenen Hypothese, daß es sich hierbei lediglich um eine Folge der Druckverbreiterung der Bandenlinien handele; sie legen vielmehr die Deutung nahe, daß eine Erhöhung der Übergangswahrscheinlichkeit vorliegt.

Gegen Ende des letzten Jahrhunderts wurde mehrfach beobachtet, daß die Lichtabsorption verschiedener Gase auffällig zunahm bei Zusatz anderer Gase, die selbst in dem untersuchten Spektralbereich völlig durchlässig waren. Vor allem bei den ultraroten Spektren wurde dieser sog. „Fremdgaseffekt" eingehender untersucht, während er bei dem Stoff, bei dem er zum ersten Male beobachtet worden war, nämlich beim Jod, etwas in Vergessenheit geriet, so daß er in der Folgezeit mehrmals neu entdeckt wurde (zuletzt 1934). Aus dieser Zeit stammen auch die ersten Versuche einer theoretischen Deutung, doch fehlt bis heute noch ausreichendes experimentelles Material. Merkwürdig ist vor allem, daß bereits bei relativ geringen Fremdgasdrucken die Absorption stark zunimmt; so erhöht sich beispielsweise die Extinktion von Brom bei 35 mm Druck und einer Schichtdicke von 30 cm nach Zusatz von 50 mm Luft um etwa 20%. Wir haben hier möglicherweise einen Vorgang vor uns, der äußerst empfindlich auf geringe Änderungen der zwischenmolekularen Kraftfelder reagiert und deshalb eine systematische Untersuchung rechtfertigt.

Frühere Untersuchungen

Die Literatur über den Fremdgaseffekt ist ziemlich zerstreut — wir bringen deshalb eine kurze tabellarische Übersicht über die Beobachtungen, die bei den Halogenen vorliegen.

(Tabellen siehe Seite 638—640)

Wie aus dieser Übersicht hervorgeht, bieten die Beobachtungen ein recht widerspruchsvolles Bild. Nicht einmal die Existenz des Effektes wurde allgemein bestätigt. Meist beobachtete man ihn nur im Bandengebiet, doch wollen ihn einige Autoren in geringem Umfange auch im Kontinuum gefunden haben. Ziemlich übereinstimmend ergab sich bei Zusatz verschiedener Fremdgase annähernd dieselbe Wirkung, doch blieb die Abhängigkeit des Effekts vom Druck der Zusatzgase unbestimmt. Nach der Mehrzahl der Arbeiten nimmt die Extinktionserhöhung mit wachsendem Druck des Fremdgases allmählich ab, die Extinktion nähert sich also einem Grenzwert. Einige Autoren dagegen beobachten eine lineare Abhängigkeit vom Druck.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Autor	Stoff	Spektralbereich	Untersuchungsmethode	Beobachtungen bei Zusatz von Fremdgasen
A. Potilitzin[1] (1884)	J_2		visuell	Notiz über Farbvertiefung bei Luftzusatz.
R. W. Wood[2] (1896)	J_2 Br_2	Banden	Spektroskop	Linienverwaschung durch CS_2, CCl_3H und SO_2 oberhalb der kritischen Temperatur, nicht jedoch durch Knallgas.
J. Dewar[3] (1898)	J_2		visuell	Farbvertiefung von gesättigtem Joddampf bei Luftzusatz (gedeutet als Erhöhung der Flüchtigkeit).
A. Dufour[4] (1907)	Br_2	Banden	Rowland-Gitter	Verwaschung und Verschiebung der Linien, die Gesamtabsorption nimmt zu (CO_2 hat eine etwas größere Wirksamkeit als Luft und H_2).
Chr. Füchtbauer[5] (1911)	J_2 Br_2	Banden	Stufengitter, Hg-Hochdrucklampe, $\lambda = 5461$ Å	Starke Verwaschung (dabei ist H_2 etwas wirksamer als Luft, N_2 und CO_2). Die Gesamtabsorption bleibt annähernd gleich.
D. L. Webster[6] (1914)	Cl_2	Kontin.	Prismenspektroskop, 2 Vergleichsrohre	Keine Zunahme der Absorption.
M. G. Ribaud[7] (1919)	Br_2	Banden	Gitter, 2 Vergleichsrohre, $\lambda = 5461$ Å	Im Bandengebiet starke Absorptionszunahme, proportional zum Druck des Zusatzgases (ausführl. Arbeit).
K. Vogt u. J. Koenigsberger[8] (1923)	J_2	Banden Kontin.	Rowland-Gitter	Linienverwaschung; starke Absorptionszunahme im Bandengebiet, geringe im Kontinuum (ausführliche Arbeit).
G. Dlugosch[9] (1923)	J_2	Banden Kontin.	Spektralphotometer, Hg-Linien	Bei Zusatz von 10 mm N_2 wurde keinerlei Zunahme der Absorption bei 5461, 5769/90 und 4916/60 Å beobachtet.
B. Lewis u. E. K. Rideal[10] (1926)	Br_2	Banden Kontin.	(nicht angegeben)	Feuchtes Brom absorbiert zwischen 6300 und etwa 5000 Å stärker als trockenes (gedeutet durch Bildung einer Verbindung Br_2, H_2O).
R. Wright u. Th. McGregor[11] (1929)	J_2	Banden Kontin.	Prismenspektrograph geringer Auflösung	Starke Absorptionszunahme im Bandengebiet, geringe im Kontinuum. Luft, N_2, O_2 und CO_2 geben etwa den gleichen Effekt.
W. Jost[12] (1929)	Br_2	Banden Kontin.	Spektralphotometer, Glühlampe mit Filter	Absorptionszunahme bei Zusatz von 400 mm H_2 im Bandengebiet (5910 Å), nicht dagegen im Kontinuum (5170 Å).
W. Jost[13] (1931)	Br_2	Banden	Spektralphotometer, Glühlampe mit Filter	Fremdgaseffekt bei verschiedenen Gasen und verschiedenen Temperaturen ziemlich gleich. Mit steigendem Fremdgasdruck nähert sich die Absorption einem Grenzwert.
A. Shearer u. R. Wright[14] (1930)	J_2 Br_2 Cl_2	Banden	Prismenspektrograph geringer Auflösung	Bei J_2 starker Fremdgaseffekt, bei Br_2 geringer, bei Cl_2 nichts festzustellen.
F. W. Loomis u. H. O. Fuller[15] (1932)	J_2	Banden	(nicht angegeben)	Bei Zusatz von O_2 starke Absorptionszunahme, abhängig von v' und v'' (beginnt bei $v' = 12$ und erreicht bei $v' = 25$ ihr Maximum, wie auch die magnetische Fluorescenzauslöschung). Erklärung als Scheineffekt durch Linienverbreiterung.

Fußnoten siehe am Schluß der Tabelle

Autor	Stoff	Spektral-bereich	Untersuchungs-methode	Beobachtungen bei Zusatz von Fremdgasen
V. Kondratjew u. L. Polak[16] (1932)	Br_2	Banden	Kleiner Gitter-spektrograph	Fremdgaseffekt für $\lambda < 5430$ Å, kein Effekt für $\lambda > 5430$ Å (wie beim Beerschen Gesetz). Erklärung als Linienverbreiterung durch „induzierte Prädissoziation".
V. Kondratjew u. L. Polak[17] (1933)	J_2	Banden	Kleiner Gitter-spektrograph	Starke Absorptionszunahme bei Zusatz von N_2, abhängig von v' und v''. Mit steigendem Fremdgasdruck nähert sich die Absorption einem Grenzwert. Erklärung als Linienverbreiterung; Berechnung des Wirkungsquerschnittes des Fremdgases.
I. I. Agarbiceanu[18] (1933)	J_2	Banden	Rowland-Gitter bzw. Stufengitter	Linienverbreiterung und Absorptionszunahme, abhängig von v'.
I. I. Agarbiceanu[19] (1934)	J_2	Banden Kontin.	Rowland-Gitter bzw. Stufengitter	Aufnahme und Ausmessung einzelner Linien. Geringe Absorptionszunahme auch im Kontinuum. Erklärung des Effektes durch Änderung der Potentialkurve (ausführliche Arbeit).
F. Koehler[20] (1933)	J_2	Banden	Lichtelektr. 2-Zellenmethode, Hg-Linien	Keine Änderung der Absorption innerhalb 3% bei Zusatz von 82 mm Ar bzw. 192 mm O_2 bei 5769/90 und 5461 Å.
W. Opechowski[21] (1934)	J_2	Banden	Lummer-Gehrcke-Platte, Hg-Lampe 5461 Å	Sehr starke Erhöhung der Absorption bei Zusatz von N_2 und Ar (bis 100%), proportional dem Druck des Zusatzgases. Verschiedene Erklärungsmöglichkeiten diskutiert.
N. R. Dhar u. P. N. Bhargara[22] (1934)	Br_2 Cl_2	Kontin.	Quarz-spektrograph	Verbreiterung des Kontinuums bei Zusatz reaktionsfähiger Stoffe, wie H_2, CH_3OH und C_2H_5OH. Bei Verwendung von scharf getrocknetem Brom kein Effekt.
C. M. B. Rao[23] u. R. Samuel (1936)	Br_2	Kontin.	Quarz-spektrograph	Ergänzung zu[22]: Dieselbe Erscheinung auch bei Zusatz von CO_2 und N_2, deshalb Deutung als Druckeffekt.
E. Rabinowitsch u. W. C. Wood[24] (1936)	J_2	Banden	Doppel-monochromator, Photozelle	Starker Fremdgaseffekt (mit He, Ar und Luft) im Bandengebiet zwischen 5000 und 5700 Å, dagegen nicht im Kontinuum. Mit steigendem Fremdgasdruck nähert sich die Absorption einem Grenzwert. Erklärung als Linienverbreiterung wahrscheinlich. Mit Fremdgaszusatz erhält man die „wahre Absorptionskurve".
L. Avramenko u. V. Kondratjew[25] (1936)	Br_2	Banden	Kleiner Gitter-spektrograph	Fremdgaseffekt im Bereich zwischen 5430 u. 5100 Å. CO_2, N_2 u. Luft haben annähernd gleiche Wirksamkeit. Abhängig von v'. Der reziproke Wert des Absorptionskoeffizienten ist proportional dem Druck des Fremdgases.
J. Harding[26] (1936)	J_2	Banden Kontin.	Photozelle, Hg-Lampe	Fremdgaseffekt nur im Bandengebiet (5461 Å), nicht im Kontinuum (4358 Å).
C. L. Child u. O. J. Walker[27] (1938)	Br_2	Banden Kontin.	Spektrograph mittlerer Auflösung	Mit 1 Atm. Luft kein Fremdgaseffekt beobachtet.

Fußnoten siehe am Schluß der Tabelle

Autor	Stoff	Spektral-bereich	Untersuchungs-methode	Beobachtungen bei Zusatz von Fremdgasen
R. G. Aickin u. N. S. Bayliss[28] (1938)	Br_2	UV-Kontin.	Quarz-spektrograph	Unterhalb von etwa 3300 Å starker Fremdgaseffekt.
N. S. Bayliss u. A. L. G. Rees[29] (1939)	Br_2	Kontin.	Quarz-spektrograph	Im sichtbaren Kontinuum bei Zusatz von 600 mm N_2, O_2, He, HBr, CO_2, HCl und Ne (nach steigender Wirksamkeit geordnet) Erhöhung der Extinktion um 10 bis 30%. Der Effekt wächst proportional zum Druck des Fremdgases.
M. Kantzer[30] (1939)	JCl	Banden	1-*m*-Gitter	Fremdgaseffekt mit H_2, N_2, O_2 und CO_2; fast unabhängig von der Art des Zusatzgases. Mit steigendem Fremdgasdruck nähert sich die Absorption einem Grenzwert.
M. Kantzer[31] (1942)	Br_2	Banden	1-*m* Gitter	Fremdgaseffekt abhängig von v' und der Masse des Zusatzgases, mit steigendem Fremdgasdruck nähert sich die Absorption einem Grenzwert.

Bei der Prüfung des Beerschen Gesetzes[32] hatte sich herausgestellt, daß photographische Messungen in Bandengebieten mit sehr großen Unsicherheiten behaftet sind. So wurde auch hier eine Nachprüfung mit einer lichtelektrischen Methode vorgenommen, und zwar ebenfalls mit der grünen Hg-Linie 5461 Å.

Eigene Untersuchungen

Methodik

Apparatur und Arbeitsweise sind in der vorigen Arbeit bereits beschrieben. Als Zusatzgase wurden verwendet: CO_2, H_2, O_2, HCl und Ar aus Stahlflaschen, ferner Äthylchlorid und Dimethyläther. Alle Gase wurden sorgfältig gereinigt und teils mit konz. H_2SO_4, teils mit P_2O_5 getrocknet; im Blindversuch zeigten sie keinerlei meßbare Absorption oder Streuung. Zusatz von ungenügend getrockneten Gasen hatte regelmäßig Nebelbildung und Beschlagen der Quarzplatten zur Folge, jedoch verschwanden beide Störungen völlig nach Einschalten von zwei H_2SO_4-Frittenwaschflaschen. Um völlig sicher zu sein, daß der Effekt nicht etwa auf mit den Fremdgasen eingeschlepptes Wasser zurückzuführen sei, machten wir einige Kontrollmessungen mit sorgfältig über P_2O_5 getrockneten Stoffen, die völlig das gleiche Ergebnis lieferten. Die Beobachtung einiger Autoren[10, 22], daß scharf getrocknetes Brom keinen Fremdgaseffekt gebe, konnten wir also nicht bestätigen; übrigens fanden W. Smith, M. Ritchie und E. B. Ludlam[33] auch bei der Photoexpansion des Broms keinerlei Unterschied zwischen trockenem und feuchtem Brom.

Bei der Messung wurden zunächst in einem größeren Vorratskolben fertige Mischungen Brom–Fremdgas hergestellt und nach und nach in das Absorptionsrohr eingelassen. Ferner wurde zu Brom portionsweise Fremdgas zugesetzt, 1/2 Stde. bis zur völligen

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 283 [1884].
[2] Z. physik. Chem. **19**, 689 [1896].
[3] Proc. Roy. Soc. [London] **14**, 241 [1898].
[4] C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **145**, 173 u. 757 [1907].
[5] Physik. Z. **12**, 722 [1911].
[6] Physic. Rev. [2] **4**, 177 [1914].
[7] Ann. Physique [9] **12**, 107 [1919].
[8] Z. Physik **13**, 292 [1923].
[9] Dissertation Breslau 1923, Auszug.
[10] J. chem. Soc. [London] **128**, 596 [1926].
[11] J. chem. Soc. [London] **131**, 1364 [1929].
[12] Z. physik. Chem. Abt. B **3**, 102 [1929].
[13] Z. physik. Chem. Abt. A **153**, 148 [1931].
[14] J. chem. Soc. [London] **132**, 1201 [1930].
[15] Physic. Rev. [2] **39**, 180 [1932].
[16] Z. Physik **76**, 386 [1932].
[17] Physik. Z. Sowjetunion **4**, 764 [1933].
[18] C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **197**, 38 u. 1198 [1933].
[19] Ann. Physique [11] **2**, 347 [1934].
[20] Physic. Rev. [2] **44**, 761 [1933].
[21] Acta physic. polon. **3**, 307 [1934].
[22] Nature [London] **134**, 848 [1934].
[23] Current Sci. **4**, 811 [1936].
[24] Trans. Faraday Soc. **32**, 540 [1936].
[25] Physik. Z. Sowjetunion **10**, 741 [1936]; Physik. J. Ser. A. J. exp. theoret. Physik **7**, 249 [1937].
[26] Philos. Mag. J. Sci. [7] **21**, 773 [1936].
[27] Trans. Faraday Soc. **34**, 1506 [1938].
[28] Trans. Faraday Soc. **34**, 1371 [1938].
[29] Trans. Faraday Soc. **35**, 792 [1939].
[30] C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **209**, 675 [1939].
[31] C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **214**, 998 [1942].
[32] G. Kortüm u. D. Müller, Z. Naturforschg. **1**, 439 [1946].
[33] J. chem. Soc. London **1937**, 1680.

Durchmischung gewartet und die Extinktion bestimmt. So ließ sich recht bequem das allmähliche Ansteigen der Absorption mit wachsendem Fremdgasdruck verfolgen. Dabei wurde der Bromdruck an einem H_2SO_4-Manometer und der Druck des Fremdgases an einem Hg-Manometer abgelesen. Um den Fremdgaseffekt auch bei höheren Temperaturen messen zu können, bedienten wir uns eines elektrischen Ofens, in den wir das gefüllte und geschmolzene Rohr einlegten. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement gemessen.

Einige Messungen wurden ferner lichtelektrisch mit Monochromator und Glühbirne gemacht. Durch möglichst gedrängten Aufbau konnte bei ziemlich schmalen Spalten noch eine genügende Lichtintensität erhalten werden. Wie überall wurde auch hier sorgfältig darauf geachtet, daß ein scharf begrenztes Lichtbündel ausgeblendet wurde und keinerlei Reflexionen an den Wänden des Absorptionsrohres auftraten. Die spektrale Halbwertsbreite des Lichtbandes dürfte etwa 20 Å betragen haben.

Zu den photographischen Aufnahmen benutzten wir den G-H-Spektrographen von Steinheil (3 Prismen, $f = 640$ mm). Die Methodik entsprach der von G. Kortüm und B. Finckh[34] angewandten; auf jede Platte wurden mit Hilfe eines logarithmischen Sektors Schwärzungsmarken gedruckt, diese im Zeiß-Spektrallinienphotometer ausphotometriert, für jede Wellenlänge die Schwärzungskurve bestimmt und danach die Intensitäten der zu vergleichenden Spektren berechnet. Die Ausmessung war wegen der feinen Linienstruktur äußerst mühsam; die Dispersion reichte zur völligen Auflösung nicht aus, die Breite der feinsten noch aufzulösenden Linien entsprach etwa 0,1 Å gegenüber 0,03 Å wahrer Breite.

Schließlich stellten wir noch lichtelektrische Messungen mit den blauen Hg-Linien bei 4360 Å und einer Alkalizelle an. Die Saugspannung lieferte eine 120 V Akkumulatorenbatterie, als Zelle verwendeten wir eine edelgasgefüllte Kaliumzelle der Fa. Preßler. Ein Schott-Filter „Hg 436 mμ“ sowie 3,5 cm etwa halbgesättigte $NaNO_2$-Lösung isolierten die Linien fast völlig. Die günstigen Lichtverhältnisse erlaubten es, den Photostrom mit einem Multiflexgalvanometer Typ MG 4 zu messen. Die Ausschläge wurden mit einem Graukeil geeicht.

Ergebnisse

Überraschenderweise erweist sich das Lambert-Beersche Gesetz ebenso wie für reines Brom auch für Mischungen konstanter Zusammensetzung innerhalb der Meßgenauigkeit von ± 1% als gültig (vergl. Abb. 1). Fügt man zu einer gegebenen Menge Brom nach und nach Fremdgas hinzu und trägt die gemessene Extinktion E gegen den Gesamtdruck p auf, so erhält man Kurven, die, wie Abb. 2 zeigt, im Gebiet kleiner Drucke stark ansteigen und dann mit wachsendem Druck immer flacher verlaufen. Geht man von

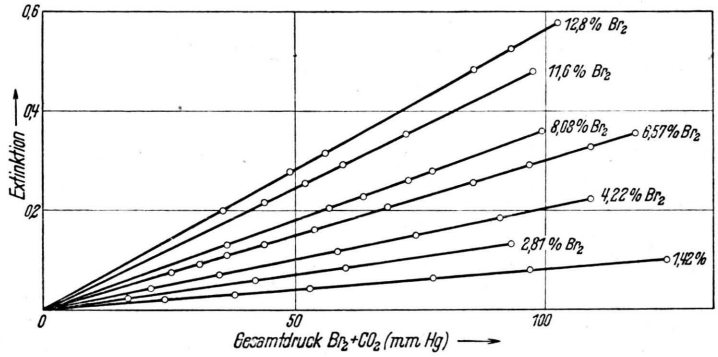


Abb. 1. Beersches Gesetz in Mischungen $Br_2 - CO_2$ konstanter Zusammensetzung. ($\lambda = 5461$ Å, $d = 30$ cm.)

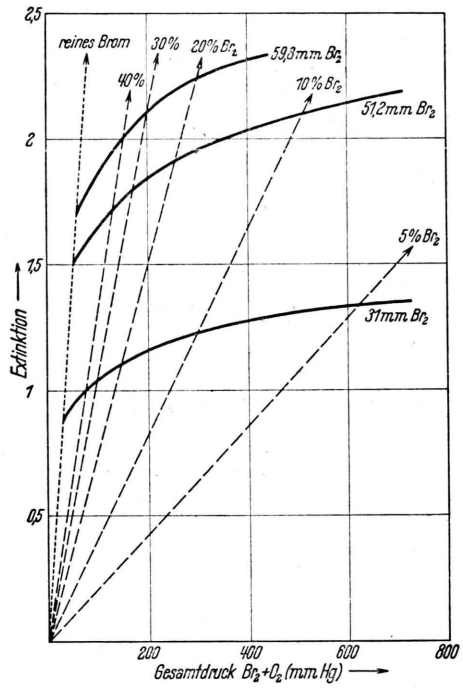


Abb. 2. Fremdgaseffekt bei Bromdampf. (Zusatz von Sauerstoff, $\lambda = 5461$ Å, $d = 30$ cm.)

verschiedenen Mengen Brom aus, so steigen alle beobachteten Kurven zunächst etwa unter demselben Winkel an (die Tangenten laufen innerhalb der Meßgenauigkeit parallel). Die Wirkung der Fremdgase ist in diesem Bereich außerordentlich stark. Ein Zusatz von 30 mm Fremdgas zu 30 mm

[34] Spektrochim. Acta **2**, 137 [1941].

Brom läßt die Extinktion um etwa 0,1 ansteigen, hat also die gleiche Wirkung wie Zusatz von 3 mm Brom. Wegen der Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes liegen die Meßpunkte für reines Brom auf einer Geraden, die alle Kurvenanfangspunkte miteinander verbindet (in der Abb. punktiert); ebenso müssen auch die Extinktionswerte für Gemische konstanter Zusammensetzung auf Geraden liegen, die strahlenförmig vom Nullpunkt ausgehen (in der Abb. gestrichelt). Das

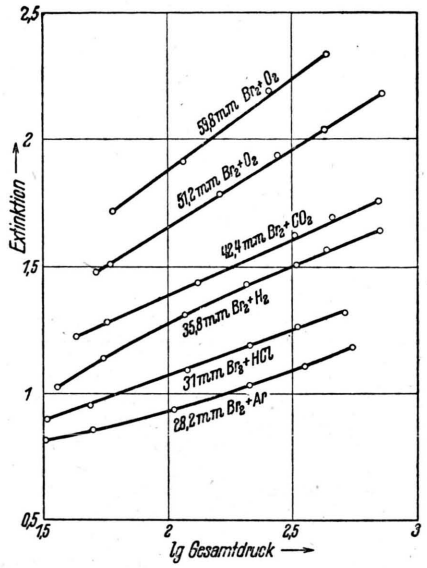


Abb. 3. Fremdgaseffekt bei Bromdampf. Logarithmische Darstellung. (λ = 5461 Å, d = 30 cm.)

ließ sich in allen Fällen mit ausreichender Genauigkeit bestätigen. Damit hat man ein bequemes Verfahren, um aus *einer* gemessenen Kurve graphisch die Extinktionswerte für Mischungen beliebiger Zusammensetzung bei beliebigen Drucken bestimmen zu können: Man sucht zunächst auf der Kurve den Punkt mit der gewünschten prozentualen Zusammensetzung auf, zieht die Gerade zum Nullpunkt und kann dann auf dieser Geraden die Extinktionswerte für jeden Druck ablesen. Bei CO_2, O_2 und H_2 wurden je 4 bis 5 Meßreihen bei verschiedenen Bromdrucken gemacht, bei Ar und HCl je zwei und bei $(CH_3)_2O$ und C_2H_5Cl nur einzelne Messungen. Mit O_2 ergaben sich auch bei höheren Temperaturen (bis etwa 600° C) völlig analoge Kurven.

In Abb. 3 ist die Extinktion gegen lg p statt gegen p aufgetragen. Man erhält hierbei für die Zusatzgase CO_2, HCl und O_2 (letzterer auch bei höheren Temperaturen) nahezu eine lineare Abhängigkeit, nur H_2 und Ar zeigen eine schwache Krümmung. In dieser Darstellung entsprechen gleiche Abszissenabschnitte einem konstanten Druckverhältnis, wir haben also hier formal die gleiche Gesetzmäßigkeit vor uns wie bei der Freundlichschen Adsorptionsisotherme.

Um die Wirksamkeit der verschiedenen Zusatzgase miteinander vergleichen zu können, muß man jeweils auf die gleiche Menge Brom beziehen, von der ja die Größe des Effekts abhängt. Wie Abb. 4 zeigt, weisen die untersuchten Gase nur geringe Unterschiede auf. H_2 zeigt deutlich den größten Effekt, Ar den geringsten; die übrigen Gase unterscheiden sich nicht wesentlich.

Trägt man für eine Mischung konstanter Zusammensetzung die Extinktion gegen den Gesamt-

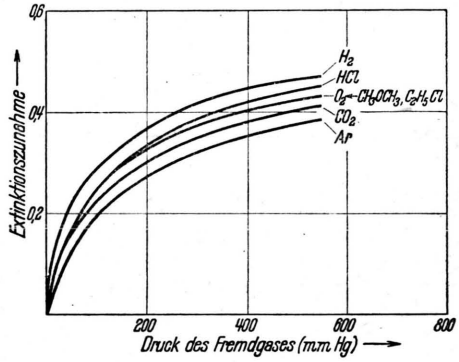


Abb. 4. Fremdgaseffekt verschiedener Gase. (Bezogen auf je 30 mm Br_2 bei d = 30 cm und 5461 Å.)

druck auf wie in Abb. 1, so erhält man eine Gerade, deren Steigung wegen des Fremdgaseffektes etwas größer ist, als sie das in der Mischung enthaltene Brom allein ergeben würde. Diesen Unterschied in der Steigung kann man ebenfalls zur Darstellung des Fremdgaseffektes benutzen. Man entnimmt dem E-p-Diagramm (Abb. 2) die Steigungen für 0, 10, 20, ... 90% Fremdgas, trägt sie gegen den Prozentgehalt der Mischung auf und erhält eine Kurve, die steil abfällt und schwach nach oben durchgewölbt ist (vergl. Abb. 5). Die Sehne zwischen den beiden Endpunkten (0 und 100% Fremdgas) würde dem Verhalten ohne Fremdgaseffekt entsprechen. Die Differenz zwischen der erhaltenen Kurve und der Sehne ist in Abb. 6 vergrößert gegen die Zusammensetzung der Mischung aufgetragen. Man erhält so die Extinktionserhöhung ΔE bei konstantem Gesamtdruck in Abhängigkeit vom Prozentgehalt der Mischung. Bis zu einem

Fremdgasgehalt von etwa 50% wächst ΔE linear, erreicht bei 60 bis 70% Fremdgas ein Maximum und fällt steil wieder ab.

Alle diese Messungen beschränkten sich auf die grüne Hg-Linie 5461 Å. Der Einwand lag nahe, daß es sich bei dem beobachteten Effekt nur um eine Verschiebung der Absorptionslinien gegenüber der ja relativ schmalen Hg-Linie handeln könnte. Außerdem war es von Interesse, die Untersuchung auch auf andere Spektralbereiche auszudehnen und dabei gleichzeitig die Brauchbarkeit der verschiedenen Methoden zu prüfen. Deshalb wurde zur Kontrolle eine Reihe von photographischen Aufnahmen sowie Messungen mit Monochromator und Glühlampe gemacht. Bei 5461 Å stimmten die auf beiden Wegen erhaltenen Ergebnisse befriedigend mit den lichtelektrischen überein, wenn auch ihre Genauigkeit weit geringer war. Die mit Glühlampe und Monochromator bei Zusatz von 760 mm Luft gemessenen Werte zeigt Abb. 7. Die Kurve dürfte den Fremdgaseffekt in Abhängigkeit von der Wellenlänge einigermaßen richtig wiedergeben, vor allem im langwelligen Teil wegen der hohen Lichtintensität und Zellenempfindlichkeit. Besonders übersichtlich ist die Darstellung in Abb. 8, wo der *relative* Fremdgaseffekt, also das Verhältnis von Extinktionserhöhung zur ursprünglich vorhandenen Extinktion, gegen λ aufgetragen ist. Bei Wellenlängen über 6000 Å ist sicher kein Effekt vorhanden. Nach kurzen Wellen zu wächst der Effekt rasch an, erreicht bei etwa 5350 Å sein Maximum und fällt dann steil ab, um allem Anschein nach jenseits der Konvergenzstelle völlig zu verschwinden. Bayliss und Rees[29] sowie einige andere Autoren[22,23] hatten auch im Kontinuum einen beträchtlichen Fremdgaseffekt gefunden. Bei lichtelektrischen Messungen mit den blauen Hg-Linien bei 4360 Å blieb jedoch die Extinktion von Bromdampf bei Zusatz von 700 mm Luft innerhalb einer Fehler-

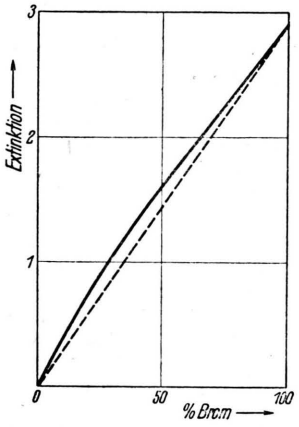


Abb. 5. Abhängigkeit der Extinktion von Mischungsverhältnis Brom–Fremdgas. (λ = 5461 Å, d = 30 cm.)

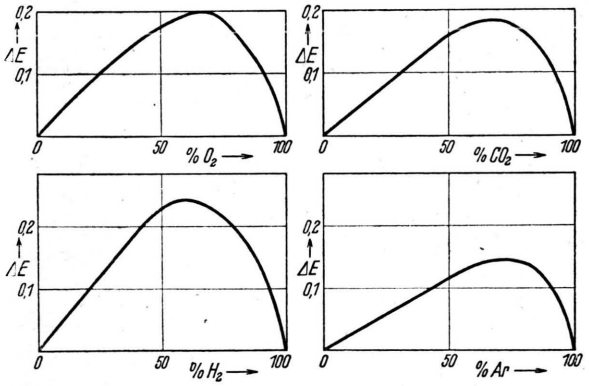


Abb. 6. Abhängigkeit des Fremdgaseffektes vom Mischungsverhältnis Brom – Fremdgas. (λ = 5461 Å, d = 30 cm.)

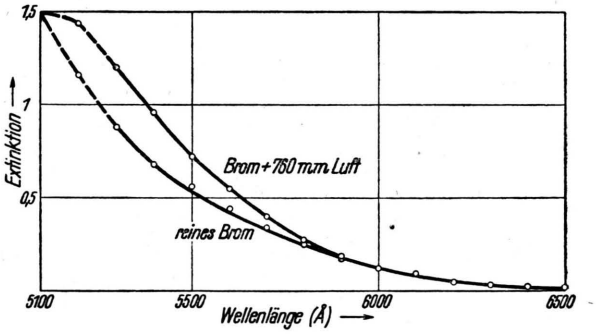


Abb. 7. Absorptionskurve von reinem Br_2 und Br_2 + 760 mm Luft. (Monochromator, Glühlampe, spektrale Breite des Lichtbandes etwa 20 Å, d = 12,5 cm.) Die gestrichelten Teile der Kurve sind unsicher.

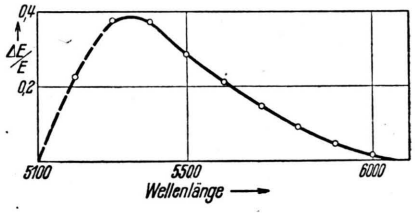


Abb. 8. Abhängigkeit des Fremdgaseffektes von der Wellenlänge. (Wie Abb. 7.)

grenze von ± 1% unverändert. Dies Ergebnis steht mit neueren unveröffentlichten Untersuchungen von G. Kortüm und G. Friedheim am Joddampf in Übereinstimmung.

Die Absorption von reinem Brom nimmt bei Temperatursteigerung beträchtlich zu (bei Messungen mit 5461 Å). Bezieht man den Fremdgaseffekt auf jeweils gleiche Mengen Brom, so bleibt er bis 600° C annähernd gleich groß (bei gleichem Gesamtdruck gemessen). Eine genauere Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Fremdgaseffekts ist geplant.

Diskussion

Bei dem bisher vorhandenen unzureichenden und widerspruchsvollen Beobachtungsmaterial war eine Deutung des Effektes recht schwierig. Zwei Möglichkeiten sind grundsätzlich denkbar: *Erstens* kann die Druckverbreiterung der Bandenlinien eine — *scheinbare* — Zunahme der Absorption bewirken; dann wäre der Effekt naturgemäß in einem Kontinuum unmöglich. *Zweitens* kann es sich um eine *wahre* Vergrößerung der Absorption, also um eine Zunahme der Übergangswahrscheinlichkeit handeln. Die erste Erklärung ist zweifellos einfacher und zwangloser; sie geht davon aus, daß in diskreten Bandenspektren selbst bei beliebiger Vergrößerung der Schichtdicke bei konstant gehaltenem Druck das Licht in den Linienzwischenräumen ungehindert durchgehen kann, daß also „unvollständige Absorption" vorliegt und damit das Lambertsche Gesetz scheinbar nicht gilt*. Die Extinktion ist also kleiner in einem Gebiet diskreter Banden, als wenn in dem betrachteten Spektralbereich statt der vielen Einzellinien eine kontinuierliche mittlere Absorption vorhanden wäre. Durch die Linienverbreiterung muß demnach sowohl bei Erhöhung des Eigendrucks wie bei Zusatz eines Fremdgases die Extinktion ansteigen; das bedeutet im ersten Fall eine — *scheinbare* — Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes, im zweiten Fall das Auftreten eines Fremdgaseffektes. Beides geht also nach dieser Deutung auf die gleiche Ursache zurück, nämlich auf die „unvollständige Absorption", und muß deshalb selbstverständlich immer gemeinsam auftreten; bei den ultraroten Spektren wurde das auch beobachtet (s. hierzu Cl. Schaefer und F. Matossi[35] sowie neuere Arbeiten[36, 37, 38]).

Nach diesen Überlegungen kann also die Extinktion bei Zusatz von Fremdgasen maximal nur bis zu dem Wert steigen, der sich bei einem konstanten mittleren Extinktionskoeffizienten ergeben würde. Die experimentell gefundene Abhängigkeit des Effekts vom Druck in Abb. 2 wird also qualitativ ohne weiteres verständlich. Ebenso findet damit die Beobachtung von E. Rabinowitsch und W. C. Wood[24] eine einleuchtende Erklärung, daß die Absorptionskurve von Joddampf, die im Bandengebiet eine starke Schulter besitzt, bei Zusatz von Fremdgasen glatt und symmetrisch wird und ähnlich verläuft wie das Lösungsspektrum von J_2 in CCl_4. Nach dieser Deutung erhält man also bei diskreten Gasspektren erst mit Fremdgaszusatz die „richtigen" Extinktionswerte.

Als Ursache der Linienverbreiterung kommt in erster Linie bei den betrachteten geringen Drukken die Lorentzsche Stoßdämpfung in Betracht. Speziell für das Ultrarot hat sich diese Vorstellung trotz einiger Schwierigkeiten gut bewährt. Bei den Elektronenbanden diskutierten erstmalig Loomis und Fuller[15] eine andere Möglichkeit. Sie beobachteten nämlich, daß der Fremdgaseffekt bei Jod stark von der Wellenlänge abhängt, was auch von uns beim Brom bestätigt wird (vergl. Abb. 7 u. 8). Er beginnt bei $v' = 12$ und nimmt mit wachsendem v' zu, wobei dann bei $v' = 25$ ein Maximum durchlaufen wird. Merkwürdigerweise nimmt die von L. A. Turner[39] untersuchte magnetische Fluorescenzauslöschung des Jods denselben Verlauf. In beiden Fällen werden also Moleküle mit kleinen Schwingungsquantenzahlen überhaupt nicht beeinflußt; erst bei einem ganz bestimmten Schwingungszustand setzt der Effekt ziemlich scharf ein und wächst dann weiter an. Diese Wellenlängenabhängigkeit des Fremdgaseffektes steht in auffallender Parallele zu der Erscheinung der Prädissoziation, die ja ebenfalls bei einem ganz bestimmten Wert einsetzt. J. H. van Vleck[40] entwickelte die Vorstellung, daß in diesen Fällen eine Prädissoziation nach

* Dabei wird vorausgesetzt, daß der zur Messung benutzte Spektralbereich vergleichbar breit ist mit den Bandenlinien, wie das praktisch immer der Fall ist. Siehe hierzu [32] Abb. 2 und 3.

[35] „Das Ultrarote Spektrum", Berlin 1930.

[36] M. Summerfield u. J. Strong, Physic. Rev. [2] **59**, 217 [1941].

[37] A. J. Wells u. E. Bright Wilson jr., J. chem. Physics **9**, 659 [1941].

[38] G. B. B. M. Sutherland u. G. B. Callendar, Rep. Progr. Physics **9**, 18 [1943].

[39] Z. Physik **65**, 464 [1930].

[40] Physic. Rev. [2] **40**, 544 [1932].

der Lage der Energieterme zwar möglich, aber durch Auswahlregeln verboten sei (dabei handelt es sich wohl um die Bedingung, daß der Gesamtdrehimpuls des Systems konstant bleibt). Unter der Einwirkung eines äußeren Feldes (Magnetfeld bzw. Kraftfeld der Fremdgasmolekeln) wird die Auswahlregel mehr und mehr gelockert; die Möglichkeit, in einen instabilen Zustand überzugehen, verringert die mittlere Lebensdauer im angeregten Zustand und führt zu einer Verbreiterung des entsprechenden Energieniveaus und damit zu einer Verbreiterung der Linie, die sich nach außen hin in einer Zunahme der Absorption auswirkt.

Diese Vorstellung einer sog. „induzierten Prädissoziation" wurde ziemlich allgemein übernommen. Sie gibt zunächst vor allem eine sehr einleuchtende Erklärung dafür, daß relativ kleine Druckänderungen unverhältnismäßig große Effekte hervorrufen: danach lösen die äußeren Felder lediglich Vorgänge aus, die in der Molekel bereits vorgebildet sind. Verschiedene Anzeichen sprechen auch dafür, daß tatsächlich in Mischungen von Brom bzw. Jod mit Fremdgasen bei Bestrahlung im Bandengebiet Dissoziation in freie Atome stattfindet. L. A. Turner[41] beobachtete, daß derartige Gemische die Resonanzlinie des Jodatoms (1830 Å) absorbierten. Weiter verlaufen die meisten photochemischen Bromierungen (besonders sorgfältig hat Jost[12] die HBr-Bildung untersucht) im Bandengebiet nach demselben Geschwindigkeitsgesetz und mit der gleichen Quantenausbeute wie im Kontinuum; da der Reaktionsmechanismus wahrscheinlich über freie Atome geht, muß ihre Konzentration auch im Bandengebiet relativ beträchtlich sein (zu diesen noch nicht sicher entschiedenen Fragen siehe ferner die Arbeiten von E. Rabinowitsch und W. C. Wood[42] sowie M. Burton und G. K. Rollefson[43]).

Wie schon betont, sollte hiernach ein Fremdgaseffekt nur auftreten, wenn gleichzeitig „unvollständige Absorption" vorliegt, also das Lambertsche Gesetz nicht gilt. Beim Brom, wo wir es mit etwa ± 0,5% Genauigkeit bestätigen konnten[32], sind demnach beide Theorien (Linienverbreiterung durch Stoßdämpfung bzw. durch induzierte Prädissoziation) zur Deutung der Versuchsergebnisse nicht ausreichend. Es muß sich beim Fremdgaseffekt also um die zweite oben diskutierte Möglichkeit, nämlich um eine echte Zunahme der Absorption infolge einer Vergrößerung der Übergangswahrscheinlichkeit handeln. Von einigen Autoren wurde diese Möglichkeit auch schon diskutiert. Agarbiceanu[19] fand bei den sichtbaren Jodbanden bei Fremdgaszusatz eine Verschiebung der Condon-Parabel, die er als eine Verzerrung der Potentialkurven deutete.

Auf derartige Änderungen der Potentialkurven sind ja auch die teilweise sehr beträchtlichen Erhöhungen und Verschiebungen von Absorptionskurven beim Übergang vom Gas zur Lösung zurückzuführen[27]. Man könnte also versucht sein, im „Fremdgaseffekt" eine Vorstufe zum „Lösungsmitteleffekt" zu sehen. Doch dürfte dann der Einfluß von Gasen entsprechend ihrer geringeren Dichte nur einen Bruchteil des beobachteten Wertes betragen. Weiter beeinflußt das Lösungsmittel die Absorption gleichmäßig im Bandengebiet sowie im Kontinuum, während das Fremdgas nur in einem scharf begrenzten Teil des Bandengebietes angreift. Drittens zeigt unter den Halogenen den größten „Lösungsmitteleffekt" eigenartigerweise Chlor, das andererseits gar keinen Fremdgaseffekt aufweist. Es muß sich also hier um zwei völlig verschiedene Erscheinungen handeln.

Wirft schon die Gültigkeit des Lambertschen Gesetzes eine Reihe von Fragen auf, so wachsen die Schwierigkeiten, wenn man noch in Betracht zieht, daß nach unseren Messungen[32] ja auch das Beersche Gesetz gültig ist. Die Absorption einer Brommenge bleibt also gleich, wenn man den *Eigen*druck ändert, nimmt aber sofort beträchtlich zu, wenn man nur geringe Mengen *Fremd*gas zusetzt. Nach allen Erfahrungen und Vorstellungen sollte man umgekehrt gerade zwischen gleichen Molekeln infolge von Resonanzwechselwirkung viel größere Effekte erwarten; so ist beispielsweise bei Brom die Linienverbreiterung durch Eigendruck beträchtlich größer als die durch Fremddruck[28].

Eine Erklärung läßt sich hier finden, wenn man berücksichtigt, daß die zwischenmolekularen Kräfte erfahrungsgemäß nicht immer das gesamte Spektrum beeinflussen. Man darf also aus der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes in einem beschränkten Spektralbereich nicht schließen, daß keine zwischenmolekularen Kräfte vorhanden sind. In unserem Fall machen sich anscheinend im sichtbaren Bandengebiet nur die Wechselwir-

[41] Physic. Rev. [2] **41**, 627 [1932].
[42] J. chem. Physics **4**, 358 [1936].
[43] J. chem. Physics **6**, 416 [1936].

kungskräfte zwischen Brom und Fremdgas, nicht dagegen die zwischen Brom und Brom bemerkbar. Ähnlich liegt der Fall beim Jod, wo nach Messungen von G. Kortüm und G. Friedheim[44] im Sichtbaren das Beersche Gesetz gültig ist, dagegen bei etwa 2700 Å eine ausgeprägte konzentrationsabhängige Assoziationsbande auftritt.

Merkwürdig ist dabei weiter, daß diese Wechselwirkungskräfte zwischen Br_2 und Fremdmolekeln vom Druck weitgehend unabhängig sein müssen, wie sich aus der Tatsache ergibt, daß für Mischungen konstanter Zusammensetzung das Beersche Gesetz ebenfalls gültig ist. An eine normale Assoziation ist also nicht zu denken. Maßgebend für den Effekt ist demnach allein das Mischungsverhältnis Brom — Fremdgas. Möglicherweise könnte der Grund hierfür in einer gewissen Entmischung zu suchen sein, indem die Fremdgasmolekeln sich in bestimmter, von den Wechselwirkungskräften abhängiger Weise um jede Brommolekel anordnen. Das würde bedeuten, daß in derartigen Gemischen keine völlig statistische Verteilung der Molekeln vorliegt, wie das auch von Flüssigkeitsgemischen vor allem durch die Arbeiten von K. L. Wolf und Schülern bekannt ist.

Über die Natur der Wechselwirkungskräfte lassen sich nach den vorliegenden Ergebnissen kaum Aussagen machen. Um Dipolkräfte scheint es sich nicht zu handeln, da die Wirkung der verschiedenen Gase keinen Zusammenhang mit dem Dipolmoment erkennen läßt. Eher könnte man daran denken, die Londonschen Dispersionskräfte zur Erklärung heranzuziehen. Die geringe Wirkung von Argon ließe sich dadurch deuten, daß seine abgeschlossene Schale nur ein schwaches Kraftfeld besitzt; den starken Effekt von Wasserstoff könnte man vielleicht als eine Art Resonanzkopplung auffassen, die eine Vorstufe zur chemischen Reaktion bildet. Ungeklärt bleibt auch, daß der Fremdgaseffekt nur im sichtbaren Bandengebiet und nicht im Kontinuum auftritt. Untersuchungen in dieser Richtung sind geplant.

Der Steinheil-Spektrograph wurde uns von Hrn. Prof. Butenandt für unsere Messungen in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt, wofür wir unseren herzlichsten Dank aussprechen.

[44] Z. Naturforschg., erscheint demnächst.

Nachweis der Faserstruktur von Fullererde (Attapulgit) im Elektronenmikroskop

Von Joachim Endell

(Z. Naturforschg. **1**, 646—649 [1946]; aus Braunschweig[1] eingegangen am 16. August 1946)

Die Untersuchung im Elektronenübermikroskop ergab, daß der Attapulgit aus Fasern von 250 bis 50 Å Durchmesser besteht.

Die geringe Dicke dieser Fasern bestätigt den Strukturvorschlag von Bradley, der einen Aufbau der Kristalle aus amphibolartigen Ketten vorsieht, entgegen den meisten Tonmineralien, die Schichtgitter besitzen.

Die Oberfläche der Fasern errechnet sich zu ca. 150 m^2/g und läßt die gute Bleichwirkung der natürlichen amerikanischen Fullererde verstehen.

Im Jahre 1935 gab J. de Lapparent[2] dem Mineral der amerikanischen Fullererde, das zuerst bei Attapulgus in Georgia (USA.) und bei Mormoiron (Frankreich) gefunden wurde, den Namen Attapulgit. Schon vorher hatten U. Hofmann, K. Endell und D. Wilm[3] darauf aufmerksam gemacht, daß es amerikanische Fullererden gibt, deren Röntgenbild ein besonderes Mineral zeigt, das z. B. vom Montmorillonit, dem Mineral vieler Bleicherden, verschieden ist. Dieses Mineral erwies sich als identisch mit Attapulgit. Sehr ähnliche Mineralien wurden zur selben Zeit von H. Longchambon[4] untersucht

[1] Die experimentellen Untersuchungen wurden am Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Wien ausgeführt.

[2] C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **201**, 481 [1935], **202**, 1728 [1936], **203**, 596 [1937], **212**, 971 [1941].

[3] Angew. Chem. **47**, 539 [1934].

[4] C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **201**, 483 [1935].

kungskräfte zwischen Brom und Fremdgas, nicht dagegen die zwischen Brom und Brom bemerkbar. Ähnlich liegt der Fall beim Jod, wo nach Messungen von G. Kortüm und G. Friedheim[44] im Sichtbaren das Beersche Gesetz gültig ist, dagegen bei etwa 2700 Å eine ausgeprägte konzentrationsabhängige Assoziationsbande auftritt.

Merkwürdig ist dabei weiter, daß diese Wechselwirkungskräfte zwischen Br_2 und Fremdmolekeln vom Druck weitgehend unabhängig sein müssen, wie sich aus der Tatsache ergibt, daß für Mischungen konstanter Zusammensetzung das Beersche Gesetz ebenfalls gültig ist. An eine normale Assoziation ist also nicht zu denken. Maßgebend für den Effekt ist demnach allein das Mischungsverhältnis Brom — Fremdgas. Möglicherweise könnte der Grund hierfür in einer gewissen Entmischung zu suchen sein, indem die Fremdgasmolekeln sich in bestimmter, von den Wechselwirkungskräften abhängiger Weise um jede Brommolekel anordnen. Das würde bedeuten, daß in derartigen Gemischen keine völlig statistische Verteilung der Molekeln vorliegt, wie das auch von Flüssigkeitsgemischen vor allem durch die Arbeiten von K. L. Wolf und Schülern bekannt ist.

Über die Natur der Wechselwirkungskräfte lassen sich nach den vorliegenden Ergebnissen kaum Aussagen machen. Um Dipolkräfte scheint es sich nicht zu handeln, da die Wirkung der verschiedenen Gase keinen Zusammenhang mit dem Dipolmoment erkennen läßt. Eher könnte man daran denken, die Londonschen Dispersionskräfte zur Erklärung heranzuziehen. Die geringe Wirkung von Argon ließe sich dadurch deuten, daß seine abgeschlossene Schale nur ein schwaches Kraftfeld besitzt; den starken Effekt von Wasserstoff könnte man vielleicht als eine Art Resonanzkopplung auffassen, die eine Vorstufe zur chemischen Reaktion bildet. Ungeklärt bleibt auch, daß der Fremdgaseffekt nur im sichtbaren Bandengebiet und nicht im Kontinuum auftritt. Untersuchungen in dieser Richtung sind geplant.

Der Steinheil-Spektrograph wurde uns von Hrn. Prof. Butenandt für unsere Messungen in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt, wofür wir unseren herzlichsten Dank aussprechen.

[44] Z. Naturforschg., erscheint demnächst.

Nachweis der Faserstruktur von Fullererde (Attapulgit) im Elektronenmikroskop

Von Joachim Endell

(Z. Naturforschg. **1**, 646—649 [1946]; aus Braunschweig[1] eingegangen am 16. August 1946)

Die Untersuchung im Elektronenübermikroskop ergab, daß der Attapulgit aus Fasern von 250 bis 50 Å Durchmesser besteht.

Die geringe Dicke dieser Fasern bestätigt den Strukturvorschlag von Bradley, der einen Aufbau der Kristalle aus amphibolartigen Ketten vorsieht, entgegen den meisten Tonmineralien, die Schichtgitter besitzen.

Die Oberfläche der Fasern errechnet sich zu ca. 150 m²/g und läßt die gute Bleichwirkung der natürlichen amerikanischen Fullererde verstehen.

Im Jahre 1935 gab J. de Lapparent[2] dem Mineral der amerikanischen Fullererde, das zuerst bei Attapulgus in Georgia (USA.) und bei Mormoiron (Frankreich) gefunden wurde, den Namen Attapulgit. Schon vorher hatten U. Hofmann, K. Endell und D. Wilm[3] darauf aufmerksam gemacht, daß es amerikanische Fullererden gibt, deren Röntgenbild ein besonderes Mineral zeigt, das z. B. vom Montmorillonit, dem Mineral vieler Bleicherden, verschieden ist. Dieses Mineral erwies sich als identisch mit Attapulgit. Sehr ähnliche Mineralien wurden zur selben Zeit von H. Longchambon[4] untersucht

[1] Die experimentellen Untersuchungen wurden am Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Wien ausgeführt.

[2] C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **201**, 481 [1935], **202**, 1728 [1936], **203**, 596 [1937], **212**, 971 [1941].

[3] Angew. Chem. **47**, 539 [1934].

[4] C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **201**, 483 [1935].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

und als dem Palygorskit von M. Fersmann verwandt beschrieben.

1937 vertrat P. F. Kerr[5] die Ansicht, daß sich die Angaben über die Auffindung eines speziellen Tonminerals Attapulgit nicht bewahrheitet, sondern daß röntgenographische Untersuchung, Bestimmung des Brechungsindex und chemische Analyse gezeigt hätten, daß das mit Attapulgit bezeichnete Mineral identisch mit quarzhaltigem Montmorillonit sei. In einer ausführlich angelegten Schrift verteidigte Lapparent[6] auf Grund verschiedenster Untersuchungsmethoden seine Annahme, daß Attapulgit ein spezielles, vom Montmorillonit verschiedenes Mineral sei. Dies ist auch nach dem Röntgenbild und insbesondere dem Fehlen der innerkristallinen Quellung nicht zu bezweifeln. — Während Longchambon[7] den Namen Attapulgit für unnötig hielt, da das Mineral identisch mit Palygorskit sei, verteidigte Lapparent den Namen Attapulgit als Sammelbezeichnung für eine Mineralgruppe, unter die auch der Palygorskit als faseriges alkalifreies Mineral fällt. Bei der großen technischen Bedeutung der amerikanischen Fullererden, deren Mineral mit dem bei Attapulgus gefundenen identisch ist, erscheint der Name Attapulgit in Übereinstimmung mit Lapparent als zweckmäßigste Bezeichnung.

Lapparent vertrat die Ansicht, daß die *Kristallstruktur des Attapulgits* — trotz der faserigen Gestalt der Palygorskite — aus glimmerähnlichen Schichten aufgebaut sei. Demgegenüber kam W. F. Bradley[8] auf Grund einer Strukturanalyse zu dem Resultat, daß der Attapulgit eine *monokline Faserstruktur* mit *amphybolartigen Ketten* habe. Auf diese Möglichkeit hatte schon früher G. Nagelschmidt[9] hingewiesen. Das Vorliegen einer Faserstruktur wäre um so interessanter, als die Tonmineralien bisher fast alle Schichtstruktur und blättchenartig ausgebildete Kristalle besitzen.

Keine der bis dahin angewandten Untersuchungsmethoden zeigt die äußere Struktur der feinsten Bestandteile so klar wie das Elektronenmikroskop. Es wurden daher elektronenmikroskopische Untersuchungen über den Attapulgit ausgeführt.

Vorbereitung der Proben

Als Rohstoff diente eine Fullererde der Fa. Bensmann, Bremen, aus Florida mit der Bezeichnung XXF. Zur Prüfung der Einheitlichkeit wurde der Rohstoff in verschieden feine Fraktionen zerlegt. Die Gewinnung der Fraktionen verlief wie folgt:

Je 10 g Fullererde wurden in 1 *l* *n*/10-Li_2CO_3 dispergiert, mehrstündig geschüttelt, durch Zentrifugieren von überschüssigem Peptisationsmittel weitgehend befreit und mit destilliertem Wasser in Standzylindern aufgeschlämmt. Es wurden die Fraktionen $< 1\ \mu$, $< 0{,}6\ \mu$, $< 0{,}3\ \mu$ und $< 0{,}1\ \mu$ gewonnen.

Die Feinheiten dieser Fraktionen wurden aus Fallhöhe und Fallzeit, auf Grund der Stokesschen Formel für den Fall von kugelförmigen Körpern in Wasser, ermittelt.

Die Proben wurden aus folgenden Tiefen entnommen:

Frakt.	$< 1\ \mu$	nach	40 Stdn.	aus	118 mm	Tiefe,
„	$< 0{,}6\ \mu$	„	70 „	„	74 mm	„ ,
„	$< 0{,}3\ \mu$	„	150 „	„	40 mm	„ ,
„	$< 0{,}1\ \mu$	„	40 Tagen	„	28 mm	„ .

Da die Attapulgitteilchen sicher keine Kugeln sind, geben die Feinheitsangaben nicht absolute Werte, doch ist die Reihenfolge der Fraktionsbereiche als reell zu betrachten.

Röntgenographische Untersuchung

Zur Überprüfung der Homogenität der einzelnen Fraktionen wurden Proben der Suspensionen auf Membranfiltern abfiltriert und sowohl im feuchten als auch im trockenen Zustand röntgenographisch untersucht. Es zeigte sich, daß sich das Röntgenbild bei allen Fraktionen von $< 1\ \mu$ bis $< 0{,}1\ \mu$ nicht änderte. Es ließen sich eindeutig nur die Interferenzen von Attapulgit erkennen. Die Verunreinigungen in der Roherde (Quarz, Kalkspat u. a.) waren also mit den Anteilen $> 1\ \mu$ abgetrennt worden. Die folgende Tabelle zeigt einen Vergleich der gemessenen Interferenzen der in dieser Arbeit untersuchten Fullererde mit den Werten von Bradley, Lapparent und Kerr. Die Übereinstimmung ist so befriedigend, daß das hier untersuchte Material zuverlässig als Attapulgit charakterisiert ist.

Chemische Analyse

Auch die Übereinstimmung der analytischen Werte ist befriedigend. Ebenso die Übereinstimmung im Basenaustauschvermögen mit dem von Bradley ermittelten Wert (vergl. Tab. 2).

[5] Amer. Mineralogist **22**, 534 [1937].

[6] Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **97**, 237; **98**, 233 [1937]; Bull. Soc. franç. Minéral. **61**, 253 [1938].

[7] Bull. Soc. franç. Minéral. **60**, 237 [1937]; Ass. scientifique et technique de Ceramique (Kongreß Juni 1938).

[8] Amer. Mineralogist **26**, 405 [1941].

[9] Nature [London] **142**, 114 [1938].

Fullererde XXF $<1\,\mu$		Bradley Interferenzen der hk0-Zone		Lapparent	Kerr
Intensität	d in Å	d in Å	Indizierung	d in Å	d in Å
s. st.	10,5	10,5	110	10,2	—
sch.	6,42	6,44	200	6,4	—
sch.	5,4	5,42	130	5,3	—
st.	4,46	4,49	040	4,3	4,3
sch.	4,14	4,18	310	—	—
s. sch.	3,67	3,69	240	—	—
sch.	—	3,50	330,150	—	—
s. sch.	3,32	—	—	—	—
m.	3,22	3,23	400	3,25	3,25
s. sch.	3,03	3,03	420	—	—
s. sch.	2,77	—	350	—	—
st.	2,56	2,61	440	2,55	2,55
sch.	—	2,55	510	—	—
sch.	—	2,38	530	—	—
sch.	2,25	—	080	—	—
m.	2,13	2,15	600	2,15	2,15
s. sch.	1,82	1,82	390	1,8	1,8
sch.	1,66	1,62	800	1,67	1,67
s. sch.	1,54	1,56	680	—	—
m.	1,49	1,50	0120	1,49	1,49
s sch.	1,36	—	—	1,37	1,37
s. sch.	1,29	—	—	1,29	1,29
s. sch.	1,245	—	—	1,25	1,25

Tab 1. Interferenzen des Attapulgits.

s.st. = sehr stark, st. = stark, m. = mittel, sch. = schwach, s.sch. = sehr schwach

Fullererde XXF* Chemische Zusammensetzg.	$<1\,\mu$ %	Lapparent Attapulgus %	Bradley Attapulgus %
SiO_2	59,7	60,2	61,3
TiO_2	—	0,8	—
Al_2O_3	10,1	9,83	11,4
Fe_2O_3	3,0	3,8	3,9
FeO	—	0,3	—
MnO	—	0,03	—
MgO	9,4	10,1	11,7
CaO	0,5	2,3	—
Na_2O	3,2	0,9	—
K_2O	0,7	0,8	0,5
P_2O_5	—	0,9	—
H_2O	12,6	10,2	10,8
Summe	99,2	100,16	99,6
Basenaustauschvermögen mval/100 g	21	—	21
Spezif. Gew.	2,63	—	—

* Die Werte wurden von Dr. E. Maegdefrau im Chem. Inst. der Universität Rostock bestimmt.

Tab. 2. Analyse des Attapulgits bei 105° getrocknet.

Elektronenoptische Untersuchung

Zur Untersuchung im Elektronenübermikroskop der Firma Siemens & Halske A.G. wurde jeweils ein Tropfen der feinen Suspension auf dem Zaponlackfilm der Objektblende eingedunstet und das Präparat bei einer Beschleunigungsspannung von 85 KV belichtet und photographiert. Es zeigte sich, daß alle elektronenmikroskopischen Aufnahmen der verschiedenen Fraktionen nur *feine Fasern* erkennen ließen. Innerhalb des untersuchten Bereiches der Fraktionen von $<1\,\mu$ bis $<0{,}1\,\mu$ konnte kein deutlicher Unterschied in der

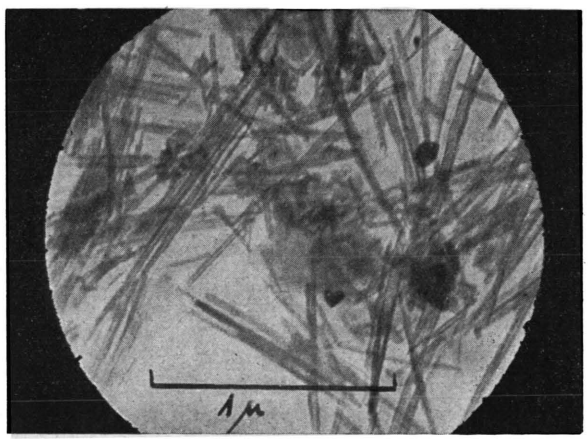


Abb. 1. Fullererde XXF. Fraktion $<1\,\mu$. Vergr. 32500 ×.

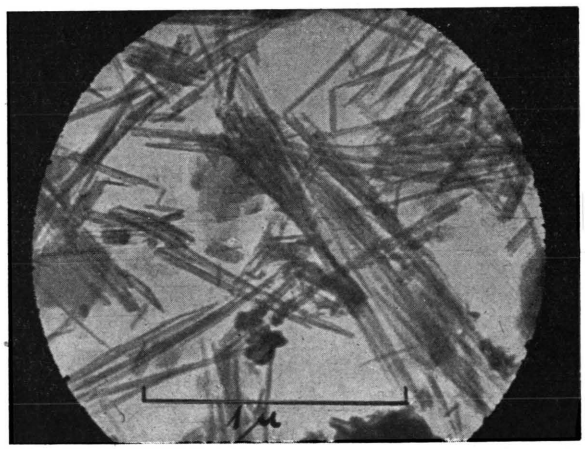


Abb. 2. Fullererde XXF. Fraktion $<0{,}1\,\mu$. Vergr. 35000 ×.

Stärke oder Länge der Fasern erkannt werden.

Bei einer früher durchgeführten elektronenmikroskopischen Untersuchung von Tonen[10] wurden bei einer rohen Fullererde neben den Fasern wolkige Gebilde beobachtet. Die feinen Fraktionen weisen diese Gebilde nicht auf. Es wird sich daher wohl um noch unreine Präparate gehandelt haben.

Die auf den Fasern erkennbaren Strukturlinien dürfen wahrscheinlich nicht mit deren Aufbau in Zusammenhang gebracht werden, sondern sind wohl eher auf elektronenoptische Beugungseffekte zurückzuführen[11]. Die Fasern des Attapulgits zeigen im Elektronenübermikroskop Durchmesser von 250 bis 50 Å. Bei so geringer Dicke der Fasern ist ein Aufbau aus Kristallplättchen mit Schichtstruktur höchst unwahrscheinlich. Das Elektronenübermikroskop beweist also die Richtigkeit der Kristallstrukturbestimmung von Bradley, nach der die *Kristalle des Attapulgits Faserstruktur besitzen.*

[10] J. Endell, Ber. dtsch. keram. Ges. **25**, 113 [1944].

Bleichwirkung der Fullererde

Es liegt nahe, diese Faserstruktur mit der Bleichwirkung der amerikanischen Fullererde in Verbindung zu bringen. Um so mehr, als diese Fullererde im natürlichen Zustand bleichend wirkt, im Gegensatz zu den Montmorillonit enthaltenden Bleicherden, die ihre der Fullererde überlegene Bleichkraft erst nach Aufschließen mit Salzsäure erhalten, wobei die ursprüngliche Struktur angegriffen wird. Rechnet man mit einem mittleren Durchmesser der Fasern von 100 Å und dem spezif. Gewicht von 2,63, so ergibt sich eine *Oberfläche von 150 m²/g.* Dieser Wert kommt in die Nähe der Oberfläche einer Aktivkohle (500 m²/g)! Diese große freiliegende Oberfläche läßt die gute Bleichwirkung leicht verständlich erscheinen und gibt auch genügend Platz für das Basenaustauschvermögen von 21 mval/100 g.

Für wertvolle Hinweise ist Verf. seinem verehrten Lehrer Hrn. Prof. Dr. Ulrich Hofmann zu Dank verpflichtet.

[11] Vergl. E. Ruska, Kolloid-Z. **105**, 43 [1943]; H. Boersch, Kolloid-Z. **106**, 169 [1944].

Über aktive γ-Aluminium-Oxyde*

Nach Versuchen von Walter Steiner

Von Robert Fricke

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **1**, 649 [1946]; eingegangen am 27. Februar 1946)

Nachdem in einer früheren Arbeit[1] bei in bestimmter Weise hergestellten γ-Aluminium-Oxyden neben schwammartiger Struktur[2] und äußerst geringer Primärteilchengröße[3] auch z. Tl. recht erhebliche unregelmäßige Gitterstörungen gefunden worden waren, gelang es weiterhin, mit einer sehr vervollkommneten Methode der Lösungscalorimetrie[4] die Lösungswärmen dieser Präparate in Flußsäure auf ±0,2% genau zu bestimmen.

Hierbei zeigte sich, daß zwischen einem bei 900° und einem bei 500° (jeweils 2 Stdn. Erhitzung) aus jungem Bayerit gewonnenen γ-Aluminium-Oxyd ein Unterschied in der Lösungswärme von rund 10 kcal pro Mol bestand, während die bei dazwischenliegenden Temperaturen hergestellten Präparate auch dazwischenliegende Lösungswärmen besaßen.

Die gefundene außerordentlich starke Erhöhung des Wärmeinhaltes der bei niedrigeren Temperaturen hergestellten Präparate läßt sich nicht durch die gefundenen Unterschiede in den mittleren Teilchengrößen (etwa zwischen 65 und 35 Å bei den beiden Extrempräparaten) deuten. Sie stehen aber in größenordnungsmäßiger Übereinstimmung mit den Wärmeinhalten, welche man aus den röntgenographisch quantitativ festgelegten unregelmäßigen Gitterstörungen[1,5] an Hand des Ganges der spezifischen Wärmen berechnen kann[5].

* 79. Mitteilung von R. Fricke u. Mitarbeitern über aktive feste Stoffe; 78. Mitt. im Druck bei der Z. anorg. allg. Chemie.

[1] G. Weitbrecht u. R. Fricke, Z. anorg. allg. Chem. **253**, 9 [1945].

[2] Vergl. auch Th. Schoon u. E. Beger, Z. physik. Chem. A **189**, 171 [1941].

[3] s. a. R. Fricke, F. Niermann u. Ch. Feichtner, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2318 [1937]

[4] Erscheint demnächst in ds. Z.; Dissertat. W. Steiner, Stuttgart 1945.

[5] R. Fricke u. E. Gwinner, Z. physik. Chem. A **183**, 165 [1939].

Stärke oder Länge der Fasern erkannt werden.

Bei einer früher durchgeführten elektronenmikroskopischen Untersuchung von Tonen[10] wurden bei einer rohen Fullererde neben den Fasern wolkige Gebilde beobachtet. Die feinen Fraktionen weisen diese Gebilde nicht auf. Es wird sich daher wohl um noch unreine Präparate gehandelt haben.

Die auf den Fasern erkennbaren Strukturlinien dürfen wahrscheinlich nicht mit deren Aufbau in Zusammenhang gebracht werden, sondern sind wohl eher auf elektronenoptische Beugungseffekte zurückzuführen[11]. Die Fasern des Attapulgits zeigen im Elektronenübermikroskop Durchmesser von 250 bis 50 Å. Bei so geringer Dicke der Fasern ist ein Aufbau aus Kristallplättchen mit Schichtstruktur höchst unwahrscheinlich. Das Elektronenübermikroskop beweist also die Richtigkeit der Kristallstrukturbestimmung von Bradley, nach der die *Kristalle des Attapulgits Faserstruktur besitzen.*

[10] J. Endell, Ber. dtsch. keram. Ges. **25**, 113 [1944].

Bleichwirkung der Fullererde

Es liegt nahe, diese Faserstruktur mit der Bleichwirkung der amerikanischen Fullererde in Verbindung zu bringen. Um so mehr, als diese Fullererde im natürlichen Zustand bleichend wirkt, im Gegensatz zu den Montmorillonit enthaltenden Bleicherden, die ihre der Fullererde überlegene Bleichkraft erst nach Aufschließen mit Salzsäure erhalten, wobei die ursprüngliche Struktur angegriffen wird. Rechnet man mit einem mittleren Durchmesser der Fasern von 100 Å und dem spezif. Gewicht von 2,63, so ergibt sich eine *Oberfläche von 150 m²/g.* Dieser Wert kommt in die Nähe der Oberfläche einer Aktivkohle (500 m²/g)! Diese große freiliegende Oberfläche läßt die gute Bleichwirkung leicht verständlich erscheinen und gibt auch genügend Platz für das Basenaustauschvermögen von 21 mval/100 g.

Für wertvolle Hinweise ist Verf. seinem verehrten Lehrer Hrn. Prof. Dr. Ulrich Hofmann zu Dank verpflichtet.

[11] Vergl. E. Ruska, Kolloid-Z. **105**, 43 [1943]; H. Boersch, Kolloid-Z. **106**, 169 [1944].

Über aktive γ-Aluminium-Oxyde*

Nach Versuchen von Walter Steiner

Von Robert Fricke

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **1**, 649 [1946]; eingegangen am 27. Februar 1946)

Nachdem in einer früheren Arbeit[1] bei in bestimmter Weise hergestellten γ-Aluminium-Oxyden neben schwammartiger Struktur[2] und äußerst geringer Primärteilchengröße[3] auch z. Tl. recht erhebliche unregelmäßige Gitterstörungen gefunden worden waren, gelang es weiterhin, mit einer sehr vervollkommneten Methode der Lösungscalorimetrie[4] die Lösungswärmen dieser Präparate in Flußsäure auf ±0,2% genau zu bestimmen.

Hierbei zeigte sich, daß zwischen einem bei 900° und einem bei 500° (jeweils 2 Stdn. Erhitzung) aus jungem Bayerit gewonnenen γ-Aluminium-Oxyd ein Unterschied in der Lösungswärme von rund 10 kcal pro Mol bestand, während die bei dazwischenliegenden Temperaturen hergestellten Präparate auch dazwischenliegende Lösungswärmen besaßen.

Die gefundene außerordentlich starke Erhöhung des Wärmeinhaltes der bei niedrigeren Temperaturen hergestellten Präparate läßt sich nicht durch die gefundenen Unterschiede in den mittleren Teilchengrößen (etwa zwischen 65 und 35 Å bei den beiden Extrempräparaten) deuten. Sie stehen aber in größenordnungsmäßiger Übereinstimmung mit den Wärmeinhalten, welche man aus den röntgenographisch quantitativ festgelegten unregelmäßigen Gitterstörungen[1,5] an Hand des Ganges der spezifischen Wärmen berechnen kann[5].

* 79. Mitteilung von R. Fricke u. Mitarbeitern über aktive feste Stoffe; 78. Mitt. im Druck bei der Z. anorg. allg. Chemie.

[1] G. Weitbrecht u. R. Fricke, Z. anorg. allg. Chem. **253**, 9 [1945].

[2] Vergl. auch Th. Schoon u. E. Beger, Z. physik. Chem. A **189**, 171 [1941].

[3] s. a. R. Fricke, F. Niermann u. Ch. Feichtner, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2318 [1937]

[4] Erscheint demnächst in ds. Z.; Dissertat. W. Steiner, Stuttgart 1945.

[5] R. Fricke u. E. Gwinner, Z. physik. Chem. A **183**, 165 [1939].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Mehrschalige Komplexe des Berylliums

Von ROBERT FRICKE

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. 1, 650 [1946]; eingegangen am 27. Februar 1946)

Neben einer Reihe von weiteren Komplexen des Typus $BeCl_2 \cdot 2$ R, wobei R das Molekül eines organischen Stoffes ist[1], wurde die Verbindung gewonnen $BeCl_2 \cdot 2$ (1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon) $\cdot 2$ Diäthyläther*. Es erscheint hier kaum möglich, die Addenden in einer Schale um das Zentralatom anzuordnen. Der Komplex ist also wahrscheinlich zweischalig wie die früher schon hergestellten Verbindungen $BeCl_2 \cdot 2$ Aceton $\cdot 4$ Benzol[2], $BeCl_2 \cdot 2\ NH_3 \cdot 4$ Aceton[3] oder die Komplexe von $HAuCl_4$ und H_2PtCl_6 mit Säureamiden und Kristallwasser[4,5].

Eingehendere Beschreibung erfolgt demnächst[6].

* Anm. b. d. Korrektur: Etwas später wurde auch gewonnen: $BeCl_2 \cdot 2$(2-Amino-pyridin) $\cdot 2$ Diäthyläther.

[1] Letzte Mitteilung: R. Fricke u. F. Röbke, Z. anorg. allg. Chem. **170**, 25 [1928]; s. a. R. Fricke, Z. angew. Chem. **39**, 317 [1926].

[2] R. Fricke u. F. Ruschhaupt, Z. anorg. allg. Chem. **146**, 114 [1925].

[3] R. Fricke u. L. Havestadt, Z. anorg. allg. Chem. **146**, 127 [1925].

[4] R. Fricke u. F. Ruschhaupt, Z. anorg. allg. Chem. **146**, 141 [1925].

[5] Vergl. hierzu auch H. Brintzinger u. F. Jahn, Z. anorg. allg. Chem. **235**, 242 [1938].

[6] Untersuchungen über das komplexchemische Verhalten des Berylliums VII. Im Druck bei der Z. f. anorg. allg. Chemie.

Das Atomgewicht des Berylliums[1]

Von OTTO HÖNIGSCHMID † und THEODOR JOHANNSEN

Aus dem Atomlaboratorium der Universität München

(Z. Naturforschg. 1, 650—655 [1946]; eingegangen am 14. Juni 1946)

Zur Aufklärung der relativ großen Differenz zwischen dem internationalen chemischen und dem aus massenspektroskopischen und kernphysikalischen Messungen berechneten Atomgewicht des Berylliums wurden zwei neue chemische Bestimmungen dieser Konstante durchgeführt, eine davon mit einer neuen Methode. Wasserfreies Berylliumchlorid wurde durch Synthese aus reinstem Berylliumoxyd, Kohle und Chlor auf trockenem Wege hergestellt, einmal im Chlorstrom, einmal im Stickstoffstrom und dreimal im Hochvakuum sublimiert. Völlig analog wurde reinstes, streng stöchiometrisch zusammengesetztes Berylliumbromid synthetisiert und in gleicher Weise durch Hochvakuumsublimation gereinigt. Die Analyse der Halogenide erfolgte durch die Ermittlung der Verhältnisse $BeCl_2 : 2\,Ag : 2\,AgCl$ und $BeBr_2 : 2\,Ag : 2\,AgBr$. Als Gesamtmittel aller Analysen ergibt sich mit Ag = 107,880, Cl = 35,457 und Br = 79,916 der Atomgewichtswert

$$Be = 9{,}013 \pm 0{,}0004,$$

der mit dem massenspektrographischen Wert Be = 9,0126 hervorragend gut übereinstimmt. Er liegt um 0,007 Einheiten tiefer als der bisherige internationale Wert Be = 9,02, der sicher zu hoch ist.

Das Atomgewicht des Berylliums beansprucht besonderes Interesse, da dieses Element in zweifacher Hinsicht eine Sonderstellung einnimmt. Zunächst ist es unter den ersten 27 Elementen des periodischen Systems das einzige mit gerader Ordnungszahl, dessen Atomgewicht nicht der für diese Elemente gültigen Rydbergschen Formel: At.-Gew. $= 4n$ entspricht, derzufolge es ein Multiplum des Helium-Atomgewichts sein sollte, während es tatsächlich den Wert 9 hat.

[1] Otto Hönigschmid wurde durch Luftangriffe seiner Habe, seiner Bibliothek und seines hochinteressanten wissenschaftlichen Briefwechsels mit den ersten Gelehrten aller Nationen beraubt. So beschränkt sich

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Mehrschalige Komplexe des Berylliums

Von ROBERT FRICKE

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. 1, 650 [1946]; eingegangen am 27. Februar 1946)

Neben einer Reihe von weiteren Komplexen des Typus $BeCl_2 \cdot 2$ R, wobei R das Molekül eines organischen Stoffes ist[1], wurde die Verbindung gewonnen $BeCl_2 \cdot 2$ (1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon) $\cdot 2$ Diäthyläther*. Es erscheint hier kaum möglich, die Addenden in einer Schale um das Zentralatom anzuordnen. Der Komplex ist also wahrscheinlich zweischalig wie die früher schon hergestellten Verbindungen $BeCl_2 \cdot 2$ Aceton $\cdot 4$ Benzol[2], $BeCl_2 \cdot 2\ NH_3 \cdot 4$ Aceton[3] oder die Komplexe von $HAuCl_4$ und H_2PtCl_6 mit Säureamiden und Kristallwasser[4,5].

Eingehendere Beschreibung erfolgt demnächst[6].

* Anm. b. d. Korrektur: Etwas später wurde auch gewonnen: $BeCl_2 \cdot 2$(2-Amino-pyridin) $\cdot 2$ Diäthyläther.

[1] Letzte Mitteilung: R. Fricke u. F. Röbke, Z. anorg. allg. Chem. **170**, 25 [1928]; s. a. R. Fricke, Z. angew. Chem. **39**, 317 [1926].

[2] R. Fricke u. F. Ruschhaupt, Z. anorg. allg. Chem. **146**, 114 [1925].

[3] R. Fricke u. L. Havestadt, Z. anorg. allg. Chem. **146**, 127 [1925].

[4] R. Fricke u. F. Ruschhaupt, Z. anorg. allg. Chem. **146**, 141 [1925].

[5] Vergl. hierzu auch H. Brintzinger u. F. Jahn, Z. anorg. allg. Chem. **235**, 242 [1938].

[6] Untersuchungen über das komplexchemische Verhalten des Berylliums VII. Im Druck bei der Z. f. anorg. allg. Chemie.

Das Atomgewicht des Berylliums[1]

Von OTTO HÖNIGSCHMID † und THEODOR JOHANNSEN

Aus dem Atomlaboratorium der Universität München

(Z. Naturforschg. 1, 650—655 [1946]; eingegangen am 14. Juni 1946)

Zur Aufklärung der relativ großen Differenz zwischen dem internationalen chemischen und dem aus massenspektroskopischen und kernphysikalischen Messungen berechneten Atomgewicht des Berylliums wurden zwei neue chemische Bestimmungen dieser Konstante durchgeführt, eine davon mit einer neuen Methode. Wasserfreies Berylliumchlorid wurde durch Synthese aus reinstem Berylliumoxyd, Kohle und Chlor auf trockenem Wege hergestellt, einmal im Chlorstrom, einmal im Stickstoffstrom und dreimal im Hochvakuum sublimiert. Völlig analog wurde reinstes, streng stöchiometrisch zusammengesetztes Berylliumbromid synthetisiert und in gleicher Weise durch Hochvakuumsublimation gereinigt. Die Analyse der Halogenide erfolgte durch die Ermittlung der Verhältnisse $BeCl_2 : 2\,Ag : 2\,AgCl$ und $BeBr_2 : 2\,Ag : 2\,AgBr$. Als Gesamtmittel aller Analysen ergibt sich mit Ag = 107,880, Cl = 35,457 und Br = 79,916 der Atomgewichtswert

$$Be = 9{,}013 \pm 0{,}0004,$$

der mit dem massenspektrographischen Wert Be = 9,0126 hervorragend gut übereinstimmt. Er liegt um 0,007 Einheiten tiefer als der bisherige internationale Wert Be = 9,02, der sicher zu hoch ist.

Das Atomgewicht des Berylliums beansprucht besonderes Interesse, da dieses Element in zweifacher Hinsicht eine Sonderstellung einnimmt. Zunächst ist es unter den ersten 27 Elementen des periodischen Systems das einzige mit gerader Ordnungszahl, dessen Atomgewicht nicht der für diese Elemente gültigen Rydbergschen Formel: At.-Gew. $= 4n$ entspricht, derzufolge es ein Multiplum des Helium-Atomgewichts sein sollte, während es tatsächlich den Wert 9 hat.

[1] Otto Hönigschmid wurde durch Luftangriffe seiner Habe, seiner Bibliothek und seines hochinteressanten wissenschaftlichen Briefwechsels mit den ersten Gelehrten aller Nationen beraubt. So beschränkt sich

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Ferner ist das Beryllium das einzige unter allen Elementen mit gerader Ordnungszahl, das ein Reinelement ist. Eine Zeitlang glaubte man auf Grund bandenspektroskopischer Untersuchungen die Existenz eines Berylliumisotops ^{8}Be im Verhältnis $^8Be : {}^9Be = 1 : 2000$ annehmen zu müssen[2]. Neueste genaue massenspektrographische Messungen von A. O. Nier[3] ergaben aber, daß ^{8}Be, falls überhaupt vorhanden, zu weniger als $^1/_{100\,000}$ im gewöhnlichen Beryllium enthalten ist, und nach den direkten Beobachtungen von O. Laaf[4] sowie den Berechnungen von O. Hahn, S. Flügge und J. Mattauch[5] ist das Isotop ^{8}Be α-labil und kommt daher in gewöhnlichem Beryllium überhaupt nicht vor. Für die Existenz eines schwereren Isotops als ^{9}Be ergab sich aus dem Massenspektrum keinerlei Andeutung.

Es wäre nun wichtig, durch eine neue chemische Atomgewichtsbestimmung des Berylliums festzustellen, wie weit die Ergebnisse der massenspektroskopischen Forschung mit dem chemischen Befund in Einklang zu bringen sind.

Der derzeitige internationale Wert Be = 9,02 beruht lediglich auf der von dem älteren von uns in Gemeinschaft mit Birckenbach[6] durchgeführten Analyse des sublimierten Berylliumchlorids, die als Mittel einer größeren Zahl von Bestimmungen den Wert 9,018 ergab.

Die neuesten und zuverlässigsten massenspektroskopischen Messungen, die von Nier[3], führen nach der Neuberechnung des Packungsanteils durch S. Flügge und J. Mattauch[7] zu dem chemischen Atomgewicht 9,0126. Die Differenz gegenüber dem chemischen Wert beträgt 0,0054 At.-Gew.-Einheiten und geht damit weit über den Versuchsfehler der chemischen Bestimmungsmethode hinaus.

Wir legten uns deshalb die Frage vor, wo in der chemischen Bestimmung ein Fehler unterlaufen sein könnte. Die Analyse selbst bietet keine Schwierigkeiten und war sicher fehlerfrei. Hingegen wäre es möglich, daß die Darstellung des Analysenmaterials, d. h. des Berylliumchlorids, nicht zu einem Produkt streng stöchiometrischer Zusammensetzung geführt hat. Wie schon andere Forscher, z. B. L. F. Nilson und Petterson[8] gezeigt haben, wird Glas bei der Sublimation des Berylliumchlorids sehr stark angegriffen, wovon wir uns selbst durch eigene Versuche überzeugen konnten. Aber auch Quarzglas ist bei hoher Temperatur gegen die Einwirkung des Chlorids nicht vollkommen widerstandsfähig. Da nun bei der Darstellung des Chlorids durch Einwirkung von Chlor auf ein Gemisch von Berylliumoxyd und Kohle eine hohe Temperatur eingehalten werden mußte, wäre es möglich, daß bei der seinerzeit angewandten Versuchsanordnung das gewogene Quarzröhrchen, das zur Aufnahme des sublimierten Chlorids diente, angegriffen und so dem Analysenmaterial etwas Berylliumoxyd beigemischt wurde, das durch Wechselwirkung zwischen dem Chlorid und dem Quarz entstanden war. Dieser mögliche Fehler mußte ausgeschlossen werden, wenn eine Neubestimmung einen zuverlässigeren Wert ergeben sollte, als die vor mehr als 20 Jahren im gleichen Laboratorium ausgeführte Analyse des Berylliumchlorids.

Wir waren nun auf Grund der in der Zwischenzeit gesammelten Erfahrungen überzeugt, daß wir die Gewinnung eines atomgewichtsreinen Berylliumchlorids wesentlich sicherer gestalten könnten, wenn es gelänge, das Chlorid einer mehrmaligen Sublimation im Hochvakuum bei möglichst niedriger Temperatur zu unterwerfen. Hier ergab sich die eine große Schwierigkeit in bezug auf das zu verwendende Gefäßmaterial. Quarzglas kam hier nicht in Frage, da es viel zu schwer zu bearbeiten ist, ganz abgesehen von seinem hohen Preis. Wir waren ja auch wie immer bestrebt, uns vom Glasbläser tunlichst unabhängig zu machen und unsere Apparate aus vorbereiteten Teilen selbst an Ort und Stelle zusammenzusetzen. Deshalb kam nur Glas in Betracht. Weichglas war, wie wir uns überzeugten, auszuschließen, da es auch bei Einhaltung möglichst niedriger Sublimationstemperatur zu leicht angegriffen wurde. Hingegen zeigte es sich, daß

sein Nachlaß auf wenige Papiere; unter ihnen fanden sich eine Reihe fertiggestellter Arbeiten, die teils auf seine Anregung, teils unter seiner Leitung noch vor der Zerstörung seines Laboratoriums entstanden waren. Von der vorliegenden Arbeit stammt aus der Feder Otto Hönigschmids lediglich die Einleitung; der experimentelle Teil der Untersuchung wurde von Theodor Johannsen selbständig durchgeführt und abgefaßt. Clusius.

[2] W. W. Watson, Physic. Rev. **36**, 1019 [1930].
[3] Physic. Rev. **52**, 936 [1937].
[4] Ann. Physik **32**, 743 [1938].
[5] Physik. Z. **41**, 2 [1940].
[6] O. Hönigschmid u. L. Birckenbach, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 4 [1922].
[7] Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 1 [1943].
[8] Ber. dtsch. chem. Ges. **13**, 1451 [1880].

Jenaer Hartglas bei vorsichtigem Arbeiten vollkommen unangegriffen bleibt. Nachdem diese Frage entschieden war, erschien die neue Untersuchung gesichert, die auch auf die Analyse des Berylliumbromids ausgedehnt wurde und deren Ergebnis den massenspektroskopischen Wert vollkommen bestätigt.

Beschreibung der Versuche

Reinigung der Reagenzien und des Ausgangsmaterials

Wasser sowie alle für die Untersuchung verwendeten Reagenzien, wie Salpetersäure, Ammoniak, Schwefelsäure, Chlor, Brom und Silber wurden in der in unserem Laboratorium üblichen und bereits wiederholt beschriebenen Weise gereinigt[9]

Zuckerkohle: Reinste Saccharose wurde in einer Platinschale so lange erhitzt, als noch die Entwicklung brennbarer Gase erfolgte. Die erhaltene Kohle wurde im Achatmörser fein gepulvert und im Chlor- bzw. Bromstrom auf 1200° erhitzt, bis alle Kohlenwasserstoffverbindungen zersetzt erschienen. Die Erhitzung wurde dann noch 2 Stdn. im Halogenstrom und anschließend im Stickstoffstrom fortgesetzt, bis kein Halogenwasserstoff mehr im Stickstoff nachgewiesen werden konnte. Die so bereitete Kohle verbrannte rückstandslos.

Berylliumoxyd: Käufliches Berylliumcarbonat, das ca. 1,5% Verunreinigungen enthielt, wurde in ein Platingefäß in heiße, doppelt destillierte Essigsäure eingetragen, die heiße Lösung durch einen Platin-Goochtiegel filtriert und das basische Berylliumacetat durch rasches Abkühlen feinkristallin zur Abscheidung gebracht. Das Salz wurde noch dreimal aus Eisessig umkristallisiert und jedesmal auf einer Platintrichterzentrifuge abgeschleudert. Es folgte eine Sublimation des gereinigten Acetats in einem weiten Glasrohr unter Durchleiten von reiner trockener Luft bei einer Temperatur von 250°, wobei absolut kein Rückstand blieb, ein Zeichen, daß Aluminium und Eisen, deren Acetate ja nichtflüchtig sind, schon hier völlig entfernt waren. Das sublimierte Acetat wurde in Nitrat verwandelt, indem es in einem ausgedämpften Rundkolben aus Jenaer Glas mit eingeschnürtem Hals mit einem Überschuß reiner konz. Salpetersäure erhitzt und die freigemachte Essigsäure abdestilliert wurde. In einer Platinschale wurde die saure Lösung des Nitrats zur Entfernung überschüssiger Säure eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und so viel einer mittels Platinkühler destillierten Ammoncarbonatlösung zugegeben, bis sich das zuerst ausgefallene Berylliumcarbonat wieder klar gelöst hatte. Obwohl die Lösung auch nach längerem Aufbewahren klar erschien, wurde sie durch einen Platin-Goochtiegel filtriert und so lange in einem Platinbecher erhitzt, bis alles Berylliumcarbonat grobkristallin ausgefallen war. Es wurde auf Platintrichtern abgesaugt, kräftig mit reinem Wasser gewaschen, mit reinem, frisch destilliertem Alkohol nachgewaschen, getrocknet und schließlich in einem Platingefäß im elektrischen Muffelofen bei 900° zu Oxyd verglüht.

Das so erhaltene lockere, schneeweiße Berylliumoxyd wurde von Hrn. Dr. Schöntag im Physikalisch-Chemischen Institut der T.H. München auf seine Reinheit geprüft, wofür wir ihm auch an dieser Stelle bestens danken. Sein Befund lautete: „Es handelt sich um ein äußerst reines Material. Man kann mit Hilfe der empfindlichsten spektralanalytischen Methode lediglich noch äußerst geringe Spuren von Si und Mg feststellen." Bei seiner Versuchsanordnung konnte Hr. Schöntag Beimengungen von 10^{-7} noch sehr gut sichtbar auf der Platte erhalten, so daß die Menge der oben genannten Verunreinigungen, die nur beim Verkochen des Acetats zu Nitrat im Jenaer Glaskolben in die Substanz gelangt sein konnten, von der Größenordnung 10^{-8} bis 10^{-9} war. Abgesehen davon, daß das Oxyd noch in das Halogenid überführt und als solches fünfmal sublimiert wurde, wobei diese Spuren von SiO_2 und MgO schon beim ersten Mal zurückbleiben mußten, ist die Menge an sich schon 1000- bis 10000-mal kleiner als die Fehlerbreite der chemischen Bestimmungsmethode. Als wesentlich sei herausgestellt, daß das Berylliumoxyd absolut frei war von Verunreinigungen, die flüchtige Halogenide ergeben konnten.

Darstellung der Berylliumhalogenide

Wie schon Nilson und Petterson[8] bei ihrem Versuch, das Atomgewicht des Berylliums durch die Analyse des wasserfreien Berylliumchlorids zu ermitteln, festgestellt haben, wird gewöhnliches Thüringer Glas bei der Sublimation stark angegriffen und die Analysensubstanz durch Calcium verunreinigt. Wir mußten also zunächst nach einem Gefäßmaterial suchen, das der Einwirkung dieses Salzes widersteht. Beim Versuch, Berylliumchlorid in Röhren aus Duranglas zu sublimieren, wurden auch diese stark verätzt. Als geeignet erwies sich schließlich Jenaer Geräteglas (mit rotem Streifen), das bei vorsichtiger Temperaturführung durch das Halogenid absolut nicht angegriffen wurde. Die einzelnen Sublimationskammern erschienen, nachdem die Substanz hindurchsublimiert worden war, völlig blank und nicht im geringsten angeätzt; auch die Scherben der Kugeln, auf die das Berylliumhalogenid verteilt wurde, ließen nach der Filtration keinen Angriff erkennen.

Wir stellten die Halogenide nach der Vorschrift von Hönigschmid und Birckenbach[6] aus reinstem Berylliumoxyd und Kohle im Halogenstrom dar. Der benutzte Apparat ist in Abb. 1 wiedergegeben. *A* bis *B* ist der einfache „bottling apparatus" von Richards, dessen durchsichtiges Quarzrohr *B* durch einen Flansch-Schliff mit dem Glasteil *A* verbunden ist. Beide Teile werden durch Stahlfedern zusammengehalten.

Das andere Ende von *A* läuft in einen Normalschliff aus, an den ein ausgedehntes Trockensystem für Gase angesetzt werden kann, so daß je nach der Stellung verschiedener Hähne trockener Stickstoff,

[9] Siehe besonders: O. Hönigschmid u. L. Johannsen-Gröhling, Das Atomgewicht des Stickstoffs, Z. Naturforschg. **1**, 656 [1946].

trockenes Chlor oder mit Brom beladener Stickstoff zur Verfügung steht. Alle Gase wurden vor ihrem Eintritt in den Reaktionsraum mit im Sauerstoff umsublimiertem Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Verbindungen in dieser Apparatur wurden nur durch Normalschliffe hergestellt, wenn ein direktes Verschmelzen nicht möglich war; Kork- oder Gummiverbindungen waren gänzlich vermieden. Die mit Halogen in Berührung kommenden Hähne und Schliffe wurden mit sirupösem Phosphorpentoxyd geschmiert. An das Quarzrohr *B* ist über den Schliff *a* die Jenaer Glasapparatur *C* bis *F* angeschlossen. *C*, *D* und *E* sind zylindrische Kammern, die zur Aufnahme und Sublimation des Halogenids bestimmt sind; *F* ist eine Schutzkammer und *b*, *c*, *d* und *e* sind Abschmelzkapillaren. Die Kammer *E* trägt noch das Zerschlagventil *f*, an das die in Abb. 2 wiedergegebene Apparatur angeschmolzen werden kann. Der Schliff *a*, der das Quarzrohr mit der Glasapparatur verbindet, wird nicht geschmiert, da er kein Vakuum auszuhalten braucht. Durch eine am Ende der Apparatur befindliche Waschflasche mit konz. Schwefelsäure wird stets ein Überdruck in der Apparatur erzeugt, der ein Eindringen von Luft verhindert.

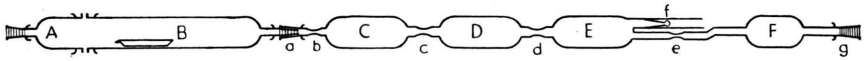


Abb. 1. Anordnung zur Darstellung von atomgewichtsreinem Berylliumchlorid bzw. Berylliumbromid.

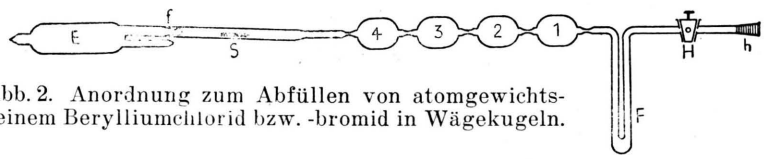


Abb. 2. Anordnung zum Abfüllen von atomgewichtsreinem Berylliumchlorid bzw. -bromid in Wägekugeln.

Zur Darstellung der Halogenide wurde in das Quarzschiffchen, das sich im Quarzrohr *B* befand, ein im Achatmörser hergestelltes inniges Gemisch von 3,5 g Berylliumoxyd und 2,5 g Zuckerkohle eingefüllt und der Teil *B* unter Durchleiten von reinem Stickstoff bei kräftiger Gelbglut ausgetrocknet, da die Kohle hartnäckig erhebliche Wassermengen adsorbiert. Dann wurde ein kürzerer Röhrenofen über *B* geschoben und der Stickstoff durch Chlor verdrängt bzw. durch entsprechende Stellung der Hähne mit Brom gesättigt. Bei der Darstellung von Berylliumchlorid ist eine Temperatur von ca. 700° erforderlich, damit die Reaktion zwischen Chlor und dem Oxyd-Kohle-Gemisch mit genügender Geschwindigkeit verläuft, bei Berylliumbromid sind etwa 1200° nötig. Das entstehende Sublimat sammelte sich im hinteren Teil von *B*, und durch allmähliches Verschieben des elektrischen Ofens füllte sich das Quarzrohr im Laufe mehrerer Stunden mit prachtvollen weißen, ineinander verfilzten Kristallen. Nach beendigter Reaktion wurde wieder reiner Stickstoff eingeleitet, bei *a* die Glasapparatur angesetzt und durch Verschieben des Röhrenofens das Halogenid in die Kammer *C* sublimiert unter Zurücklassung eines „Nachlaufs" in *B*. Die Sublimation erfolgte mit genügender Geschwindigkeit beim Chlorid bei 380°, beim Bromid bei 360°. Nach dem Abschmelzen der Kapillare *b* setzte man die Glasapparatur mittels des Schliffes *g* an die Hochvakuumpumpe an und sublimierte bei laufender Pumpe durch übergeschobene Röhrenöfen einen „Vorlauf" in die Kammer *F*. Sodann wurden die Öfen so verschoben, daß *D* frei lag, und die Substanz von *C* nach *D* sublimiert. Die Kammer *C*, in der ein Nachlauf belassen wurde, entfernte man durch Abschmelzen. Diese Operation wurde wiederholt und nun bei *d* und *e* abgeschmolzen. Es blieb jetzt von der ganzen Glasapparatur nur die Kammer *E*, auf beiden Seiten zugeschmolzen und vollkommen evakuiert, übrig. Zur Sublimation im Hochvakuum war beim Berylliumchlorid eine Temperatur von 330°, beim Berylliumbromid von 310° nötig. Der gesamte eben beschriebene Arbeitsgang mußte jeweils an zwei Tagen und einer dazwischenliegenden Nacht ohne Unterbrechung durchgeführt werden.

Wie in Abb. 2 dargestellt, wurde nun bei *f* ein etwa 10 cm langes Glasrohr angesetzt, der Glashammer *S* eingeschoben und schließlich das 4-Kugelrohr angeschmolzen. Es bestand aus einem Strang von miteinander durch Abschmelzkapillaren verbundenen, zeppelinförmigen, dünnwandig aufgeblasenen Gefäßen von 20 mm Durchmesser und 30 mm Länge. Über die Falle *F*, den Hahn *H* und Schliff *h* stand die Apparatur mit der Hochvakuumpumpe in Verbindung. Nach dem Auspumpen unter Ausheizen mit Röhrenöfen schloß man den Hahn *H*, löste die Apparatur bei *h* von der Pumpe, zertrümmerte durch plötzliches Neigen mittels *S* das Zerschlagventil *f* und setzte bei *h* von neuem an die Pumpe an. Jetzt wurde die Falle *F* mit flüssiger Luft gekühlt, um zu verhindern, daß Hahnfettdämpfe zu der Substanz in die Kugeln gelangte, nach Erreichung des Hochvakuums der Hahn *H* wieder geöffnet und die ganze Apparatur in einen langen Rohrofen geschoben, so daß nur die vorderste Kugel 1 herausragte. Der Ofen wurde einerseits mit einem Asbestpfropf verschlossen, auf der anderen Seite mit einer Asbestblende gedichtet, die mit einer Öffnung für die Kugel versehen war. Im Lauf von 4 Stdn. war eine genügende Menge von Halogenid in die Kugel sublimiert und der Ofen wurde so weit verschoben, daß die Kugel 2 frei lag. Diese Sublimationen mußten stets bei laufender Pumpe durchgeführt werden, da es sich als unmöglich erwiesen hatte, das Berylliumchlorid in der evakuierten und dann zugeschmolzenen Apparatur zu sublimieren, wie wir es früher bei

anderen Substanzen gemacht hatten. Beim Erhitzen der verschlossenen Apparatur lösen sich kleine Gasmengen von der Glaswandung ab und verschlechtern das Vakuum etwas. Dadurch ist eine etwas höhere Sublimationstemperatur nötig. Das Berylliumchlorid reagiert dann spurenweise mit dem Glas unter Bildung von BeO und $SiCl_4$. Dieses erhöht den Gasdruck im Innern der Apparatur wieder, man muß noch höher erhitzen usw. Schließlich kommt die Sublimation ganz zum Stillstand und in der vordersten Kugel sammelt sich flüssiges Siliciumtetrachlorid.

Nachdem die Kugeln gleichmäßig gefüllt waren, wurde zunächst durch Abschmelzen der Kapillare hinter Kugel 4 die Kammer *E* entfernt, die Kapillaren durch vorsichtiges Fächeln mit einer Mikroflamme von Substanzspuren befreit und die Kugeln dann nacheinander abgenommen. In der Kammer *E* hinterblieb nach Beendigung der Sublimation ein kaum sichtbarer, unwägbarer Rückstand, trotzdem stets etwa 10 g Berylliumchlorid bzw. etwa 25 g Berylliumbromid dieser langsam verlaufenden Operation unterworfen wurden. Das im Hochvakuum sublimierte Berylliumchlorid stellt eine rein weiße, pulvrige, mikrokristalline Substanz dar, während das Berylliumbromid im Hochvakuum sich in schönen, mehrere Zentimeter langen, weißen, seidigen Nadeln absetzt.

Wägung, Auflösung und Analyse der Berylliumhalogenide

Die Kugeln mit den Proben von Berylliumchlorid bzw. -bromid wurden in der üblichen Weise gereinigt, zunächst zur Bestimmung des Auftriebs unter Wasser gewogen, dann getrocknet und ihr Gewicht in Luft bestimmt. Die Temperatur des Wassers und der Luft, der Barometerstand und die Luftfeuchtigkeit wurden notiert und bei der Berechnung des Auftriebs der Kugel in Luft berücksichtigt. In einen starkwandigen, mit präzis eingeschliffenem Stopfen versehenen Erlenmeyer von 1 *l* Inhalt wurden etwa 200 ccm heißes Wasser eingefüllt, die Kugel hineingegeben und der verschlossene Kolben mit Kältemischung so lange gekühlt, bis ein Teil des Wassers als Eis auskristallisierte. Dadurch wurde erreicht, daß im Innern des Kolbens ein beträchtlicher Unterdruck herrschte, der verhütete, daß beim jetzt folgenden Zerschlagen der Kugel durch ruckartiges Schütteln der Stopfen durch die heftige Reaktion gelüftet wurde. Unter Aufzischen löste sich die Substanz sofort unter Bildung von Halogenwasserstoffnebeln, die von dem kalten Wasser in wenigen Minuten absorbiert wurden. Nach 2 Stdn. wurde der Kolben geöffnet, der Stopfen sorgfältig abgespült und die Lösung durch einen Platin-Neubauertiegel filtriert, in welchem die Glasscherben quantitativ gesammelt und gut ausgewaschen wurden. Der Tiegel mit den Scherben wurde bei 300° getrocknet und dann gewogen.

Die Wägungen erfolgten mittels einer auf $^1/_{100}$ mg empfindlichen Waage von Kaiser und Sievers in Hamburg mit Projektionsablesung. Die Gewichte waren nach Richards geeicht und die Wägungen wurden auf den luftleeren Raum bezogen. Zur Berechnung der Vakuumkorrektur wurden folgende spezifische Gewichte in Rechnung gesetzt:

Messinggewichte	8,4
Silber	10,49
Silberchlorid	5,56
Silberbromid	6,473

und folgende Vakuumkorrekturen berechnet:

Silber	— 0,027 mg/g
Silberchlorid .	+ 0,067 mg/g
Silberbromid .	+ 0,041 mg/g

Die Analyse des Berylliumchlorids und -bromids erfolgte in der üblichen Weise durch Bestimmung der Verhältnisse $BeCl_2$: 2Ag: 2AgCl und $BeBr_2$: 2Ag: 2AgBr mit Hilfe des Nephelometers. Nach Beendigung der nephelometrischen Titration wurde ein Überschuß von Silberion zugefügt, um die Fällung des Chlor- bzw. Bromsilbers möglichst vollständig zu gestalten und dieses nach Filtration, Auswaschen und Trocknen in einem Platin-Neubauertiegel gewogen. Bei den Analysen des Chlorids wurde der Gehalt des Waschwassers an gelöstem Silberchlorid durch nephelometrischen Vergleich mit Standardlösungen bestimmt, bei den Bromidanalysen wurde ein konstanter Gehalt von 0,13 mg AgBr/Liter Waschflüssigkeit angenommen.

Nachfolgend sind die Ergebnisse aller ausgeführten Analysen zusammengestellt. Bei den Chloridanalysen enthielt die Kugel *Id* zu wenig Substanz, so daß sie nicht analysiert werden konnte. Analyse *Ic* konnte nur titrimetrisch durchgeführt werden, da sie beim Filtrieren verunglückte. Beim Zerschlagen der Kugeln *B1* und *C2*, die mit Berylliumbromid gefüllt waren, wurde der Stopfen des Erlenmeyers gelüftet. Kugel *C4* enthielt zu wenig Substanz. Bei Probe *B2* wurde durch Rechenfehler zuviel Silber eingewogen, sie wurde nur gravimetrisch zu Ende geführt. Die Kugeln *D3* und *D4* wurden aufbewahrt.

Atomgewicht des Berylliums

11 Bestimmungen des Verhältnisses $BeCl_2$: 2 Ag gaben als Mittelwert das Atomgewicht Be = 9,013 mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von ± 0,0007. Insgesamt verbrauchten 28,79704 g $BeCl_2$ zur Fällung des Chlorions 77,73669 g Ag, woraus sich das Verhältnis $BeCl_2$: 2Ag = 0,370443 und damit das Atomgewicht Be = 9,013 berechnet.

Extremes Verhältnis der angewandten Substanzmengen	1 : 3,2
Maximale Abweichung der Einzelresultate	3,3 : 10 000
Mittlerer Fehler der Einzelbestimmungen	1,1 : 10 000
Mittlerer Fehler des Mittelwerts	0,4 : 10 000

Als Mittel von 10 Bestimmungen des Verhältnisses $BeCl_2$: 2AgCl ergab sich das Atomgewicht Be = 9,013 mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von ± 0.0012. Es gaben insgesamt 26,25942 g $BeCl_2$ bei der Fällung mit Silberion 94,18486 g AgCl. Daraus berechnet sich das Verhältnis $BeCl_2$: 2AgCl = 0,278807 und das Atomgewicht zu Be = 9,013.

Extremes Verhältnis der angewandten Substanzmengen	1 : 3,2
Maximale Abweichung der Einzelwerte . .	4,4 : 10 000
Mittlerer Fehler der Einzelbestimmungen . .	1,6 : 10 000
Mittlerer Fehler des Mittelwerts	0,6 : 10 000

Nr.	$BeCl_2$ i.V.	Ag i.V.	$BeCl_2$: 2 Ag	At.-Gew. von Be	AgCl i.V.	$BeCl_2$: 2 AgCl	At.-Gew. von Be
I a	2,88408	7,78546	0,370444	9,013	10,34428	0,278809	9,013
b	2,54076	6,85874	0,370441	9,012	9,11319	0,278800	9,011
c	2,53762	6,85032	0,370438	9,012	—	—	—
II a	3,80056	10,25930	0,370450	9,014	13,63112	0,278815	9,015
b	2,90081	7,83068	0,370442	9,013	10,40441	0,278806	9,012
c	2,99139	8,07517	0,370443	9,013	10,72931	0,278806	9,012
d	1,17750	3,17854	0,370453	9,015	4,22339	0,278804	9,012
III a	1,72431	4,65472	0,370443	9,013	6,18478	0,278799	9,011
b	2,67073	7,20949	0,370446	9,014	9,57924	0,278804	9,012
c	3,14044	8,47762	0,370439	9,012	11,26372	0,278810	9,014
d	2,42884	6,55665	0,370439	9,012	8,71142	0,278811	9,014
		Mittel:	0,370443	9,013	Mittel:	0,278807	9,013

Tab. 1. Verhältnis $BeCl_2 : 2Ag : 2AgCl$.

Nr.	$BeBr_2$ i.V.	Ag i.V.	$BeBr_2$: 2 Ag	At.-Gew. von Be	AgBr i.V.	$BeBr_2$: 2 AgBr	At.-Gew. von Be
A 1	6,04443	7,72396	0,782556	9,012	13,44565	0,449545	9,014
A 2	5,06497	6,47233	0,782557	9,013	11,26685	0,449546	9,014
A 3	5,20475	6,65090	0,782563	9,014	11,57790	0,449542	9,012
A 4	6,76694	8,64730	0,782549	9,011	15,05288	0,449545	9,013
B 2	3,90179	—	—	—	8,67953	0,449539	9,011
B 3	5,85796	7,48563	0,782561	9,013	13,03109	0,449537	9,011
B 4	6,92159	8,84482	0,782559	9,013	15,39705	0,449540	9,012
C 1	6,88729	8,80098	0,782559	9,013	15,32047	0,449548	9,015
C 3	9,99740	12,77524	0,782561	9,013	22,23902	0,449543	9,013
D 1	6,27960	8,02453	0,782551	9,011	13,96881	0,449544	9,013
D 2	5,36425	6,85471	0,782564	9,014	11,93259	0,449546	9,014
		Mittel:	0,782558	9,013	Mittel:	0,449543	9,013

Tab. 2. $BeBr_2 : 2Ag : 2AgBr$.

10 Messungen des Verhältnisses $BeBr_2 : 2Ag$ ergaben als Mittel den Atomgewichtswert Be = 9,013 mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von ± 0,0007. Es verbrauchten insgesamt 64,38918 g $BeBr_2$ zur Fällung des Bromions 82,28040 g Ag, woraus sich das Verhältnis 0,782558 und damit das Atomgewicht Be = 9,013 berechnet.

Extremes Verhältnis der angewandten Substanzmengen	1 : 1,9
Maximale Abweichung der Einzelwerte	3,3 : 10000
Mittlerer Fehler der Einzelbestimmungen	1,2 : 10000
Mittlerer Fehler des Mittelwerts	0,4 : 10000

Das Mittel von 11 Bestimmungen des Verhältnisses $BeBr_2 : 2AgBr$ ergab den Atomgewichtswert Be = 9,013 mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von ± 0,0010. Insgesamt ergaben 68,29097 g $BeBr_2$ bei der Fällung mit überschüssigem Silberion 151,91184 g AgBr, woraus sich das Verhältnis $BeBr_2 : 2AgBr = 0{,}449543$ und damit das Atomgewicht Be = 9,013 berechnet.

Extremes Verhältnis der angewandten Substanzmengen	1 : 2,6
Maximale Abweichung der Einzelwerte	4,4 : 10000
Mittlerer Fehler der Einzelbestimmungen	1,4 : 10000
Mittlerer Fehler des Mittelwerts	0,4 : 10000

Aus beiden Analysenserien ergibt sich derselbe Mittelwert für das Atomgewicht des Berylliums. Dabei wurden als Bezugsatomgewichte die Werte Ag = 107,880, Cl = 35,457 und Br = 79,916 benutzt. Der neue Wert für Beryllium stimmt mit dem aus dem Massenspektrum abgeleiteten Wert Be = 9,0126 hervorragend gut überein. Da wir zudem nach zwei verschiedenen Methoden ein übereinstimmendes Resultat bekommen haben, halten wir das Gesamtmittel aller von uns ausgeführten Analysen **Be = 9,013**

für das wahrscheinlichste Atomgewicht des Berylliums, wobei der mittlere Fehler nur ± 0,4 Einheiten der dritten Dezimale beträgt.

Die Durchführung dieser Untersuchung wurde uns durch die finanzielle Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der Bayr. Akademie der Wissenschaften ermöglicht, wofür auch an dieser Stelle unser Dank ausgesprochen sei.

Das Atomgewicht des Stickstoffs
Analyse des Ammoniumchlorids und -bromids*

Von Otto Hönigschmid† und Liselott Johannsen-Gröhling

Aus dem Atomlaboratorium der Universität München

(Z. Naturforschg. **1**, 656—661 [1946]; eingegangen am 12. Juni 1946)

Veranlaßt durch die Analyse von Ammoniumsalzen, in denen das Stickstoffisotop N^{15} angereichert worden war, wurde das Atomgewicht des Stickstoffs erneut überprüft. Ammoniumchlorid und -bromid wurden aus Ammoniak, das aus Ammoniumsulfatlösung durch Ätznatron ausgetrieben worden war, und Chlor- bzw. Bromwasserstoffsäure hergestellt. Das Chlorid wurde einmal in einem Gemisch von Chlorwasserstoff und Stickstoff, ein zweites Mal im reinen Stickstoffstrom und endlich im Hochvakuum sublimiert, das Bromid einmal in Stickstoff und zweimal im Hochvakuum. Die Analysen erfolgten durch Bestimmung der Verhältnisse $NH_4Cl : Ag : AgCl$ und $NH_4Br : Ag : AgBr$. Als Gesamtmittel aller Analysen ergibt sich der Atomgewichtswert

$$N = 14{,}008$$

in voller Übereinstimmung mit dem in der internationalen Tabelle angegebenen Wert bei Zugrundelegung von Ag = 107,880, Cl = 35,457 und Br = 79,916.

Der in der internationalen Tabelle angegebene Atomgewichtswert für Stickstoff, N = 14,008, unterliegt wohl kaum mehr einem Zweifel, wie besonders die neueren Arbeiten von Moles[1] zeigten. Sowohl die auf chemischem Wege gefundenen Werte für diese Konstante wie auch die durch physikalische Methoden und die durch massenspektroskopische Untersuchungen erhaltenen Werte stimmen vollkommen überein. Richards, Köthner und Tiede[2] bestimmten das Verhältnis $NH_4Cl : AgCl$ und fanden daraus N = 14,008. Baxter und Greene[3] untersuchten das Verhältnis $Ag : NH_3$ und $NO_3 : NH_3$ und berechneten daraus ebenfalls N = 14,008. Einer Atomgewichtsbestimmung des Silbers dienten eigentlich die Arbeiten von Richards und Forbes[4] und von Hönigschmid, Zintl und Thilo[5], welche das Verhältnis $Ag : AgNO_3$ bzw. $AgNO_3 : Ag$ bestimmten; auch aus ihnen geht bei Zugrundelegung des Atomgewichtswertes für Silber, Ag = 107,880, der Wert 14,008 hervor. Die physikalischen Bestimmungen, die auf einer Dichtemessung von Stickstoff, Stickoxydul oder Stickoxyd beruhen, und die hauptsächlich von Guye und seiner Schule ausgeführt wurden, ergaben wieder N = 14,008. Auch Aston[6] fand bei der Untersuchung des Massenspektrums des Stickstoffs denselben Wert.

Die Anregung zur erneuten Überprüfung des Stickstoff-Atomgewichts gab die Analyse eines Ammoniumnitrats, in welchem das Stickstoff-Isotop N^{15} angereichert worden war, und das uns von Hrn. Clusius zur Atomgewichtsbestimmung übergeben wurde**. Zur Kontrolle wurde zuerst reines Ammoniumchlorid, enthaltend Nitrogenium commune, analysiert und das Verhältnis $NH_4Cl : Ag : AgCl$ festgestellt. Darauf bestimmten wir auch das Verhältnis $NH_4Br : Ag : AgBr$. Während das Ammoniumchlorid schon öfters mit Erfolg analysiert worden war, lagen über das Verhältnis von $NH_4Br : Ag$ nur eine Arbeit von Stas[7] mit dem Ergebnis N = 14,039

* Um die Abfassung und Durchsicht der vorliegenden Abhandlung hat sich Hr. Dr. Johannsen verdient gemacht. Clusius.

[1] Moles, Chim. physique Rev. gén. Colloides **19**, 283; Z. anorg. allg. Chem. **167**, 40 [1927]; Moles u. Clavera, Journ. Chim. physique Rev. gén. Colloides **21**, 1 und Z. anorg. allg. Chem. **167**, 49 [1927]; Moles u. Batuecas, An. Soc. Espan. Fis. Quim. **28**, 871 [1903] und **30**, 876 [1932]; Moles u. Sancho, An. Soc. Espan. Fis. Quim. **32**, 931 [1934].

** Über die Ergebnisse für einige dieser Proben ist berichtet bei K. Clusius u. E. Becker, Z. anorg. allg. Chem. **251**, 92 [1943].

[2] J. Amer. chem. Soc. **31**, 6 [1909].

[3] J. Amer. chem. Soc. **53**, 604 [1931].

[4] J. Amer. chem. Soc. **29**, 808 [1907].

[5] Z. anorg. allg. Chem. **163**, 65 [1927].

[6] Mass-Spectra and Isotopes 1933, S. 190.

[7] Oeuvres Complètes **1**, S. 801.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

und eine weitere von Scott[8] mit N = 14,001 vor. Im Gegensatz dazu fanden wir auch hier den mit dem internationalen Wert für diese Konstante völlig übereinstimmenden Wert N = 14,008.

Reinigung der Reagenzien

Wasser sowie alle für die Untersuchung verwendeten Reagenzien wurden in der in unserem Laboratorium üblichen und bereits wiederholt beschriebenen Weise gereinigt, und zwar das Wasser durch dreifache Destillation mittels Zinnkühlers unter Zusatz von Kaliumpermanganat bzw. Kaliumbisulfat, Salpetersäure und Ammoniak durch Destillation mittels Quarz- bzw. Platinkühlers. Alle drei Reagenzien unterlagen einer dauernden Kontrolle auf absolute Halogenfreiheit im Nephelometer.

Schwefelsäure: Die reinste Kahlbaumsche Säure wurde aus einer asbestverkleideten Retorte unter Zusatz von Bichromat destilliert. Nach jeder Unterbrechung des Erhitzens wurden frische Tonscherben zugesetzt, wodurch das Sieden vollkommen gleichmäßig und ohne Stoßen vor sich ging. Nur die Mittelfraktion wurde weiter verwendet; sie war absolut halogenfrei.

Salzsäure: Reine konz. Salzsäure wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und zur Entfernung von Brom- und Jodspuren mit etwas Permanganat gekocht, sodann durch einen Quarzkühler destilliert.

Brom: Die Reinigung erfolgte nach dem von Hönigschmid und Zintl[9] beschriebenen Verfahren: Reinstes Brom „Kahlbaum", das keineswegs frei von Chlor ist, vielmehr nach dem Befunde von Harteck und Striebel[10] etwa 0,05% Chlor enthält, wurde zur Entfernung des letzteren aus einer Lösung öfters umkristallisierten Kaliumbromids destilliert. Es wurde weiter gereinigt durch Umsetzung mit halogenfreiem Kaliumoxalat zu Kaliumbromid, Eindampfen der Kaliumbromidlösung unter Zugabe kleiner Mengen angesäuerter, halogenfreier Permanganatlösung zur Entfernung von Jod und zuletzt durch abermalige Destillation des aus diesem Kaliumbromid durch Oxydation freigemachten Broms aus einer Kaliumbromidlösung, was dadurch erreicht wurde, daß nur $^3/_4$ der zur völligen Oxydation nötigen Menge an halogenfreiem Kaliumbichromat und Schwefelsäure zugefügt wurde.

Bromwasserstoffsäure: Elektrolytisch erzeugter und sorgfältig gereinigter und getrockneter Wasserstoff wurde in einem Zwei-Kugel-Gefäß mit Bromdampf beladen und die beiden Gase über einen in einem Hartglasrohr befindlichen, platinierten Asbest geleitet. Der Kontakt war mit einem elektrischen Ofen auf 400° erwärmt. Der im Kontaktrohr erhaltene Bromwasserstoff wurde in reinstem, eisgekühltem Wasser absorbiert. Die so hergestellte Bromwasserstoffsäure wurde schließlich noch durch einen Quarzkühler destilliert.

Silber: Käufliches Feinsilber wurde in reinster Salpetersäure gelöst, das Nitrat fünfmal umkristallisiert und mit Ammoniumformiat, aus frisch destilliertem Ammoniak und destillierter Ameisensäure hergestellt, zu Silberpulver reduziert. Dieses wurde gewaschen und auf einem reinen Kalkblock zu großen Reguli geschmolzen, die bei der nachfolgenden Elektrolyse als Anode dienten. Das bei einer konstanten Spannung von 1,34 Volt abgeschiedene kristalline Silber wurde in reinen Kalkschiffchen im Wasserstoffstrom zu Kügelchen verschiedener Größe geschmolzen, die geätzt, gewaschen und getrocknet wurden. Es standen Reguli im Gewicht von etwa 3 g variierend bis herab zu 1 mg und darunter zur Verfügung, so daß es leicht möglich war, jedes gewünschte Gewicht des Silbers durch Aussuchen von 3—4 Kügelchen direkt in regulinischer Form auszuwägen.

Stickstoff: Der Stickstoff wurde einer Stahlflasche entnommen, die uns durch das Entgegenkommen der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.-G. zur Verfügung gestellt wurde. Es handelte sich um besonders gereinigten, komprimierten Stickstoff, der weniger als 0,01% Sauerstoff enthielt. Zur vollkommenen Befreiung von Sauerstoff und zum Zweck völliger Trocknung wurde das Gas vor dem Eintritt in den Reaktionsraum durch zwei auf dunkle Rotglut elektrisch erhitzte Hartglasröhren, die mit im Wasserstoffstrom reduzierten Kupfernetzspiralen von je 25 cm Länge beschickt waren, geleitet, und dann durch eine mit geschmolzenem Ätzkali und im Sauerstoffstrom resublimiertem Phosphorpentoxyd angefüllte Trockenapparatur.

Chlorwasserstoff: Durch Zutropfen von reiner, destillierter konz. Schwefelsäure auf sublimierten, in Stücke geschmolzenen Salmiak wurde Chlorwasserstoff erhalten, der in drei hintereinander geschalteten Türmen mit Schwefelsäure getrocknet wurde, die über Glasperlen herabrieselte.

Darstellung und Reinigung des Ammoniumchlorids und -bromids

Scott[11] gibt an, daß nie vollständig reine Ammoniumsalze gefunden wurden, sondern daß diese immer durch Kohlenstoff-Verbindungen verunreinigt waren. Er suchte diese störenden Substanzen durch Erhitzen des Ammoniumsalzes mit einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und Salpetersäure zu entfernen, während Stas[12] das Ausgangsmaterial zu diesem Zweck mit Salpetersäure allein behandelte. Wir folgten einer Anregung von Richards, Köthner und Tiede[2], die unter Benutzung eines von Kjeldahl gegebenen Hinweises zur Zerstörung organischer Verbindungen das Ammoniumsalz folgendermaßen reinigten:

Sie erhitzten 100 g Ammoniumsulfat mit 75 g konz. Schwefelsäure in einer Porzellankasserole, bis die SO_3-Entwicklung begann; dann setzten sie in sehr kleinen Portionen allmählich einige Gramm feingepulverten Permanganats hinzu und ließen die Lösung so lange auf hoher Temperatur, bis sie farblos geworden war, also vollständige Oxydation statt-

[8] J. chem. Soc. [London] **70**, 147 [1901].
[9] Liebigs Ann. Chem. **433**, 201 [1923].
[10] Z. anorg. allg. Chem. **194**, 299 [1930].
[11] J. Amer. chem. Soc. **79**, 147 [1901].
[12] Oeuvres Complètes **1**, S. 378.

gefunden hatte. Nach dem Abkühlen lösten sie den entstandenen Schmelzkuchen in reinstem Wasser. Sie trieben das Ammoniak daraus mit Kalk aus und fingen es in reinster Halogenwasserstoffsäure auf, während wir in einer Claisen-Apparatur das Ammoniak mit reinstem Ätznatron in Freiheit setzten, um dem lästigen Überschäumen, welches durch die Zugabe von Kalk hervorgerufen wurde, zu begegnen, und es in reinste Chlor- bzw. Bromwasserstoffsäure einleiteten.

Die Ammoniumchloridlösung wurde im Platingefäß eingedampft und der Rückstand aus reinstem Wasser umkristallisiert; die Kristalle wurden auf Platintrichtern abgeschleudert und im Exsiccator über geschmolzenem Ätznatron getrocknet. Das Erhitzen der Platingefäße beim Eindampfen und Umkristallisieren wurde auf elektrischen Heizplatten vorgenommen, damit keine Verunreinigung durch Verbrennungsprodukte des Leuchtgases stattfinden konnte.

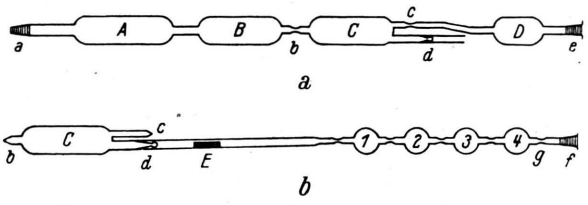


Abb. 1. a) Sublimationsvorrichtung für atomgewichtsreines Ammoniumchlorid. b) Abfüllvorrichtung für atomgewichtsreines Ammoniumchlorid.

Die Ammoniumbromidlösung dagegen mußte in Quarzgefäßen eingedampft und umkristallisiert werden. Bei der nachfolgenden Sublimation von in Platingefäßen gewonnenem Ammoniumbromid zeigte sich nämlich eine deutliche Gelbfärbung des Sublimats, die nach einer von Hrn. Dr. Schöntag an der Techn. Hochschule München vorgenommenen spektroskopischen Untersuchung von flüchtigen Platinverbindungen herrührte.

Die so dargestellten Ammoniumhalogenide wurden nun zur weiteren Reinigung sublimiert. Wir benutzten dazu ganz aus Glas bestehende Apparaturen, die aus drei zylindrischen Sublimationskammern und einem Vier-Kugel-Rohr bestanden und in Abb. 1 und 2 dargestellt sind.

Die Gefäße *A*, *B* und *C* sind miteinander und mit der Schutzkammer *D* durch Abschmelzkapillaren verbunden. Kammer *C* trägt das Zerschlagventil *d*, an das die in Abb. 1 b bzw. 2 b wiedergegebene Apparatur angeschmolzen werden kann.

Zur Sublimation des *Ammoniumchlorids* wurde Kammer *A* (Abb. 1 a) mit 12,5 g Substanz beschickt und die Apparatur mittels des Schliffes *a* an die Reinigungssysteme für Stickstoff und Chlorwasserstoff angeschlossen, die in einem Dreiwegehahn zusammenliefen. Dieser gestattete wahlweise reinsten Chlorwasserstoff oder Stickstoff oder ein Gemisch beider durch die Apparatur zu leiten. Zur vollständigen Trocknung des Ammoniumchlorids erhitzten wir die ganze Apparatur etwa 1 Stde. mit elektrischen Rohröfen auf 200 bis 250°, während wir einen langsamen Stickstoffstrom hindurchstreichen ließen. Dann wurde die Substanz durch Steigerung der Temperatur und Freilegen der Kammer *B* bei ca. 400° von *A* nach *B* sublimiert unter Durchleiten eines Gemisches von Stickstoff und Chlorwasserstoff. Von Kammer *B* nach Kammer *C* sublimierten wir im reinen Stickstoffstrom. Nach dem Abkühlen wurde die Verengung *b* abgeschmolzen, die Kammer *C* mittels des Schliffes *e* an die Quecksilberhochvakuumpumpe angeschlossen, evakuiert und die Kapillare *c* abgeschmolzen. Wie in Abb. 1 b zu sehen ist, blieb von der ganzen Glasapparatur nur mehr Kammer *C* — beiderseits abgeschmolzen und evakuiert — übrig.

Bei *d* wurde nun ein ca. 10 cm langes Glasrohr angesetzt, der Glashammer *E* eingeschoben und schließlich das Vier-Kugel-Gefäß angeschmolzen. Nach dem Evakuieren bei *f* trennte man *g* ab und zertrümmerte

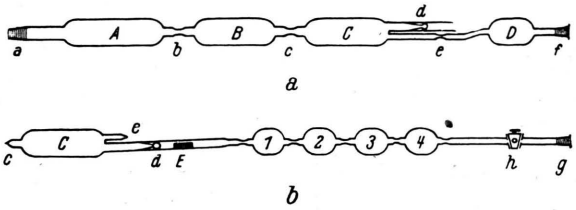


Abb. 2. a) Sublimationsvorrichtung für atomgewichtsreines Ammoniumbromid. b) Abfüllvorrichtung für atomgewichtsreines Ammoniumbromid.

mittels *E* das Zerschlagventil. Dann wurde die Apparatur in einen langen Röhrenofen geschoben, so daß nur die Spitzenkugel 4 herausragte. Bei einer Ofentemperatur von etwa 350° sublimierte jetzt das Chlorid in die Kugel, die, sobald sie zur Hälfte gefüllt war, ganz aus dem Ofen herausgezogen wurde, um die Füllung der nächsten Kugel zu ermöglichen. Die Substanz wurde so gleichmäßig auf alle vier Kugeln verteilt, in welchen sie sich in schönen Kristallen absetzte, die beim Erkalten eine undurchsichtige weiße Masse ergaben. Nach Beendigung der Sublimation wurde die in den Kapillaren zwischen den Kugeln sitzende Substanz durch leichtes Fächeln mit der Flamme entfernt und damit die etwa verstopfte Verbindung zwischen den Kugeln wieder frei gemacht. Das Ammoniumsalz dissoziiert nämlich beim Erhitzen, und das rascher diffundierende Ammoniak kann sich in der vordersten Kugel anreichern. Um dieser Gefahr zu begegnen und zu verhindern, daß sich in der vordersten Kugel vorzugsweise Ammoniak und in der hintersten Chlorwasserstoff ansammelt, ließen wir die Apparatur über Nacht stehen und schmolzen erst dann die einzelnen Kugeln ab. In Kammer *C* hinterblieb nach beendeter Sublimation ein kaum sichtbarer, unwägbarer Rückstand.

Beim *Ammoniumbromid* wurden 20—22 g Substanz von Kammer *A* (Abb. 2 a) nach Kammer *B* im reinen Stickstoffstrom sublimiert, die weiteren Operationen dagegen im Hochvakuum ausgeführt. Das Bromid er-

wies sich als schwierig zu sublimieren, da sich das Sublimat als sehr kompakte, glasige Kristallmasse absetzte, die beim Erkalten und Abspringen von der Glaswand diese häufig mit zerriß. Außerdem ließ sich das Ammoniumbromid nicht auf dieselbe Weise wie das Chlorid in die Kugeln sublimieren, sondern zersetzte sich beim Erhitzen der evakuierten geschlossenen Apparatur; in der Spitzenkugel sammelte sich dann nur ein farbloses, flüssiges Destillat an, das nicht weiter untersucht wurde.

Nach dem Abschmelzen der Kapillare *b* (Abb. 2a) wurde die Apparatur mittels *f* an die Quecksilberpumpe angeschlossen und die Substanz bei laufender Pumpe bei ca. 270° in Kammer *C* sublimiert. Darauf trennten wir die Verengungen *c* und *e* ab, setzten an das Zerschlagventil *d* analog wie beim Ammoniumchlorid das Vier-Kugelrohr (Abb. 2b) an, nachdem der Zerschlaghammer *E* eingeschoben war, und verbanden *g* mit der Hochvakuumpumpe. Nach dem Evakuieren schloß man den Hahn *h*, löste die Apparatur von der Pumpe, zerschlug das Ventil und setzte *g* von neuem an die Pumpe an. Nach Wiederherstellung des Hochvakuums wurde *h* wieder geöffnet und die Substanz an der laufenden Pumpe nach und nach in die Kugeln abgefüllt, die diesmal der größeren Substanzmenge wegen Zeppelinform hatten. Nach Beendigung der Sublimation wurde zunächst durch Abschmelzen der Kapillare hinter der Kugel 1 die Kammer *C* entfernt und dann die Kugeln in der Reihenfolge 1, 2, 3, 4 abgenommen, wobei man darauf achtete, daß beim Abschmelzen keine kapillaren Ansätze entstanden, die später das Auflösen der Substanz und das quantitative Auswaschen der Kugelscherben erschwert hätten. Jede Kugel wurde sofort nach dem Abschmelzen mittels des Induktoriums auf Hochvakuum geprüft.

Wägung und Analyse des Ammoniumchlorids und -bromids

Für die Wägungen diente eine sehr empfindliche Waage von Kaiser und Sievers in Hamburg mit Projektionsablesung. Ein Skalenteil der schwingenden, projizierten Skala entsprach 0,01 mg. Wiederholte Wägungen ein und desselben Objektes differierten um höchstens 0,02 mg. Der nach Richards geeichte Präzisionsgewichtssatz bestand aus stark vergoldeten Messing-Grammgewichten, die Bruchgramme waren aus Platin.

Die Temperatur von Wasser und Luft, der Barometerstand und die Luftfeuchtigkeit im Wägezimmer wurden jeweils an den entsprechenden Präzisionsinstrumenten abgelesen und aus den erhaltenen Daten die Luftdichte berechnet. Alle Wägungen wurden auf den luftleeren Raum umgerechnet und dabei folgende spezifische Gewichte zugrunde gelegt:

Messing	8,4
Glas	2,64
Silber	10,49
Chlorsilber	5,56
Bromsilber	6,47

und folgende Vakuumkorrekturen berechnet:

Glas	+ 0,292 mg/g
Silber	— 0,027 mg/g
Chlorsilber	+ 0,068 mg/g
Bromsilber	+ 0,041 mg/g

Die Wägungen erfolgten durch Substitution mit Gegengewichten, bei den Tiegeln mit Hilfe von Platintiegeln gleicher Form und Größe, die im Gewicht nur einige Zehntel-Milligramm leichter als das Original waren. Vor jeder endgültigen Wägung mußte der Gegenstand 15 bis 20 Min. auf der Waagschale liegen.

Zur Ermittlung der Vakuumkorrektur der mit Substanz gefüllten Kugel wurde diese unter Wasser in einem Platindrahtkörbchen gewogen, nachdem sie vorher gut mit Chromschwefelsäure gewaschen war. Sie wurde mit Wasser abgespült und mit einem nicht fasernden Tuch getrocknet. Nachdem sie mindestens 2 Stdn. im Exsiccator zum Temperaturausgleich neben der Waage gestanden hatte, wurde die Wägung an Luft nach der Substitutionsmethode ausgeführt. Die gewogene Kugel wurde in einem starkwandigen 1-*l*-Jena-Kolben mit präzis eingeschliffenem Stopfen in der üblichen Weise durch ruckartiges Schütteln mit 150 cm³ reinstem Wasser zerbrochen. Das Ammoniumsalz löste sich vollkommen klar. Nachdem diese Lösung 1 Stde. gestanden hatte, wurde sie durch einen gewogenen Platin-Neubauer-Tiegel filtriert, die Glasscherben im Tiegel gesammelt und mit salpetersäurehaltigem Wasser gut gewaschen. Der Tiegel mit den Scherben wurde im elektrischen Porzellanofen bei 300° getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Das Filtrat sammelten wir in einem 3 *l* fassenden Erlenmeyer-Kolben mit genau eingeriebenem Stopfen.

Nachdem das Gewicht des Ammoniumsalzes auf diese Weise festgelegt war, erfolgte die eigentliche Analyse durch Bestimmung der beiden Verhältnisse: Ammoniumhalogenid zu Silber bzw. zu Halogensilber. Die zur Fällung des Halogens benötigte Silbermenge wurde unter Annahme eines Atomgewichts von N = 14,008 auf mindestens $^1/_{10}$ mg genau eingewogen, in reinster Salpetersäure gelöst und quantitativ der Analysenlösung zugefügt. Das Chlor- bzw. Bromsilber wurde durch wiederholtes intensives Schütteln zum Koagulieren gebracht und schließlich der Äquivalenzpunkt nach zweitägigem Stehenlassen des Kolbens, im Falle des Chlorsilbers im Eisschrank zur Erniedrigung der Löslichkeit, in üblicher Weise mittels nephelometrischer Titration ermittelt. Darauf wurde ein geringer Überschuß an Silberion hinzugegeben und das gelöste Halogensilber dadurch möglichst vollständig zur Abscheidung gebracht. Nach mehrmaligem intensivem Schütteln und völliger Klärung der überstehenden Lösung wurde nach einigen Tagen der Niederschlag zehnmal mit eisgekühltem salpetersäurehaltigem Wasser dekantiert, in einem gewogenen Platin-Gooch-Tiegel gesammelt, gewaschen und mindestens 12 Stdn. bei 300° im Porzellanofen getrocknet und dann gewogen. Zur Feststellung des Schmelzverlustes wurde die Hauptmenge des Halogensilbers in einem Porzellantiegel im Halogen-

	NH_4Cl i.V.	Ag i.V.	$NH_4Cl : Ag$	At.-Gew. von N	AgCl i.V.	$NH_4Cl : AgCl$	At.-Gew. von N
Ia	2,43720	4,91484	0,495886	14,007	6,53011	0,373225	14,008
Ib	1,59424	3,21502	0,495873	14,006	4,27169	0,373211	14,006
Ic	4,79894	9,67737	0,495893	14,008	12,85798	0,373227	14,008
IIa	2,09251	4,21963	0,495899	14,009	5,60635	0,373239	14,010
IIb	2,40566	4,85111	0,495899	14,009	6,44562	0,373224	14,008
IIc	2,49172	5,02469	0,495895	14,008	6,67603	0,373234	14,009
		Mittel:	0,495891	14,008	Mittel:	0,373227	14,008

Tab. 1. Das Atomgewicht des Stickstoffs. $NH_4Cl : Ag : AgCl$

	NH_4Br i.V.	Ag i.V.	$NH_4Br : Ag$	At.-Gew. von N	AgBr i.V.	$NH_4Br : AgBr$	At.-Gew. von N
A2	3,10208	3,41637	0,908005	14,008	5,94697	0,521624	14,010
A3	3,14787	3,46681	0,908002	14,007	6,03482	0,521618	14,010
A4	5,97099	6,57593	0,908007	14,008	11,44747	0,521599	14,006
B1	8,43856	9,29345	0,908012	14,008	16,17833	0,521596	14,006
B3	5,66031	6,23378	0,908006	14,008	10,85184	0,521599	14,006
C2	6,01066	6,61954	0,908018	14,009	11,52321	0,521613	14,009
C3	6,16085	6,78486	0,908029	14,010	11,81130	0,521606	14,008
D1	8,70527	9,58719	0,908011	14,008	16,68933	0,521607	14,008
D2	7,32292	8,06480	0,908010	14,008	14,03929	0,521602	14,007
D3	5,55243	6,11491	0,908015	14,009	10,64485	0,521607	14,008
		Mittel:	0,908012	14,008	Mittel:	0,521606	14,008

Tab. 2. Das Atomgewicht des Stickstoffs. $NH_4Br : Ag : AgBr$

strom geschmolzen. Die dabei auftretende Gewichtsdifferenz betrug höchstens 0,06 mg und wurde in Rechnung gesetzt. Der Chlorsilbergehalt des Waschwassers wurde in jedem einzelnen Fall durch nephelometrischen Vergleich mit geeigneten Standardlösungen bestimmt. Beim Bromsilber wurde der im Waschwasser gelöste Anteil konstant zu 0,13 mg/*l* angenommen, was sich durch mehrere früher ausgeführte Analysenserien bestätigt hatte.

In den Tabellen 1 und 2 sind die Ergebnisse aller ausgeführten Bestimmungen zusammengestellt. Die Chlorid-Analysen sind mit I—II bezeichnet, die des Bromids mit *A—D*. Analyse B 2 verunglückte beim Fällen, auf die übrigen fehlenden Kugeln war zu wenig Substanz verteilt worden, so daß sie nicht analysiert werden konnten.

Es ergaben demnach 6 Bestimmungen des Verhältnisses $NH_4Cl : Ag$ als Mittelwert das Atomgewicht $N = 14{,}008$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von $\pm$ 0,0008. Insgesamt verbrauchten in den 6 Analysen 15,82027 g NH_4Cl zur Fällung des Chlorions 31,90266 g Silber, woraus sich das Verhältnis $NH_4Cl : Ag = 0{,}495892$ und das Atomgewicht $N = 14{,}008$ berechnet. Außerdem ergab sich:

Extremes Verhältnis der angewandten Substanzmengen	1 : 3,0
Mittlerer Fehler der Einzelbestimmungen	0,8 : 10000
Mittlerer Fehler des Mittelwertes	0,3 : 10000
Maximale Abweichung der Einzelbestimmungen	2,1 : 10000

6 Bestimmungen des Verhältnisses $NH_4Cl : AgCl$ führten zu demselben Wert, wie oben erhalten, $N = 14{,}008 \pm 0{,}0008$. Es gaben in den 6 Analysen 15,82027 g NH_4Cl bei der Fällung 42,38778 g AgCl und somit $NH_4Cl : AgCl = 0{,}373227$ und $N = 14{,}008$.

Extremes Verhältnis der angewandten Substanzmengen	1 : 3,0
Mittlerer Fehler der Einzelbestimmungen	1,0 : 10000
Mittlerer Fehler des Mittelwertes	0,4 : 10000
Maximale Abweichung der Einzelbestimmungen	2,9 : 10000

Aus 10 Bestimmungen des Verhältnisses $NH_4Br : Ag$ errechnete sich der Mittelwert 14,008 für das Atomgewicht des Stickstoffs mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von $\pm$ 0,0005. Bei den 10 Analysen verbrauchten 60,07194 g NH_4Br zur Ausfällung als Bromsilber 66,15764 g Silber; daraus ergibt sich als Verhältnis für $NH_4Br : Ag$ der Wert 0,908012 und für das Atomgewicht von $N = 14{,}008$.

Extremes Verhältnis der angewandten Substanzmengen	1 : 2,8
Mittlerer Fehler der Einzelbestimmungen	0,6 : 10000
Mittlerer Fehler des Mittelwertes	0,2 : 10000
Maximale Abweichung der Einzelbestimmungen	2,1 : 10000

10 Bestimmungen des Verhältnisses $NH_4Br : AgBr$ erbrachten als Mittel den Wert $N = 14{,}008 \pm 0{,}012$.

Die 10 Analysen ergaben bei der Fällung von 60,07194 g NH_4Br 115,16741 g AgBr und somit das Verhältnis $NH_4Br : AgBr = 0{,}521606$ und dasselbe Ergebnis für das Atomgewicht des Stickstoffs N = 14,008.

Diese Werte wurden berechnet unter Zugrundelegung der internationalen Werte für Silber 107·880, Chlor 35,457 und Brom 79,916. Der von uns gefundene Atomgewichtswert

N = 14,008

steht in voller Übereinstimmung mit dem in der internationalen Tabelle aufgeführten Werte.

Extremes Verhältnis der angewandten Substanzmengen	1 : 2,8
Mittlerer Fehler der Einzelbestimmungen	1,1 : 10000
Mittlerer Fehler des Mittelwertes	0,4 : 10000
Maximale Abweichung der Einzelbestimmungen	2,9 : 10000

Das Atomgewicht des Selens. Analyse des Selenylchlorids

Von Otto Hönigschmid † und Luitgard Görnhardt [1]

Aus dem Atomgewichtslaboratorium der Universität München

(Z. Naturforschg. **1**, 661—665 [1946]; eingegangen am 3. Aug. 1946)

Das Atomgewicht des Selens wurde einer Neubestimmung unterzogen. Dazu wurde die vollkommene Synthese von Selenylchlorid durchgeführt und diese Substanz durch Destillation im Hochvakuum gereinigt. Die Bestimmung der beiden Verhältnisse

$$SeOCl_2 : 2\,Ag : 2\,AgCl$$

ergab für das erstere (titrimetrisch) bei 14 Versuchen $Se = 78{,}961_0$, für das zweite (gravimetrisch) bei 15 Versuchen $Se = 78{,}962_7$. Der titrimetrische Wert ist als der genauere zu betrachten, so daß sich das Atomgewicht zu

$$Se = 78{,}961$$

berechnet, wenn es auf Ag = 107,880 und Cl = 35,457 bezogen wird. Der Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem von Hönigschmid und Kapfenberger durch Synthese des Silberselenids zu 78,962 ermittelten.

Der derzeit international gültige Wert für das Atomgewicht des Selens, Se = 78,96, beruht lediglich auf einer einzigen chemischen Bestimmung, nämlich der von dem älteren von uns in Gemeinschaft mit W. Kapfenberger durchgeführten quantitativen Synthese des Silberselenids, die zu dem Mittelwert 78,962 führte[2]. Gestützt wird dieser Wert durch die Ergebnisse der massenspektroskopischen Forschung, aus denen sich nach Mattauch und Flügge das chemische Atomgewicht zu 78,95 berechnet[3].

Da es immer sehr wünschenswert ist, daß ein Wert, der in die internationale Tabelle aufgenommen wurde, womöglich durch die Bestimmung mehrerer Verhältnisse gestützt werde, suchten wir nach einer anderen Verbindung des Selens, die sich zu einer genauen Analyse oder Synthese und damit als Ausgangsmaterial einer Atomgewichtsbestimmung eignen würde. Wie schon in der Mitteilung von O. Hönigschmid und W. Kapfenberger näher ausgeführt wurde, waren alle bis dahin zu Atomgewichtsbestimmungen verwendeten Selenverbindungen für diese Zwecke ungeeignet.

Die guten Erfahrungen, die wir bei der Bestimmung des Atomgewichtes des Phosphors mit dessen Oxyhalogeniden gemacht hatten, legten den Gedanken nahe, die Gewinnung des atomgewichtsreinen Selenylchlorids und seine Analyse zu versuchen.

[1] Diese Arbeit fand sich bis zu der mit * bezeichneten Stelle auf S. 665 fertig unter den nachgelassenen Papieren von O. Hönigschmid vor. Der Rest wurde von Frl. Dr. Görnhardt nach ihrer Dissertation zugefügt, in der die Auswertung und Beurteilung des Versuchsmaterials im Einverständnis mit Hrn. Hönigschmid erfolgt war. Clusius.

[2] O. Hönigschmid u. W. Kapfenberger, Z. anorg. allg. Chem. **212**, 198 [1932].

[3] S. Flügge u. J. Mattauch, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 1 [1943].

Die 10 Analysen ergaben bei der Fällung von 60,07194 g NH_4Br 115,16741 g AgBr und somit das Verhältnis $NH_4Br : AgBr = 0{,}521606$ und dasselbe Ergebnis für das Atomgewicht des Stickstoffs $N = 14{,}008$.

Diese Werte wurden berechnet unter Zugrundelegung der internationalen Werte für Silber 107·880, Chlor 35,457 und Brom 79,916. Der von uns gefundene Atomgewichtswert

$$N = 14{,}008$$

steht in voller Übereinstimmung mit dem in der internationalen Tabelle aufgeführten Werte.

Extremes Verhältnis der angewandten Substanzmengen	1 : 2,8
Mittlerer Fehler der Einzelbestimmungen	1,1 : 10000
Mittlerer Fehler des Mittelwertes	0,4 : 10000
Maximale Abweichung der Einzelbestimmungen	2,9 : 10000

Das Atomgewicht des Selens. Analyse des Selenylchlorids

Von Otto Hönigschmid † und Luitgard Görnhardt [1]

Aus dem Atomgewichtslaboratorium der Universität München

(Z. Naturforschg. **1**, 661—665 [1946]; eingegangen am 3. Aug. 1946)

Das Atomgewicht des Selens wurde einer Neubestimmung unterzogen. Dazu wurde die vollkommene Synthese von Selenylchlorid durchgeführt und diese Substanz durch Destillation im Hochvakuum gereinigt. Die Bestimmung der beiden Verhältnisse

$$SeOCl_2 : 2\,Ag : 2\,AgCl$$

ergab für das erstere (titrimetrisch) bei 14 Versuchen $Se = 78{,}961_0$, für das zweite (gravimetrisch) bei 15 Versuchen $Se = 78{,}962_7$. Der titrimetrische Wert ist als der genauere zu betrachten, so daß sich das Atomgewicht zu

$$Se = 78{,}961$$

berechnet, wenn es auf $Ag = 107{,}880$ und $Cl = 35{,}457$ bezogen wird. Der Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem von Hönigschmid und Kapfenberger durch Synthese des Silberselenids zu 78,962 ermittelten.

Der derzeit international gültige Wert für das Atomgewicht des Selens, $Se = 78{,}96$, beruht lediglich auf einer einzigen chemischen Bestimmung, nämlich der von dem älteren von uns in Gemeinschaft mit W. Kapfenberger durchgeführten quantitativen Synthese des Silberselenids, die zu dem Mittelwert 78,962 führte[2]. Gestützt wird dieser Wert durch die Ergebnisse der massenspektroskopischen Forschung, aus denen sich nach Mattauch und Flügge das chemische Atomgewicht zu 78,95 berechnet[3].

Da es immer sehr wünschenswert ist, daß ein Wert, der in die internationale Tabelle aufgenommen wurde, womöglich durch die Bestimmung mehrerer Verhältnisse gestützt werde, suchten wir nach einer anderen Verbindung des Selens, die sich zu einer genauen Analyse oder Synthese und damit als Ausgangsmaterial einer Atomgewichtsbestimmung eignen würde. Wie schon in der Mitteilung von O. Hönigschmid und W. Kapfenberger näher ausgeführt wurde, waren alle bis dahin zu Atomgewichtsbestimmungen verwendeten Selenverbindungen für diese Zwecke ungeeignet.

Die guten Erfahrungen, die wir bei der Bestimmung des Atomgewichtes des Phosphors mit dessen Oxyhalogeniden gemacht hatten, legten den Gedanken nahe, die Gewinnung des atomgewichtsreinen Selenylchlorids und seine Analyse zu versuchen.

[1] Diese Arbeit fand sich bis zu der mit * bezeichneten Stelle auf S. 665 fertig unter den nachgelassenen Papieren von O. Hönigschmid vor. Der Rest wurde von Frl. Dr. Görnhardt nach ihrer Dissertation zugefügt, in der die Auswertung und Beurteilung des Versuchsmaterials im Einverständnis mit Hrn. Hönigschmid erfolgt war. Clusius.

[2] O. Hönigschmid u. W. Kapfenberger, Z. anorg. allg. Chem. **212**, 198 [1932].

[3] S. Flügge u. J. Mattauch, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 1 [1943].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Nach den Erfahrungen von Lenher und seiner Schule sollte es möglich sein, vollkommen reines *Selenylchlorid* darzustellen[4]. Seine Messung mit Silber konnte keine Schwierigkeiten bereiten, da es mit Wasser glatt zu Chlorwasserstoff und seleniger Säure hydrolysiert wird. Letztere stört nach Zusatz einer genügenden Menge Salpetersäure die Messung des Halogenions mit Silber in keiner Weise.

Man konnte erwarten, daß es möglich sein würde, das Selenylchlorid durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum in atomgewichtsreiner Form zu gewinnen, da die Sublimationstemperaturen der möglichen Beimengungen, wie Selendioxyd und Selentetrachlorid, genügend weit von dem Siedepunkt des Selenylchlorids entfernt sind.

Das Ergebnis dieser Untersuchung bestätigt vollkommen den aus der Selensilber-Synthese abgeleiteten Wert.

Darstellung und Reinigung des Selenylchlorids

Als Ausgangsmaterial diente „Reinselen" der I.G. Farbenindustrie A.G., das einer weiteren Reinigung nach der Vorschrift von Hönigschmid und Kapfenberger unterworfen wurde, und zwar durch Oxydation des Rohproduktes mit Salpetersäure zu seleniger Säure, Entwässerung derselben, Sublimation des so erhaltenen Selendioxyds im Sauerstoffstrom und schließliche Reduktion der wäßrigen Lösung mit Hydrazin zu elementarem Selen. Diese Operationen wurden zweimal durchgeführt.

Die Hälfte des gewonnenen reinen Selens wurde in Dioxyd umgewandelt. Hierzu wurde das Selen in reinster destillierter Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockene gedampft und der reinweiße Trockenrückstand im Quarzrohr sublimiert.

Die Bildung des Selenylchlorids erfolgt am einfachsten, wie schon Lenher mit seinen Mitarbeitern zeigte, nach den Reaktionen:

$$2\,Se + Cl_2 = Se_2Cl_2$$
$$Se_2Cl_2 + 3\,Cl_2 = 2\,SeCl_4$$
$$2\,SeCl_4 + 2\,SeO_2 = 4\,SeOCl_2$$

durch Einleiten von Chlor in eine Suspension äquivalenter Mengen von Selen und Selendioxyd in Tetrachlorkohlenstoff[4]. Das primär entstehende Selenmonochlorid und das Selenylchlorid selbst sind in Tetrachlorkohlenstoff löslich, das Selendioxyd und das Selentetrachlorid jedoch unlöslich. Zu Beginn der Reaktion färbt sich die Lösung braun, da zunächst das Monochlorid entsteht; sie hellt sich aber allmählich auf in dem Maße, wie die Chlorierung fortschreitet. Die Reaktion ist von so starker Wärmeentwicklung begleitet, daß das Kohlenstofftetrachlorid bald verdampft ist und nunmehr das inzwischen gebildete Selenylchlorid seine Rolle als Suspensionsmittel übernimmt. Dies hat ein rascheres Fortschreiten der Reaktion zur Folge, da in Selenylchlorid auch das elementare Selen löslich ist und dadurch seine Chlorierung erleichtert wird. Das Selentetrachlorid erscheint vorübergehend als in Tetrachlorkohlenstoff unlösliches, weißes, kristallines Produkt, das rasch mit dem vorhandenen Selendioxyd in gewünschter Weise reagiert. Es ist bei 150° unter teilweiser Zersetzung in Monochlorid und Chlor sublimierbar. Sobald die Flüssigkeit hellgelb geworden ist, wird neuerlich das Gemisch von Selen und Selendioxyd zugefügt und dies so lange wiederholt, bis die gewünschte Menge des Selenylchlorids dargestellt ist. Das Reaktionsprodukt erscheint als eine hellgelbe Flüssigkeit, die als unlöslicher Bodenkörper geringe Mengen von überschüssigem Selentetrachlorid oder Selendioxyd enthalten kann.



Abb. 1. Auffanggefäß für Selenylchlorid.

Das Rohprodukt wurde zunächst unter Normaldruck destilliert. Bei 179°/720 mm Hg geht es unter teilweiser Zersetzung über, wobei oft mit den ersten Anteilen weißes Selentetrachlorid überdestilliert, das sich z. Tl. weiter zu Monochlorid und Chlor zersetzt, so daß man einen tiefbraun gefärbten Vorlauf erhält. Im Siedekolben bleibt Selendioxyd in weißen Krusten zurück.

Der dunkelgefärbte Vorlauf konnte durch Zufügen von Selendioxyd und neuerliche Chlorierung leicht regeneriert werden. Die hellgefärbte Hauptfraktion wurde mit dem Regenerat vereinigt und nochmals im Wasserstrahlvakuum destilliert, wobei das Produkt bei 69°/13 mm Hg übergeht. Zum Schutz gegen Feuchtigkeit wurde zwischen die Pumpe und die Destillationsvorlage ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr eingeschaltet. Ein kleiner, intensiv gefärbter Vorlauf wurde verworfen, desgleichen ein geringer Nachlauf.

Das hell weingelbe Produkt wurde einige Zeit über resublimiertem Phosphorpentoxyd stehen gelassen und dann im Wasserstrahlvakuum über dem Pentoxyd abdestilliert. Diese Destillation über das Phosphorpentoxyd wurde ein zweitesmal wiederholt und diesmal das Destillat in dem für die Hochvakuumdestillation bestimmten Gefäß gesammelt, das mit einem Zerschlagventil versehen war (Abb. 1). Dieses war mittels eines Normalschliffs an den Kühler angesetzt, und die an den Schliff sich anschließende Kapillare wurde nach Beendigung der Destillation abgeschmolzen. Das gefüllte Gefäß wurde in einer Eis-Kochsalz-Mischung abgekühlt, und sobald das Produkt erstarrt war, wurde mit der Quecksilberpumpe vollständig evakuiert. Vor die Pumpe waren mittels Schliffen zwei mit flüssiger Luft gekühlte Fallen geschaltet, um schädliche Gase, namentlich Chlorwasserstoff, zurückzuhalten. Nach beendeter Evakuierung wurde die entsprechende Kapillare abgeschmolzen und damit das Gefäß geschlossen.

[4] V. Lenher, J. Amer. chem. Soc. **42**, 2498 [1920].

Die endgültige Reinigung des Selenylchlorids sollte durch wiederholte fraktionierte Destillation im Hochvakuum erfolgen. Die verwendeten Apparaturen waren jener nachgebildet, die in unserem Laboratorium zur Reingewinnung des Phosphoroxychlorids verwendet und dort beschrieben wurde[5]. Leider bewährte sich aber dieses Verfahren nicht, da bei fortschreitender Fraktionierung stets lebhaft gelb gefärbte Vorläufe auftraten, so daß der Eindruck erweckt wurde, als ob dabei in zunehmendem Maße eine

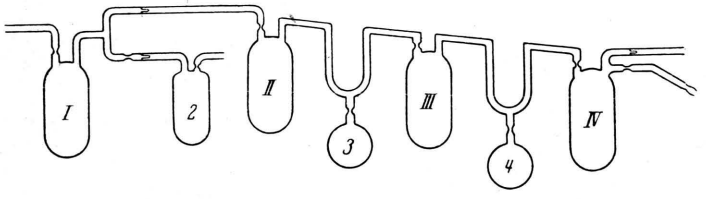


Abb. 2. Anlage zur Fraktionierung von Selenylchlorid.

Zersetzung stattfände. Die benutzten langen Kugelrechen mußten mit Hilfe von Widerstandsnetzen so hoch elektrisch geheizt werden, daß dort keine Kondensation stattfand. Möglicherweise ergaben sich stellenweise auf der langen Rohrstrecke Überhitzungen, welche die Zersetzung des Chlorids bedingten. Um diese Fehlerquelle auszuschließen, wandten wir ein vereinfachtes Destillationsverfahren an, bei welchem keine Kolonne verwendet wurde, das aber bei jeder Destillation einen Vorlauf abzunehmen erlaubte.

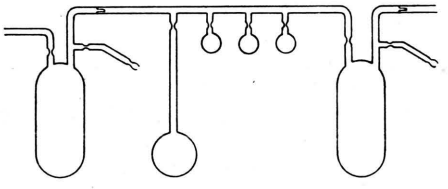


Abb. 3. Anordnung zur Füllung der einzelnen Kugeln mit Selenylchlorid innerhalb jeder durch römische Ziffern gekennzeichneten Fraktionierungsreihe der Abb. 4.

Das im Wasserstrahlvakuum destillierte Selenylchlorid wurde in dem in Abb. 1 abgebildeten Hochvakuumgefäß gesammelt, das diesmal mittels eines T-Stücks mit zwei Zerschlagventilen versehen war. Das gefüllte Gefäß wurde wieder, wie oben beschrieben, mit der Quecksilber-Dampf-Strahlpumpe vollständig evakuiert und an der Kapillare abgeschmolzen. An das eine Zerschlagventil wurde ein zur Aufnahme des Vorlaufs bestimmtes Gefäß angesetzt, das nach vollständiger Evakuierung durch Abschmelzen der entsprechenden Kapillare geschlossen werden konnte. An das zweite Zerschlagventil wurde die zur eigentlichen Fraktionierung dienende Apparatur angesetzt, die auf der Abb. 2 wiedergegeben ist. Dabei diente nach Überführung der Hauptfraktion nach I das Gefäß 2 zur Aufnahme eines zweiten Vorlaufs, der völlig abgetrennt wurde.

Wir trachteten die Destillation bei möglichst niedriger Temperatur durchzuführen und konnten uns hier mit einem auf 70 ° geheizten Wasserbad begnügen, da keine Kolonne angewandt wurde und überdies die Auffanggefäße mit kaltem Wasser intensiv gekühlt wurden. Die Kugeln 3 und 4 dienten zur Aufnahme der Vorläufe und die Gefäße II, III und IV zum Sammeln der jeweiligen Hauptfraktion. Nach dem Abschmelzen der Vorlaufkugeln wurde das zugehörige U-Rohr im Wasserbad geheizt, um dort eine Kondensation des Destillates zu verhindern. Von der Fraktion V wurden bereits Proben für die Analyse entnommen. Es wurde dabei, wie die Abb. 3 zeigt, mit ganz kurzem Rechen und ohne Füllkörperkolonne gearbeitet. Zur Beseitigung etwa gebildeten Chlorwasserstoffs diente eine größere Kugel, die mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Die Schlußfraktionen IX und X wurden auf 7 bzw. 8 Kugeln verteilt. Eine Überhitzung der Dämpfe auf den durch Widerstandsnetze geheizten kurzen Rohrstrecken wurde durch sorgfältige Regelung der Netztemperatur tunlichst verhindert. Die Badtemperaturen lagen zwischen 50 und 60 °.

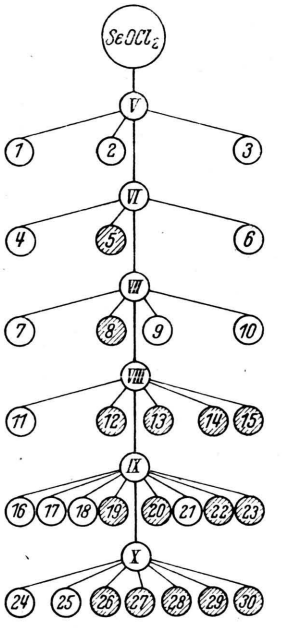


Abb. 4. Fraktionierungsschema; die schraffierten Kugeln wurden analysiert (siehe Tab. 1, 2 u. 3).

Von jeder Fraktion wurde ein erster Vorlauf unter Kühlung mit flüssiger Luft abgenommen, weiterhin eine Probekugel im ersten Drittel, Kugeln aus der Mittelfraktion und schließlich solche aus dem dritten Drittel des Destillates. Die Proben aus dem ersten Drittel waren immer etwas intensiver gefärbt als die nur leicht strohgelb gefärbten Mittel- und Endfraktionen. Diese gefärbten Vorläufe wurden nicht analysiert. Von der Fraktion VI an wurden reproduzierbare Werte erhalten. Die Werte der Mittelfraktionen liegen im Durchschnitt etwas niedriger als die der Endfraktionen. Ein Schema der ausgeführten Fraktionierung und der abgenommenen Proben wird durch Abb. 4 wiedergegeben.

Wägung des Selenylchlorids

Die Kugeln mit den Proben von Selenylchlorid wurden zuerst zur Bestimmung des Auftriebs unter Wasser gewogen. Hierauf wurden sie mit einem reinen Leinenläppchen getrocknet, und nachdem sie

[5] O. Hönigschmid u. W. Menn, Z. anorg. allg. Chem. **235**, 129 [1937].

mindestens 2 Stdn. zum Temperaturausgleich neben der Waage gestanden hatten, wurde die Wägung in Luft nach der Substitutionsmethode ausgeführt. Vor der endgültigen Ablesung mußten die Kugeln 20 Min. auf der Waagschale liegen.

Zur Ausführung der Wägungen diente eine Präzisionswaage von Kaiser & Sievers in Hamburg mit Projektionsablesung, bei welcher ein Skalenteil der projizierten schwingenden Skala 0,01 mg entspricht. Der nach Richards geeichte Gewichtssatz von Rueprecht in Wien bestand aus stark vergoldetem Messing, Bruchgramme aus Platin.

Die Temperatur von Wasser und Luft, der Barometerstand und die Luftfeuchtigkeit im Wägeraum wurden an entsprechenden Meßinstrumenten abgelesen. Sämtliche Wägungen wurden auf den luftleeren Raum umgerechnet und dabei folgende spezifische Gewichte benutzt:

Messinggewichte	8,4
Silber	10,49
Silberchlorid	5,6

und daraus folgende Vakuumkorrekturen berechnet:

Silber	— 0,027 mg/g
Silberchlorid .	+ 0,041 mg/g
Glas	+ 0,292 mg/g

Analyse des Selenylchlorids

Die gewogenen Kugeln mit den Proben von Selenylchlorid wurden in einen starkwandigen, mit gut eingeschliffenem Stopfen versehenen Erlenmeyerkolben von 1 *l* Inhalt gebracht, der 15 ccm konz. Ammoniak und 50 ccm Wasser enthielt. Durch ruckweises Schütteln des gut verschlossenen Kolbens wurden die Kugeln zerschlagen. Die Hydrolyse des Oxychlorids ging rasch unter Erwärmung des Reaktionsgemisches vor sich, weshalb der Kolben gleich nach dem Zerschlagen der Kugel in den Eisschrank gestellt wurde. Nach mindestens 2-stdg. Stehenlassen wurde der Kolben geöffnet, die ammoniakalische Lösung verdünnt, die Glasscherben in einem gewogenen Platin-Gooch-Tiegel gesammelt, gut gewaschen, bei 300° getrocknet und dann zur Wägung gebracht.

Nachdem das Gewicht des Selenylchlorids auf diese Weise festgestellt war, erfolgte die eigentliche Analyse durch Ermittlung der beiden Verhältnisse $SeOCl_2 : 2\,Ag$: $2\,AgCl$. Die durch Filtration in einem 3-*l*-Erlenmeyerkolben gesammelte Lösung wurde auf 1,5 *l* verdünnt und mit 200 ccm destillierter halogenfreier Salpetersäure 1 : 1 angesäuert. Die relativ große Menge Salpetersäure war notwendig, um eine Mitfällung von Silberselenit zu verhindern. Die zur Fällung des Halogenions benötigte Silbermenge wurde genau ausgewogen, in einem Erlenmeyerkolben mit Kugelrohraufsatz in 50 ccm reinster Salpetersäure 1 : 1 gelöst, die Lösung auf etwa 750 ccm verdünnt und quantitativ zu der Analysenlösung zugefügt. Durch wiederholtes intensives Schütteln des mit einem präzis eingeschliffenen Stopfen verschlossenen Kolbens wurde das gefällte Chlorsilber zur Koagulation gebracht und nach mehrtägigem Aufbewahren im Eisschrank die überstehende klare Lösung in üblicher Weise mit Hilfe des Nephelometers auf einen Überschuß von Halogen- oder Silberion untersucht. Ein Überschuß des einen dieser Ionen wurde durch Zufügen entsprechender Mengen einer verdünnten Silberlösung (0,1 g Ag/1000 ccm) oder einer äquivalenten Kaliumchloridlösung ausgeglichen und die Nephelometerprobe wiederholt, bis der Äquivalenzpunkt erreicht war.

Nach Beendigung der nephelometrischen Titration wurde der Analysenlösung ein Überschuß von Silberion, und zwar 0,1 g Ag pro *l* der Lösung, zugefügt, um gelöstes Chlorsilber möglichst quantitativ zur Abscheidung zu bringen. Nach völliger Klärung wurde der Niederschlag in einem gewogenen Platin-Gooch-Tiegel gesammelt, gründlich mit angesäuertem Wasser, das mittels Eis gekühlt war, gewaschen, bei 300° getrocknet und gewogen. Das gewogene Chlorsilber

Nr.	Nr. der Kugel	Fraktion	$SeOCl_2$	titrimetrisch: 2 Ag	titrimetrisch: $SeOCl_2 : 2\,Ag$	titrimetrisch: Se	gravimetrisch: 2 AgCl	gravimetrisch: $SeOCl_2 : 2\,AgCl$	gravimetrisch: Se
1	5	6. Mitte	3,88093	—	—	—	6,70714	0,578627	78,963
2	8	7. Mitte	3,91475	5,09206	0,768795	78,961	6,76573	0,578615	78,960
3	12	8. Mitte	3,63360	4,72643	0,768783	78,959	6,27987	0,578611	78,959
4	13	8. Mitte	3,81769	4,96600	0,768766	78,955	6,59818	0,578598	78,955
5	14	8. Ende	3,46312	4,50439	0,768832	78,969	5,98480	0,578653	78,971
6	15	8. Ende	3,19867	4,16051	0,768820	78,967	5,52788	0,578645	78,969
7	19	9. Mitte	4,15394	5,40331	0,768777	78,957	7,17916	0,578611	78,959
8	20	9. Mitte	4,46080	5,80239	0,768787	78,960	7,70920	0,578633	78,965
9	22	9. Ende	6,00116	7,80602	0,768786	78,959	10,37136	0,578628	78,964
10	23	9. Ende	5,39786	7,02111	0,768804	78,963	9,32870	0,578629	78,964
11	26	10. Mitte	4,05741	5,27781	0,768768	78,955	7,01231	0,578613	78,959
12	27	10. Ende	4,65053	6,04910	0,768797	78,962	8,03731	0,578618	78,961
13	28	10. Ende	4,53967	5,90490	0,768797	78,962	7,84567	0,578621	78,962
14	29	10. Ende	4,59714	5,97953	0,768813	78,965	7,94479	0,578636	78,966
15	30	10. Ende	2,27775	2,96277	0,768791	78,960	3,93648	0,578626	78,963
				Mittel:	0,768794	$78,961_0$		0,578624	$78,962_7$

Tab. 1. Analyse des Selenylchlorids (s. a. Abb. 4).

wurde dann in einem Porzellantiegel im Chlorstrom geschmolzen, um einen * Wägefehler durch Reste von anhaftender Feuchtigkeit oder photochemisch gespaltenes Chlorsilber zu vermeiden. Die sich dabei ergebenden Gewichtsschwankungen waren stets sehr klein, sie bewegten sich um 0,05 mg. Bei jeder einzelnen Analyse wurde weiterhin das im Waschwasser gelöste Chlorsilber durch nephelometrischen Vergleich mit geeigneten Standardlösungen bestimmt.

In Tab. 1 sind die Resultate der 15 ausgeführten Analysen zusammengestellt. Das gravimetrische Mittel liegt mit $78{,}962_7$ um $0{,}001_7$ Einheiten höher als das titrimetrische Mittel $78{,}961_0$. Dieser kleine Unterschied bestätigt die Erfahrung, daß der gravimetrische Wert die Tendenz hat, etwas höher als der titrimetrische auszufallen. Als bindend soll auch hier der titrimetrische angesehen werden, da er erfahrungsgemäß die exakteren Werte liefert. Das Atomgewicht des Selens stellt sich somit auf

$$Se = 78{,}961.$$

Dabei haben unsere Daten folgende Fehler:

Mittlere Abweichung vom Mittel . . .	± 0,003
Mittlerer Fehler der Einzelmessung .	± 0,004
Mittlerer Fehler des Mittelwertes . .	± 0,001

Das extreme Verhältnis der angewandten Substanzmengen betrug 1 : 2;6.

Diskussion der Ergebnisse

Der gefundene Atomgewichtswert ist nur dann als zuverlässig zu betrachten, wenn man annehmen kann, daß das Selenylchlorid streng stöchiometrische Zusammensetzung besitzt. Diese Annahme ist nur auf indirektem Wege zu prüfen.

Der gefundene Wert könnte zu hoch sein, wenn die Substanz einen chlorärmeren Stoff, z. B. Selendioxyd, enthielte. Bei der geringen Flüchtigkeit des bei 315 ° sublimierenden Oxydes ist diese Annahme unwahrscheinlich. Enthielte die Substanz freies Chlor oder Chlorwasserstoff, so müßte der Wert zu niedrig gefunden werden, jedoch bei einer fortlaufenden Fraktionierung ansteigen, da diese Stoffe vorzugsweise mit den Vorläufen als besonders flüchtig weggehen.

* Vergl. Anm. [1].

Nr.	Nr. der Kugel	Se titr.
2	8	78,961
3	12	78,959
4	13	78,955
7	19	78,957
8	20	78,960
11	26	78,955
	Mittel:	$78{,}957_8$

Tab. 2. Mittelfraktionen.

Nr.	Nr. der Kugel	Se titr.
5	14	78,969
6	15	78,967
9	22	78,959
10	23	78,963
12	27	78,962
13	28	78,962
14	29	78,965
15	30	78,960
	Mittel:	$78{,}963_4$

Tab. 3. Endfraktionen.

Um diese Überlegungen zu prüfen, sind in Tab. 2 und 3 die titrimetrischen Analysen der Mittel- und Endfraktion gesondert zusammengestellt. Man erkennt, daß im Durchschnitt noch ein Unterschied von $0{,}005_6$ Einheiten zwischen dem Ergebnis der Mittel- und Endfraktionen besteht, was gerade noch im Bereiche der mittleren Abweichung des Einzelwertes vom Mittel liegt. Ein Gang der Werte innerhalb der Mittelfraktionen einerseits und Endfraktionen andererseits ist jedoch nicht zu erkennen. Aus diesem Grunde halten wir es für gerechtfertigt, den oben bereits angegebenen Mittelwert der titrimetrischen Analysen als Ergebnis der vorliegenden Untersuchung beizubehalten. Diesem Wert kommt keine größere Reproduzierbarkeit als etwa $^1/_{10\,000}$ zu; er ist jedoch in guter Übereinstimmung mit dem von Hönigschmid und Kapfenberger durch Synthese des Silberselenids gefundenen Wert Se = 78,962. Damit ist der chemische Wert der internationalen Atomgewichtstabelle

$$\mathbf{Se = 78{,}96}$$

durch eine zweite chemische Methode belegt, wobei die Atomgewichte der Bezugselemente Ag = 107,880 und Cl = 35,457 angesetzt sind.

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom Juni 1941 bis April 1943 ausgeführt und durch die Gewährung eines Stipendiums der Justus v. Liebig-Gesellschaft wirksam unterstützt.

Zur Stereochemie einfacher Moleküle, einfacher Ionen und von Atomgruppen in größeren Molekülen[1]

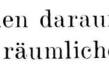
Von Burckhardt Helferich*

(Z. Naturforschg. **1**, 666–670 [1946]; eingegangen am 25. Juli 1946)

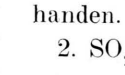
Der Zusammenhang zwischen räumlicher Anordnung und Valenzelektronenschale des Zentralatoms wird für Atomanordnungen der allgemeinen Formel AX_2 und AX_3 in zwei einfachen Regeln zusammengefaßt. Es wird ein Vorschlag gemacht, diese Regeln auch auf Gruppierungen AX_4 auszudehnen.

Schon mehrfach ist in einzelnen Fällen darauf hingewiesen worden, daß für die räumliche Lagerung von drei Liganden um ein Zentralatom die Existenz eines unbeteiligten Elektronenpaares von Bedeutung ist. So schreibt V. M. Goldschmidt[2] im Anschluß an eine Arbeit von Zachariasen[3]; „In allen diesen Fällen (pyramidaler Bau von AX_3) handelt es sich, wie man sieht, bei den Partikeln A, falls man sie formal als Ionen auffaßt, nicht um edelgasähnliche Ionen, sondern um Ionen mit einem Elektronenpaar außerhalb der Elektronenhülle". Bei K. u. U. Hofmann[4] findet man: „Diese Gestalt (Pyramide) entspricht einem tetraedrischen Durchdringungskomplex mit Edelgaskonfiguration, dem der vierte Ligand fehlt. Tatsächlich haben ja auch alle Zentralatome dieser Liganden noch ein unbetätigtes Elektronenpaar." Eugen Müller schreibt[5] von den Sulfoxyden: „... als vierter Substituent fungiert vermutlich das noch einsame Elektronenpaar des Schwefelatoms."

In der vorliegenden Arbeit ist dieser Gedanke systematisch auf eine größere Anzahl von Atomgruppen AX_2 und AX_3 ausgedehnt und in zwei allgemeine Regeln zusammengefaßt worden. Diese Regeln scheinen so allgemeine Gültigkeit zu haben, daß sie auch Vorhersagen gestatten über den räumlichen Bau entsprechender Atomgruppen, wenn die experimentellen Grundlagen dazu noch nicht ausreichen.

A. Der räumliche Bau der Atomgruppierung AX_2 kann entweder linear sein X—A—X oder „gewinkelt"  . Vier Substanzen dieser Zusammensetzung, deren räumlicher Bau durch physikalische Methoden gesichert ist, sind die Moleküle CO_2, SO_2, OH_2, NO_2.

1. CO_2 ist linear gebaut und entspricht der Formulierung O = C = O. Am — zentralen — Kohlenstoffatom sind keine unbetätigten Elektronen vorhanden.

2. SO_2 ist „gewinkelt":  . Die Formulierung, einerlei wie sie gewählt wird, beläßt stets ein unbeteiligtes Elektronenpaar (im weiteren auch mit u. Ep. bezeichnet) am Schwefel.

3. Das Wassermolekül ist ebenfalls gewinkelt:  . An seinem Zentralatom, dem Sauerstoff, sind zwei unbeteiligte Elektronenpaare unbeschäftigt.

4. Nach neueren Ergebnissen[6] ist auch das NO_2 gewinkelt. Der zentrale Stickstoff dieses Moleküls (Radikals) trägt ein unbeteiligtes Elektron:

Die erste Regel, die aus diesen Beispielen abgeleitet sei, kann in die folgenden Worte gefaßt werden:

I. Atomgruppierungen der allgemeinen Formel AX_2 (X untereinander gleich oder verschieden) *haben linearen Bau, wenn am Zentralatom keine unbeteiligten Elektronen vorhanden sind. Sie sind „gewinkelt", wenn das Zentralatom* A *ein oder zwei unbeteiligte Elektronenpaare* — oder ein ein-

* z. Zt. in Weilburg (Lahn) und Bonn.

[1] Der Inhalt der Arbeit ist im Colloquium des Chemischen Instituts der Universität Bonn am 21. Mai 1946 vorgetragen worden.

[2] K. Freudenberg, Stereochemie. Verlag Franz Deuticke, 1933, S. 51.

[3] Amer. chem. Soc. **53**, 2123 [1931].

[4] Anorganische Chemie. Verlag Friedr. Vieweg, Braunschweig, 9. Aufl., 1941, S. 723.

[5] Neuere Anschauungen der Organischen Chemie. Verlag J. Springer, Berlin 1940.

[6] Chem. Zbl. **1933** I, 1308.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

zelnes, nicht an den Bindungen beteiligtes Elektron — *trägt.*

Diese Regel sei auf die folgenden weiteren Fälle angewandt:

1. *Zentralatom* A = *Kohlenstoff.*

Ebenso wie CO_2, so sind auch CS_2 und SCO linear gebaut. In den Allenen ist die Gruppe $\diagdown C{=}C{=}C \diagup$ linear, ebenso die Gruppe H—C≡C— in dem Acetylen und seinen Derivaten —C—C≡C—. Blausäure ist linear, H—C≡N|, ebenso die Nitrile —C—C≡N|, als Derivate der Blausäure. Die Cyansäure |N≡C—O—, ihr Ion |N≡C—$\overline{O}$|$^{(-)}$ und ihre N- bzw. C-Derivate haben die Gruppe N C O in linearer Lage. Das gleiche gilt für den Rhodanwasserstoff und seine Abkömmlinge. Auch das Cyanamid-Ion $\diagup N{=}C{=}N \diagdown^{(--)}$ ist linear gebaut und damit die Gruppe N C N auch in ihren Derivaten.

2. *Zentralatom* A = *Stickstoff.*

Linear sind N_2O und das Ion der Stickstoffwasserstoffsäure N_3. Ihre Formelbilder $\diagup N{=}N{=}O \diagdown$ und $\diagup N{=}N{=}N \diagdown^{(-)}$ tragen am Zentralatom keine unbeteiligten Elektronen.

„Gewinkelt" haften dagegen die Nachbarn am Stickstoff in den Oximen $\diagup C{=}\overline{N}\diagdown OH$, den Azoverbindungen $R\diagdown \underline{N}{=}\overline{\underline{N}}\diagdown R$ bzw. $R\diagup \overline{N}{=}\overline{N}\diagdown R$ und den Azoxyverbindungen $R\diagup \overline{N}{=}N\diagup \overline{O|}\diagdown R$, ebenso in dem Nitrit-Ion $|\underline{O}\diagup \overline{N}\diagdown \underline{O|}^{(-)}$ und damit in der salpetrigen Säure und ihren Derivaten (Estern) und den Nitrosoverbindungen —C—$\underline{N}\diagup \overline{O|}$. In allen diesen Fällen trägt der zentrale Stickstoff ein unbeteiligtes Elektronenpaar.

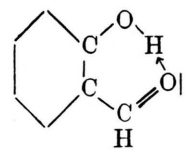
3. *Zentralatom* A = *Sauerstoff oder Schwefel.*

Die „Winkelung" des Wassers (s. o.) findet man in allen seinen Derivaten wieder, also in den Alkoholen, den Estern, den Äthern, allen Hydroxylgruppen, dem Wasserstoffperoxyd und seinen Derivaten. Stets sind am zentralen Sauerstoff zwei u. Ep. vorhanden.

Das gleiche gilt für den Schwefelwasserstoff und seine Derivate und läßt sich auch auf die entsprechenden Verbindungen des Selens und Tellurs übertragen.

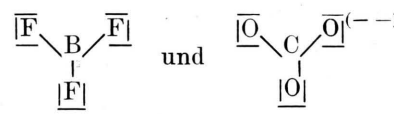
4. *Zentralatom* A = *Wasserstoff.*

Bei „Wasserstoffbrücken" ist der Wasserstoff mit zwei nächsten Nachbarn — wenn auch vielleicht nicht ganz gleichmäßig — verknüpft. Selbst trägt er sicher keine u. Ep. Dementsprechend ist das Ion F—H—F$^{(-)}$ linear gebaut. Im gleichen Sinne sind durch Wasserstoffbrücken entstandene Ringe aufzufassen. Der Ring des Salicylaldehyds ist ein *Fünf*-Eck, entsprechend der Formulierung, kein Sechs-Eck:

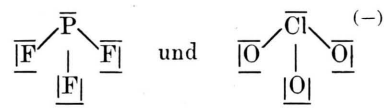


Die Anordnung der beiden Sauerstoffatome um den Brückenwasserstoff ist — annähernd? — linear.

B. Der räumliche Bau der Atomgruppierung AX_3 (X untereinander gleich oder verschieden) kann *eben* sein (alle vier Atome in einer Ebene) oder *pyramidal,* mit A an der Spitze einer dreiseitigen Pyramide. Beispiele für den ersten Fall, ebene Anordnung, sind BF_3 und $CO_3^{(--)}$, für den zweiten Fall, pyramidale Anordnung, PF_3 und $ClO_3^{(-)}$. Im ersten Fall tragen die Zentralatome B und C kein u. Ep.



Im zweiten Fall dagegen ist am Phosphor wie am Chlor je ein u. Ep. vorhanden.



Aus diesen Beispielen sei als zweite Regel formuliert:

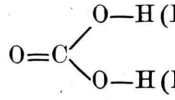
II. Atomgruppierungen der allgemeinen Formel AX_3 *haben ebene Anordnung* (X untereinander gleich oder verschieden), *wenn das Zentralatom* A *keine unbeteiligten Elektronen trägt. Es*

bildet sich pyramidale Anordnung, mit A *an der Spitze einer dreiseitigen Pyramide, aus, wenn das Zentralatom* A *unbeteiligte Elektronen — ein unbeteiligtes Elektronenpaar — trägt.*

Es seien folgende weitere Beispiele aufgezählt:

1. *Zentralatom* A = *Kohlenstoff.*

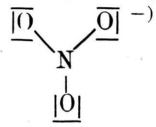
Ebene Gruppierung von drei Liganden um den Kohlenstoff ist vorhanden in der Kohlensäure und ihren Estern,



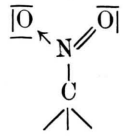
im Harnstoff und seinen Derivaten $O=C(NH_2)_2$, im Phosgen $O=CCl_2$, in der Carbaminsäure und ihren Derivaten. Ebenso ist es bei dem doppelt gebundenen Kohlenstoff in den Äthylenen $R_2C=CR_2$, in den Aldehyden $RCH=O$, den Ketonen, den Säurechloriden $RCCl=O$, den Säureamiden $RC(NH_2)=O$. Auch der aromatische Kohlenstoff des Benzols HC_6 — C ist hierher zu rechnen, da er mit den drei nächsten, mit ihm verknüpften Nachbarn in *einer* Ebene liegt. Das „vierte" Elektron wird für den aromatischen Zustand gebraucht, ist also nicht unbeteiligt.

2. *Zentralatom* A = *Stickstoff.*

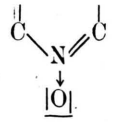
Ebene Anordnung um den Stickstoff ist nachgewiesen im Nitrat-Ion



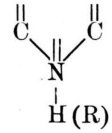
und damit in der Salpetersäure und ihren Estern anzunehmen, ebenso in der Nitrogruppe,



im Pyridin-*N*-oxyd



und vermutlich auch im Pyrrol und seinen *N*-Derivaten, bei dem die zwei Elektronen des N zum aromatischen Zustand



verbraucht sind.

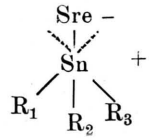
Andere N-Verbindungen mit pyramidalem Bau sind weiter unten angeführt. In den bisher angegebenen ist am Stickstoff kein u. Ep. anzunehmen.

3. *Zentralatom* A = *Bor.*

Ebene Lage ist erwiesen für die Moleküle BH_3, BF_3 und für das Ion $BO_3^{(---)}$. U. Ep. sind am Bor in diesen Substanzen nicht vorhanden.

4. *Zentralatom* A = *Zinn.*

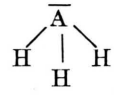
Vielleicht darf der folgende Fall angeführt werden: Salze des Methyl-äthyl-propyl-zinn-hydroxyds



mit optisch aktiven Säuren sind optisch aktiv, also tetraedrisch gebaut. Das Kation aber racemisiert sich sehr rasch, weil in ihm am Zinn kein u. Ep. vorhanden ist, die Tetraderform also verloren geht und dem ebenen Bau Platz macht.

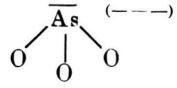
5. *Zentralatom* A = *Element der 5. Gruppe* (N, P, As, Sb).

Für die Wasserstoffverbindungen dieser Elemente von der Formel



ist pyramidaler Bau nachgewiesen. Am Zentralatom sitzt, als „vierter Ligand", ein u. Ep. Das gleiche ist der Fall für die Halogenverbindungen der allgemeinen Formel $AHlg_3$.

Für alle primären, sekundären und tertiären Amine, weiter für die Säureamide (um das N-Atom) darf ebenfalls pyramidaler Bau angenommen werden. Für das Ion

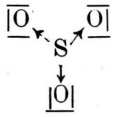


ist der pyramidale Bau erwiesen und damit auch für die analogen Ionen der anderen Elemente dieser Gruppe. Auch in diesen Fällen ist am Zentralatom ein u. Ep. vorhanden.

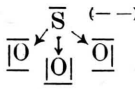
6. *Zentralatom* A = *Element der 6. Gruppe.*

a) Schwefel.

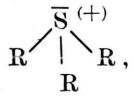
Das SO_3-Molekül ist eben gebaut. Das Zentralatom, der Schwefel, trägt in ihm kein u. Ep.



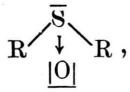
Dagegen ist das Sulfit-Ion pyramidal.



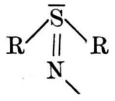
Einerlei, wie man es formuliert, es bleibt am Schwefel stets ein u. Ep., das nirgends anders untergebracht werden kann. Das gleiche ist der Fall in den Sulfonium-Ionen $SR_3^{(+)}$



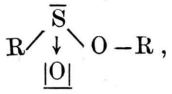
den Sulfoxyden



den Sulfimiden



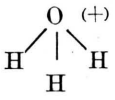
und den Sulfinsäureestern



deren Bau durch Spaltung in optisch aktive Komponenten als pyramidal (tetraedrisch) bewiesen ist.

b) Sauerstoff.

Eine pyramidale Lage ist auch für das Hydronium-Ion



anzunehmen und für seine „organischen" Derivate. Als solche hat man die Anlagerungsprodukte eines Protons an Alkohole, Ester, Äther, Acetale u. a. anzusehen. Der pyramidale Bau dieser Substanzen und damit die Möglichkeit ihrer Asymmetrie ist — trotz ihrer Unbeständigkeit — vielleicht von Bedeutung bei der fermentativen Spaltung von Estern, Acetalen, Glykosiden usw.

c) Auf die analogen Verbindungen des Selens und des Tellurs wird man die Ergebnisse an den Schwefelverbindungen unbedenklich übertragen dürfen.

7. *Zentralatom* A = *Element der 7. Gruppe.*

Pyramidale Struktur ist nachgewiesen für die Ionen $ClO_3^{(-)}$ (s. o.) und $BrO_3^{(-)}$. Auch in ihnen trägt das Zentralatom ein u. Ep.

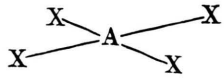
Die beiden Regeln haben nicht nur für einfache Moleküle oder Ionen Bedeutung. Ihre Anwendung auf Atomgruppen in größeren Molekülen kann für deren räumlichen Bau brauchbare Anhaltspunkte bieten. Dies ist z. B. der Fall in Peptiden, in denen die drei Nachbarn am Säureamid-Kohlenstoff in einer Ebene liegen, während am Säureamid-Stickstoff pyramidale Lagerung anzunehmen ist. Die ebene Anordnung der Kohlenstoffatome in kondensierten aromatischen Ringsystemen, bis hinauf zum Graphit, kann ebenfalls aus der ebenen Lage des aromatischen Kohlenstoffs mit seinen drei nächsten Nachbarn abgeleitet werden, ebenso die Lage der Kohlenstoffatome und der Stickstoffatome in *einer* Ebene in den Porphinen und Phthalocyaninen. An allen diese Atomen sind die Elektronen zur Bindung der Nachbarn oder für den aromatischen Zustand verbraucht, keine unbeteiligten, Platz beanspruchenden Elektronen mehr vorhanden.

Eine völlige Starrheit der Lage dieser Atomgruppierungen kann nicht behauptet werden. Außerhalb der Gruppe liegende Kräfte, des Moleküls oder des Kristalls, können — in einzelnen Fällen — deformierend wirken.

Aber die Regeln fassen ein großes experimentelles Material in für den Chemiker einfacher Form zusammen und können mit erheblicher Wahrscheinlichkeit auf neue Fälle angewandt werden. Sie sind einfacher und umfassender als die von Zachariasen[3] aufgestellten Formeln. Ob und wieweit diese Anschauungen und Regeln über das Formale hinaus eine physikalische Bedeutung haben, soll hier nicht erörtert werden.

C. Die Gedanken, die zu den beiden Regeln I und II geführt haben, sollen im folgenden noch

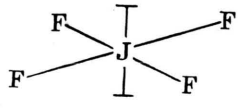
auf einige Beispiele des räumlichen Baus von Komplexen der Formel AX_4 ausgedehnt werden. Diese Komplexe können entweder eben:



oder tetraedrisch gebaut sein.

Die tetraedrische Anordnung ist die mehr symmetrische und wird sich ausbilden, wenn keine Gegenkräfte vorhanden sind. Diese können in der Raumerfüllung des Zentralatoms und der vier Liganden liegen. Sie können aber vielleicht auch — ähnlich wie bei den oben erörterten Fällen I und II — in dem Vorhandensein von unbeteiligten Elektronen in der äußeren Hülle des Zentralatoms zu suchen sein, z. B. in den folgenden Fällen:

In dem Salz $[JF_4]K$ ist das Ion $[JF_4]^-$ eben gebaut. Von den 8 Elektronen des Jodions sind vier zur Bindung der 4 Fluor verbraucht. 4 Elektronen, d. h. zwei Paare, sind unbeteiligt, können zwei Stellen einer oktaedrischen Anordnung um das Jod besetzen und damit die 4 Fluor in die Ebene der vier anderen Stellen drängen.



Komplexe der zweiwertigen Ionen vom Nickel, Kupfer, Palladium, Platin und vom dreiwertigen Gold, wie $[Ni(CN)_4]^{--}$, $[Cu(CN)_4]^{--}$, $[PdCl_4]^{--}$, $[PtCl_4]^{--}$, $[AuBr_4]^{---}$, sind eben (plan) gebaut. In allen Fällen liegt beim Zentral-Ion keine abgeschlossene Edelgasschale vor. Beim zweiwertigen Kupfer sind es $2+6+9$, bei den anderen $2+6+8$ Elektronen. Vielleicht hat man sich vorzustellen, daß von dieser nicht abgeschlossenen Schale Elektronen oder Elektronenpaare die Rolle der u. Ep. übernehmen, in einer oktaedrischen Anordnung um das Zentralatom an gegenüberliegenden Stellen zwei Plätze besetzen und damit für die vier anderen Liganden nur vier Plätze in einer *Ebene* übriglassen.

Im Gegensatz dazu haben einwertiges Kupfer und einwertiges Silber als Ionen in Komplexen eine abgeschlossene Edelgasschale $(2+6+10)$. Daraufhin ist der Komplex $NC-Ag-CN^{(-)}$ linear, der Komplex $[Cu(CN)_4]^{(---)}$ tetraedrisch gebaut. Es stehen aus der abgeschlossenen Elektronenschale des Zentral-Ions keine unbeteiligten Elektronen für die Beanspruchung von Plätzen einer oktaedrischen Anordnung zur Verfügung.

Eine aus diesen Beispielen abgeleitete dritte Regel könnte folgendermaßen lauten:

III. Komplexe AX_4 sind tetraedrisch gebaut, wenn das Zentral-Ion (Zentralatom) A keine unbeteiligten Elektronen in seiner äußeren Schale enthält und diese Schale edelgasähnlich abgeschlossen ist. Sie sind eben gebaut, wenn das Zentral-Ion (Zentralatom) in einer nicht edelgasähnlich abgeschlossenen äußeren Schale unbeteiligte Elektronen enthält.

Ob auch diese Regel in ähnlichem Umfang wie die Regeln I und II gilt, muß erst die weitere Prüfung ergeben.

Über die Umsetzung von Formaldehyd mit Cyclohexen und zur Kenntnis des Hexahydrosaligenins (II. Mitteilung)

Von Sigurd Olsen

Aus dem Allg. Chem. Universitätslaboratorium Göttingen

(Z. Naturforschg. **1**, 671—676 [1946]; eingegangen am 4. Juni 1946)

Im Rahmen einer Untersuchung über die Partialgleichgewichte der Formaldehyd-Cyclohexen-Umsetzung wurden das Cyclohexylacetat und das Formaldehyd-dicyclohexylacetal mit Formaldehyd, Eisessig und Schwefelsäure zur Reaktion gebracht. In beiden Fällen entstehen die gleichen Reaktionsprodukte wie bei der direkten Umsetzung des Cyclohexens. — Wie das Hexahydrosaligenin-formaldehydacetal (Methylenäther) lassen sich auch andere cyclische Acetale des Hexahydrosaligenins durch die Eisessig-Schwefelsäure-Spaltung in das Hexahydrosaligenin-diacetat überführen. — Durch eine thermische Essigsäureabspaltung erhält man aus Hexahydrosaligenin-diacetat Tetrahydrobenzylacetat, aus Hexahydrophthalanylacetat Tetrahydrophthalan.

Die Umsetzung zwischen Formaldehyd und Cyclohexen in Gegenwart von Eisessig und Schwefelsäure führt zu verschiedenen Stoffen, die z. Tl. durch Abspaltung oder Anlagerung von Essigsäure im Sinne eines Gleichgewichtes untereinander in wechselseitiger Beziehung stehen. An der Gesamtreaktion ist auch das System Cyclohexen—Cyclohexylacetat beteiligt[1]. Man gelangt daher bei der Umsetzung von Cyclohexylacetat oder Cyclohexanol mit Paraformaldehyd, Eisessig und Schwefelsäure im wesentlichen zu den gleichen Körpern wie bei der direkten Umsetzung des Cyclohexens: Tetrahydrophthalan (IX), Hexahydrosaligenin-formaldehydacetal (I), Tetrahydrobenzylacetat (VI), Hexahydrophthalanylacetat (VIII), Hexahydrosaligenin-diacetat (V). Hauptprodukt ist auch in diesem Falle das Hexahydrosaligenin-diacetat.

Daß es sich bei dieser Reaktion nicht etwa um eine direkte Kondensation zwischen Formaldehyd und dem unveränderten Molekül des Cyclohexylacetates handelt, ist auch aus dem Verhalten des *Hexahydroanisols*, das durch hydrierende Spaltung des *Formaldehyd-dicyclohexylacetals* (XII) gemäß Formelreihe A dargestellt wurde, bei der entsprechenden Umsetzung zu schließen. Hierbei erhielten wir einen großen Teil des Ausgangsmaterials unverändert zurück. Aus der geringen Menge höhersiedender Anteile konnten wir eine Fraktion gewinnen, deren Analysendaten einigermaßen auf das 2-Methoxy-hexahydrobenzylacetat (XIV) stimmen. Die Methoxylbestimmung ließ jedoch keine Methoxylgruppe erkennen, weshalb wir vermuten, daß bei der Reaktion das Hexahydroanisol zu einem kleinen Teil auf irgendeinem Wege[2] in Cyclohexen übergeht, das dann in bekannter Weise mit Formaldehyd weiterreagiert. Diese Deutung würde zu den analytischen Befunden nicht im Widerspruch stehen.

Wie das Cyclohexylacetat, so läßt sich auch das *Formaldehyd-dicyclohexylacetal* durch Kochen mit Paraformaldehyd, Eisessig und Schwefelsäure in Hexahydrosaligenin-diacetat und die anderen aus der Cyclohexenumsetzung bekannten Nebenprodukte überführen. Zu den gleichen Stoffen gelangt man, wenn man das Formaldehyd-dicyclohexylacetal ohne Zusatz von Paraformaldehyd nur mit Eisessig und Schwefelsäure erhitzt, woraus hervorgeht, daß der im Acetal gebundene Formaldehyd am Molekülaufbau teilnimmt. Die Ausbeuten an Hexahydrosaligenin- und Phthalanderivaten sind in diesem Falle entsprechend geringer. Zur Erklärung der Umsetzung erinnern wir an die in der I. Mitteilung beschriebene Eisessig-Schwefelsäure-Spaltung des Hexahydrosaligenin-formaldehydacetals (I), durch die es gelungen ist, die Acetalbindungen unter Bildung von Hexahydrosaligenin-diacetat zu sprengen. In bezug auf die vorliegende Reaktion darf man annehmen, daß das Formaldehyd-dicyclohexylacetal

[1] I. Mitteil.: Olsen u. Padberg, Z. Naturforschg. **1**, 448 [1946].

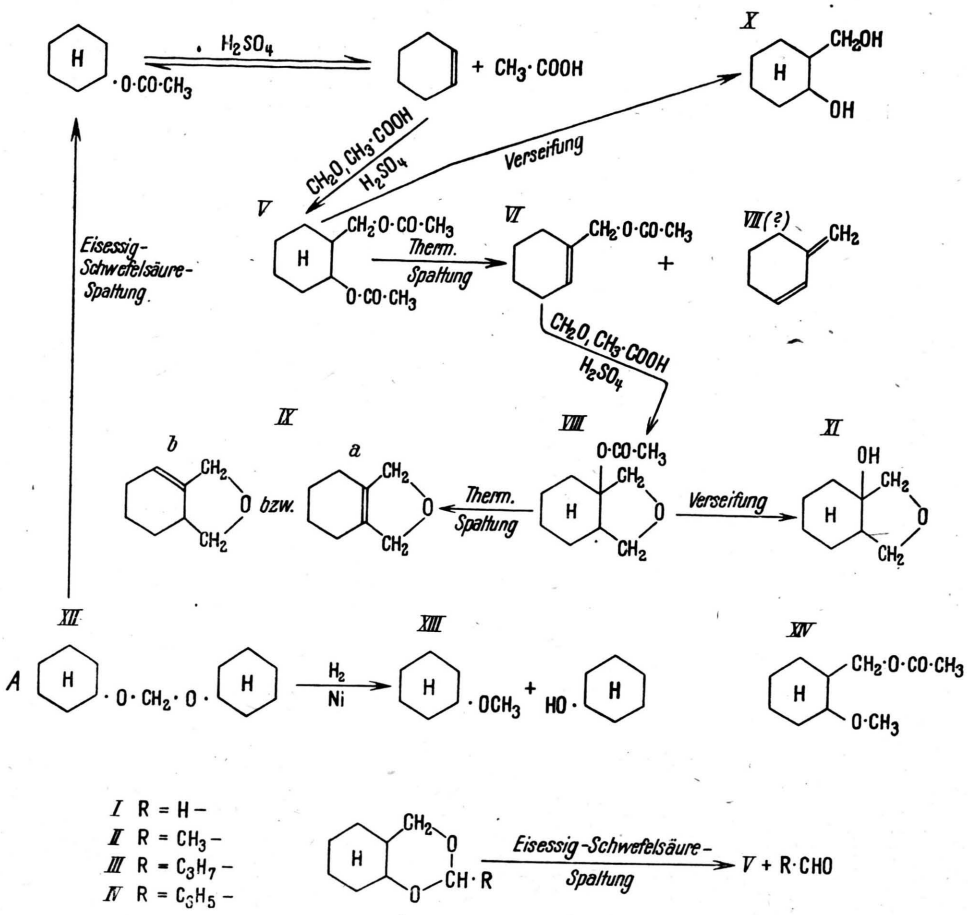
[2] z. B. durch die weiter unten beschriebene Eisessig-Schwefelsäure-Spaltung über das Cyclohexylacetat oder durch Abspaltung von Methylalkohol nach Mousseron u. Granger, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **206**, 922 [1938]; Chem. Zbl. **1939** II, 3562.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.



zunächst der Eisessig-Schwefelsäure-Spaltung unter Entstehung von Cyclohexylacetat und freiem Formaldehyd unterliegt. Das Cyclohexylacetat reagiert dann — wie bereits erwähnt — über die Zwischenstufe des Cyclohexens mit dem Formaldehyd weiter.

Die aus Cyclohexen oder auf einem der vorstehend beschriebenen Wege hergestellten Hexahydrosaligeninpräparate sind mehr oder minder durch Hexahydrophthalanol (XI) verunreinigt, das durch Destillation nur sehr schlecht abzutrennen ist. Es lag nahe, zur Reinigung die cyclischen Acetale des Hexahydrosaligenins heranzuziehen, nachdem in der Eisessig-Schwefelsäure-Spaltung des Hexahydrosaligenin-formaldehydacetals ein brauchbarer Weg zur Regenerierung des Hexahydrosaligenins gefunden worden war. Die Anwendung des *Formaldehyd-Acetals* dürfte aber nicht ratsam sein, da sich aus den Spaltstücken Hexahydrosaligenin-diacetat-Formaldehyd nach V → VI → VIII wieder Hexahydrophthalanylacetat bilden kann. Bei der Spaltung des *Acetaldehyd*-Acetals ist eine derartige nachträgliche Verunreinigung unwahrscheinlich, da Acetaldehyd, wie wir durch den Versuch einer Umsetzung mit Cyclohexen festgestellt haben, praktisch nicht mit cycloolefinischen Systemen des vorliegenden Typus reagiert.

Wir haben die Acetale II—IV durch Kondensation von Hexahydrosaligenin mit *Acetaldehyd*, *Butyraldehyd* und *Benzaldehyd* bereitet, das Acetaldehyd- und Benzaldehyd-Acetal der Spaltung unterworfen und dabei glatt Hexahydrosaligenindiacetat erhalten.

Wibaut und van Pelt jr.[3] haben an einem umfangreichen Untersuchungsmaterial gezeigt, daß sich bei der thermischen Spaltung von Acetaten nach Whitmore Olefine und Diolefine ohne Verschiebung der Doppelbindung gewinnen lassen. Darüber hinaus haben sie festgestellt, daß

[3] Recueil Trav. Chim. Pays-Bas **57**, 1055 [1938]; **60**, 55—64 [1941]; Chem. Zbl. **1939** I, 1536, **1942** I, 1488.

die Acetate primärer Alkohole höhere Zersetzungstemperaturen (ca. 500 bis 525°) als diejenigen sekundärer Alkohole (ca. 450°) beanspruchen. Durch die Anwendung dieser Ergebnisse auf die thermische Spaltung des Hexahydrosaligenindiacetates müßte es gelingen, durch passend gewählte Temperaturen bevorzugt zum Tetrahydrobenzylacetat (VI) oder Methylencyclohexen (VII) zu gelangen. Hexahydrophthalanylacetat (VIII) würde hierbei in Tetrahydrophthalan (IXa, b) übergehen. Wir haben Gemische aus Hexahydrosaligenin-diacetat und Hexahydrophthalanylacetat bei Temperaturen zwischen 360 und 600° im Stickstoffstrom zersetzt. Die bisherigen Befunde gestatten kein abschließendes Urteil über den Temperatureinfluß auf Art und Menge der entstehenden Produkte. Aus den abdestillierenden Zersetzungsgemischen konnten wir Tetrahydrophthalan, Tetrahydrobenzylacetat und einen Kohlenwasserstoff isolieren, dessen Elementaranalyse leidlich auf die Formel C_7H_{10} stimmt, und dem vielleicht die Konstitution VII zukommt. Dieser Kohlenwasserstoff polymerisiert sich schon nach kurzer Zeit — wahrscheinlich nach dem Prinzip der Diensynthese — zu einem dicken Öl, worauf es wohl zurückzuführen ist, daß auch bei frischen Präparaten nicht die theoretische Jodzahl (540), sondern im besten Falle etwa die Hälfte dieses Wertes (254) gefunden wurde:

Das Hexahydrosaligenin läßt sich durch Kochen mit Carbonsäureanhydriden oder durch Umsetzen mit Carbonsäurechloriden in Pyridin glatt in die entsprechenden Diester verwandeln. Auf diese Weise wurden das *Dipropionat*, das *Dibenzoat* und das *Dihexahydrobenzoat* hergestellt. Mit der äquimolekularen Menge Acetylchlorid reagiert es unter Bildung erheblicher Mengen Monoester.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Hedwig Padberg, Ursula Weiß, Maria-Magdalena Schatz[4], Inge Becker[4] und Gerhard Commer.)

Cyclohexylacetat — Eisessig — Schwefelsäure

100 g *Cyclohexylacetat* [$Sdp._{12}$ 62°, V.Z. 393 (Theorie 394), S.Z. 1,5], 106 g *Eisessig* und 3,5 ccm konz. *Schwefelsäure* werden unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Alle 6 Stdn. wird von dem Reaktionsgemisch die S.Z. bestimmt:

Vor dem Erhitzen	S.Z. 483
Nach 6-stdg. Erhitzen	S.Z. 518
Nach 12-stdg. Erhitzen	S.Z. 530
Nach 18-stdg. Erhitzen	S.Z. 528,5.

[4] Versuche z. Tl. aus einer Diplomarbeit Göttingen 1945.

Nun destilliert man langsam Cyclohexen (im Gemisch mit Essigsäure) zwischen 75 bis 82°/742 mm ab. Das Destillat wird mit gesättigter Soda- und Natriumsulfatlösung gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Die Destillation ergibt 27 g *Cyclohexen:* $Sdp._{754}$ 80 bis 83°, J.Z. 310,5 (Theorie 310).

Cyclohexylacetat — Paraformaldehyd in Eisessig

Eine Mischung aus 127 g *Paraformaldehyd*, 423 g *Eisessig* und 7 ccm konz. *Schwefelsäure* wird unter mechanischem Rühren bis zur vollständigen Auflösung des Paraformaldehyds erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 50° fügt man tropfenweise 400 g *Cyclohexylacetat* ($Sdp._{11}$ 60 bis 61°, V.Z. 391,7, S.Z. 0,7, OH-Z. 1,8) hinzu, wobei zur Vermeidung der Ausscheidung von Paraformaldehyd schwach erwärmt wird. Nach 12-stdg. Kochen unter Rückflußkühlung wird das erkaltete braune Reaktionsgemisch in 500 ccm Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wird hier, wie auch bei späteren Versuchen, in gleicher Weise behandelt: Man schüttelt die Ätherlösung wiederholt vorsichtig mit gesättigter Sodalösung, bis die untere wäßrige Schicht schwach alkalisch reagiert. Sie wird dann mit gesättigter Natriumsulfatlösung neutral gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und durch Destillation vom Äther befreit. — Nun werden 19 g einer farblosen Flüssigkeit vom $Sdp._{743}$ 39 bis 140° abdestilliert, die nicht berücksichtigt werden. Der Rückstand wird einer 6-maligen fraktionierten Destillation an der Widmer-Spirale unterworfen:

			V.Z.	S.Z.	OH-Z.	J.Z.
1.	$Sdp._{11}$ 53 bis 63°,	133,5 g,	—	—	—	—
2.	63 bis 67°,	7,5 g,	360,7	0,6	5,4	10,2
3.	67 bis 70°,	11,0 g,	357,5	0,1	0,7	8,4
4.	70 bis 72°,	3,5 g,	220,7	0,3	0,9	12,7
5.	72 bis 75°,	8,5 g,	130,0	0,1	9,2	26,8
6.	75 bis 81°,	1,5 g,	152,0	0,4	19,2	64,3
7.	81 bis 82°,	1,5 g,	—	—	—	73,9
8.	82 bis 111°,	1,0 g,	187,2	0,5	—	99,1
9.	111 bis 115°,	4,0 g,	246,8	1,4	21,1	9,3
10.	115 bis 120°,	0,5 g,	303,2	1,4	—	0,6
11.	120 bis 125°,	25,0 g,	325,9	0,3	37,9	5,5
12.	125 bis 128°,	38,0 g,	397,6	0,3	49.7	5,3
13.	128 bis 132°,	7.0 g	411,8	1,1	49,8	6,4
14.	132 bis 135°,	12,0 g,	423,8	0,2	45,3	7,0
15.	135 bis 149°,	4,0 g,	336,7	1,1	30,4	13,1
16.	Rückstand	81,5 g, braunes Glas.				

Die Frakt. 1 bis 3 enthalten vorwiegend nicht umgesetztes Cyclohexylacetat. Die Jodzahl der Frakt. 2 deutet auf die Anwesenheit von *Tetrahydrophthalan* (IX) hin. Die niedrigen Verseifungszahlen der Frakt. 4 bis 6 sprechen für die Anwesenheit von *Hexahydrosaligenin-formaldehydacetal* (Methylenäther) (I), die ansteigenden Jodzahlen bis zur Frakt. 8 für zunehmende Mengen *Tetrahydrobenzylacetat* (VI). Frakt. 9 enthält hauptsächlich *Hexahydrophthalanylacetat* (VIII). Durch Verseifen mit methylalkoholischer Kalilauge konnte daraus das freie *Hexahydrophthalanol* (XI), Schmp. 202°, isoliert werden. Die Mischschmelzpunktbestimmung mit einem aus Cyclohexen

gewonnenen analysenreinen Präparat zeigt keine Depression. Die Frakt. 12 bis 14 enthalten hauptsächlich *Hexahydrosaligenin-diacetat* (V) neben Hexahydrophthalanylacetat als Verunreinigung. Durch alkalische Verseifung wird daraus das freie Glykol (X) gewonnen, dessen Bisphenylurethan, Schmp. 153 bis 156 °, mit einem aus Cyclohexen gewonnenen, analysenreinen Vergleichspräparat durch Mischschmelzpunktbestimmung identifiziert wird.

Durch Zusatz größerer Mengen konz. Schwefelsäure läßt sich eine vollständigere Umsetzung erzielen und die Reaktionsdauer wesentlich abkürzen.

Auf die Wiedergabe der Versuchsprotokolle über die Umsetzungen von Cyclohexanol mit Paraformaldehyd, Eisessig und konz. Schwefelsäure, ebenso der gleichartigen von Formaldehyd-dicyclohexylacetal mit und ohne Paraformaldehyd unter ganz ähnlichen Reaktionsbedingungen mit entsprechenden Ergebnissen muß aus Raummangel verzichtet werden.

Formaldehyd-dicyclohexylacetal (Dicyclohexylformal) (XII)

300 g *Cyclohexanol*, 60 g *Paraformaldehyd* und 10 ccm konz. *Schwefelsäure* werden 8 Stdn. im Wasserbad auf 90 bis 95 ° erhitzt. Das braune Reaktionsgemisch wird nach dem Abtrennen der wäßrigen Schicht in 200 ccm Äther aufgenommen und wie üblich gewaschen und getrocknet. Nach mehrfacher Fraktionierung an der Widmer-Spirale gewinnt man 192 g einer farblosen Flüssigkeit vom $Sdp._{12}$ 138.5 °.

$C_{13}H_{24}O_2$. Ber. C 73,58, H 11,32.
Gef. C 73,59, H 11,37.

Hexahydroanisol

500 g *Formaldehyd-dicyclohexylacetal* werden mit 80 g vorreduziertem Nickel-Bimsstein-Katalysator bei 160 bis 170 ° und 100 bis 130 Atm. Wasserstoffdruck bis zur Sättigung hydriert (25 Stdn.). Nach Absaugen des Katalysators und viermaliger Destillation an der Widmer-Spirale erhält man 120 g einer farblosen Flüssigkeit vom $Kp._{750}$ 131 °. Spuren Cyclohexanol lassen sich durch Destillation über metallischem Natrium entfernen.

$C_7H_{14}O$. Ber. C 73,68, H 12.28.
Gef. C 73,38, H 12,22.

Hexahydroanisol-Paraformaldehyd in Eisessig

85 g *Hexahydroanisol*, 179 g *Eisessig*, 27 g *Paraformaldehyd* und 3,7 ccm konz. *Schwefelsäure* werden 8 Stdn. gekocht. Die Temperatur der siedenden Flüssigkeit, die sich allmählich dunkler färbt, sinkt während dieser Zeit von 112 ° auf 104 °. Die Aufarbeitung erfolgt wie vorher beschrieben. Die Rohdestillation führt zu folgenden Fraktionen:

1. $Sdp._{745}$ 54,5 bis 180 °, 68,7 g, farblos, flüssig, (Hauptmenge 120 bis 140 °)
2. $Sdp._{13}$ 105 bis 137 °, 5,8 g, farblos, flüssig,
3. $Sdp._{13}$ 145 bis 181 °, 5,8 g, gelb, dickflüssig,
4. Rückstand 23,0 g, braunes Glas.

Durch nochmalige Destillation der Frakt. 2 erhält man 2 g einer farblosen Flüssigkeit vom $Sdp._{11}$ 115 bis 120 ° (V.Z. 300, S.Z. 1,3).

$C_{10}H_{18}O_3$. Ber. C 64,52, H 9,68.
Gef. C 64,11, H 8,83.

Die Methoxyl-Bestimmung läßt keine Methoxylgruppe erkennen.

Hexahydrosaligenin-Ringacetale

a) *Acetaldehydacetal* (II): 50 g *Hexahydrosaligenin* [verunreinigt durch Hexahydrophthalanol, $Sdp._{12}$ 134 bis 137 °, OH-Z. 681,5 (Theorie 863)] werden mit 30 g *Acetaldehyd* vermischt, wobei sich neben einer schwachen Gelbfärbung eine leichte Erwärmung bemerkbar macht. Die Erwärmung verstärkt sich nach Zusatz von 25 ccm konz. *Salzsäure*. Bei $^1/_2$-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade tritt Schichtenbildung ein. Das Reaktionsgemisch wird mit 100 ccm Äther durchgeschüttelt und die wäßrige Schicht abgezogen. Die Ätherlösung wird in bekannter Weise behandelt. Nach mehrmaliger Destillation an der Widmer-Spirale erhält man 11,5 g einer farblosen Flüssigkeit vom $Sdp._{12}$ 75,5 °.

$C_9H_{16}O_2$. Ber. C 69,23, H 10,26.
Gef. C 69,07, H 10,15.

b) *Butyraldehydacetal* (III): Ein Gemisch aus 50 g *Hexahydrosaligenin* (vorstehend beschriebenes Präparat) und 41 g *Butyraldehyd* wird langsam mit 25 ccm konz. *Salzsäure* versetzt, wobei beträchtliche Wärmeentwicklung auftritt. Das Reaktionsgemisch färbt sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade zunehmend dunkler und hat sich nach $^1/_2$ Stde. in 2 Schichten geteilt. Der Ansatz wird wie üblich aufgearbeitet und destilliert. Ausb. 8 g farblose Flüssigkeit vom $Sdp._{13}$ 104,5 °.

$C_{11}H_{20}O_2$. Ber. C 71,74, H 10,87.
Gef. C 71,26, H 10,68.

c) *Benzaldehydacetal* (IV): Beim Vereinigen von 50 g *Hexahydrosaligenin* (verunreinigt durch Hexahydrophthalanol, $Sdp._{12}$ ca. 135 °, OH-Z. ca. 665), 61 g *Benzaldehyd* und 10 ccm konz. *Salzsäure* beobachtet man Erwärmung und zunehmende Rotfärbung. Nach 2-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade, wobei sich 2 Schichten bilden, wird mit 150 ccm Äther durchgeschüttelt und die Ätherlösung in bekannter Weise behandelt. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein gelbbraunes Öl, das zum großen Teil kristallisiert. Nach 2-maligem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man 21,5 g einer völlig farblosen Substanz vom Schmp. 70,5 °.

$C_{14}H_{18}O_2$. Ber. C 77,06, H 8,26.
Gef. C 77,24, H 8,38.

Hexahydrosaligenin aus Hexahydrosaligenin-acetaldehydacetal

64 g *Hexahydrosaligenin-acetaldehydacetal* werden mit 150 g *Eisessig* und 6 ccm konz. *Schwefelsäure* 6 Stdn. gekocht. Die Reaktionsflüssigkeit wird in 200 ccm Äther aufgenommen, wie üblich aufgearbeitet und destilliert:

1. Sdp.$_{12}$ 22 bis 80°, 2,0 g,
2. „ 80 bis 100°, 1,5 g,
3. „ 122 bis 127°, 52,5 g,
4. Rückstand 13,5 g, braunes Glas.

Nochmalige Destillation der Frakt. 3 ergibt:

			V.Z.	S.Z.	OH-Z.	n_D^{20}
1.	Sdp.$_{11}$ 120 bis 125°,	3,5 g	429,1	6,8	68,3	—
2.	„ 125 bis 125,5°,	45,0 g	450,6	0,4	66,1	1,45645
3.	Rückstand	3,0 g				

Frakt. 2 (Sdp.$_{11}$ 125 bis 125,5°) wird mit methylalkohol. Kalilauge verseift und das entstandene Hexahydrosaligenin destilliert:

1. Sdp.$_{10}$ 136 bis 138°, 5,0 g, schwach gelbst., dickflüss.
2. Sdp.$_{10}$ 138° (konst.), 13,0 g, schwach gelbst., dickflüss.
3. Rückstand 2,0 g, gelbes, dickfl. Öl.

Das aus Frakt. 2 (Sdp.$_{10}$ 138°) hergestellte *Bisphenylurethan* (Schmp. 152°) ist in allen Eigenschaften identisch mit dem in der I. Mitteil. beschriebenen.

Die *Spaltung des Hexahydrosaligenin-benzaldehydacetals* liefert in ganz entsprechender Weise ein durch nicht umgesetztes Acetal verunreinigtes Diacetat (zu niedrige Verseifungszahlen!).

Thermische Spaltung von Hexahydrosaligenindiacetat und Hexahydrophthalanylacetat

In einem Quarzkolben mit seitlichem Einleitungsrohr werden Gemische aus Hexahydrosaligenindiacetat und Hexahydrophthalanylacetat unter gleichzeitigem Durchleiten eines langsamen Stickstoffstromes zum Sieden erhitzt. Die Dämpfe gelangen in eine mit dem Erhitzungskolben durch Schliff verbundene, senkrecht darüberstehende Zersetzungskolonne aus Quarz von ca. 4 cm Durchmesser mit Raschig-Ringen aus dem gleichen Material. Die Kolonne kann mit Hilfe eines Heizdrahtes und eines Widerstandes von außen über eine Rohrlänge von etwa 50 cm auf die gewünschte Temperatur erhitzt werden. Die Temperaturmessung erfolgt im Innern der Kolonne mittels eines Thermoelementes in der Mitte des beheizten Rohrcylinders. Am oberen Ende der Kolonne befindet sich ein Claisen-Aufsatz mit angeschlossenem Kühler und mehreren Vorlagen, in denen die Zersetzungsprodukte kondensiert werden. Der Stickstoffstrom wird so reguliert, daß die Destillation langsam und stetig vonstatten geht.

Zur Demonstration führen wir das Ergebnis einer Zersetzung von 160 g „Acetatgemisch" bei 360 bis 400° an. Menge des erhaltenen Destillates: 145 g. Das Destillat wird in üblicher Weise gewaschen, getrocknet und 3-mal an der Widmer-Spirale destilliert:

1. Sdp.$_{749}$ 98 bis 104°, 10,1 g
2. „ 104 bis 114°, 8,0 g
3. „ 114 bis 116°, 19,5 g
4. Sdp.$_{13}$ 62 bis 66°, 8,5 g
5. „ 66 bis 71°, 7,6 g
6. „ 71 bis 80,5°, 3,0 g
7. „ 80,5 bis 81,8°, 16,1 g V.Z. 323,9, S.Z. 0,5, J.Z. 162,5
8. „ 81,8 bis 85,0°, 5,5 g
9. „ 106 bis 130°, 15,3 g
10. Rückstand 20,0 g

Hierin dürfte Frakt. 2 vielleicht ein Diolefin, Frakt. 4 hauptsächlich Tetrahydrophthalan und Frakt. 7 Tetrahydrobenzylacetat enthalten.

Aus entsprechend durchgeführten Zersetzungen bei 500 bis 600° haben wir folgende Produkte isolieren können:

1. Sdp.$_{743}$ 105°, farbl. flüss.
C_7H_{10}. Ber. C 89,36, H 10,64.
Gef. C 88,87, 88,85, H 9,95, 9,89.
2. Sdp.$_{755}$ 177 bis 178°, farbl. flüss. V.Z. 17,2, S.Z. 1,7, J.Z. 197,0.
$C_8H_{12}O$. Ber. C 77,42, H 9,68.
Gef. C 76,66, H 10,28.

Nach erneuter Destillation unter vermindertem Druck liegt eine Substanz vor vom Sdp.$_{12}$ 64 bis 65°. V.Z. 11,5, S.Z. 0,9, J.Z. 201,8 (Theorie 204,7).

Hexahydrosaligenin-dipropionat

100 g *Hexahydrosaligenin* (Sdp.$_{12}$ 137,5°, nicht ganz analysenrein) werden mit 300 g *Propionsäureanhydrid* 6 Stdn. unter Rückflußkühlung gekocht. Nach mehrmaliger Destillation erhält man folgende Fraktionen:

			V.Z.	S.Z.	OH-Z.
1.	Sdp.$_{13}$ 127 bis 142°,	49,8 g,	391,0	0,3	—
2.	142 bis 145°,	41,4 g,	437,5	0	0
3.	145 bis 151°,	3,9 g,	449,0	0	0
4.	151 bis 153°,	36,4 g,	451,0	0	0

Für *Hexahydrosaligenin-dipropionat* ber. V.Z. 463,7.

Hexahydrosaligenin — Acetylchlorid

Man löst 65 g *Hexahydrosaligenin* (OH-Z. 650, Sdp.$_{0,5}$ 108 bis 112,5°, verunreinigt durch Hexahydrophthalanol) in 350 g Pyridin und läßt unter mechanischem Rühren und Eiskühlung 39,2 g *Acetylchlorid* (Unterschuß) einfließen. Der Ansatz wird 1 Stde. im Wasserbad auf 90° erwärmt, dann unter Zusatz von Eis mit 20-proz. Schwefelsäure angesäuert und im Scheidetrichter mit 400 ccm Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wird wie üblich aufgearbeitet. Nach 2-maligem Fraktionieren liegen folgende Fraktionen vor:

			V.Z.	S.Z.	OH-Z.	J.Z.
1.	Sdp.$_{12}$ 123 bis 128 °,	6,0 g, farbl. fl.	—	—	—	—
2.	128 bis 130 °,	16,4 g, farbl. fl.	332,1	0,2	202,6	0,6
3.	130 °,	16,0 g, farbl. fl.	341,1	0,2	229,7	1,0
4.	Rückstand	2,0 g, gelb, fl.				

Für Monoacetylester berechnete V.Z. = OH-Z. = 326,2.

Hexahydrosaligenin-dibenzoat

70,5 g *Hexahydrosaligenin* (Sdp.$_{12}$ 136 bis 139 °, OH-Z. 740,4, verunreinigt durch Hexahydrophthalanol) werden mit 152 g *Benzoylchlorid* und 350 g Pyridin, wie vorstehend beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Neben niedriger siedenden Anteilen erhält man folgende Hauptfraktion:

Sdp.$_{0,3}$ 210 bis 215 °, 95 g, farbl. zähfl., V.Z. 323,5 (Theorie 332,0), S.Z. 3,0, OH-Z. 0, J.Z. 0,5.

Hexahydrosaligenin-dihexahydrobenzoat

130 g *Hexahydrosaligenin* (Sdp.$_{12}$ 133 bis 135 °, OH-Z. 547,4, verunreinigt durch Hexahydrophthalanol), 295 g *Hexahydrobenzoylchlorid* und 645 g Pyridin werden, wie beim Acetylchloridansatz beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Nach wiederholter Destillation erhält man neben niedriger siedenden Produkten 74 g eines gelben, dickflüssigen Öles vom Sdp.$_{0,1}$ 186 °, V.Z. 284,6 (Theorie 320,6), S.Z. 0,4, OH-Z. 4,9, J.Z. 0,3.

An dieser Stelle danken wir Frl. Gertrud Merkel für die Ausführung der chemischen Kennzahlanalysen.

Über die Umsetzung von Formaldehyd mit Äthylen

Von Sigurd Olsen

Aus dem Allg. Chem. Universitätslaboratorium Göttingen

(Z. Naturforschg. 1, 676—682 [1946]; eingegangen am 4. Juni 1946)

Das Äthylen reagiert mit Formaldehyd in Gegenwart von Eisessig und Schwefelsäure unter Bildung von Trimethylenglykol-diacetat und Pentaglycerin-triacetat. Das Trimethylenglykol-diacetat läßt sich durch Destillation mit Schwefelsäure oder durch einen Crackprozeß in Allylacetat überführen. Dieses liefert beim Behandeln mit Formaldehyd höhersiedende Ester, die wahrscheinlich als perhydrierte Furanderivate anzusprechen sind.

Aus unseren Arbeiten über die Umsetzung von Formaldehyd mit Cyclohexen[1,2] hatten sich Fragen ergeben, die uns dazu führten, rein aliphatische Olefine, und zwar zuerst das Äthylen, auf Analogien zu prüfen. Für diesen Zweck wäre freilich ein höhersiedendes Olefin wegen der einfacheren präparativen Handhabung geeigneter gewesen, jedoch verfolgten wir gleichzeitig das weiter gesteckte Ziel, von dem bei der Reaktion zu erwartenden Trimethylenglykol aus zum Glycerin zu gelangen.

Wenn das Äthylen mit Formaldehyd in Eisessig unter dem katalytischen Einfluß von Schwefelsäure dem Cyclohexen analog reagiert, könnten folgende Reaktionsprodukte entstehen: 2.5-Dihydro-furan, Äthylacetat, Allylacetat, 1.3-Dioxan, 3-Acetoxy-tetrahydrofuran und Trimethylenglykol-diacetat.

[1] Olsen u. Padberg, Z. Naturforschg. 1, 448 [1946].

[2] Olsen, Z. Naturforschg. 1, 671 [1946].

I. Der Autoklavenversuch

Die Reaktion, die zur Erreichung einer möglichst hohen Äthylenkonzentration unter Druck ausgeführt wurde[3], ergab unter den niedriger siedenden Anteilen eine Fraktion vom Sdp.$_{752}$ 56 bis 58 °, die noch nicht sicher identifiziert worden ist. Weitere niedrigsiedende Produkte bis zum Siedepunkt des 1.3-Dioxans (Sdp. 106 °), insbesondere Allylacetat, wurden nicht gefunden. Es ist möglich, daß das 1.3-Dioxan beim Waschprozeß verlorengegangen ist. Aus den höhersiedenden Fraktionen wurden isoliert: 1. *Trimethylenglykol-diacetat* (II), das in das freie Trimethylenglykol übergeführt wurde; dieses wurde als Bisphenylurethan identifiziert. 2. *Pentaglycerin-triacetat* (III), aus dem freies Pentaglycerin dargestellt wurde. Als Leitfaden bei der Entscheidung über

[3] Leider stand uns komprimiertes Äthylen nur für wenige Ansätze zur Verfügung, weshalb wir uns bezüglich der Verwendung des aus der Synthese gewonnenen Materials größte Beschränkungen auferlegen mußten.

			V.Z.	S.Z.	OH-Z.	J.Z.
1. Sdp.$_{12}$	123 bis 128 °,	6,0 g, farbl. fl.	—	—	—	—
2.	128 bis 130 °,	16,4 g, farbl. fl.	332,1	0,2	202,6	0,6
3.	130 °,	16,0 g, farbl. fl.	341,1	0,2	229,7	1,0
4. Rückstand		2,0 g, gelb, fl.				

Für Monoacetylester berechnete V.Z. = OH-Z. = 326,2.

Hexahydrosaligenin-dibenzoat

70,5 g *Hexahydrosaligenin* (Sdp.$_{12}$ 136 bis 139 °, OH-Z. 740,4, verunreinigt durch Hexahydrophthalanol) werden mit 152 g *Benzoylchlorid* und 350 g Pyridin, wie vorstehend beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Neben niedriger siedenden Anteilen erhält man folgende Hauptfraktion:

Sdp.$_{0,3}$ 210 bis 215 °, 95 g, farbl. zähfl., V.Z. 323,5 (Theorie 332,0), S.Z. 3,0, OH-Z. 0, J.Z. 0,5.

Hexahydrosaligenin-dihexahydrobenzoat

130 g *Hexahydrosaligenin* (Sdp.$_{12}$ 133 bis 135 °, OH-Z. 547,4, verunreinigt durch Hexahydrophthalanol), 295 g *Hexahydrobenzoylchlorid* und 645 g Pyridin werden, wie beim Acetylchloridansatz beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Nach wiederholter Destillation erhält man neben niedriger siedenden Produkten 74 g eines gelben, dickflüssigen Öles vom Sdp.$_{0,1}$ 186 °, V.Z. 284,6 (Theorie 320,6), S.Z. 0,4, OH-Z. 4,9, J.Z. 0,3.

An dieser Stelle danken wir Frl. Gertrud Merkel für die Ausführung der chemischen Kennzahlanalysen.

Über die Umsetzung von Formaldehyd mit Äthylen

Von Sigurd Olsen

Aus dem Allg. Chem. Universitätslaboratorium Göttingen

(Z. Naturforschg. 1, 676—682 [1946]; eingegangen am 4. Juni 1946)

Das Äthylen reagiert mit Formaldehyd in Gegenwart von Eisessig und Schwefelsäure unter Bildung von Trimethylenglykol-diacetat und Pentaglycerin-triacetat. Das Trimethylenglykol-diacetat läßt sich durch Destillation mit Schwefelsäure oder durch einen Crackprozeß in Allylacetat überführen. Dieses liefert beim Behandeln mit Formaldehyd höhersiedende Ester, die wahrscheinlich als perhydrierte Furanderivate anzusprechen sind.

Aus unseren Arbeiten über die Umsetzung von Formaldehyd mit Cyclohexen[1,2] hatten sich Fragen ergeben, die uns dazu führten, rein aliphatische Olefine, und zwar zuerst das Äthylen, auf Analogien zu prüfen. Für diesen Zweck wäre freilich ein höhersiedendes Olefin wegen der einfacheren präparativen Handhabung geeigneter gewesen, jedoch verfolgten wir gleichzeitig das weiter gesteckte Ziel, von dem bei der Reaktion zu erwartenden Trimethylenglykol aus zum Glycerin zu gelangen.

Wenn das Äthylen mit Formaldehyd in Eisessig unter dem katalytischen Einfluß von Schwefelsäure dem Cyclohexen analog reagiert, könnten folgende Reaktionsprodukte entstehen: 2.5-Dihydro-furan, Äthylacetat, Allylacetat, 1.3-Dioxan, 3-Acetoxy-tetrahydrofuran und Trimethylenglykol-diacetat.

[1] Olsen u. Padberg, Z. Naturforschg. 1, 448 [1946].

[2] Olsen, Z. Naturforschg. 1, 671 [1946].

I. Der Autoklavenversuch

Die Reaktion, die zur Erreichung einer möglichst hohen Äthylenkonzentration unter Druck ausgeführt wurde[3], ergab unter den niedriger siedenden Anteilen eine Fraktion vom Sdp.$_{752}$ 56 bis 58 °, die noch nicht sicher identifiziert worden ist. Weitere niedrigsiedende Produkte bis zum Siedepunkt des 1.3-Dioxans (Sdp. 106 °), insbesondere Allylacetat, wurden nicht gefunden. Es ist möglich, daß das 1.3-Dioxan beim Waschprozeß verlorengegangen ist. Aus den höhersiedenden Fraktionen wurden isoliert: 1. *Trimethylenglykol-diacetat* (II), das in das freie Trimethylenglykol übergeführt wurde; dieses wurde als Bisphenylurethan identifiziert. 2. *Pentaglycerin-triacetat* (III), aus dem freies Pentaglycerin dargestellt wurde. Als Leitfaden bei der Entscheidung über

[3] Leider stand uns komprimiertes Äthylen nur für wenige Ansätze zur Verfügung, weshalb wir uns bezüglich der Verwendung des aus der Synthese gewonnenen Materials größte Beschränkungen auferlegen mußten.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

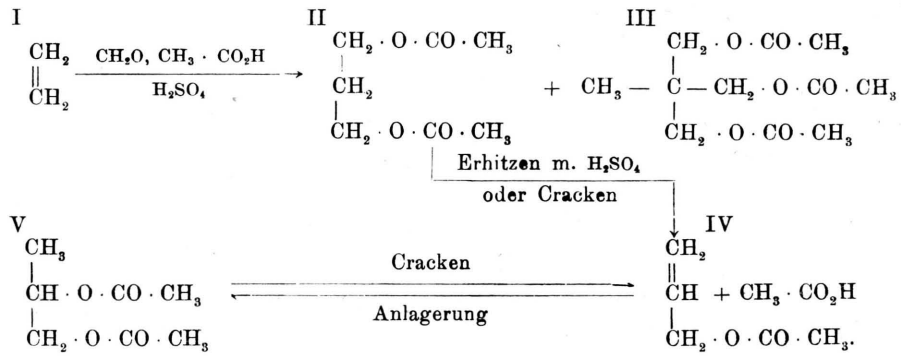
This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

die Konstitution des letzteren diente folgende Überlegung: Einerseits gibt es mehrere Beispiele für den Übergang des Trimethylenglykols in Propionaldehyd[4]. Andererseits haben Hosaeus[5] sowie Koch und Zerner[6] diesen durch alkalische Kondensation mit Formaldehyd nach der Tollens schen Reaktion in 2-Methyl-2-methylol-propandiol-(1.3) oder Pentaglycerin übergeführt. Hiermit ist jedoch noch nicht gesagt, daß die Reaktion tatsächlich diesen Verlauf nimmt. Unsere Substanz stimmte mit derjenigen von Hosaeus sowohl im Schmelzpunkt als auch in der Fähigkeit zur Sublimation und zur Bildung eines Triacetates überein, so daß an der Identität beider Substanzen nicht zu zweifeln war. Das wesentliche Ergebnis der Drucksynthese sei daher vorläufig durch die Formelfolge I → II + III wiedergegeben.

Da sich aus dem Druckversuch keine weiteren Einzelheiten über den Reaktionsverlauf entnehmen ließen, sollten nachstehende Versuche weiteren Aufschluß geben.



II. Gleichgewichtsuntersuchung

Wir haben uns zunächst gefragt, ob das zwischen Tetrahydrobenzylacetat und Hexahydrosaligenin-diacetat beobachtete Gleichgewicht[1] auch für das Paar Allylacetat–Trimethylenglykol-diacetat (II ⇄ IV) Gültigkeit besitzt. Aus den Arbeiten von Urushibara und Takebayashi[7] sowie Kharasch[8] geht hervor, daß die Anlagerung von Bromwasserstoff an Allylbromid durch Innehaltung bestimmter Versuchsbedingungen entweder bevorzugt zum 1.2- oder zum 1.3-Dibrompropan führt. Mit ähnlichen Verhältnissen wäre grundsätzlich auch bei der Anlagerung von Essigsäure an Allylacetat zu rechnen. Wir haben durch Erhitzen von Trimethylenglykol-diacetat mit einer geringen Menge Schwefelsäure Allylacetat erhalten. Umgekehrt konnten wir bei dem Versuch, Essigsäure an Allylacetat durch Erhitzen im Rohr anzulagern, in Übereinstimmung mit Béhal und Desgrez[9] jedoch nur Propylenglykol-diacetat (V) isolieren. Auch Zusätze wie Schwefelsäure oder Ferrosulfat vermochten an diesem Reaktionsverlauf nichts zu ändern.

III. Umsetzung von Allylacetat mit Formaldehyd

In Analogie zu der Umsetzung von Tetrahydrobenzylacetat mit Formaldehyd in Eisessig[1], müßte die entsprechende Umsetzung des Allylacetats bzw. Allylalkohols zum 2.5-Dihydro-furan, 3-Acetoxy-tetrahydro-furan (VI) und Trimethylenglykol-diacetat (II) führen. Die Reaktion lieferte zwei einheitliche Fraktionen $Sdp._{10}$ 63,2 bis 63,5° und $Sdp._{10,5}$ 146 bis 146,5°. Bei der niedriger siedenden Fraktion von der Formel $C_6H_{10}O_3$ handelt es sich vermutlich um 3-Acetoxy-tetrahydro-

[4] Nef, Liebigs Ann. Chem. **335**, 206; Chem. Zbl. **1904** II, 1139; Rix, Mh. Chem. **25**, 273; Chem. Zbl. **1904** I, 1401; Neuberg u. Rewald, Biochem. Z. **71**, 163; Chem. Zbl. **1915** II, 879.

[5] Hosaeus, Liebigs Ann. Chem. **276**, 76; Chem. Zbl. **1893** II, 528.

[6] Koch u. Zerner, Mh. Chem. **22**, 443; Chem. Zbl. **1901** II, 525.

[7] Urushibara u. Takebayashi, Bull. chem. Soc. Japan **11**, 692, 754, 798 [1936]; **12**, 51, 138, 173 [1937]; **13**, 400 [1938]; Chem. Zbl. **1938** I, 3453; **1939** I, 89.

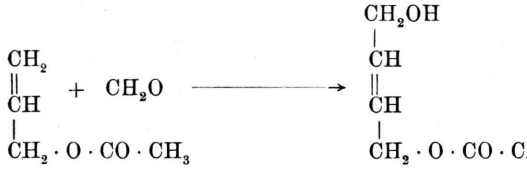
[8] Kharasch, vergl. A. PP. 2058465 und 2058466 v. 16. Dez. 1933; Chem. Zbl. **1937** I, 4293.

[9] Béhal u. Desgrez, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **114**, 676; Ber. dtsch. chem. Ges. **25** (Ref.), 463 [1892].

furan (VI). Der höhersiedenden Fraktion $C_9H_{14}O_5$ dürfte vielleicht die Konstitution des 3-Acetoxy-4-acetoxymethyl-tetrahydrofurans (VII) zukommen. Die Bildung beider Verbindungen läßt sich durch folgendes Reaktionsschema veranschaulichen:

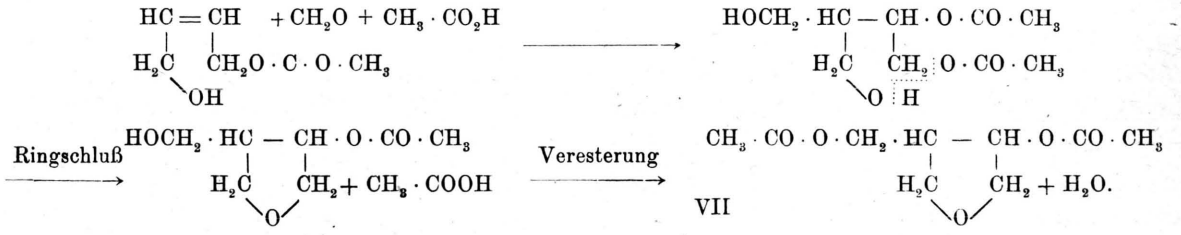
A) Zuerst erfolgt Veresterung des Allylalkohols zum Allylacetat.

B) Das Allylacetat setzt sich mit Formaldehyd unter Bildung des Buten-(2)-diol-(1.4)-monoacetates um:



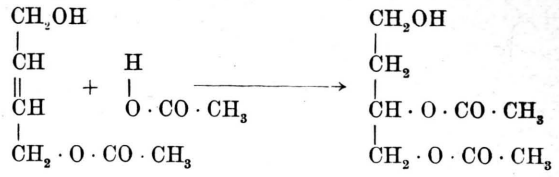
C) Das Buten-(2)-diol-(1.4)-monoacetat kann verschiedenartig reagieren:

1. kann es an seine olefinische Doppelbindung Essigsäure addieren:

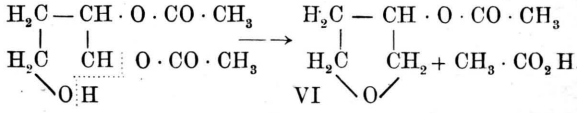


Selbstverständlich hätte man in den vorstehenden Formeln den Ringschluß schon unter B beim Buten-(2)-diol-(1.4)-monoacetat annehmen und die folgenden Umsetzungen dann am Grundkörper des 2.5-Dihydro-furans erklären können. Da wir dieses jedoch aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert haben und auch die Essigsäureanlagerung an das analoge Tetrahydrophthalan bisher nicht verwirklichen konnten, haben wir von dieser Deutungsmöglichkeit Abstand genommen. Die Formeln VI und VII sind aus der Synthese und der Analogie zu den Reaktionen des Tetrahydrobenzylacetates deduziert. Sie bedürfen daher noch der analytisch-präparativen Bestätigung. — Auch bei dieser Umsetzung haben wir kein Trimethylenglykol-diacetat erhalten.

[10] Prins, Chem. Weekbl. **14**, 923 [1917]; **16**, 1510 [1919]; Chem. Zbl. **1918** I, 168; **1920** I, 423; Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **27**, 1496; Chem. Zbl. **1919** III, 1001; Recueil Trav. chim. Pays-Bas **51** ([4] 13), 469 [1932]; Chem. Zbl. **1932** II, 854.



Das so entstandene Butantriol-(1.3.4)-diacetat geht unter den vorliegenden Bedingungen wegen der Möglichkeit zur Fünfringbildung in das 3-Acetoxy-tetrahydrofuran (VI) über:



2. kann sich das Buten-(2)-diol-(1.4)-monoacetat nach dem Prinzip der Prinsschen Reaktion[10] gleichzeitig mit Formaldehyd und Essigsäure unter Bildung des 2-Oxymethyl-butantriol-(1.3.4)-diacetates umsetzen, das dann unter Ringschluß und Veresterung in das 3-Acetoxy-4-acetoxymethyl-tetrahydrofuran (VII) übergeht:

IV. Abwandlung des Trimethylenglykol-diacetates

Nach unseren am Hexahydrosaligenin-diacetat gewonnenen Erfahrungen[2] lag es nahe, die thermische Essigsäureabspaltung auch auf das Trimethylenglykol-diacetat zur Darstellung von Allylacetat anzuwenden. Wir zersetzten Trimethylenglykol-diacetat im langsamen Stickstoffstrom bei 565° mit dem erwarteten Erfolg. Im Hinblick auf die geringe Menge Ausgangsmaterial war die Ausbeute gut. Allylacetat konnte auch durch thermische Spaltung von Propylenglykol-diacetat erhalten werden.

Die Synthese des Allylacetates aus Äthylen gemäß der Reaktionsfolge I → II → IV darf als ein Kernstück angesehen werden zu jenen Verfahren, die die Darstellung des Glycerins über die Allylstufe verwirklichen, wodurch gleichzeitig ein neuer Weg zu dessen Totalsynthese offensteht.

Bei einem Versuch, vom Trimethylenglykol-diacetat durch vorsichtige Chlorierung zum β-Chlor-diacetin zu gelangen, dessen Verseifung direkt zum Glycerin führen würde, erfolgte im Uviol-Licht rasche Chloraufnahme. Wohl infolge Überdosierung entstanden im wesentlichen perchlorierte Produkte. Die Halogenierungsversuche werden fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche[11]

Mitbearbeitet von Hedwig Padberg und Ursula Weiß

Äthylen-Paraformaldehyd in Eisessig

In einem 2-*l*-Autoklaven aus V2A-Stahl wird zu 200 g *Paraformaldehyd*, 800 g *Eisessig* und 28 ccm konz. *Schwefelsäure* *Äthylen* bis zu einem Druck von 50 Atm. kalt aufgepreßt. Nun wird 3 Stdn. auf 130 bis 140° erhitzt, wobei der Druck auf 73 Atm. ansteigt. Nach dem Erkalten beträgt der Druck 42 Atm. und ist nach weiterem 16-stdg. Erhitzen unverändert; man entspannt bis nahezu Atmosphärendruck und preßt erneut 48 Atm. frisches Äthylen nach. Nach 2-stdg. Erhitzen auf 130° und Wiedererkalten ist der Druck auf 34 Atm. gesunken. Weiteres 8-stdg. Erhitzen bewirkt keinen Druckabfall. Entspannen, Nachpressen (45 Atm.) und Erhitzen werden noch einmal in gleicher Weise wiederholt. Nach 5-stdg. Erhitzen beträgt der Druck im erkalteten Autoklaven 35 Atm. und bleibt hier bei weiterem 23-stdg. Erhitzen praktisch konstant. Das Reaktionsgemisch, eine braun-schwarze, lauchartig riechende Flüssigkeit, wird über Glaswolle filtriert, mit 106 g wasserfreier Soda versetzt und durch Destillation bei 744 mm in folgende Fraktionen zerlegt:

1. 57 bis 100°, farbl. Flüss.,
2. 100 bis 114°, farbl. Flüss.,
3. Rückstand braunes Öl.

Frakt. 1 wird im Scheidetrichter mit gesättigter Sodalösung geschüttelt. Nach dem Absetzen hat sich an der Flüssigkeitsoberfläche eine farblose Schicht abgeschieden. Diese wird mit gesättigter Natriumsulfatlösung gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Die Destillation ergibt ca. 17 g einer farblosen Flüssigkeit vom $Sdp._{743}$ 55 bis 75°. Daraus werden durch wiederholte Destillation 3 Fraktionen gewonnen:

1a. $Sdp._{752}$ 55,3 bis 56°, farbl. Fl., V.Z. 765,4, S.Z. 0, C 47,59%, H 8,31%
2a. „ 56 „ 58°, „ „ V.Z. 743,7, S.Z. 0,9, C 47,52%, H 8,29%
3a. „ 58 „ 59°, „ „ V.Z. —, S.Z. —, C 49,82%, H 9,13%

Berechnet für Methylacetat $C_3H_6O_2$: C 48,65%, H 8,11% V.Z. 758,2

Frakt. 2 ist nicht aufgearbeitet worden.

Der Rückstand 3 wird in Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wird filtriert und so lange mit gesättigter Sodalösung geschüttelt, bis die wäßrige Schicht schwach alkalisch reagiert, mit gesättigter Natriumsulfatlösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhält man durch wiederholte Destillation an der Widmer-Spirale folgende Fraktionen:

1. $Sdp._{11}$ 22 bis 81°, farbl. Fl., 5,7 g
2. „ 81 „ 82°, „ „ 3,3 g
3. „ 90 „ 91,8°, „ „ 0,8 g
4. „ 91,8 „ 92,0°, „ „ 47,0 g, V.Z. 657,1, S.Z. 0,3, OH-Z. 21,0, J.Z. 1,3, n_D^{17} 1,4201

Trimethylenglykol-diacetat $C_7H_{12}O_4$. Ber. C 52,50, H 7,50, V.Z. 701,4 Gef. C 52,83, H 7,89

5. 110 bis 151,5°, farbl. Fl., 12,7 g
6. 151,5 „ 151,8°, gelbst. Fl., 41,0 g, V.Z. 641,1, S.Z. 0,8, OH-Z. 56,4, J.Z. 0, n_D^{18} 1,4395

Pentaglycerin-triacetat $C_{11}H_{18}O_6$. Ber. C 53,66, H 7,32, V.Z. 684.2 Gef. C 53,42, H 7,67

7. Rückstand braun, dickfl. 50,0 g

Trimethylenglykol (IV) aus dem Diacetat

1. *Mit methylalkohol. Kalilauge:* 9,3 g *Trimethylenglykol-diacetat* (nach der vorstehend beschriebenen Methode hergestellt: V.Z. 670, S.Z. 0,2, J.Z. 0,2. C 52,98%, H 7,77%) werden mit überschüssiger methylalkohol. Kalilauge 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der Methylalkohol wird abdestilliert und der Rückstand mit verd. Schwefelsäure neutralisiert. Man dampft auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne ein und extrahiert das zurückbleibende Salzgemisch mehrfach mit Alkohol. Nach Vertreiben des Alkohols erhält man durch Destillation bei 10 mm eine etwas gelbstichige Flüssigkeit, die im wesentlichen bei etwa 105° übergeht. Sie schmeckt intensiv süß. n_D^{20} 1,4355.

Das Bis-phenylurethan schmilzt nach 4-maligem Umkristallisieren aus Benzol zwischen 136,5 bis 137,5°.

$C_{17}H_{18}O_4N_2$. Ber. C 64,97, H 5,73, N 8,92. Gef. C 65,51, H 6,09, N 8,86.

2. *Mit methylalkohol. Salzsäure:* 13,7 g *Trimethylenglykol-diacetat* ($Sdp._{11}$ 91,8 bis 92°, V.Z. 657,1, S.Z. 0,3, OH-Z. 21,0, J.Z. 1,3) werden mit 20 ccm 3-proz. methylalkohol. Salzsäure in einem Claisen-Kolben mit schräg nach oben gestelltem Kühler 1 Stde. gekocht. Dann destilliert man 18 ccm Lösungmittel ab, fügt zwecks vollständiger Umsetzung 15 ccm 1-proz. methylalkohol. Salzsäure wieder hinzu und erhitzt erneut 1/2 Stde. in der beschriebenen Weise. Nach Vertreiben des Lösungsmittels wird bei 12 mm destilliert. Nach einem geringen Vorlauf (0,9 g) geht das Glykol als farbloses, dickflüssiges Öl etwas trübe bei 110 bis 111°/12 mm über. Ausb. 5,1 g. Es wird noch einmal destilliert: $Sdp._{11}$ 108 bis 108,2°. $n_D^{11,5}$ 1,4389.

Bis-phenylurethan aus Methanol, Schmp. 136 bis 138,2°. Mischschmelzpunkt mit einem aus Trimethylenbromid (Kahlbaum) bereiteten Präparat zeigt keine Depression.

[11] Alle angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

Trimethylenglykol-diacetat aus Trimethylenbromid[12]

144 g frisch geschmolzenes, feinpulverisiertes Kaliumacetat werden mit 202 g *Trimethylenbromid* (Kahlbaum) und 64 g Eisessig vermischt und 3½ Stdn. unter Rückflußkühlung und gelegentlichem Umschwenken gekocht. Die erste Destillation ergibt 162 g Destillat vom $Sdp._{759}$ 120 bis 208°. Nach 3-maliger Fraktionierung an der Widmer-Spirale gewinnt man 72 g *Diacetat* als farblose Flüssigkeit vom $Sdp._{11}$ 92°. n_D^{17} 1,4192.

Das hieraus mit methylalkohol. Salzsäure hergestellte *Trimethylenglykol* erwies sich in allen Eigenschaften als identisch mit dem aus dem Autoklavenversuch stammenden.

Pentaglycerin (V) aus dem Triacetat

1. *Mit methylalkohol. Kalilauge:* 14,7 g *Pentaglycerintriacetat* (V.Z. 646,0, S.Z. 0,3, J.Z. 0,6; gef. C 53,33%, H 7,36%) werden mit überschüssiger methylalkohol. Kalilauge durch 2-stdg. Kochen verseift. Nach dem Abdestillieren des Methylalkohols wird mit verd. Schwefelsäure neutralisiert und auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne eingedampft. Der Eindampfrückstand wird im Soxhlet mit Äther (worin die Substanz sehr schwer löslich ist) während 10 Stdn. möglichst erschöpfend extrahiert. Man erhält 4,5 g einer kristallinen Substanz vom Schmp. 190 bis 194°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol-Äther ist das Präparat vollkommen farblos und schmilzt zwischen 199 bis 200°. Es schmeckt süß und ist sublimierbar.

$C_5H_{12}O_3$. Ber. C 50,00, H 10,00.
Gef. C 50,10, H 9,85.

2. *Mit methylalkohol. Salzsäure:* 10 g *Pentaglycerintriacetat* (V.Z. 641,1, S.Z. 0,8, OH-Z. 56,4, J.Z. 0; gef. C 53,42%, H 7,67%) werden mit 30 ccm 1-proz. methylalkohol. Salzsäure 2 Stdn. gekocht. Nach dem Vertreiben des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelbes Öl, das beim Erkalten erstarrt. Man nimmt in wenig absol. Methanol auf und fällt mit wasserfreiem Äther. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Aus Methanol-Äther umkristallisiert: Schmp. 199 bis 200,5°.

Essigsäureabspaltung aus Trimethylenglykol-diacetat durch konz. Schwefelsäure

20 g *Trimethylenglykol-diacetat* ($Sdp._{11}$ 91,8 bis 92°, V.Z. 657,1, S.Z. 0,3, OH-Z. 21,0, J.Z. 1,3) werden mit 1 ccm konz. Schwefelsäure an einer kleinen Kolonne bei 745 mm destilliert. Das Destillat geht im wesentlichen zwischen 95 und 105° über. Sobald die Destillation träge wird oder die Destillationstemperatur wesentlich steigt, gibt man jeweils 0,5 bis 1 ccm konz. Schwefelsäure zu. Das Destillat (17,8 g) wird in 25 ccm Äther aufgenommen und, wie beschrieben, mit gesättigter Soda- und Natriumsulfatlösung behandelt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers gehen zwischen 70 und 100° ca. 3 ccm einer farblosen Flüssigkeit von kräftigem Geruch nach *Allylacetat* über. Ausb. nach nochmaliger Destillation: ca. 1 ccm, $Sdp._{740}$ 100°, $n_D^{18,2}$ 1,3998.

[12] Vorschrift von Ipatow, vergl. Chem. Zbl. **1914** I, 2161.

Umsetzung von Allylacetat mit Eisessig

1. In 2 Einschmelzrohren werden je 20 g *Allylacetat* mit 40 g *Eisessig* und 1 ccm konz. *Schwefelsäure* 6 Stdn. auf 160 bis 200° erhitzt. Beim Öffnen der Rohre macht sich kein Überdruck bemerkbar. Die dunklen Flüssigkeiten beider Rohre werden vereinigt und filtriert. Das Filtrat wird nach Zugabe von 6 g wasserfreier Soda durch Destillation weitgehend von nicht umgesetztem Allylacetat und überschüss. Essigsäure befreit. Den Rückstand nimmt man in Äther auf und behandelt die Ätherlösung wie üblich. Nach Abdestillieren des Äthers ergibt die Vakuumdestillation 11,5 g eines farblosen Öles vom $Sdp._{10}$ 75 bis 80° (*Propylenglykol-diacetat*). Dieses wird mit methylalkohol. Salzsäure verseift. Nach 2-maliger Fraktionierung erhält man 4,5 g eines fast farblosen, dickflüssigen Öls vom $Sdp._9$ 82 bis 82,5°. $n_D^{11,5}$ 1,4323.

Propylenglykol $C_3H_8O_2$. Ber. C 47,37, H 10,53.
Gef. C 47,26, H 10,58.

2. 20 g *Allylacetat* werden mit 40 g *Eisessig* unter Zugabe von 2 g gepulvertem *Ferrosulfat* und 3 Tropfen konz. Schwefelsäure im Rohr 6 Stdn. auf 150 bis 170° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie voranstehend. Man erhält ca. 5 ccm eines dunkelbraunen Öls, das bei der Destillation eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 84 bis 85°/13 mm liefert. Es hinterbleibt praktisch kein Rückstand.

Allylalkohol—Paraformaldehyd in Eisessig

Ein Gemisch aus 70 g *Paraformaldehyd*, 500 g *Eisessig* und 10 ccm konz. *Schwefelsäure* wird unter lebhaftem Rühren bis zur klaren Lösung erhitzt. Man fügt dann bei ca. 60° 116 g *Allylalkohol* reinst (Kahlbaum) hinzu und erhitzt unter Rückflußkühlung vorsichtig zum Sieden. Nach 6-stdg. Kochen wird das braun-schwarze Reaktionsgemisch in 200 ccm Äther aufgenommen und die Ätherlösung wie beschrieben behandelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers liefert die Rohdestillation folgende Fraktionen:

1. $Sdp._{748}$ 38 bis 97°, farbl. Fl., 22,5 g
2. „ 97 „ 100°, „ „ 36,0 g (Allylacetat!)
3. $Sdp._{11}$ 63 „ 73°, „ „ 16,7 g
4. „ 90 „ 146°, „ „ 10,0 g
5. „ 146 „ 185°, gelbl. „ 22,0 g
6. Rückstand braunes, dickfl. Öl.

Aus den Frakt. 3 bis 5 erhält man durch sorgfältige Fraktionierung an der Widmer-Spirale im wesentlichen nur zwei Fraktionen:

1a) $Sdp._{10}$ 63,2 bis 63,5°, farbl. Fl.,
V.Z. 418,9 (Theorie 431,6),
S.Z. 1,0, OH-Z. 11,4, J.Z. 2.2.

3-Acetoxy-tetrahydrofuran (?)

$C_6H_{10}O_3$. Ber. C 55,37, H 7,75.
Gef. C 55,10, 55,24, H 7,89, 7,72.

2a) $Sdp._{10,5}$ 146 bis 146,5°, farbl. Fl.,
V.Z. 551,3 (Theorie 554,9)
S.Z. 0,2, OH-Z. 16,0, J.Z. 10,1

3-Acetoxy-4-acetoxymethyl-tetrahydrofuran (?)

$C_9H_{14}O_5$. Ber. C 53,46, H 6,98.
Gef. C 53,48, 53,49, H 7,15, 7,18.

Thermische Essigsäureabspaltung aus Trimethylenglykol-diacetat

Apparatur: Ein 100 ccm-Rundkolben aus Quarz (A) mit seitlichem Ansatzrohr zum Einleiten von Stickstoff ist durch Schliff mit einer senkrecht darüber stehenden, elektrisch heizbaren Zersetzungskolonne aus Duranglas (Durchm. 1,7 cm, Länge insgesamt 60 cm, Heizlänge 40 cm) verbunden. Die Kolonne ist mit kleinen Quarzstückchen gefüllt. In der Mitte des beheizten Rohrzylinders befindet sich, im Füllmaterial eingebettet, die Kugel eines Stab-Quarzthermometers, das außerhalb der Säule abgelesen werden kann. An einen kurzen Destillierstutzen am oberen Teil der Kolonne ist ein Liebig-Kühler angeschlossen, der in einen Vakuumvorstoß einmündet. Der Vorstoß reicht in eine Vorlage (B), die mit Eiswasser gekühlt wird. Der Vakuumstutzen des Vorstoßes steht in Verbindung mit einer Waschflasche (C), die eine gesättigte Natriumbisulfit-Lösung enthält und einerseits zur Absorption von evtl. entstehendem und in der Vorlage A nicht kondensiertem Acrolein, andererseits zur Verhütung des Eindringens von Luft in die Apparatur vorgeschaltet ist. Sämtliche Verbindungen sind luftdicht eingepaßt.

Versuch: In A befinden sich 16 g *Trimethylenglykol-diacetat* (aus Trimethylenbromid, $Sdp._{11}$ 92°). Der seitliche Ansatz des Kolbens wird mit einem einer Stickstoffbombe angeschlossenen Blasenzähler verbunden und durch die gesamte Apparatur bei geheizter Kolonne (565°) 1/2 Stde. lang ein lebhafter Stickstoffstrom geleitet. Nachdem so der in der Apparatur befindliche Luftsauerstoff völlig entfernt ist, drosselt man den Stickstoffstrom ein wenig und beginnt, A in einem Metallbad allmählich auf Siedetemperatur zu erhitzen. Durch Regulierung der Temperatur des Metallbades und der Stickstoffzufuhr lenkt man den Versuch so, daß die Zersetzung kontinuierlich und möglichst vollständig vonstatten geht. Der Eintritt der Zersetzung macht sich dadurch bemerkbar, daß sich am Destillierstutzen der Kolonne Nebel bilden, die bei richtiger Durchführung des Versuches im Kühler vollständig kondensiert werden. Die mittlere Badtemperatur beträgt etwa 215°; gegen Ende des Versuches wird sie bis auf 300° erhöht. Die Temperatur der Kolonne läßt sich mit Hilfe eines Regulierwiderstandes ohne Schwierigkeiten bei 565° konstant halten. Nach 4-stdg. Versuchsdauer ist der Quarzkolben leer. In der Vorlage B befinden sich 13,25 g einer gelben Flüssigkeit. Das Gewicht der Waschflasche mit Absorptionsflüssigkeit ist praktisch unverändert.

Das Destillat wird mit 10 ccm Äther versetzt und die Ätherlösung in bekannter Weise zur Destillation vorbereitet. Die erste Destillation ergibt ca. 5 g einer farblosen Flüssigkeit, die bei 748 mm im wesentlichen zwischen 95 und 100° übergeht. Sie riecht nach *Allylacetat.* Bei nochmaliger Destillation erhält man ein Präparat vom $Sdp._{748}$ 95 bis 102°, n_D^{18} 1,4046. Zum Vergleich wird ein aus reinstem Allylalkohol (Kahlbaum), Eisessig und Schwefelsäure hergestelltes Präparat ($Sdp._{749}$ 101 bis 103°) herangezogen: n_D^{18} 1,4039.

Nach Mitteilung von Hrn. Prof. Fehér stimmen beide Präparate in den wesentlichen Raman-Linien überein.

Propylenglykol-diacetat

30 g *i-Propylenglykol* ($Sdp._{11}$ 86 bis 88°) werden mit 150 ccm *Essigsäureanhydrid* 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach 2-maliger Fraktionierung liegt ein Präparat vom Sdp. 76 bis 79° vor, das zur Beseitigung von Anhydrid mit Soda- und Natriumsulfatlösung behandelt und erneut destilliert wird. Das Diacetat geht dann bei 80°/11 mm über. n_D^{17} 1.4148.

Thermische Essigsäureabspaltung aus Propylenglykol-diacetat

20 g *Propylenglykol-diacetat* werden in der gleichen Weise wie das Trimethylenglykol-diacetat bei 575° innerhalb von 2 1/2 Stdn. zersetzt. Man erhält 17,4 g eines gelben, stechend riechenden Destillates, das fuchsinschweflige Säure rötet. Man schüttelt wiederholt mit Natriumbisulfitlösung durch, wobei sich die untere Schicht in abnehmender Stärke orange färbt. Die organische Schicht wird in 10 ccm Äther aufgenommen und die Ätherlösung wie üblich gewaschen und getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers erhält man 2,2 g einer farblosen, nach *Allylacetat* riechenden Flüssigkeit vom $Sdp._{739}$ 80 bis 100°. n_D^{18} 1,4069. Das Präparat ist noch nicht einheitlich.

Chlorierung von Trimethylenglykol-diacetat

In einem 150-ccm-Quarzkolben mit seitlichem Ansatz und aufgesetztem Rückflußkühler mit Chlorcalciumrohr befinden sich 20 g *Trimethylenglykol*-diacetat (aus dem Trimethylenbromid, $Sdp._{11}$ 92°). Durch den seitlichen Ansatz des Quarzkolbens leitet man mit Hilfe eines dünnen Rohres bei Zimmertemperatur einen lebhaften Strom trockenen *Chlors* ein. Die Flüssigkeit nimmt bald die Farbe des elementaren Chlors an, und auch nach 1/2-stdg. Einleiten ist keine Entfärbung zu beobachten. Bestrahlt man nun aus etwa 30 cm Abstand

mit einer starken Quecksilberquarzlampe, so tritt sofort Entfärbung und Chlorwasserstoffentwicklung ein. Während des Einleitens bleibt die Flüssigkeit unter Selbsterwärmung völlig farblos. Nach 60 Min. beträgt die Gewichtszunahme des Kolbens 5 g. Bei einer Gewichtszunahme von insgesamt 10 g wird die Chlorierung abgebrochen. Man erhält ein farbloses Öl, das in Wasser sofort zu Boden sinkt. Das Reaktionsgemisch läßt sich an einer kleinen Kolonne nicht unzersetzt destillieren. Während der Destillation beobachtet man mehr oder minder starke Nebelbildung:

1. $Sdp._{755}$ 47 bis 95°, farbl. Fl., 7 g
2. „ 95 bis 105°, gelbl. Fl., 10,1 g (Zersetzung!)
3. „ 80 (Zers.!) bis 138°, gelbl. Fl., 1,8 g
4. Rückstand schwarz, verkohlt.

Frl. Gertrud Merkel danken wir für die Ausführung der chemischen Kennzahlanalysen. Hr. Prof. Fehér und Frl. Baudler hatten die Liebenswürdigkeit, das aus der thermischen Zersetzung des Trimethylenglykol-diacetates erhaltene Allylacetat einer Raman-Analyse zu unterziehen. Auch ihnen sei an dieser Stelle bestens gedankt.

Über ein einfaches Verfahren zur Darstellung freier Aminosäureester aus den Esterhydrochloriden

Von Günther Hillmann

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie, Berlin-Dahlem, jetzt Tübingen

(Z. Naturforschg. **1**, 682—683 [1946]; eingegangen am 25. Juli 1946)

Für die Synthese von Peptiden sind meist freie Aminosäureester erforderlich, für deren Darstellung aus den Esterhydrochloriden eine Reihe von Methoden zur Verfügung stehen, die aber z. Tl. umständlich sind oder unbefriedigende Ausbeute liefern. Bei dem bekannten Verfahren von E. Fischer[1], das auf der Freisetzung von Aminosäureestern durch NaOH und K_2CO_3 beruht, ist die Ausbeute gering (durchschnittlich ca. 50%). Th. Curtius[2] stellte die freien Aminosäureester durch Behandlung der Hydrochloride mit Ag_2O bzw. AgOH her. Trotz der Modifizierung durch S. Ai und S. Ushida[3] scheint das Verfahren wegen der Verwendung von Ag_2O wenig geeignet. Nach E. Abderhalden[4] werden die Esterhydrochloride mit der genau berechneten Menge Natriumalkoholat umgesetzt; dazu sind relativ große Mengen von absol. Alkohol und Äther notwendig. Beim Abdestillieren des Alkohols werden die Ester der niedrigmolekularen Aminosäuren teilweise mitgerissen. Bei der Einwirkung von BaO bzw. $Ba(OH)_2$ auf die Esterhydrochloride in Chloroform nach P. A. Levene[5] wird ein Teil des entstandenen Esters wieder verseift; das gilt vor allem für die besonders alkaliempfindlichen Aminodicarbonsäureester. Nach J. A. Bachmann[6] wird diese Fehlerquelle zwar weitgehend durch die Umsetzung mit BaO in absol. Äther ausgeschaltet, das Verfahren ist jedoch sehr zeitraubend.

Es wurde nun gefunden, daß diese Schwierigkeiten bei der Herstellung freier Aminosäureester sich durch die Umsetzung der Esterhydrochloride mit *ammoniakalischem Chloroform* vollständig ausschalten lassen. Während die Aminosäureester mit ammoniakalischem *Alkohol* unter Amidbildung[7] reagieren, tritt diese Reaktion mit ammoniakalischem *Chloroform* in der Kälte nicht ein.

Alle Aminosäureester-hydrochloride weisen eine gewisse Löslichkeit in Chloroform auf. Die Umsetzung mit Ammoniak zu freien Aminosäureestern und Ammoniumchlorid findet infolgedessen rasch statt. Da hierbei keine Bildung von Wasser eintritt, besteht keine Gefahr einer Verseifung der freien Ester.

Die Anwendung *genau* berechneter Mengen von Ammoniak ist nicht erforderlich, da auch bei Vorhandensein eines geringen Überschusses an Ammoniak unter den ausgearbeiteten Versuchsbedingungen in Chloroform keine Amidbildung stattfindet.

Das bei der Umsetzung entstehende Ammoniumchlorid ist in Chloroform unlöslich und läßt sich bequem abfiltrieren bzw. absaugen. Hierdurch erübrigt sich ein Zusatz von Äther zur besseren Abscheidung, wie es bei der Abderhaldenschen Methode für die Ausfällung des gebildeten Natriumchlorids notwendig ist. Beim Abdestillieren des Chloroforms gehen nur sehr geringe Mengen der niedrig siedenden Aminosäureester mit über. Die Ausbeute ist praktisch quantitativ. Sofern die jeweiligen Versuchsbedingungen bei der Synthese von Peptiden die Verwendung von Lösungen der Aminosäureester in Chloroform zulassen, sind nach dem Abfiltrieren des gebildeten Ammoniumchlorids und der Entfernung des überschüssigen Ammoniaks im Vakuum die Chloroformlösungen der freien Aminosäureester nach unseren Erfahrungen direkt zur Synthese geeignet.

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 436 [1901].
[2] J. prakt. Chem. [2] **37**, 159 [1888].
[3] J. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] **36**, 221 [1933].
[4] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **120**, 208 [1922].
[5] J. Biol. Chem. **81**, 699; **86**, 419 [1929].
[6] Dissertat. Eidgen. T. H. Zürich, Agriculturchem. Labor. 1927.
[7] Schenk, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **247**, 510 [1909].

mit einer starken Quecksilberquarzlampe, so tritt sofort Entfärbung und Chlorwasserstoffentwicklung ein. Während des Einleitens bleibt die Flüssigkeit unter Selbsterwärmung völlig farblos. Nach 60 Min. beträgt die Gewichtszunahme des Kolbens 5 g. Bei einer Gewichtszunahme von insgesamt 10 g wird die Chlorierung abgebrochen. Man erhält ein farbloses Öl, das in Wasser sofort zu Boden sinkt. Das Reaktionsgemisch läßt sich an einer kleinen Kolonne nicht unzersetzt destillieren. Während der Destillation beobachtet man mehr oder minder starke Nebelbildung:

1. $Sdp._{755}$ 47 bis 95°, farbl. Fl., 7 g
2. „ 95 bis 105°, gelbl. Fl., 10,1 g (Zersetzung!)
3. „ 80 (Zers.!) bis 138°, gelbl. Fl., 1,8 g
4. Rückstand schwarz, verkohlt.

Frl. Gertrud Merkel danken wir für die Ausführung der chemischen Kennzahlanalysen. Hr. Prof. Fehér und Frl. Baudler hatten die Liebenswürdigkeit, das aus der thermischen Zersetzung des Trimethylenglykol-diacetates erhaltene Allylacetat einer Raman-Analyse zu unterziehen. Auch ihnen sei an dieser Stelle bestens gedankt.

Über ein einfaches Verfahren zur Darstellung freier Aminosäureester aus den Esterhydrochloriden

Von Günther Hillmann

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie, Berlin-Dahlem, jetzt Tübingen

(Z. Naturforschg. **1**, 682—683 [1946]; eingegangen am 25. Juli 1946)

Für die Synthese von Peptiden sind meist freie Aminosäureester erforderlich, für deren Darstellung aus den Esterhydrochloriden eine Reihe von Methoden zur Verfügung stehen, die aber z. Tl. umständlich sind oder unbefriedigende Ausbeute liefern. Bei dem bekannten Verfahren von E. Fischer[1], das auf der Freisetzung von Aminosäureestern durch NaOH und K_2CO_3 beruht, ist die Ausbeute gering (durchschnittlich ca. 50%). Th. Curtius[2] stellte die freien Aminosäureester durch Behandlung der Hydrochloride mit Ag_2O bzw. AgOH her. Trotz der Modifizierung durch S. Ai und S. Ushida[3] scheint das Verfahren wegen der Verwendung von Ag_2O wenig geeignet. Nach E. Abderhalden[4] werden die Esterhydrochloride mit der genau berechneten Menge Natriumalkoholat umgesetzt; dazu sind relativ große Mengen von absol. Alkohol und Äther notwendig. Beim Abdestillieren des Alkohols werden die Ester der niedrigmolekularen Aminosäuren teilweise mitgerissen. Bei der Einwirkung von BaO bzw. $Ba(OH)_2$ auf die Esterhydrochloride in Chloroform nach P. A. Levene[5] wird ein Teil des entstandenen Esters wieder verseift; das gilt vor allem für die besonders alkaliempfindlichen Aminodicarbonsäureester. Nach J. A. Bachmann[6] wird diese Fehlerquelle zwar weitgehend durch die Umsetzung mit BaO in absol. Äther ausgeschaltet, das Verfahren ist jedoch sehr zeitraubend.

Es wurde nun gefunden, daß diese Schwierigkeiten bei der Herstellung freier Aminosäureester sich durch die Umsetzung der Esterhydrochloride mit *ammoniakalischem Chloroform* vollständig ausschalten lassen. Während die Aminosäureester mit ammoniakalischem *Alkohol* unter Amidbildung[7] reagieren, tritt diese Reaktion mit ammoniakalischem *Chloroform* in der Kälte nicht ein.

Alle Aminosäureester-hydrochloride weisen eine gewisse Löslichkeit in Chloroform auf. Die Umsetzung mit Ammoniak zu freien Aminosäureestern und Ammoniumchlorid findet infolgedessen rasch statt. Da hierbei keine Bildung von Wasser eintritt, besteht keine Gefahr einer Verseifung der freien Ester.

Die Anwendung *genau* berechneter Mengen von Ammoniak ist nicht erforderlich, da auch bei Vorhandensein eines geringen Überschusses an Ammoniak unter den ausgearbeiteten Versuchsbedingungen in Chloroform keine Amidbildung stattfindet.

Das bei der Umsetzung entstehende Ammoniumchlorid ist in Chloroform unlöslich und läßt sich bequem abfiltrieren bzw. absaugen. Hierdurch erübrigt sich ein Zusatz von Äther zur besseren Abscheidung, wie es bei der Abderhaldenschen Methode für die Ausfällung des gebildeten Natriumchlorids notwendig ist. Beim Abdestillieren des Chloroforms gehen nur sehr geringe Mengen der niedrig siedenden Aminosäureester mit über. Die Ausbeute ist praktisch quantitativ. Sofern die jeweiligen Versuchsbedingungen bei der Synthese von Peptiden die Verwendung von Lösungen der Aminosäureester in Chloroform zulassen, sind nach dem Abfiltrieren des gebildeten Ammoniumchlorids und der Entfernung des überschüssigen Ammoniaks im Vakuum die Chloroformlösungen der freien Aminosäureester nach unseren Erfahrungen direkt zur Synthese geeignet.

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 436 [1901].
[2] J. prakt. Chem. [2] **37**, 159 [1888].
[3] J. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] **36**, 221 [1933].
[4] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **120**, 208 [1922].
[5] J. Biol. Chem. **81**, 699; **86**, 419 [1929].
[6] Dissertat. Eidgen. T. H. Zürich, Agriculturchem. Labor. 1927.
[7] Schenk, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **247**, 510 [1909].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Versuchsteil

Trockenes Ammoniakgas wird unter Kühlung in trockenes Chloroform bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet. Bei 19° werden in 100 g Chloroform 2,15 g Ammoniak gelöst.

Glykokolläthylester. 30 g Glykokolläthylester-hydrochlorid werden in 25 ccm Chloroform suspendiert und unter Eiskühlung 125 ccm ca. 2-proz. ammoniakalische Chloroformlösung hinzugegeben. Sodann wird das Reaktionsgemisch etwa 1/4 Stde. abwechselnd gekühlt und geschüttelt. Nach weiterem viertelstündigen Stehenlassen unter Eiskühlung wird das gebildete Ammoniumchlorid abfiltriert bzw. abgesaugt und mit wenig Chloroform gewaschen. Beim Filtrieren empfiehlt sich ein Zusatz von etwas Absorptionskohle zur Chloroformlösung. Das Chloroform wird durch Abdestillieren im Vakuum bei höchstens 20° Wasserbadtemperatur entfernt und der freie Glykokolläthylester bei 11 mm Hg abdestilliert. Ausb. 19 g (86% d. Th.).

In analoger Weise wurde der *d,l-Alaninäthylester* in 88-proz. Ausbeute, der *d,l-Leucinäthylester* bei 0,5 mm Hg in 90-proz. Ausbeute erhalten.

Bei der Herstellung des *d,l-Tyrosinäthylesters* wurde der nach dem Abdestillieren des Chloroforms sofort kristallisierende Ester nach dem Umkristallisieren aus Benzol in 95-proz. Ausbeute erhalten.

Da das *d,l*-Glutaminsäurediäthylester-hydrochlorid nicht kristallisiert, wurde aus dem gut kristallisierenden *d,l*-Glutaminsäuredimethylester-hydrochlorid (Schmp. = 149° korr.) in der oben genannten Weise der freie *d,l-Glutaminsäuredimethylester* nach dem Abdestillieren des Chloroforms in quantitativer Ausbeute erhalten.

(Bei der Destillation im Hochvakuum tritt immer eine teilweise Zersetzung zu *d,l*-Pyrrolidon-carbonsäuremethylester und Methanol ein.)

Eine Modifikation der Äthylenbestimmung nach Haber*

Von Hermengild Flaschka

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforschg. 1, 683—684 [1946]; eingegangen am 27. Aug. 1946)

A. Noll[1] hat erstmalig auf die Brauchbarkeit des *Chloramin T*[2] in der Maßanalyse hingewiesen und seine Verwendung als Jodersatz vorgeschlagen. Seither wurde eine große Zahl von Titrationsmethoden auf dieser Basis ausgearbeitet. Gestützt auf die vorhandenen Grundlagen wurde eine Modifikation der Äthylenbestimmung nach Haber[3] entwickelt, bei der Jod, außer in geringsten Mengen, als Indikator nicht verwendet wird.

Das Prinzip der Analyse ist folgendes:

In der Bunteschen Bürette wird aus einer Kaliumbromidbromatlösung durch Säurezusatz Brom freigemacht. Das Brom setzt sich mit dem Äthylen um. Der Überschuß an Brom wird durch eine gemessene Menge einer Lösung arseniger Säure reduziert. Die überschüssige arsenige Säure wird mit Chloramin zurücktitriert. An sich wäre es möglich, mit Kaliumbromidbromatlösung zurückzutitrieren[4]. Es ergäbe sich aber daraus der Nachteil, daß gegen Ende der Titration sehr langsam zu titrieren ist (Methylorange als Indikator wird durch freiwerdendes Brom zerstört; Zeitreaktion!) oder daß die Lösung auf 70 bis 80° zu erwärmen wäre[5], was besonders bei Serienanalysen einen Zeitverlust mit sich bringt.

Durchführung der Analyse

50 bis 70 ccm Analysengas werden in die Buntesche Bürette gesaugt. Bei geschlossenem oberen Hahn wird das noch vorhandene Sperrwasser bis zur Marke —10 abgesaugt, wozu man sich am besten einer Wasserstrahlpumpe bedient. Aus einem flachen Schälchen läßt man nun durch den unteren Hahn 20 ccm 0,1-*n*. Kaliumbromidbromat einströmen. Sodann saugt man noch 5 ccm Salzsäure (1 : 1) nach und schüttelt bis zur völligen Absorption des Äthylens, die nach ungefähr 8 Min. erreicht ist.

Nun füllt man mit einer Pipette 25 ccm 0,1-*n*. arsenige Säure in den Trichter der Buntesehen Bürette und läßt sie durch Öffnen des oberen Hahnes in das Innere strömen. Wenn nach kurzem Schütteln die Flüssigkeit farblos geworden ist, läßt man sie nach unten in einen Kolben ab und spült mit Wasser nach.

Die Lösung versetzt man mit 2 bis 3 g Natrium-

* Eingereicht bei der Zeitschrift für analyt. Chemie im Dezember 1944, dort jedoch nicht mehr erschienen.

[1] Papierfabrikant **22**, 385.

[2] *p*-Toluolsulfochloramid-natrium.

[3] Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analyt. Chemie II, 11. Aufl. 1941, S. 721.

[4] St. György, Z. analyt. Chem. **1893**, 415.

[5] W. Brachmann, Dissertat. Breslau 1927.

Versuchsteil

Trockenes Ammoniakgas wird unter Kühlung in trockenes Chloroform bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet. Bei 19° werden in 100 g Chloroform 2,15 g Ammoniak gelöst.

Glykokolläthylester. 30 g Glykokolläthylester-hydrochlorid werden in 25 ccm Chloroform suspendiert und unter Eiskühlung 125 ccm ca. 2-proz. ammoniakalische Chloroformlösung hinzugegeben. Sodann wird das Reaktionsgemisch etwa 1/4 Stde. abwechselnd gekühlt und geschüttelt. Nach weiterem viertelstündigen Stehenlassen unter Eiskühlung wird das gebildete Ammoniumchlorid abfiltriert bzw. abgesaugt und mit wenig Chloroform gewaschen. Beim Filtrieren empfiehlt sich ein Zusatz von etwas Absorptionskohle zur Chloroformlösung. Das Chloroform wird durch Abdestillieren im Vakuum bei höchstens 20° Wasserbadtemperatur entfernt und der freie Glykokolläthylester bei 11 mm Hg abdestilliert. Ausb. 19 g (86% d. Th.).

In analoger Weise wurde der *d,l-Alaninäthylester* in 88-proz. Ausbeute, der *d,l-Leucinäthylester* bei 0,5 mm Hg in 90-proz. Ausbeute erhalten.

Bei der Herstellung des *d,l-Tyrosinäthylesters* wurde der nach dem Abdestillieren des Chloroforms sofort kristallisierende Ester nach dem Umkristallisieren aus Benzol in 95-proz. Ausbeute erhalten.

Da das *d,l*-Glutaminsäurediäthylester-hydrochlorid nicht kristallisiert, wurde aus dem gut kristallisierenden *d,l*-Glutaminsäuredimethylester-hydrochlorid (Schmp. = 149° korr.) in der oben genannten Weise der freie *d,l-Glutaminsäuredimethylester* nach dem Abdestillieren des Chloroforms in quantitativer Ausbeute erhalten.

(Bei der Destillation im Hochvakuum tritt immer eine teilweise Zersetzung zu *d,l*-Pyrrolidon-carbonsäuremethylester und Methanol ein.)

Eine Modifikation der Äthylenbestimmung nach Haber*

Von Hermengild Flaschka

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforschg. **1**, 683—684 [1946]; eingegangen am 27. Aug. 1946)

A. Noll[1] hat erstmalig auf die Brauchbarkeit des *Chloramin T*[2] in der Maßanalyse hingewiesen und seine Verwendung als Jodersatz vorgeschlagen. Seither wurde eine große Zahl von Titrationsmethoden auf dieser Basis ausgearbeitet. Gestützt auf die vorhandenen Grundlagen wurde eine Modifikation der Äthylenbestimmung nach Haber[3] entwickelt, bei der Jod, außer in geringsten Mengen, als Indikator nicht verwendet wird.

Das Prinzip der Analyse ist folgendes:

In der Bunteschen Bürette wird aus einer Kaliumbromidbromatlösung durch Säurezusatz Brom freigemacht. Das Brom setzt sich mit dem Äthylen um. Der Überschuß an Brom wird durch eine gemessene Menge einer Lösung arseniger Säure reduziert. Die überschüssige arsenige Säure wird mit Chloramin zurücktitriert. An sich wäre es möglich, mit Kaliumbromidbromatlösung zurückzutitrieren[4]. Es ergäbe sich aber daraus der Nachteil, daß gegen Ende der Titration sehr langsam zu titrieren ist (Methylorange als Indikator wird durch freiwerdendes Brom zerstört; Zeitreaktion!) oder daß die Lösung auf 70 bis 80° zu erwärmen wäre[5], was besonders bei Serienanalysen einen Zeitverlust mit sich bringt.

Durchführung der Analyse

50 bis 70 ccm Analysengas werden in die Buntesche Bürette gesaugt. Bei geschlossenem oberen Hahn wird das noch vorhandene Sperrwasser bis zur Marke —10 abgesaugt, wozu man sich am besten einer Wasserstrahlpumpe bedient. Aus einem flachen Schälchen läßt man nun durch den unteren Hahn 20 ccm 0,1-*n*. Kaliumbromidbromat einströmen. Sodann saugt man noch 5 ccm Salzsäure (1 : 1) nach und schüttelt bis zur völligen Absorption des Äthylens, die nach ungefähr 8 Min. erreicht ist.

Nun füllt man mit einer Pipette 25 ccm 0,1-*n*. arsenige Säure in den Trichter der Buntesehen Bürette und läßt sie durch Öffnen des oberen Hahnes in das Innere strömen. Wenn nach kurzem Schütteln die Flüssigkeit farblos geworden ist, läßt man sie nach unten in einen Kolben ab und spült mit Wasser nach.

Die Lösung versetzt man mit 2 bis 3 g Natrium-

* Eingereicht bei der Zeitschrift für analyt. Chemie im Dezember 1944, dort jedoch nicht mehr erschienen.

[1] Papierfabrikant **22**, 385.

[2] *p*-Toluolsulfochloramid-natrium.

[3] Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analyt. Chemie II, 11. Aufl. 1941, S. 721.

[4] St. György, Z. analyt. Chem. **1893**, 415.

[5] W. Brachmann, Dissertat. Breslau 1927.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

bicarbonat. Nach Zusatz von 2 bis 3 Tropfen 20-proz. Kaliumjodidlösung und ebensoviel Stärkelösung titriert man mit 0,1-*n*. Chloramin bis zum Auftreten einer leichten Blaufärbung.

Die Berechnung der Analyse ist am besten aus einem Beispiel ersichtlich.

Zur Analyse gelangten 60 ccm Gas. Zugegeben wurden 20,0 ccm 0,1-*n*. Kaliumbromidbromat und 25,0 ccm einer 0,1-*n*. Lösung von arseniger Säure. Bei der Titration wurden 11,15 ccm 0,1-*n*. Chloramin verbraucht. Temperatur 20° C, Druck 750 mm Hg-Säule.

Aus diesen Meßdaten ergibt sich:

Zur Reduktion des überschüss. Broms wurden 25,0 — 11,75 = 13,25 ccm der Lösung von arseniger Säure verbraucht. Diese Menge entspricht einer ebenso großen an Bromidbromatlösung. Zur Absorption des Äthylens wurde also so viel Brom verbraucht, wie 20,00 — 13,25 = 6,75 ccm Bromidbromatlösung entspricht.

1 ccm verbrauchter Bromidbromatlösung entspricht 1,11 ccm Äthylen (0° C, 760 mm, Trockengas). Somit wurden also 7,49 ccm Äthylen (Normalbedingungen) gefunden. Auf 20° C, 750 mm und Feuchtgas umgerechnet, ergibt sich ein Gehalt des Analysengases von 13,9%.

Die Tabelle ermöglicht den Vergleich der nach beiden Methoden erhaltenen Resultate aus jeweils gleichen Gemischen.

Jodometrisch	Mit Chloramin
1,68	1,69
3,22	3,21
4,63	4,53
6,57	6,58
7,80	7,80
10,56	10,53

Gefundene ccm Äthylen in 60 ccm analysierten Gases.

Verwendete Lösungen

a) 0,1-*n*. Kaliumbromidbromat[6]: 2,7835 g $KBrO_3$ und 12 g KBr werden zu 1000 ccm in Wasser gelöst.

b) 0,1-*n*. arsenige Säure[7]: 4,948 g As_2O_3 reinst werden in 40 ccm *n*-Natronlauge gelöst; die Lösung wird mit 40 ccm *n*-Salzsäure versetzt und mit Wasser auf 1000 ccm aufgefüllt.

c) 0,1-*n*. Chloramin: 14,5 g Chlorina Heyden werden auf 1000 ccm Wasser aufgefüllt.

[6] Ausgewählte oxydimetrische Titrationen unter Ersatz oder Einsparung von Jod. E. Merck, Darmstadt, S. 9.

[7] F. Hölzl, Anleitung zur Maßanalyse, Seite 114. Graz 1933.

Zur Frage der Biogenese von Terpenen: Dichloressigsäure als Polymerisationskatalysator

Von Theo Lennartz

Aus dem Chemotherapeutischen Forschungsinstitut „Georg-Speyer-Haus", Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. 1, 684—690 [1946]; eingegangen am 19. Aug. 1946)

Arbeiten zur experimentellen Erhärtung der Vorstellungen über die Biogenese von Terpenen aus den Hemiterpenalkoholen Dimethylvinylcarbinol oder Prenol führten zur Auffindung der *Dichloressigsäure* als eines *aliphatischen* Polymerisationsbeschleunigers sowohl dieser beiden Alkohole als auch des ihnen zugrunde liegenden Dienkohlenwasserstoffs, des Isoprens. Die Ergebnisse mit dieser einfachen Carbonsäure regen zur Prüfung natürlicher organischer Säuren als Fermentmodelle an.

Um zwei Moleküle Isopren *offenkettig* aneinanderzulagern, sind nur wenige Verfahren bekannt. Bei der Reduktion des Isoprens mit Kalium in Alkohol wurde ein Gemisch von Dimethyl-octadien-Kohlenwasserstoffen erhalten (I)[1]. Läßt man auf Isopren Essigsäure in Gegenwart von Schwefelsäure einwirken, so wird zu einem relativ großen Teil Essigsäure in 1,4-Stellung an Isopren angelagert unter Entstehung von Prenylacetat[2] (durch Verseifung daraus Prenol) und gleichzeitig Geranylacetat[3,2] (daraus Geraniol) gebildet (II).

Mit Eisessig-Schwefelsäure konnte aus Isopren auch Farnesol ($C_{15}H_{26}O$), das Anlagerungsprodukt von Essigsäure an trimeres Isopren, gewonnen und als

[1] Th. Midgley jr., A. L. Henne, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1293, 1294 [1929]; K. Ziegler u. H. Kleiner, Liebigs Ann. Chem. **473**, 57 [1929].

[2] Th. Lennartz. Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 831 [1943].

[3] Th. Wagner-Jauregg, Liebigs Ann. Chem. **496**, 52 [1932].

bicarbonat. Nach Zusatz von 2 bis 3 Tropfen 20-proz. Kaliumjodidlösung und ebensoviel Stärkelösung titriert man mit 0,1-*n*. Chloramin bis zum Auftreten einer leichten Blaufärbung.

Die Berechnung der Analyse ist am besten aus einem Beispiel ersichtlich.

Zur Analyse gelangten 60 ccm Gas. Zugegeben wurden 20,0 ccm 0,1-*n*. Kaliumbromidbromat und 25,0 ccm einer 0,1-*n*. Lösung von arseniger Säure. Bei der Titration wurden 11,15 ccm 0,1-*n*. Chloramin verbraucht. Temperatur 20° C, Druck 750 mm Hg-Säule.

Aus diesen Meßdaten ergibt sich:

Zur Reduktion des überschüss. Broms wurden 25,0 — 11,75 = 13,25 ccm der Lösung von arseniger Säure verbraucht. Diese Menge entspricht einer ebenso großen an Bromidbromatlösung. Zur Absorption des Äthylens wurde also so viel Brom verbraucht, wie 20,00 — 13,25 = 6,75 ccm Bromidbromatlösung entspricht.

1 ccm verbrauchter Bromidbromatlösung entspricht 1,11 ccm Äthylen (0° C, 760 mm, Trockengas). Somit wurden also 7,49 ccm Äthylen (Normalbedingungen) gefunden. Auf 20° C, 750 mm und Feuchtgas umgerechnet, ergibt sich ein Gehalt des Analysengases von 13,9%.

Die Tabelle ermöglicht den Vergleich der nach beiden Methoden erhaltenen Resultate aus jeweils gleichen Gemischen.

Jodometrisch	Mit Chloramin
1,68	1,69
3,22	3,21
4,63	4,53
6,57	6,58
7,80	7,80
10,56	10,53

Gefundene ccm Äthylen in 60 ccm analysierten Gases.

Verwendete Lösungen

a) 0,1-*n*. Kaliumbromidbromat[6]: 2,7835 g $KBrO_3$ und 12 g KBr werden zu 1000 ccm in Wasser gelöst.

b) 0,1-*n*. arsenige Säure[7]: 4,948 g As_2O_3 reinst werden in 40 ccm *n*-Natronlauge gelöst; die Lösung wird mit 40 ccm *n*-Salzsäure versetzt und mit Wasser auf 1000 ccm aufgefüllt.

c) 0,1-*n*. Chloramin: 14,5 g Chlorina Heyden werden auf 1000 ccm Wasser aufgefüllt.

[6] Ausgewählte oxydimetrische Titrationen unter Ersatz oder Einsparung von Jod. E. Merck, Darmstadt, S. 9.

[7] F. Hölzl, Anleitung zur Maßanalyse, Seite 114. Graz 1933.

Zur Frage der Biogenese von Terpenen: Dichloressigsäure als Polymerisationskatalysator

Von Theo Lennartz

Aus dem Chemotherapeutischen Forschungsinstitut „Georg-Speyer-Haus", Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. **1**, 684—690 [1946]; eingegangen am 19. Aug. 1946)

Arbeiten zur experimentellen Erhärtung der Vorstellungen über die Biogenese von Terpenen aus den Hemiterpenalkoholen Dimethylvinylcarbinol oder Prenol führten zur Auffindung der *Dichloressigsäure* als eines *aliphatischen* Polymerisationsbeschleunigers sowohl dieser beiden Alkohole als auch des ihnen zugrunde liegenden Dienkohlenwasserstoffs, des Isoprens. Die Ergebnisse mit dieser einfachen Carbonsäure regen zur Prüfung natürlicher organischer Säuren als Fermentmodelle an.

Um zwei Moleküle Isopren *offenkettig* aneinanderzulagern, sind nur wenige Verfahren bekannt. Bei der Reduktion des Isoprens mit Kalium in Alkohol wurde ein Gemisch von Dimethyl-octadien-Kohlenwasserstoffen erhalten (I)[1]. Läßt man auf Isopren Essigsäure in Gegenwart von Schwefelsäure einwirken, so wird zu einem relativ großen Teil Essigsäure in 1,4-Stellung an Isopren angelagert unter Entstehung von Prenylacetat[2] (durch Verseifung daraus Prenol) und gleichzeitig Geranylacetat[3,2] (daraus Geraniol) gebildet (II).

Mit Eisessig-Schwefelsäure konnte aus Isopren auch Farnesol ($C_{15}H_{26}O$), das Anlagerungsprodukt von Essigsäure an trimeres Isopren, gewonnen und als

[1] Th. Midgley jr., A. L. Henne, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1293, 1294 [1929]; K. Ziegler u. H. Kleiner, Liebigs Ann. Chem. **473**, 57 [1929].

[2] Th. Lennartz. Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 831 [1943].

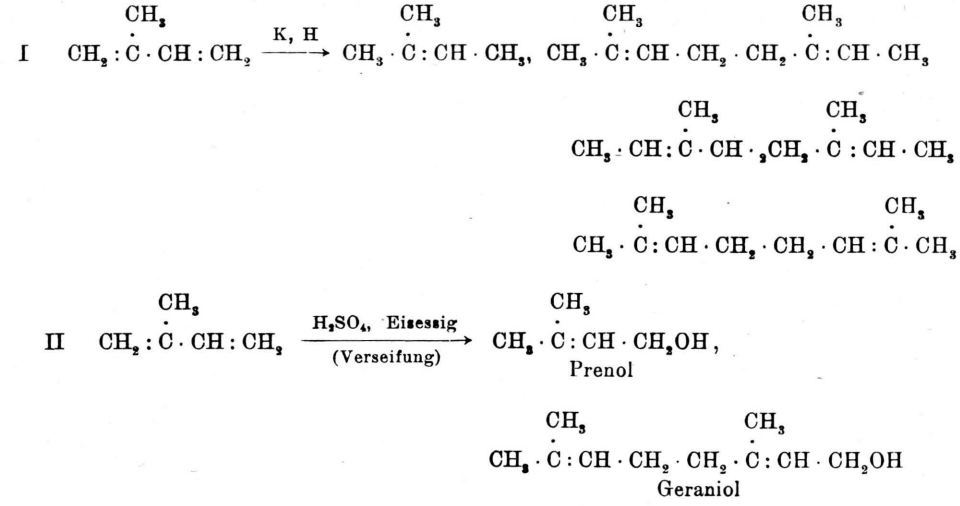
[3] Th. Wagner-Jauregg, Liebigs Ann. Chem. **496**, 52 [1932].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

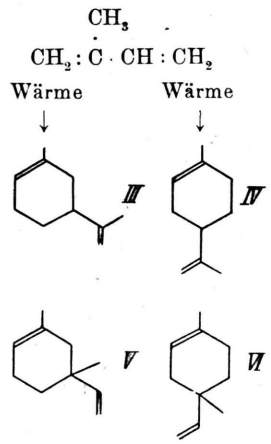
Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.



saures 3-Nitro-phthalat charakterisiert werden[2,4]. Außerdem entstand ein aliphatischer Diterpenalkohol $C_{20}H_{34}O$[2].

Bei diesen Reaktionen können die dimeren Stufen offenbar nur deshalb isoliert werden, weil der dimere Kohlenwasserstoff mit 3 Doppelbindungen intermediär im Falle I mit Wasserstoff, im Falle II mit Essigsäure, $H^+ \ldots CH_3COO^-$, reagiert und so in das stabilere Diolefin übergeht. Fehlt bei der Polymerisation der Katalysator, z. B. bei der thermischen Polymerisation mit oder ohne Essigsäure[5], so spielt sich eine Diensynthese im Sinne von Diels und Alder ab und es entsteht Dipren (III) oder Dipenten (IV). Die beiden anderen theoretisch möglichen, cyclischen Isoprendimeren V und VI sind bis heute noch nicht mit Sicherheit erhalten worden[6].



[4] Th. Lennartz, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 248 [1943]

[5] Vielleicht wirkt ein geringer Säurezusatz auf Isopren ähnlich stabilisierend wie bei Acrolein und seinen Homologen (H. Wagner, Schwed. P. 104646 [1941]; Degussa, Frankfurt a. M., Chem. Zbl. **1942** II, 2315; **1943**, I, 449).

Vor kurzem konnte gezeigt werden, daß aus Isopren durch Kontaktkatalyse an Clarit-Spezial, einem sauren Al-Silikat, ein aliphatisches Di-Isopren mit 3 Doppelbindungen entsteht[7]. Da dieses Di-Isopren neben Höherpolymeren und Isoprenharzen nur in verschwindender Menge aufgefunden wird, sehr leicht polymerisiert und sehr hygroskopisch ist, blieb es bei meinen Polymerisationsversuchen mit Clarit lange Zeit als Destillationsvorlauf, der in der Regel nur aus wenigen Tropfen bestand und schlechte (stark sauerstoffhaltige) Verbrennungen ergab, unbeachtet, und zu seiner Erkennung als aliphatisches Di-Isopren bedurfte es besonders sorgfältiger, Geduld fordernder Versuche. Die Konstitution des Di-Isoprens ist noch nicht genau erkannt. Es gilt zunächst noch, Reaktionsbedingungen herauszuarbeiten, unter welchen es in größerer Ausbeute anfällt.

Nach A. Harzer sind Triolefine vom Sdp. 158 bis 162°, $Sdp._{15}$ 45°, aus Butadien und intern oder extern substituierten Butadienen, welche er aus Vorläufen der technischen Benzolerzeugung in Kokereien gewonnen hatte, auch durch 8-tägige Wärmepolymerisation bei 100° erhältlich[8]. Den Nachweis der Triolefine erbrachte er durch die Jodzahl und die Hydrierung mit Pd nach Skita.

Daß bei den aliphatischen Dimerisationsreaktionen, die von einer Addition anderer Elemente (I) oder Gruppen (II) zu stabilen Anlagerungsprodukten begleitet sind, unter dem katalytischen Einfluß der

[6] Siedepunktsunterschiede bei Diprenfraktionen können durch einen wechselnden Gehalt an Wasser bedingt sein, da Dipren sehr hygroskopisch ist, s. Th. Wagner-Jauregg u. Th. Lennartz, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 1163 [1943].

[7] Th. Wagner-Jauregg u. Th. Lennartz, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 1161 [1943].

[8] A. Harzer, J. f. Gasbeleuchtg., Wasserversorg **56**, 750 [1913]; Chem. Zbl. **1913**, II, 1088. — Die hier wiedergegebenen näheren Angaben sind brieflichen Privatmitteilungen von Hrn. Dr. Harzer, Freiberg i. S., entnommen.

$$\text{VII}\quad CH_2\cdot\overset{\overset{CH_3}{\cdot}}{C}\cdot CH:CH_2 \xrightarrow[\text{(Verseifung)}]{\text{Dichloressigsäure}} \underset{\text{Prenol}}{CH_3\cdot\overset{\overset{CH_3}{\cdot}}{C}:CH\cdot CH_2OH},$$

$$\underset{\text{Geraniol}}{CH_3\cdot\overset{\overset{CH_3}{\cdot}}{C}:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot\overset{\overset{CH_3}{\cdot}}{C}:CH\cdot CH_2OH}$$

$$\text{VIII}\quad CH_2:\overset{\overset{CH_3}{\cdot}}{C}\cdot CH\cdot CH_2 + CH_3\cdot\overset{\overset{CH_3}{\cdot}}{C}:CH\cdot CH_2\cdot OCO\cdot CH\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix} \longrightarrow$$

$$CH_3\cdot\overset{\overset{CH_3}{\cdot}}{C}:CH\cdot CH_2\cdot CH:\overset{\overset{CH_3}{\cdot}}{C}\cdot CH:CH_2 + HOOC\cdot CH\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix}$$

Schwefelsäure außer der normalen Kopf-Schwanz—Kopf-Schwanz-Verknüpfung der Isoprenmoleküle auch andere Aneinanderlagerungen vorkommen, die zu stärker verzweigten Molekülen führen, ist kürzlich beobachtet worden[2]. Es wird eine spätere Aufgabe sein, die Struktur dieser *verzweigten* Terpenalkohole aufzuklären.

In dem Bestreben, die Synthese von Terpenen aus Isopren bzw. den Hemiterpenalkoholen Prenol oder Dimethylvinylcarbinol mit Katalysatoren durchzuführen, welche als Fermentmodelle in Betracht gezogen werden können, um so die Annahme der Biogenese der Terpene aus den genannten Hemiterpenalkoholen[9] experimentell auf eine festere Grundlage zu stellen, wurde nun gefunden, daß *Dichloressigsäure* sowohl Isopren als auch die beiden Hemiterpenalkohole in polymere, aliphatische Produkte umzuwandeln vermag.

Läßt man Dichloressigsäure und Isopren bei 20° oder etwas höherer Temperatur mehrere Stunden aufeinander wirken und verseift das Reaktionsprodukt, so entsteht neben sehr wohlriechenden Kohlenwasserstoffen *Prenol* und *Geraniol* (VII).

Der Charakter der Anlagerung und der Polymerisation des Isoprens durch Dichloressigsäure entspricht dem mit Schwefelsäure in Eisessig bewirkten. Die Dichloressigsäure lagert sich ebenfalls ausschließlich in 1.4-Stellung an Isopren an, und zwar in der Weise, daß das Kation (H^+) an das der Verzweigungsstelle benachbarte endständige C-Atom, das Anion ($CHCl_2COO^-$) an das entgegengesetzte Ende tritt. Wie aus der Isolierung von Geraniol aus der Terpenfraktion hervorgeht, ist die Verknüpfung der beiden Isoprenmoleküle durch normale Kopf-Schwanz—Kopf-Schwanz-Verkettung erfolgt. Ob daneben auch eine andere Verknüpfung zu stärker verzweigten Terpenalkoholen führte, konnte aus äußeren Gründen noch nicht einwandfrei festgestellt werden; da die Bildung der verzweigten Dimeren mengenmäßig viel geringer ist, sind größere Ansätze erforderlich.

Für die Entstehung der Terpenkohlenwasserstoffe, die auf ihre Konstitution noch nicht eingehender untersucht werden konnten, kann man an eine Reaktion zwischen Isopren und Prenyldichloracetat denken, und zwar derart, daß unter Wiederabspaltung von Dichloressigsäure ein Kohlenwasserstoff Dimethyloctatrien entsteht (VIII), der seinerseits Dichloressigsäure addiert, usw.

Die Anlagerungsprodukte der Dichloressigsäure an die monomere, dimere usw. Stufe des Isoprens, nämlich die Ester, sind als Zwischenstufen des gesamten Polymerisationsvorganges wohl nur deshalb faßbar, weil bei dem großen Aufgebot an Katalysator (Mol.-Verh. Isopren : Dichloressigsäure = 1 : ½) die Konzentration an Isopren und, unabhängig davon, die Reaktionsfähigkeit mit zunehmender Kettenlänge schnell abnimmt. So kann auch der experimentelle Befund erklärt werden, daß mengenmäßig stets das Addukt der Säure an den monomeren Dienkohlenwasserstoff überwiegt und die höchsten Polymerisationsstufen, die hierbei erreicht werden, etwa $[C_5H_8]_{4-6}$ nur in sehr kleinen Anteilen vorhanden sind.

Der Chemismus der Polymerisation läßt sich unter diesen Gesichtspunkten in mehrere Teilreaktionen auflösen, im einfachsten Fall entsprechend dem allgemeinen Schema:

$$A + B = AB \qquad A = \text{Isopren}$$
$$AB + A = AA + B \qquad B = \text{Katalysator (Dichloressigsäure)}$$

[9] Th. Lennartz, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 837 [1943].

Möglich wäre auch, daß aus Prenyldichloracetat Isopren in aktivierter, freier Form wieder abgelöst wird, welches eine Kettenreaktion auslöst und so zu den Polyisoprenkohlenwasserstoffen führt:

$$AB \longrightarrow \underset{\text{aktiv}}{A} + B \qquad \underset{\text{aktiv}}{A} + A \longrightarrow AA$$

Die Primärreaktion, welche gleichzeitig die Polymerisation einleitet, ist offenbar in jedem Fall die Anlagerung von Dichloressigsäure an Isopren.

Während bei der Isoprenpolymerisation mit H_2SO_4 in Eisessig der Essigsäure lediglich die Funktion des Abfangens irgendeiner durch die Schwefelsäure bewirkten Polymerisationsstufe des Isoprens zugeschrieben werden kann, liegt in der Dichloressigsäure ein organischer Polymerisationsbeschleuniger vor, dessen Wirkung vermutlich als Hauptvalenzkatalyse im Sinne von W. Langenbeck aufzufassen ist und mit der Kondensation des Formaldehyds bei Gegenwart von Oxyketonen verglichen werden kann[10]:

$$HCHO + R \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot R \longrightarrow R \cdot \overset{\displaystyle CH_2OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}\overset{\displaystyle OH}{} \cdot CO \cdot R$$

$$R \cdot \overset{\displaystyle CH_2OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}\overset{\displaystyle OH}{} \cdot CO \cdot R + HCHO \longrightarrow CH_2(OH) \cdot CHO + R \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot R$$

Polymerisationszwischenstufen sind bei der Dichloressigsäure-Polymerisation stabil und faßbar, wogegen die hypothetischen, die Polymerisation vermittelnden H_2SO_4-Addukte instabil sind und ihre niedrigmolekularen Glieder noch nicht isoliert worden sind.

Allgemeine Zusammenhänge zwischen beschleunigender Wirksamkeit und Konstitution des Katalysators lassen sich noch nicht erkennen. Ob die Aktivität ausschließlich von der H-Ionenkonzentration der Säure (Dissoziationskonstante der Dichloressigsäure $k = 5 \cdot 10^{-2}$)[11] abhängt, muß noch auf breiterer Basis überprüft werden.

Die Ausbeute an Prenol und Geraniol ist bei der Dichloressigsäure-Polymerisation des Isoprens nicht wesentlich größer als mit Eisessig-Schwefelsäure, aber die Reaktion verläuft im ganzen einheitlicher und es bildet sich dabei nicht jene Vielzahl von Stoffen (Terpenäther usw.) wie im anderen Fall. Überdies gestaltet sich das Arbeiten mit Dichloressigsäure einfacher und wirtschaftlicher, da man mit einem relativ geringen Materialaufwand auskommt.

Die Abtrennung der primären Alkohole geschah diesmal nicht über die Phthalester, sondern über die sauren 3-Nitro-phthalate. Dieses Verfahren erlaubt die Isolierung primärer Alkohole über ein kristallisiertes Derivat, welches in tiefsiedendem Petroläther schwer löslich ist, und bietet besonders bei der Untersuchung kleiner Materialmengen einige Vorteile.

Bei der Einwirkung von Dichloressigsäure auf *Dimethylvinylcarbinol*, $CH_3 \cdot \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}\overset{\displaystyle OH}{} \cdot CH : CH_2$ (IX), während 5 Tgn. bei Zimmertemperatur bildete sich, wie mit Eisessig-H_2SO_4[12], auf dem Umweg über die Dichloressigsäureester *Prenol* und *Geraniol*, neben Sesqui- und Diterpenkohlenwasserstoffen.

Aus Prenol war unter denselben Bedingungen nach 19 Tagen nur wenig eines Polymerisates vom $Sdp._{11}$ 100 bis 125 ° entstanden. Mit 3-Nitro-phthalsäureanhydrid bildete sich daraus kein Ester. Auch der Geruch wies nur auf Kohlenwasserstoffe, nicht auf Terpenalkohole hin.

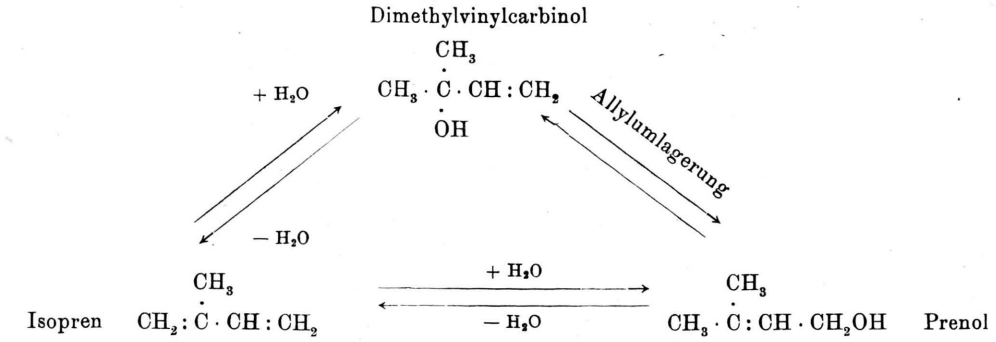
Das Geraniol kann man sich aus Dimethylvinylcarbinol über die Isoprenzwischenstufe entstanden vorstellen, an welche sich die Dichloressigsäure wie oben anlagert. Daß Prenol mit Dichloressigsäure nur sehr langsam reagierte, liegt wohl daran, daß der primäre Alkohol schwerer Wasser abspaltet als der tertiäre.

Die Tatsache, daß der tertiäre Hemiterpenalkohol Dimethylvinylcarbinol (IX) mit Dichloressigsäure, im Gegensatz zum Prenol, so leicht unter Terpenbildung

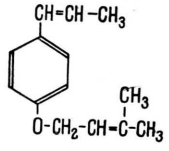
[10] Naturwiss. **30**, 30 [1942]; s. a. Fermentforschg. **17**, 387 [1944].

[11] Dissoziationskonstanten nach Landolt-Börnstein, Physikal.-Chem. Tab., 5. Aufl., Springer.

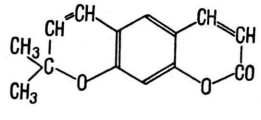
[12] Th. Lennartz, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 836 [1943].



reagiert[13], unterstreicht die mögliche Bedeutung dieses tertiären Alkohols für die Genesis der Terpene in der Natur. Daß neben dem Prenol, welches sich u. a. im Foeniculin (X)[14] verätherт findet, auch das Dimethylvinylcarbinol in der Natur eine Rolle spielt, zeigt z. B. das Formelbild des Xanthyletins (XI)[15]. Hier liegt es am Benzolkern gebunden vor, teils direkt am Kohlenstoff, teils verätherт.

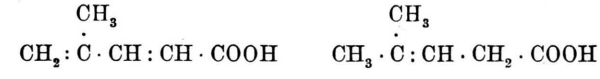


I



II

Es ist kaum anzunehmen, daß die Natur zum Aufbau der Terpene nur von einem einzigen Baustein auszugehen vermag. Vielmehr ist zu erwarten, daß an der Synthese einer solch vielgestaltigen Klasse von Naturstoffen wie Terpenen und Terpenoiden mehrere, verwandte Bausteine beteiligt sind. Als Modellsubstanzen sind deshalb verschiedene Isopentan- bzw. Isopentenkörper in Erwägung zu ziehen, und zwar in erster Linie solche mit funktionellen Gruppen wie Alkohole, Aldehyde und Säuren. Die für den Aufbau aus β-Methyl-crotonaldehyd sprechenden Argumente sind von W. Sandermann eingehend erörtert worden[16]. Die Synthese von Terpenen aus Säuren, z. B. Isoprencarbonsäure (XII)[17], scheiterte bisher an der Schwierigkeit, unter physiologischen (oder wenigstens milden) Bedingungen CO_2 abspalten zu können. In diesem Zusammenhang gebührt indes der Isolierung von Brenzterebinsäure (XIII)[18] als der 1.4-Dihydro-isoprencarbonsäure aus dem in Afrika als Pfeilgift benutzten Milchsaft von *Calotropis procera* (Asklepiadaceen) Beachtung.



XII

XIII

[13] Aus Dimethylvinylcarbinol (mit 20-proz. H_2SO_4) konnten auch Faworski und Lebedeva Terpenalkohole gewinnen, Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] **6**, 1347 [1939].

Für die biologische Entstehung von Terpenen aus einem Hemiterpenalkohol seien die nahen reaktiven Beziehungen zwischen Dimethylvinylcarbinol und Prenol bzw. Isopren hervorgehoben. Der stabilste und reaktionsträgste Stoff ist das Prenol. Wenn auch Isopren noch nicht aus Pflanzen isoliert worden ist, so ist seine Bedeutung als *intermediäre* Zwischenstufe doch nicht von der Hand zu weisen.

Die intermediäre Rolle des Isoprens für die natürliche Entstehung von Terpenen entspricht wahrscheinlich derjenigen des Formaldehyds, welchen die grüne Pflanze (nach den Annahmen von A. v. Baeyer, R. Willstätter, ferner A. Stoll, O. Warburg) als erstes Assimilationsprodukt aus CO_2 und Sonnenlichtenergie unter Beteiligung des Chlorophylls bildet; vermutlich werden aus dem reaktionsfähigen Formaldehyd durch sofortige Weiterkondensation Kohlenhydrate, Fette und, nach Einbau von Stickstoff, Eiweißstoffe aufgebaut.

Bei dem heutigen Stand der Hypothesen über die Biogenese der Terpene erscheint mir vor allem eine intensivere *experimentelle* Bearbeitung der schwebenden Fragen vonnöten. Wichtig ist dabei das Studium von Katalysatoren. Nach den geschilderten Ergebnissen mit Dichloressigsäure und Isopren oder Dimethylvinylcarbinol erhebt sich die Frage, ob vielleicht ganz einfach gebaute organische Säuren als Biokatalysatoren wirksam sein könnten. Hier wäre es interessant, einige in Pflanzen vorkommende Säuren, etwa die weit verbreitete Oxalsäure, deren Dissoziationskonstante größenordnungsmäßig derjenigen der Dichloressigsäure entspricht, auf ihr Vermögen als Fermentmodell zu untersuchen.

Die katalytische Wirkung der Schwefelsäure in Eisessig auf die Isoprenpolymerisation läßt sich in gewissem Umfang auch mit starken organischen Säuren, wie *p-Toluolsulfonsäure*, erzielen. Aus solchen Ansätzen konnten ebenfalls über die Essigsäureester Pre-

[14] E. Späth u. J. Bruck, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2709 [1938].

[15] E. Späth u. W. Močnik, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2276 [1937].

[16] Wien. Chem. Ztg. **45**, 49 [1942].

[17] Th. Lennartz, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 1006 [1943].

[18] G. Hesse, H. Eilbrecht u. F. Reichenedер, Liebings Ann. Chem. **546**, 233 [1940].

nol und Geraniol neben viel Kohlenwasserstoff isoliert werden.

Beschreibung der Versuche[19]

Das von der I.G. Farbenindustrie AG., Werk Ludwigshafen a. Rh., in dankenswerter Weise überlassene Isopren wurde vom Stabilisator abdestilliert und mit Natrium über eine 1 m hohe Widmer-Spirale fraktioniert. Verwandt wurde der von 31 bis 34° siedende Anteil.

Isoprenpolymerisation mit Dichloressigsäure

Eine Lösung von 128 g *Dichloressigsäure* (1 Mol) und 1,4 g *Hydrochinon* in 136 g *Isopren* (2 Mol) wurden 8 Stdn. auf 40° erwärmt. Das braungefärbte Reaktionsgut wurde in Äther mit 2-*n*. NaOH, dann mit Wasser neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Ausb.: 176 g von angenehmem, an Aprikosen erinnerndem Geruch. 120 g dieses Rohproduktes wurden mit 350 g 20-proz. methanol. KOH 50 Min. auf dem Dampfbad verseift, der Methylalkohol etwa halb abgedampft, mit viel Wasser verdünnt und 4-mal mit Petroläther (bis 60°) ausgeschüttelt, der Petroläther mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und abgedampft. Der Rückstand (58 g), der halogenfrei war (Beilstein), wurde im Widmer-Kolben fraktioniert.

Prenol: Die nach 3-maliger Destillation (5 g)[20] gewonnene Fraktion vom Sdp.$_{13}$ 48 bis 49,5°, Sdp.$_{746}$ 137 bis 139° bestand aus analysenreinem 2-*Methyl-buten*-(2)-*ol*-(4) und unterschied sich auch im Geruch nicht von einem früher durch katalytische Anlagerung von Essigsäure an Isopren gewonnenen Präparat[2].

n_D^{19} 1,4439, d_4^{19} 0,8679.

$C_5H_{10}O$ (86,08). Ber. C 69,70, H 11,70, Mol.-Refr. 26,36.
Gef. C 69,59, H 11,61, Mol.-Refr. 26,34.
69,55, 11,69.

Phenylurethan: Schmp. 64,5° (Kofler), Mischprobe.

Auch aus den Vor- und Nachläufen der Prenol-Fraktionierung konnten nur Phenylurethane vom Schmp. 64° (Kofler) erhalten werden; es wurden also keine Alkohole, die durch anders geartete Addition von Dichloressigsäure an Isopren denkbar wären, aufgefunden.

Geraniol: Aus den zwischen 90 bis 125°/14 mm siedenden Anteilen, die eine beträchtliche Menge Kohlenwasserstoffe enthielten, wurden die primären Alkohole über die sauren 3-Nitro-phthalate abgetrennt. Zu diesem Zwecke ließ man die betreffende Fraktion mit einer Lösung von 3-Nitro-phthalsäureanhydrid (18 g) in der erforderlichen Menge absoluten Pyridins (80 ccm) 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen, nahm mit Äther auf, säuerte mit verd. HCl an, wusch mit H_2O neutral und trocknete über Na_2SO_4. Aus dem Ätherrückstand fielen beim Verreiben mit Petroläther (bis 40°) Blättchen aus, die auf einer engporigen Glasfritte abgesaugt, mit Petroläther (40°) gewaschen und mit überschüssiger 10-proz. methanol. KOH 30 Min. verseift wurden. Nach geringem Wasserzusatz wurde $^1/_3$ des Methanols verdampft, mit Wasser stark verdünnt und 5-mal mit Petroläther (bis 60°) ausgeschüttelt, die Petroläther-Lösung mit NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet. Die Hauptmenge des Rückstandes ging im Widmer-Kolben bei 110 bis 115°/13 mm über. Sein Geruch schien zarter als der des natürlichen Geraniols.

$n_D^{19,5}$ 1,4731, $d_4^{19,5}$ 0,8869.

$C_{10}H_{18}O$ (154,14). Ber. C 77,85, H 11,77, Mol.-Refr. F2 48,97.
Gef. C 77,78, H 11,92, „ „ 48,78,
48,79.

3.5-Dinitrobenzoat: Aus 126 mg Alkohol, 240 mg Dinitrobenzoylchlorid in 2,5 ccm Benzol und 0,25 ccm Pyridin nach 2-tägigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur. Schmp. 59,5 bis 60,5° (Kofler), aus Petroläther 60°. Mischschmp. mit einem Dinitrobenzoat vom Schmp. 60,5 bis 62° aus natürlichem Geraniol: 60 bis 61° (Kofler).

Das gleiche Resultat wurde erzielt, wenn man die Dichloressigsäure 48 Stdn. bei Zimmertemperatur auf Isopren einwirken ließ.

Prenol und Geraniol aus Dimethylvinylcarbinol und Dichloressigsäure

Ein Gemisch von 14 g *Dimethylvinylcarbinol* und 18,7 g *Dichloressigsäure* (Molverhältnis 1 : 1) wurde nach 5-tägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur in gesättigte Kochsalzlösung gegossen, mit 2-*n*. Na_2CO_3, dann mit Kochsalzlösung neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Im Vak. wurden 2,6 g Dimethylvinylcarbinol entfernt. Das übrige verseifte man mit 10-proz. methanol. KOH wie üblich und trennte die entstandenen Produkte durch Destillation im Widmer-Kolben:

Sdp.$_{13}$ 49 bis 51°, 1,2 g *Prenol*,
Phenylurethan Schmp. 64° (Kofler),
Sdp.$_{11}$ 100 — 108 — 113°, 0,74 g Geraniol, 3-Nitrophthalestersäure, Schmp. 107 bis 108°,
Sdp.$_{11}$ 119 bis 127°, 0,6 g,
Rückstand: 3,5 g.

Isoprenpolymerisation mit p-Toluolsulfonsäure in Eisessig

120 g *Isopren* wurden mit einer Lösung von 25 g *p-Toluolsulfonsäure* puriss. in 500 g *Eisessig* (98 bis 100 %) vermischt (5 %, bezogen auf Eisessig) und 48 Stdn. bei etwa 18° sich selbst überlassen. Aus zwei derartigen Ansätzen wurden nach der oben beschriebenen Aufarbeitung 268 g Rohprodukt gewonnen und daraus 80 g als ein in Methanol schwerlöslicher Anteil abgetrennt. Vom übrigen gingen 145 g zwischen 80 und 125°/12 mm über. Diese wurden mit 16 g Natrium in

[19] Alle Schmelzpunkte unkorrigiert.

[20] Die Verseifung zu Prenol gab stets höchstens 50% Ausbeute.

500 ccm absol. Methanol zur Verseifung 3½ Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure schwach angesäuert. Mit Äther konnten der wäßr. Phase 124 g des Reaktionsgutes entzogen werden, die mit 130 g Phthalsäureanhydrid in 500 ccm Pyridin in üblicher Weise zur Abtrennung der primären Alkohole behandelt wurden. Aus 21 g der rohen Alkohole ließen sich 6 g *Geraniol* vom Sdp.$_{14}$ 100 — 112 — 115° herausdestillieren.

n_D^{20} 1,4726, d_4^{20} 0,8858.

Mol.-Refr. $C_{10}H_{18}O$ F2, ber. 48,97, gef. 48,78.

3.5-Dinitrobenzoat: Schmp. 60 bis 61° (Kofler). Die Mischprobe mit dem Dinitrobenzoat aus natürlichem Geraniol schmolz bei 60 bis 61,5°.

Aus einem Ansatz von 30 g Isopren mit 2,5 g *p*-Toluolsulfonsäure in 125 g Eisessig (98 bis 100%, p.a.), also 2% des Eisessigs, der 52 Stdn. bei 18° gestanden hatte, wurden 7,3 g *Prenylacetat* vom Sdp.$_{11}$ 46 bis 48° gewonnen. Diese Fraktion, mit methanol. KOH verseift, ergab 3 g *Prenol* vom Sdp.$_{751}$ 138 bis 140°.

n_D^{21} 1,4450. d_4^{21} 0,8691.

Mol.-Refr. $C_5H_{10}O$ F1, ber. 26,36, gef. 26,36.

Phenylurethan: Schmp. 64° (Kofler), Mischprobe ebenso.

Die nachfolgende Übersicht enthält die Ausbeuten aus je 30 g Isopren in 125 g Eisessig (98 bis 100proz.) mit variierten Katalysatorkonzentrationen (bezogen auf Eisessig):

p-Toluolsulfonsäurekonzentration in %	Reakt.-dauer in Stdn.	Temp. in °	Gesamtausb. roh in g	Sdp.$_{11}$ 45—50° g	Sdp.$_{11}$ 100—120° g
0,5	112	18	13	6,1	4,7
1	18,5	20	10	3,5	3
2	52	18	18	7,3	8,5
4	50	18	30	5,9	14
5	48	18	33	4,4	15,9
6	40	18	35	3,2	16,9

Durch Steigerung der *p*-Toluolsulfonsäurekonzentration kann also die Gesamtausbeute an Polymerisat erhöht werden, doch nimmt die Ausbeute an Prenylacetat parallel damit wesentlich ab, zugunsten der höher siedenden Fraktionen, die dann zum größten Teil aus Kohlenwasserstoffen bestehen.

Bei Versuchen mit 1% Trichloressigsäure ($k = 2 \cdot 10^{-1/18}$°) oder 1% Pikrinsäure ($k = 1{,}6 \cdot 10^{-1/25}$°) in Eisessig konnte keine Anlagerung oder Polymerisation beobachtet werden.

Hr. Hans Lieber hat mich bei der Ausführung der Versuche fleißig unterstützt.

Weitere Röntgeninterferenzen bei Keratinen[1]

Von Helmut Zahn

Aus dem Institut für Textilchemie in Badenweiler

(Z. Naturforschg. **1**, 690—691 [1946]; eingegangen am 24. Oktober 1946)

Keratin-Röntgenogramme enthalten verwaschene Debye-Scherrer-Ringe, deren Schwärzungsmaxima Abständen von 4÷4,6, 2,1÷2,3, 1,5÷1,6 und 1,1÷1,2 Å entsprechen.

Die Röntgenogramme von Keratinen enthalten im normalen Winkelbereich außer den von W. T. Astbury und A. Street[2] festgestellten Interferenzen noch einige verwaschene Debye-Scherrer-Ringe, welche eigenartigerweise bisher übersehen worden sind. Sie entsprechen Netzebenenabständen von 4÷4,6[3], 2,1÷2,3, 1,5÷1,6 und 1,1÷1,2 Å. Ein Teil dieser Interferenzen wird bei verhältnismäßig großen Winkeln abgebeugt und entzieht sich dem Nachweis in der bei Faseraufnahmen üblichen Laue-Kammer, während eine zylindrische Aufnahmekamera günstigere Intensitätsverhältnisse bietet. Die Interferenzen treten bei verschiedenen Keratinsorten, wie Wolle, Roßhaaren, Stachelschweinkiel, auf, und zwar ist es in erster Näherung gleichgültig, ob die Proben im ungedehnten (α-Keratin), im gedehnten (β-Keratin) oder denaturierten Zustande (d-Keratin) vorliegen. Bezüglich der Anisotropieverhältnisse fällt auf, daß die Interferenzen im Äquator etwas stärker ausgeprägt sind, man hat sie jedoch als Inter-

[1] 20. Mitteilung aus der Reihe „Struktur und Reaktionsfähigkeit der Keratine", vorige Mitteilung vergl. E. Elöd u. H. Zahn, Melliand Textilber. **27**, 68 [1946].

[2] Philos. Trans. Roy. Soc. London Ser. A **230**, 75 [1931].

[3] R. B. Corey u. R. W. G. Wyckoff (Journ. Biol. Chem. **114**, 407 [1936]) verzeichneten ebenfalls einen amorphen Halo auf dem Äquator bei 4,6 Å.

500 ccm absol. Methanol zur Verseifung 3½ Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure schwach angesäuert. Mit Äther konnten der wäßr. Phase 124 g des Reaktionsgutes entzogen werden, die mit 130 g Phthalsäureanhydrid in 500 ccm Pyridin in üblicher Weise zur Abtrennung der primären Alkohole behandelt wurden. Aus 21 g der rohen Alkohole ließen sich 6 g *Geraniol* vom Sdp.$_{14}$ 100 — 112 — 115° herausdestillieren.

n_D^{20} 1,4726, d_4^{20} 0,8858.

Mol.-Refr. $C_{10}H_{18}O$ F2, ber. 48,97, gef. 48,78.

3.5-Dinitrobenzoat: Schmp. 60 bis 61° (Kofler). Die Mischprobe mit dem Dinitrobenzoat aus natürlichem Geraniol schmolz bei 60 bis 61,5°.

Aus einem Ansatz von 30 g Isopren mit 2,5 g *p*-Toluolsulfonsäure in 125 g Eisessig (98 bis 100%, p.a.), also 2% des Eisessigs, der 52 Stdn. bei 18° gestanden hatte, wurden 7,3 g *Prenylacetat* vom Sdp.$_{11}$ 46 bis 48° gewonnen. Diese Fraktion, mit methanol. KOH verseift, ergab 3 g *Prenol* vom Sdp.$_{751}$ 138 bis 140°.

n_D^{21} 1,4450. d_4^{21} 0,8691.

Mol.-Refr. $C_5H_{10}O$ F1, ber. 26,36, gef. 26,36.

Phenylurethan: Schmp. 64° (Kofler), Mischprobe ebenso.

Die nachfolgende Übersicht enthält die Ausbeuten aus je 30 g Isopren in 125 g Eisessig (98 bis 100proz.) mit variierten Katalysatorkonzentrationen (bezogen auf Eisessig):

p-Toluolsulfonsäurekonzentration in %	Reakt.-dauer in Stdn.	Temp. in °	Gesamtausb. roh in g	Sdp.$_{11}$ 45—50° g	Sdp.$_{11}$ 100—120° g
0,5	112	18	13	6,1	4,7
1	18,5	20	10	3,5	3
2	52	18	18	7,3	8,5
4	50	18	30	5,9	14
5	48	18	33	4,4	15,9
6	40	18	35	3,2	16,9

Durch Steigerung der *p*-Toluolsulfonsäurekonzentration kann also die Gesamtausbeute an Polymerisat erhöht werden, doch nimmt die Ausbeute an Prenylacetat parallel damit wesentlich ab, zugunsten der höher siedenden Fraktionen, die dann zum größten Teil aus Kohlenwasserstoffen bestehen.

Bei Versuchen mit 1% Trichloressigsäure ($k = 2 \cdot 10^{-1}/18°$) oder 1% Pikrinsäure ($k = 1{,}6 \cdot 10^{-1}/25°$) in Eisessig konnte keine Anlagerung oder Polymerisation beobachtet werden.

Hr. Hans Lieber hat mich bei der Ausführung der Versuche fleißig unterstützt.

Weitere Röntgeninterferenzen bei Keratinen[1]

Von Helmut Zahn

Aus dem Institut für Textilchemie in Badenweiler

(Z. Naturforschg. **1**, 690—691 [1946]; eingegangen am 24. Oktober 1946)

Keratin-Röntgenogramme enthalten verwaschene Debye-Scherrer-Ringe, deren Schwärzungsmaxima Abständen von 4÷4,6, 2,1÷2,3, 1,5÷1,6 und 1,1÷1,2 Å entsprechen.

Die Röntgenogramme von Keratinen enthalten im normalen Winkelbereich außer den von W. T. Astbury und A. Street[2] festgestellten Interferenzen noch einige verwaschene Debye-Scherrer-Ringe, welche eigenartigerweise bisher übersehen worden sind. Sie entsprechen Netzebenenabständen von 4÷4,6[3], 2,1÷2,3, 1,5÷1,6 und 1,1÷1,2 Å. Ein Teil dieser Interferenzen wird bei verhältnismäßig großen Winkeln abgebeugt und entzieht sich dem Nachweis in der bei Faseraufnahmen üblichen Laue-Kammer, während eine zylindrische Aufnahmekamera günstigere Intensitätsverhältnisse bietet. Die Interferenzen treten bei verschiedenen Keratinsorten, wie Wolle, Roßhaaren, Stachelschweinkiel, auf, und zwar ist es in erster Näherung gleichgültig, ob die Proben im ungedehnten (α-Keratin), im gedehnten (β-Keratin) oder denaturierten Zustande (d-Keratin) vorliegen. Bezüglich der Anisotropieverhältnisse fällt auf, daß die Interferenzen im Äquator etwas stärker ausgeprägt sind, man hat sie jedoch als Inter-

[1] 20. Mitteilung aus der Reihe „Struktur und Reaktionsfähigkeit der Keratine", vorige Mitteilung vergl. E. Elöd u. H. Zahn, Melliand Textilber. **27**, 68 [1946].

[2] Philos. Trans. Roy. Soc. London Ser. A **230**, 75 [1931].

[3] R. B. Corey u. R. W. G. Wyckoff (Journ. Biol. Chem. **114**, 407 [1936]) verzeichneten ebenfalls einen amorphen Halo auf dem Äquator bei 4,6 Å.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

ferenzringe, welche verwaschen und diffus auftreten, anzusprechen. Die Intensitäten nehmen mit steigendem Abbeugungswinkel stark ab.

Zweifelsohne fallen die Interferenzen bei 1,6 und 1,1 Å mit keiner bekannten Keratinlinie zusammen, hingegen ist eine Koinzidenz von 2,1 Å mit (030) und (230) der dritten Schichtlinie des β-Keratins denkbar. Da aber diese Interferenzen des β-Keratins in Form von orientierten Sicheln bzw. Interferenzflecken vorliegen und von dem diffusen Halo bei 2,1 Å leicht zu unterscheiden sind, entfällt diese Möglichkeit.

Die neuen Interferenzen sind so wenig definiert, daß eine Beziehung zu Keratinstrukturen noch schwieriger gelingt als bei den Faserinterferenzen von Astbury. Stark belichtete Keratin-Röntgenogramme in zylindrischen Röntgenkammern gleichen im Typ den Röntgenaufnahmen von Flüssigkeiten bzw. amorphen Körpern, welche sich meistens durch einen starken diffusen Debye-Ring auszeichnen, welcher für den mittleren Abstand zwischen den Molekülen gilt. Solche Röntgenogramme enthalten außerdem intramolekulare Interferenzen[4]. Auch in unserem Falle kann die starke und diffuse Schwärzung zwischen 3,9 und 4,6 Å von der Beugung der Röntgenstrahlen an den Einzelketten des amorphen Teiles herrühren. Zahlreiche andere Körper sind so aufgebaut, daß der mittlere Abstand zwischen den Ketten etwa 4 Å beträgt. 3 ÷ 5 Å rechnet man allgemein als ungefähren zwischenmolekularen Abstand. Die übrigen Interferenzen lassen sich als die zweite bis vierte Ordnung dieses Halos auffassen. Möglicherweise besteht ein Zusammenhang dieser Interferenzen mit intramolekularen Periodizitäten, von denen einige in der Tabelle aufgeführt sind. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten läßt sich an Hand des bisher vorliegenden Materials nicht treffen.

[4] Vergl. H. Mark in K. H. Meyer u. H. Mark, „Hochpolymere Chemie" Band I, Leipzig 1940.

Intramolekulare Periodizitäten bei Proteinen in Å.

I. *Abstände.*

C—C	1,54
C—N	1,33
C—O	1,21

II. *Periodizitäten in der Kettenrichtung (Höhen).*

C—C	1,26
CO—N	1,09
CHR—N	1,14
C—N—C	2,25

Beiträge zur Kenntnis der Wirkungsweise des 4.4'-Dichlordiphenyl-trichlormethyl-methans beim Warmblüter

Von Ludwig Emmel und Martin Krüpe

Aus dem Robert-Koch-Institut für Infektionskrankheiten Berlin

(Z. Naturforschg. **1**, 691—695 [1946]; eingegangen am 4. Juni 1946)

Die vielseitige Verwendung des 4.4'-Dichlordiphenyl-trichlormethyl-methans (DDT) in der Schädlingsbekämpfung hat die Nachprüfung seiner etwaigen Giftigkeit für den Warmblüter dringend erforderlich gemacht. Wenn überhaupt mit diesem lipoidlöslichen, neurotropen chemischen Körper eine Vergiftung beim Warmblüter zu erwarten war, dann lag die Vermutung nahe, daß diese, ähnlich wie beim Insekt, ein äußerst interessantes Bild ergeben würde. In der Tat konnte R. Domenjoz[1] frühzeitig auf die Ähnlichkeit der Vergiftungssymptome beim Warmblüter und beim Insekt hinweisen. P. Läuger, R. Pulver und C. Montigel[2] haben sich mit der Wirkung des DDT beim Warmblüter ebenfalls eingehend befaßt und physiologisch-chemische Untersuchungen durchgeführt. Sie konnten mit niedrigen Organkonzentrationen starke biologische Effekte erzielen. Allerdings waren hierzu massive Dosierungen bei der peroralen Verabreichung erforderlich. Die Substanz bewirkt zunächst eine Ausschüttung des Leberglykogens und eine gleichzeitige Erhöhung des Blutzuckergehalts, dem wiederum ein erhöhter Zuckerverbrauch im Organismus unter gleichzeitiger Vermehrung der Milchsäureproduktion folgt.

[1] Schweiz. med. Wschr. **1944**, Nr. 36, 952.

[2] Helv. Physiol. Pharmakol. Acta **3**, 3 [1945].

ferenzringe, welche verwaschen und diffus auftreten, anzusprechen. Die Intensitäten nehmen mit steigendem Abbeugungswinkel stark ab.

Zweifelsohne fallen die Interferenzen bei 1,6 und 1,1 Å mit keiner bekannten Keratinlinie zusammen, hingegen ist eine Koinzidenz von 2,1 Å mit (030) und (230) der dritten Schichtlinie des β-Keratins denkbar. Da aber diese Interferenzen des β-Keratins in Form von orientierten Sicheln bzw. Interferenzflecken vorliegen und von dem diffusen Halo bei 2,1 Å leicht zu unterscheiden sind, entfällt diese Möglichkeit.

Die neuen Interferenzen sind so wenig definiert, daß eine Beziehung zu Keratinstrukturen noch schwieriger gelingt als bei den Faserinterferenzen von Astbury. Stark belichtete Keratin-Röntgenogramme in zylindrischen Röntgenkammern gleichen im Typ den Röntgenaufnahmen von Flüssigkeiten bzw. amorphen Körpern, welche sich meistens durch einen starken diffusen Debye-Ring auszeichnen, welcher für den mittleren Abstand zwischen den Molekülen gilt. Solche Röntgenogramme enthalten außerdem intramolekulare Interferenzen[4]. Auch in unserem Falle kann die starke und diffuse Schwärzung zwischen 3,9 und 4,6 Å von der Beugung der Röntgenstrahlen an den Einzelketten des amorphen Teiles herrühren. Zahlreiche andere Körper sind so aufgebaut, daß der mittlere Abstand zwischen den Ketten etwa 4 Å beträgt. 3 ÷ 5 Å rechnet man allgemein als ungefähren zwischenmolekularen Abstand. Die übrigen Interferenzen lassen sich als die zweite bis vierte Ordnung dieses Halos auffassen. Möglicherweise besteht ein Zusammenhang dieser Interferenzen mit intramolekularen Periodizitäten, von denen einige in der Tabelle aufgeführt sind. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten läßt sich an Hand des bisher vorliegenden Materials nicht treffen.

[4] Vergl. H. Mark in K. H. Meyer u. H. Mark, „Hochpolymere Chemie" Band I, Leipzig 1940.

Intramolekulare Periodizitäten bei Proteinen in Å.

I. *Abstände.*

C — C	1,54
C — N	1,33
C — O	1,21

II. *Periodizitäten in der Kettenrichtung (Höhen).*

C — C	1,26
CO — N	1,09
CHR — N	1,14
C — N — C	2,25

Beiträge zur Kenntnis der Wirkungsweise des 4.4′-Dichlordiphenyl-trichlormethyl-methans beim Warmblüter

Von Ludwig Emmel und Martin Krüpe

Aus dem Robert-Koch-Institut für Infektionskrankheiten Berlin

(Z. Naturforschg. **1**, 691—695 [1946]; eingegangen am 4. Juni 1946)

Die vielseitige Verwendung des 4.4′-Dichlordiphenyl-trichlormethyl-methans (DDT) in der Schädlingsbekämpfung hat die Nachprüfung seiner etwaigen Giftigkeit für den Warmblüter dringend erforderlich gemacht. Wenn überhaupt mit diesem lipoidlöslichen, neurotropen chemischen Körper eine Vergiftung beim Warmblüter zu erwarten war, dann lag die Vermutung nahe, daß diese, ähnlich wie beim Insekt, ein äußerst interessantes Bild ergeben würde. In der Tat konnte R. Domenjoz[1] frühzeitig auf die Ähnlichkeit der Vergiftungssymptome beim Warmblüter und beim Insekt hinweisen. P. Läuger, R. Pulver und C. Montigel[2] haben sich mit der Wirkung des DDT beim Warmblüter ebenfalls eingehend befaßt und physiologisch-chemische Untersuchungen durchgeführt. Sie konnten mit niedrigen Organkonzentrationen starke biologische Effekte erzielen. Allerdings waren hierzu massive Dosierungen bei der peroralen Verabreichung erforderlich. Die Substanz bewirkt zunächst eine Ausschüttung des Leberglykogens und eine gleichzeitige Erhöhung des Blutzuckergehalts, dem wiederum ein erhöhter Zuckerverbrauch im Organismus unter gleichzeitiger Vermehrung der Milchsäureproduktion folgt.

[1] Schweiz. med. Wschr. **1944**, Nr. 36, 952.

[2] Helv. Physiol. Pharmakol. Acta **3**, 3 [1945].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Bei unseren Untersuchungen, die sich damit befaßten, in welcher Weise das DDT auf den Warmblüterorganismus wirkt, stand die für die Anwendung dieses hochwirksamen Insektengifts wichtige Frage der möglichen Bedeutung einer chronischen Zuführung unterschwelliger Dosen im Vordergrund. Außerdem haben wir untersucht, in welcher Weise im Organismus der Transport des DDT an den Wirkort erfolgt und wie seine Verteilung sichtbar wird bzw. in welchen Organen eine Anhäufung festzustellen ist. Letzterer Punkt wurde noch durch die histologischen Untersuchungen über eventuelle Organschädigungen vervollständigt.

Wir haben im Herbst 1944 mit den im folgenden dargestellten Untersuchungen begonnen. Leider stand uns hierbei von der ausländischen Literatur lediglich die Arbeit von Domenjoz zur Verfügung. Die Untersuchungen sind in mancherlei Hinsicht unvollständig, da bereits in den Jahren, in denen sie durchgeführt wurden, die Materialbeschaffung und andere technische Unzulänglichkeiten den Fortgang der Arbeiten störten, die zudem noch frühzeitig abgeschlossen werden mußten. Dennoch haben wir die Arbeitsergebnisse zu einer Veröffentlichung zusammengefaßt, in der Annahme, daß sie ihr Teil zur Charakterisierung der DDT-Wirkung beitragen werden.

Zusammenfassung der wichtigsten Arbeitsergebnisse

a) Mit intracerebralen, percutanen, intravenösen, intraperitonealen, intramuskulären, subcutanen und perineuralen Gaben wurde auch bei hoher Dosierung keine Vergiftung erzielt. Lediglich mit der peroralen Verabreichung des in Öl gelösten DDT war es möglich, eine Wirkung beim Warmblüter zu erreichen.

b) In Fällen, in denen wir mit subcutaner und intramuskulärer Verabreichung dennoch typische Vergiftungen erhielten, konnte durch biologische Testung des Mageninhalts des vergifteten Tieres die sekundär durch Ablecken der Injektionsstellen erfolgte perorale Aufnahme des Wirkstoffs nachgewiesen werden.

c) Mittels Dauernarkose ließ sich bei Mäusen die durch DDT-Vergiftung hervorgerufene motorische Unruhe unterbrechen. In einigen Fällen gelang eine vollkommene Heilung.

d) Akustische und optische Reize sowie psychische Schocks bewirkten bei mit DDT vergifteten Mäusen und Meerschweinchen den rascheren Ablauf der Vergiftung und den beschleunigten Eintritt des Todes.

e) Die chronische Verabreichung unterschwelliger Dosen erbrachte äußerst unterschiedliche Ergebnisse. Es zeigte sich, daß die Dosis letalis erheblichen Schwankungen unterlegen ist, die in keiner Beziehung zum Gewicht der Versuchstiere stehen, sondern einerseits abhängig sind von der Resorptionsfähigkeit, andererseits aber auch von Schwankungen in der Stärke der Ausscheidung des aufgenommenen Giftes. So kann es bei der Verabreichung unterschwelliger Dosen infolge der geringen Ausscheidung des aufgenommenen DDT zu einer Kumulation im Organismus kommen, was bewirkt, daß die Dosis letalis durch erneute Hinzufügung einer unterschwelligen Giftmenge erreicht wird.

f) Mittels Fliegentests, d. h. Aufsetzen der sehr DDT-kontaktempfindlichen Stubenfliegen auf fein zerriebene und ausgebreitete Organe DDT-vergifteter Tiere unter „DDT-sterilen" Kautelen konnte der Nachweis über das Vorhandensein von Wirkstoff in bestimmten Organen geführt werden. Die Methode gibt lediglich ein Bild von der relativen Giftmenge. Durch Testung der Organe von Mäusen, die in verschiedenen Zeitabständen nach der Verabreichung von DDT von uns getötet wurden, konnte ein Bild über die Art der Verteilung des Wirkstoffs im Warmblüterorganismus gewonnen werden, was durch Vergleich der Wirkzeiten, in denen die Fliegen nach Aufsetzen auf die mazerierten Organe in Rückenlage gelangten, möglich war.

g) Die lipoidreichen Organe, wie Hoden, Nebenniere und Schilddrüse, erwiesen sich als Depots für das DDT.

h) Durch Ansetzen der auf angetrocknetem Spritzbelag sehr DDT-kontakt-resistenten Wanzen (*Cimex lectularius*) an DDT-vergiftete Meerschweinchen gelang es, nachzuweisen, daß das DDT sich im Organismus auf dem Blutwege verteilen kann, da die Wanzen kurze Zeit nach Aufnahme des Blutes an typischer DDT-Vergiftung eingingen. Durch Ansetzen von Wanzen in verschiedenen Zeitabständen nach Verabreichung des DDT ließ sich, gemessen an der Zahl der vergifteten Insekten, der Anstieg bzw. das Absinken des DDT-Spiegels im Blut des Meerschweinchens erkennen. Gleichzeitig war der Beweis erbracht,

daß die Wanzen, die bereits kurze Zeit nach der Aufnahme des DDT-haltigen Blutes eingehen, dem DDT gegenüber lediglich dann bedeutend resistenter sind, als andere Insekten, wenn sie mit ihm in äußeren Kontakt geraten.

Besprechung der Versuche und ihrer Ergebnisse

1. Versuchstechnik

Der reine Wirkstoff wurde hauptsächlich in Olivenöl gelöst verabreicht. In einzelnen Fällen verwendeten wir zur Injektion in NaCl suspensierte DDT-Kristalle. Zur Feststellung von DDT-Spuren in den Organen bedienten wir uns einer biologischen Testmethode. Nach einer jetzt erst zur Verfügung stehenden Veröffentlichung von Läuger, Pulver und Montigel[2] soll diese in ähnlicher Weise auch von Wiesmann entwickelt sein. Wir haben die zu untersuchenden Organe herauspräpariert und in einer dünnen Schicht auf Objektträgern ausgebreitet. Über diese derartig ausgebreiteten Organe ließen wir in Petri-Schalen, die nach vorheriger genauer Prüfung frei von DDT waren[3], die sehr DDT-empfindlichen Stubenfliegen laufen. An Hand der Art des Vergiftungsbildes, d. h. des längeren oder kürzeren Vergiftungsablaufs (Endpunkt durch ständige Rückenlage der Fliegen angezeigt) wurde beurteilt, in welchen Organen DDT überhaupt vorhanden ist, und weiter, wo eine Anhäufung des Wirkstoffs erfolgt. Außerdem haben wir Bettwanzen (*Cimex lectularius*) zum Nachweis von DDT im Blut verwandt. Als Versuchstiere dienten uns Mäuse und Meerschweinchen.

2. Wirkung verschiedener Applikationsarten von DDT beim Warmblüter

Wir untersuchten zunächst, mit welchen Applikationen von DDT eine Vergiftung beim Warmblüter erzielt werden kann. Die intracerebrale Verabreichung von Kristall-Aufschwemmungen in NaCl und Olivenöl in der Konzentration 0,5 und 0,25 mg/Tier* brachten bei weißen Mäusen keine Vergiftungserscheinungen. Eine perineurale Verabreichung blieb ebenfalls ergebnislos. Zum Zwecke dieser Applikation wurde der Ischiadicus freipräpariert und 5 mg DDT-Olivenöl direkt auf den Nerv getropft, danach die Wunde verschlossen. Auch die intravenöse Verabreichung von in NaCl suspendierten DDT-Kristallen (Konzentration unbekannt) erbrachte kein Vergiftungsbild. Intramuskulär injizierten wir an beiden Oberschenkeln 20 und 25 mg Olivenöl-DDT ebenfalls ohne Ergebnis. In einem Falle erkrankten hierbei Mäuse dieser Versuchsreihen an typischer DDT-Vergiftung, doch ließ sich an Hand des biologischen Fliegentests nachweisen, daß eine perorale Aufnahme des Gifts durch Ablecken von aus der Wunde ausgelaufenem DDT-Öl vorlag. Der Mageninhalt erwies sich als stark DDT-positiv.

Auch bei intraperitonäaler Applikation der Dosen von 5 bis 20 mg DDT blieben die Mäuse ohne Befund. Bei der subcutanen Verabreichung von 5 bis 25 mg DDT beobachteten wir wiederholt eine Depotbildung in einer Bindegewebskapsel. In diesen Versuchsreihen starben ebenfalls einige Mäuse an DDT-Vergiftung. Mittels Fliegentests gelang es auch hier, die peroral erfolgte Einnahme des Wirkstoffs einwandfrei nachzuweisen. Mit der percutanen Applikation von 25 mg DDT konnte ebenfalls kein Ergebnis erzielt werden. Bei allen diesen Versuchen wurden sämtliche Tiere zur Erfassung einer eventuellen Spätwirkung bis 4 Wochen, zeitweise sogar darüber hinaus kontrolliert.

Bei einem Mittel von so ausgesprochener Lipoidlöslichkeit waren bei den obenerwähnten Applikationsarten und der Form der Verabreichung des Mittels die Dosen wahrscheinlich zu niedrig, um überhaupt einen Erfolg zu erzielen. Domenjoz[1] hat im Gegensatz zu unseren Versuchsergebnissen noch mit unter den von uns angewandten Dosierungen liegenden DDT-Mengen Vergiftungen erzielt (subcutan: ca. 20 mg/Maus, percutan ca. 5 bis 10 mg/Maus, bei wiederholter percutaner Applikation 1 mg/Maus täglich). Da Domenjoz nicht die DDT-Testung des Mageninhalts durchführte, ist die perorale Vergiftung seiner Versuchstiere nicht gänzlich ausgeschlossen.

Wir konnten bis jetzt lediglich mit einer peroralen Verabreichung von in Öl gelöstem Wirkstoff bei Mäusen und Meerschweinchen Vergiftungen erzielen, die denen der Insekten, wie allgemein bekannt und von Domenjoz eingehend beschrieben, äußerst ähnlich sind und die Wirkung des DDT als Nervengift erkennen lassen. Die Vergiftungserscheinungen machten sich zunächst durch starke motorische Unruhe bemerkbar, denen im Endstadium eine schlaffe Lähmung folgt, die im allgemeinen caudal-cranialwärts verläuft. Nicht selten beobachteten wir, ähnlich wie bei Insekten, eine Füllung des gesamten Darmtraktes mit Luft, hervorgerufen durch die krampfartige Betätigung des Atemmechanismus. Es gelang uns, durch Dauernarkose bei vergifteten Meerschweinchen und Mäusen — wir verwendeten Äther und Chloroform — die motorische Unruhe zu unterbrechen und den Eintritt des Todes hinauszuschieben. In einigen Fällen gelang uns hierbei sogar eine Heilung. Deutlich war, daß der Vergiftungsablauf durch akustische und optische sowie psychische Reize, wie Ängstigen der Maus durch Fangen und Kneifen, bedeutend verkürzt werden konnte, so daß der Tod beschleunigt eintrat.

3. Bedeutung der chronischen Verabreichung unterschwelliger DDT-Dosen und Nachweis der Verteilung und Anreicherung des DDT im Warmblüterorganismus mittels biologischen Tests

In mehreren Versuchsreihen haben wir die Bedeutung einer sich über längere Zeit erstreckenden Verabreichung von unterschwelligen Dosen untersucht und dabei recht unterschiedliche Ergebnisse erhalten. So wurden

[3] L. Emmel, noch nicht veröffentlicht.

* Die im folgenden gemachten Angaben sind immer als Dosis/Tier zu verstehen. Auf eine Umrechnung der Dosis/kg haben wir aus den im Text ersichtlichen Gründen verzichtet.

Mäuse schon mit der einmaligen Verabreichung von 1 mg DDT getötet, während andere diese und höhere Dosen (1,6 mg, 2 mg, 4 mg/Tier) über mehrere Tage, ohne zu erkranken, vertrugen oder nur leichte, reversible Vergiftungserscheinungen zeigten. In einem Ausnahmefall wurde sogar die einmalige Verabreichung von 10 mg Olivenöl-DDT/Tier vertragen, und es traten bei diesem Tier nur schwache Vergiftungserscheinungen auf. Die gleiche Maus vertrug noch an darauffolgenden Tagen bis zum 27. Tag insgesamt 12 mg in 1-mg- und 0,5-mg-Dosen.

Diese Beobachtungen trafen auch für Meerschweinchen zu. Hier wurden 50 und 75 mg Olivenöl-DDT/Tier ohne Vergiftungserscheinungen vertragen. Mit 100 mg DDT/Tier wurden teilweise leichte Erkrankungen ausgelöst. Mit 150 mg DDT/Tier scheint bei Meerschweinchen die Dosis letalis erreicht zu sein, obgleich auch hier diese hohe Dosis vereinzelt von den Tieren ohne weiteres vertragen wurde, ebenso wie aber auch einige Meerschweinchen bereits durch Verabreichung von 50 mg Olivenöl-DDT schwer erkranken konnten und eingingen. Eine direkte Abhängigkeit der Dosis letalis vom Gewicht des Versuchstieres war nicht feststellbar. Vielmehr scheint uns die schwankende Resorptionsfähigkeit eine bedeutende Rolle zu spielen. Wenn man bedenkt, daß bei der peroralen Verabreichung, infolge der schlechten Löslichkeit des DDT in wäßrigen Medien, nur ein äußerst geringer Teil der verabreichten Dosis resorbiert wird, ist es auch erklärlich, daß die Menge des tatsächlich aufgenommenen Giftes starken Schwankungen unterliegen muß. Die über einen längeren Zeitraum sich erstreckende perorale Verabreichung unterschwelliger Dosen mit ihren unterschiedlichen Wirkungserfolgen zeigt dies besonders deutlich. Sowohl die Kumulation des DDT als aber auch Schwankungen in der Ausscheidung des aufgenommenen Giftes sind von Bedeutung[4]. Um Anhaltspunkte über die Art der Verteilung und des Transports des DDT im Warmblüterorganismus zu erhalten, haben wir zunächst DDT-vergiftete Mäuse und Meerschweinchen in verschiedenen Zeitabständen nach der Verabreichung getötet und eine Reihe von Organen sowie Blut und Harn biologisch getestet. Bei unserer Methode konnten wir nur Angaben über die relative Giftmenge machen. Das angeführte Beispiel zeigt (Tab. 1), daß $1^1/_2$ Stdn. nach der Verabreichung von 5 mg DDT-Olivenöl zunächst lediglich im Magen große Giftmengen vorhanden sind, während im Blut, in der Leber und den Nieren sowie im Mittelhirn die DDT-Menge noch äußerst gering ist, was sich, wie eingangs erwähnt, daran erkennen läßt, daß die auf diese Organmazerierungen aufgesetzten Stubenfliegen erst nach 24 Stdn. so stark vergiftet werden, daß sie in Rückenlage gelangen. Kleinhirn, Großhirn und Hoden sind in dieser Zeitspanne nach der Verabreichung noch DDT-frei. $2^1/_2$ Stdn. später ist das Bild bereits verändert: der Mageninhalt ist noch stark DDT-positiv, dazu sind Leber und Nieren mit DDT behaftet. Blut, Mittelhirn, Kleinhirn, Großhirn und Hoden zeigen, erkenntlich an der langen Latenzzeit,

[4] Das ausgedehnte Belegmaterial wird aus Raummangel nicht gebracht und kann vom Verf. erbeten werden.

Organe	$1^h30'$	$2^h30'$	$5^h30'$	22^h
Mageninhalt .	1^h	1^h	1^h	1^h
Blut	24^h	24^h	24^h	$11^h30'$
Leber	24^h	$11^h30'$	$10^h25'$	4^h
Nieren	24^h	14^h	$10^h25'$	$8^h50'$
Mittelhirn . .	24^h	24^h	$11^h35'$	$7^h30'$
Kleinhirn . .	—	24^h	24^h	$7^h30'$
Großhirn . . .	—	24^h	$11^h30'$	$11^h30'$
Hoden	—	24^h	24^h	5^h

Tab. 1. Verteilung von DDT im Organismus der weißen Maus, erkennbar an den durch biologischen Fliegentest ermittelten Wirkzeiten. Die Organe stammen von Mäusen, die in verschiedenen Zeitabschnitten nach der peroralen Verabreichung von 5 mg DDT getötet wurden.

geringe Giftspuren. $5^1/_2$ Stdn. nach der peroralen Verabreichung ist der Mageninhalt immer noch stark positiv, desgleichen die Gehirnabschnitte. Der Hoden ist mit geringen Mengen beladen. Das Abschlußbild zeigt nach 22 Stdn. eine allgemeine Verteilung des DDT über den Gesamtorganismus.

Bei Meerschweinchen, die z. Tl. an mehreren aufeinanderfolgenden Tagen DDT in Olivenöl erhielten, haben wir eine größere Reihe von Organen getestet. Nachdem die Tiere an der DDT-Vergiftung eingegangen waren, wurden die Organe herauspräpariert. Das Ergebnis der Untersuchungen ist aus der Tab. 2 ersichtlich. Das Meerschweinchen (Körpergewicht 247 g) erhielt innerhalb von 5 Tagen zweimal 110 mg DDT im Abstand von 96 Stdn., wobei es nach der ersten Gabe bereits leicht erkrankte.

Mäuse und Meerschweinchen, besonders jene, die eine tägliche unterschwellige Dosis von DDT in Olivenöl erhielten, zeigten in der Nebenniere, Hoden und Schild-

Organe	$9^h30'$	Organe	$9^h30'$
Dünndarm-inhalt . . .	24^h	Mittelhirn . .	$6^h40'$
		Kleinhirn . .	$6^h40'$
Blut	$9^h45'$	Großhirn . . .	$8^h40'$
Leber	$6^h50'$	Hypophyse .	$11^h20'$
Nieren	$7^h40'$	Hoden	$2^h30'$
Harn	$9^h35'$	Pankreas . . .	$8^h45'$
Nebennieren .	$4^h45'$	Schilddrüse .	$8^h40'$

Tab. 2. Das Vorhandensein von DDT in Organen eines Meerschweinchens (247 g), das 220 mg des Insekticids in 2 Gaben im Abstand von 96 Stdn. peroral erhalten hat und 9.30 Stdn. nach der zweiten Gabe verendete. Eine Beurteilung der relativen Giftmenge ist durch Vergleich der Wirkzeiten, die durch den biologischen Fliegentest ermittelt wurden, möglich.

drüse stärkere Giftanreicherungen, erkenntlich an dem besonders raschen Verlauf der Vergiftung bei den auf die Organmacrierungen aufgesetzten Stubenfliegen. Der Lipoidreichtum dieser innersekretorischen Drüsen und die Lipoidlöslichkeit des DDT scheinen uns die Ursache für die Ansammlung des Insekticids in diesen Organen zu sein.

Unsere histologischen Untersuchungen der Organe, die bei DDT-vergifteten Tieren sich als DDT-Depots erwiesen, erbrachten bei Anwendung verschiedener Spezialfärbungen, daß lediglich die Leber bei chronischer Verabreichung unterschwelliger Dosen Gewebsschädigungen in Form von Rundzellenbildung in der Nachbarschaft der Gefäße und fettiger Degenerationserscheinungen reagiert. Wir beobachteten weiter eine gewisse Spermienarmut der Hoden weißer Mäuse, doch ist nicht sicher, ob dieser Befund sich weiter bestätigen wird.

Der Nachweis des DDT im Blut gelang uns noch durch folgenden Versuch. Bekanntlich sind die Bettwanzen erheblich kontakt-resistent. Sie werden auch bei hohen DDT-Flächenkonzentrationen auf einem angetrockneten Spritzbelag erst nach Tagen getötet. Diese Besonderheit machten wir uns zunutze, um zu versuchen, ob bei der peroralen Verabreichung von DDT eine Tötung der Wanzen erreicht wird und ob auf diese Weise ein exakter Nachweis von DDT im Blut gelingt. Tatsächlich wurden die Wanzen schon kurze Zeit nach der Aufnahme von Blut der an DDT-Vergiftung erkrankten Meerschweinchen getötet oder zumindest stark geschädigt. Setzten wir größere Mengen Wanzen (je 40 Stück) in Zeitabständen nach Verabreichung des Giftes am Meerschweinchen an, so war deutlich der allmähliche Anstieg und später ein Absinken des DDT-Spiegels im Blut wahrnehmbar (Tab. 3). Die höchste Konzentration wurde nach unseren Beobachtungen bei der Gabe von 160 mg/Tier im Blut etwa 4 bis 7 Stdn. nach der Verabreichung erreicht. Bei einer höheren Dosierung wird dies allerdings früher der Fall sein, da mit hoher peroraler Dosierung auch der Vergiftungsablauf verkürzt und der Eintritt des Todes beschleunigt werden konnte. Ein Teil der Wanzen wurde geschädigt, wenn Meerschweinchen noch keine Vergiftungserscheinungen zeigten, doch reichen nach unseren bisherigen Beobachtungen unterschwellige Dosen, die das Meerschweinchen ohne zu erkranken verträgt, nicht aus, um den erforderlichen DDT-Spiegel im Blut zu erzielen, der dazu führt, daß die Wanzen bei einmaliger Blutaufnahme sämtlich getötet werden. Eine 100-proz. Tötung sämtlicher Wanzen, die Blut gesogen haben, wird also erst dann erreicht, wenn die Dosis verabreicht wird, die das Meerschweinchen tötet oder seine Erkrankung zur Folge hat. Unsere genaueren und vergleichenden Versuche mit den als DDT-kontakt-empfindlich bekannten Insekten sind nicht abgeschlossen, so daß erst in einer späteren Veröffentlichung darüber zu berichten sein wird. Zunächst ist jedenfalls durch die obigen Versuchsergebnisse bewiesen, daß die Wanzen zwar DDT-kontakt-resistent sind, aber durch perorale Aufnahme des Insekticids in kurzer Zeit so vergiftet werden können, daß der Tod eintritt, und weiter, daß das DDT im Warmblüterorganismus sich auf dem Wege über das Blut verteilt. Letzteres schließt nicht aus, daß noch andere Möglichkeiten seines Transports an den Wirkort, z. B. auf dem Lymphwege, vorhanden sind.

Stdn. nach d. Verabreichg.	Vergiftungsersch. d. Meerschweinch.	Von 40 Wanzen haben gesogen	sind DDT-vergiftet Anzahl	= %
1	o. B.	39	2	5
2	o. B.	36	8	22
3	o. B.	35	12	34
4	leichtes Zittern	33	11	33
11	o. B.	39	9	23

Tab. 3. Anstieg und Absinken des DDT-Spiegels im Blut des Meerschweinchens, kenntlich an der toxischen Wirkung auf angesetzte Wanzen. Dosis: 160 mg/Tier. Gewicht des Meerschweinchens: 275 g.

Das Vorkommen von Acetylcholin im Blut nach experimentellen Verbrennungen

Von Felix-Adolf Hoppe-Seyler† und Norbert Schümmelfeder*

Aus dem Physiologisch-chemischen Institut der Ernst-Moritz-Arndt-Universität zu Greifswald

(Z. Naturforschg. **1**, 696—699 [1946]; eingegangen am 26. Juli 1946)

Ob sich im Blut nach lokalen Verbrennungen von Extremitäten, welche vorübergehend während dieser Schädigung aus dem Kreislauf ausgeschaltet waren, freies Acetylcholin (ACh) findet, und ob das Auftreten von ACh bzw. acetylcholinwirksamer Stoffe von ursächlicher Bedeutung für das Zustandekommen des Schocks nach solchen Schädigungen sein kann, wurde in Versuchen geprüft. Acetylcholin-Bestimmungen führten wir an Hunden, bei welchen Hautverbrennungen an Extremitäten gesetzt wurden, in Pernocton-Chloralose-Narkose aus, unter gleichzeitiger Registrierung des Blutdrucks. Die Extremitäten wurden während der Schädigung durch Anlegen einer Esmarchschen Blutleere aus dem Kreislauf ausgeschaltet. Nach Lösen der Blutleere kam es zum Schock. Nach vorherigen Gaben von Atropin und Eserin wurde in eserinhaltiger Auffanglösung Blut aufgenommen und ACh im Vollblut bzw. Plasma ausgewertet. Weitere Blutproben wurden zur Auswertung nach dem von Kahlson entwickelten Verfahren enteiweißt und konzentriert. Alle Blut- bzw. Plasmaproben sowie die Konzentrate wurden am Blutegelpräparat nach Minz ausgewertet. Sofort nach Anlage der Blutleere waren nur bei einem von sieben Hunden nachweisbare Mengen von Acetylcholin im Blut vorhanden. Während der Verbrennung bei noch bestehender Abschnürung fanden sich im Blut bei drei von sieben Tieren nachweisbare Mengen von ACh, in einem Fall bei noch unverändertem Blutdruck, bei zwei Tieren, während der Blutdruck bereits langsam abfiel. Nach Öffnung der Blutleere und Eintritt des Kollapses waren bei drei von sieben Tieren sicher nachweis- und auswertbare Mengen von ACh vorhanden, während bei zwei weiteren wahrscheinlich geringere, aber nicht mehr quantitativ auswertbare Mengen im Blut nachweisbar waren. Die gefundenen ACh-Mengen schwankten zwischen 1,25 und 15 γ/l. Nach Einzelinjektionen und Dauerinfusionen von ACh-Lösungen wurden wesentlich größere ACh-Mengen im Blut gefunden (bis 60 γ/l). Lang andauernde Infusionen mit Gaben bis zu 15 mg ACh in der Minute führten nicht zum tödlichen Kollaps. Bei faradischer Reizung der Halsvagi fanden wir ACh im Blut größenordnungsmäßig etwa in der gleichen Menge wie bei den Schockversuchen. Die Blutdrucksenkungen waren jedoch nach den Vagusreizungen wesentlich geringer. Das Auftreten von ACh im Blut bei unseren Versuchen wird daher als Folgeerscheinung und nicht als Ursache der Kreislaufveränderungen angesehen.

Fast allgemein ist man der Ansicht, daß bei schweren Verbrennungen toxische Stoffe frei werden, die zu einem Kollaps führen können. Unter dem Gesichtspunkt, die Resorption derartiger Stoffe zu verhindern, wurde die Behandlung von Verbrennungen mit Gerbsäure (Tannin) eingeführt[1]. Auch die Abtragung des verbrannten Gewebes nach chirurgischen Grundsätzen[2] wird mit der Notwendigkeit, die Resorption toxischer Substanzen zu verhindern, begründet. Ein Beweis aber dafür, daß solche bei der Verbrennung frei werdende toxische Substanzen als Hauptursache für die Ausbildung kollaps- und schockartiger Kreislaufveränderungen in Betracht kommen, ist bisher nicht erbracht. Eine große Anzahl von Untersuchungen über die Rolle des Histamins bei der Verbrennung liegt vor. Ein Teil der Untersucher glaubt, dem Histamin eine maßgebliche Be-

* Patholog. Institut der Universität Münster i. W.

[1] E. C. Davidson, Surgery, Gynecol. Obstetr. **41**, 202 [1925]; W. C. Wilson, Med. Res. Council, ind. Health Des. Bvard, Rep., No. **141** [1929].

[2] P. Tschmarke, Dtsch. Z. Chir. **44**, 346 [1897].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

deutung zumessen zu müssen, während andere dies bestreiten[3].

Bekannt ist, daß nach Öffnen einer Blutleere, die wegen einer Verletzung des entsprechenden Gliedes angelegt worden war, unter Umständen ein Kreislaufschock eintreten kann. Die Frage des Zustandekommens dieses Schocks ist ebenfalls ungeklärt. Bis vor nicht allzu langer Zeit wurde auch hierbei vor allem an eine Abgabe toxischer Stoffe aus dem verletzten Gewebe an das Blut gedacht. Im Tierversuch wurde aber festgestellt[4], daß ein Schock auch dann eintritt, wenn die Esmarchsche Blutleere im Tierversuch an der *unverletzten* Extremität genügend lange angelegt und plötzlich geöffnet wird. Dabei unterstützt Erwärmung und verhindert Abkühlung der Extremität während der Blutleere den Eintritt des Kreislaufkollapses (Schwiegk u. Schöttler[4]).

Soweit uns bekannt, liegen keine Untersuchungen vor, ob bei Verbrennungen oder bei dem Schock nach Blutleere Acetylcholin im Blut auftritt. Wir stellten uns zur Aufgabe, diese Frage im Tierversuch bei Anwendung einer kombinierten experimentellen Schädigung, und zwar gleichzeitiger Blutleere und Verbrennung, zu untersuchen. Wir hielten es für vorteilhaft, hier eine solche kombinierte Schädigung anzuwenden, denn falls in dem geschädigten Gewebe eine Abgabe kreislaufwirksamer, „toxischer" Stoffe an das Blut erfolgt, welche an dem Zustandekommen des Kreislaufzusammenbruchs ursächlich beteiligt sind, ist wahrscheinlich mit einer gewissen Anhäufung derartiger Stoffe in der abgeschnürten Extremität und nach Lösen der Abschnürung mit einem plötzlichen Übertritt größerer Mengen in das zirkulierende Blut zu rechnen. Während der Auslösung des Schocks nach Abnahme der Esmarchschen Binde würde man also die besten Aussichten haben, etwaige Stoffe dieser Art zu fassen.

Unsere Versuche wurden an Hunden in Pernocton-Chloralose-Narkose durchgeführt. An diesen Tieren wurden möglichst hoch am Oberschenkel eine (Hund Nr. 1 und 2) bzw. beide (Tier Nr. 3 bis 8) hinteren Extremitäten entsprechend dem Vorgehen von Schwiegk und Schöttler[4] für 3 bis 4 Stdn. abgebunden. Während dieser Zeit setzten wir an den abgebundenen, geschorenen Extremitäten mittels einer Heizsonne bzw. Glühlampen Verbrennungen 1. bis 2. Grades. Die nicht abgebundenen Partien wurden sorgfältig gegen Wärmeeinwirkung abgedeckt. Zur Verhinderung des ACh-Abbaues im Blut erhielten die Tiere vor den jeweiligen Blutentnahmen Atropin und Eserin intravenös injiziert[5]. Die ACh-Bestimmungen erfolgten am mit Eserin sensibilisierten Blutegelmuskelpräparat[6] in laufend während der einzelnen Versuche entnommenen Blutproben. Auswertungen erfolgten in Vollblut und Plasma sowie in Blutextrakten. Letztere wurden entspr. dem Vorgehen G. Kahlsons[7] hergestellt durch Extraktion mittels Oxalsäure-Alkohol, Vakuumtrocknung, Aufnahme in eserinhaltiger Kaltblüter-Tyrode-Lösung und Einstellung mit Natriumbicarbonat auf p_H 7,5. Da hierbei gelegentlich atypische Kontraktionen auftraten (Hypertonie? Kaliumwirkung?[8]) wurde bei allen späteren Versuchen der Rückstand nach der Vakuumtrocknung mit absol. Alkohol aufgenommen, filtriert, nochmals getrocknet und dann erst in Tyrode-Lösung gelöst. Hiernach beobachteten wir keine atypischen Kontraktionen mehr. In Kontrollversuchen wurden dem Vollblut bzw. Plasma zugesetzte Mengen von ACh stets genau wiedergefunden. Nach Enteiweißung mit Oxalsäure-Alkohol fand sich zugesetztes ACh im Blutextrakt meist nur zu etwa 70%, einmal unter absichtlich ungünstig gewählten Bedingungen nur zu 40% wieder. Die im Blutkonzentrat gefundenen Werte haben also nur qualitative Bedeutung, sie sind in jedem Fall zu niedrig. Die eigentliche Auswertung am Rückenmuskel des Blutegels erfolgte mit geringen Modifikationen entsprechend der Technik der genauen Zeiteinteilung nach v. Muralt[9]: Kontraktionsdauer 5 Min. (Stoppuhr), die Pausen zwischen den Auswertungen 25 Minuten.

[3] H. Knorr, Mitt. Grenzgebiete Med. Chir. **33**, 326 [1921]; H. Mautner u. E. P. Pick, Münch. med. Wschr. **62**, 1141 [1915]; dieselben, Biochem. Z. **127**, 72 [1922]; dieselben, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **142**, 271 [1929]; D. W. Bennet u. N. Drury, J. Physiology **72**, 288 [1931]; A. Simonart, Arch. int. Pharmakodynam. Therap. **37**, 269 [1930]; G. S. Barsoum u. J. H. Gaddum, J. Physiology **85**, 13P [1935]; dieselben, zit. n. J. H. Gaddum, Gefäßerweiternde Stoffe der Gewebe, Thieme Leipzig [1936]; B. Rose u. J. S. W. Browne, Proc. Soc. exp. Biol. Med. **44**, 182 [1940]; Loos, Arch. Dermatol. Syphilis **180**, 50 [1940]; F. P. Underhill u. Kapsinow, J. Lab. clin. Med. **16**, 823 [1931]; Harkins, Wilson u. Stuart, Proc. Soc. exp. Biol. Med. **32**, 913 [1935] u. a.

[4] Paolucci, Arch. ital. Chir. **21**, 4 [1928]; Panella, Ann. ital. Chir. **14**, 1 [1935]; Wilson u. Roome, Arch. Surgery **32**, 334 [1936]; Allen, Arch. Surgery **38**, 115 [1938]; H. Schwiegk u. W. H. A. Schöttler, Klin. Wschr. **22**, 477 [1943].

[5] W. Feldberg, Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen, Tiere **232**, 88 [1933].

[6] B. Minz, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **167**, 85 [1932]; **168**, 292 [1932]; H. Führer, Handb. biol. Arbeitsmeth. Bd. IV, 7 A, 421—609.

[7] Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **175**, 189 [1934]; **175**, 198 [1934].

[8] Vergl. R. Ammon, Klin. Wschr. **13**, 1472 [1934].

[9] Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **245**, 604 [1942].

Selbstverständlich ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß im tierischen Organismus Stoffe vorkommen können, welche wie ACh am eserinisierten Blutegelmuskel reagieren, und es ist klar, daß in allen Fällen, in denen ACh-Wirkung nachgewiesen und ausgewertet wird, genauer geprüft werden muß, ob es sich tatsächlich um diese Substanz handelt. Wie sich zeigte, war es für die vorliegende Fragestellung ohne Bedeutung, dieser Frage besonders nachzugehen. Immerhin haben wir uns in mehreren Fällen, in denen ACh-Wirksamkeit gefunden wurde, davon überzeugt, daß der Wirkstoff beim Stehenlassen in der Blutprobe rasch und im Konzentrat bei schwach alkalischer Reaktion langsamer völlig unwirksam wurde, sich in dieser Beziehung also wie ACh verhielt.

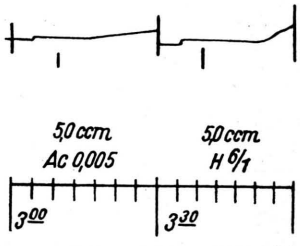
Ergebnisse

In Bestätigung der Befunde von A. Fleisch, I. Sibul und M. Kaelin[10] fanden sich im Blut normaler Hunde in der Regel keine nachweisbaren Mengen von ACh. Nur bei einem (Hund Nr. 3) unter sieben Versuchen fand sich aus unbekannten Gründen während der Blutleere in der ersten Blutprobe eine acetylcholinähnliche Wirksamkeit. Es handelte sich dabei nicht mit Sicherheit um ACh, da die Kontraktionskurve des Blutegelmuskels atypisch war. In den anderen Fällen war auch im Blutkonzentrat zu dieser Zeit nichts nachzuweisen. Doch fand sich in den späteren Blutentnahmen noch vor Lösen der Blutleere bei drei Hunden ACh-Wirksamkeit. Bei einem kleinen Hund (Nr. 2), dessen Blutdruck schon nach der ersten Blutentnahme von 20 ccm um 20 mm Quecksilber absank und nach der Entnahme von weiteren 100 ccm dauernd um 24 mm Hg unter dem Ausgangswert blieb, war in der zweiten Entnahme eine ACh-Wirksamkeit von 1,25 bis 1,88 γ/l nachweisbar. Bei Hund Nr. 5 fanden wir in der zweiten Entnahme im Plasma eine ACh-Wirksamkeit (15,0 γ/l), ohne daß der Blutdruck wesentlich abgefallen war. Dagegen war bei Hund Nr. 6 der Blutdruck um 27 mm Hg abgesunken, ehe ACh in der dritten Entnahme, und zwar im Blutkonzentrat in einer Konzentration von mehr als 1,25 γ/l, nachweisbar wurde. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse gibt folgende Tabelle. Ein Auswertebeispiel gibt die Abbildung.

Bei einem Hund (Nr. 1) konnte, trotz zweimaliger Blutleere und Verbrennung an einer hinteren Extremität von jeweils 4-stdg. Dauer, nach Lösen der Blutleere kein sicherer Schock erzeugt werden. Daraufhin wurde durch fortgesetzten Blutentzug ein Kreislaufversagen herbeigeführt. Hierbei trat im Blut eine ACh-Wirksamkeit mit Sicherheit erst 1 Stde. nach Lösen der zweiten Blutleere auf, als der Blutdruck durch die vorhergegangenen Blutentnahmen bereits stark abgesunken war.

Versuchshund Nr.	„Normalwert"*	vor Lösung der Blutleere	nach Lösung der Blutleere	nach dem Exitus
1	—	0	+	—
2	—	+	?	0
3	?	?	?	?
5	0	+	+	0
6	0	+	0	0
7	0	0	+	+
8	0	0	0	0

* Als „Normalwert" wurde die erste Blutentnahme bezeichnet.



Ac 0,005 = 0,005 γ ACh in 1 ccm Tyrode-Lösung. *H* 6/1 = Blutkonzentrat (nach Kahlson) einer während der Verbrennung und Blutleere entnommenen Blutprobe von Hund Nr. 6.

Es zeigte sich bei den übrigen 6 Versuchen, daß kleine Mengen ACh bzw. acetycholinwirksamer Substanz zwar gelegentlich während der Versuche im Blut auftraten, daß jedoch die Konzentration dieser Stoffe bzw. ihre Wirkung nicht größer war als diejenige, welche Fleisch u. Mitarbeiter[10], Blum u. Franel[11] nach starken Blutverlusten oder erschöpfender Muskelarbeit fanden. Derartige Mengen können möglicherweise überhaupt bei stärkeren Schwankungen des Blutdrucks auftreten. Auch beim tödlichen Schock fehlte andererseits freies ACh in nachweisbaren Mengen im Blut bei manchen Versuchen vollkommen (vergl. Nr. 8). Diese Befunde decken sich mit denen von I. Sibul[12], der beim traumatischen Schock und nach Kreislaufversagen durch Entbluten ACh etwa in der gleichen Größenordnung

[10] Arch. int. Physiol. **44**, 24 [1936].

[11] J.-D. Blum, Arch. int. Physiol. **46**, 86 [1935]; W. Franel, Arch. int. Physiol. **41**, 256 [1935].

[12] Acta Comment. Univ. Tartuensis (Dorpatensis) A **34**, Nr. 3 [1940].

fand. Auch die nach Adrenalininjektionen im Blut auftretenden und von O. Krayer u. E. B. Verney[13] nachgewiesenen ACh-Mengen haben etwa die gleiche Höhe.

Selbstverständlich muß man mit der Möglichkeit rechnen, daß rasche und unter Umständen starke Schwankungen des ACh-Gehaltes im Blut bei Störungen der Kreislaufregulationen und namentlich der vegetativ-nervösen Regulationen vorkommen. Derartige, vorübergehende Steigerungen des ACh-Gehaltes zwischen den Entnahmen könnten dem Nachweis entgehen. Da jedoch schnelle Schwankungen für den verhältnismäßig protrahierten Verlauf des Kreislaufschocks nicht von ursächlicher Bedeutung sein können, wurden diese Fragen, welche von den hier zu erörternden abführen, nicht weiter verfolgt.

Mit Sicherheit kann man sagen, daß nach Verbrennungen jedenfalls *nicht Acetylcholin* als humoral wirksame „Depressorsubstanz" von den geschädigten Geweben an das Blut abgegeben wird. Auch das Verhalten nach Atropingaben, nach denen der Blutdruck im Schock unvermindert abfiel, spricht hierfür. Unsere Versuche sagen andererseits natürlich nichts darüber aus, ob im Schock das Verhältnis Acetylcholin zu Cholinesterase an den Erfolgsorganen gestört ist.

Um anschaulich zu machen, daß die geringen Mengen an ACh, welche bei einigen der Versuche gelegentlich gefunden wurden, ohne besondere Bedeutung für das Zustandekommen des Schocks sind, wurden einem Hund in Pernocton-Chloralose-Narkose steigende Mengen von ACh intravenös injiziert und schließlich infundiert. Gleichzeitig wurden ACh-Bestimmungen im Blut durchgeführt. Es konnten so z. B. nach einer Injektion von 600 γ ACh, die eine erhebliche, aber nur kurze Blutdrucksenkung verursachte, 60 γ ACh im Liter Blut bei Auswertung im Vollblut nachgewiesen werden. Bei der Dauerinfusion konnten schließlich bis 15 mg ACh pro Min. eingeführt werden, ohne einen tödlichen Schock hervorzurufen; während der Infusion von 500 γ ACh je Min. wurden im Liter Blut 60 γ ACh festgestellt. Die gefundenen ACh-Mengen sind bei diesem Versuch um ein Vielfaches höher als bei dem tödlichen Schock nach experimenteller Blutleere und Verbrennung. Um schließlich anschaulich zu machen, wie sich diese Werte denjenigen gegenüber verhalten, welche man nach Parasympathicusreizung und Eserinisierung erhalten kann, wurden bei einem Hund in Narkose beide Halsvagi faradisch gereizt und das Blut auf ACh untersucht. Nach wiederholter starker, aber nicht tödlicher Reizung fanden sich bis zu 20 γ/l; nach tödlicher Reizung 20 bis 35 γ im Blut des rechten Herzens und 2,5 γ/l im Blut der Vena cava. Bei verhältnismäßig geringeren Blutdrucksenkungen als in den Schockversuchen treten hier also nicht wesentlich kleinere, sondern im Durchschnitt vielmehr höhere ACh-Mengen im Blut auf. Es zeigte sich im übrigen bei diesen Vagusreizversuchen deutlich, daß die Menge des *im Blut* nachweisbaren Acetylcholins in kein bestimmtes Verhältnis zur Blutdrucksenkung zu bringen ist.

Das gelegentliche Auftreten nachweisbarer Mengen von Acetylcholin im Blut möchten wir nicht als ursächliches Moment, vielmehr als Folgeerscheinung der starken Änderung der Kreislaufverhältnisse bzw. der vegetativ-nervösen Regulationen ansehen.

[13] Klin. Wschr. **13**, 1250 [1934].

Veränderungen von Nachkommenziffer und Nachkommengröße sowie der Altersverteilung von Inseleidechsen

Von GUSTAV KRAMER

Aus der Zoologischen Station Neapel
und dem Zoologischen Institut der Universität Heidelberg

Herrn Prof. Dr. Max Hartmann zum 70. Geburtstag am 9. Juli 1946 gewidmet

(Z. Naturforschg. **1**, 700—710 [1946]; eingegangen am 2. Okt. 1946)

Frischgeschlüpfte Inseleidechsen sind relativ (und meist auch absolut) größer als die Jungen der Festlandpopulationen, von denen die Inseltiere abgeleitet werden müssen. Dafür ist die jährliche Nachkommenzahl der Festlandtiere wesentlich höher als die der Inseleidechsen. An Hand der Größenverteilung und mittels einer kombinierten Methode der Altersschätzung an erwachsenen Eidechsen wird nachgewiesen, daß die Altersverteilung bei Inseleidechsen wesentlich zugunsten höherer Altersstufen verschoben ist. Die gemeinsame Ursache für alle in dieser Untersuchung nachgewiesenen Verschiedenheiten wird erklärt, 1. durch Ausschluß der fressenden Feinde aus der Bilanz der Arterhaltung der Inseleidechsen; 2. durch Verschärfung der Daseinsbedingungen im Sommer, wodurch auch der Kannibalismus als spezieller Faktor in Wirkung gesetzt wird. Die letzte Gruppe von Faktoren begünstigt die Zunahme der Jungengröße; der erste Umstand läßt eine in diesem Sinne fortschreitende Umwandlung, die nur auf Kosten der Zahl der Nachkommen zu erreichen ist, zu; denn die Nachkommenziffer hat nach Wegfall der Feinde an arterhaltender Bedeutung eingebüßt.

Objekt unserer Untersuchungen sind Mauereidechsen des Mittelmeergebietes. Folgende Umstände machen sie unter Wirbeltieren besonders geeignet zu populationsgenetischen Untersuchungen im weiten Sinne.

1. Ihre Variabilität. Die individuelle Variabilität ist auffallend und den Systematikern ebenso bekannt wie die (ursächlich mit ihr zusammenhängende) starke Neigung zur Bildung von Lokalrassen.

2. Ihr ubiquitäres Vorkommen und ihre verhältnismäßig große Siedlungsdichte. Der sammelnde Zoologe wird dadurch in die Lage versetzt, günstige Vergleichsglieder zu wählen und jedes Vergleichsglied durch eine den statistischen Erfordernissen genügende Anzahl von Einzeltieren darzustellen.

3. Ihr Vorkommen auch auf kleinsten Inseln. Die planvolle Ausbeutung des letzteren Umstandes ist besonders aussichtsreich. Dabei ist gleichgroßer Nutzen zu ziehen aus der Möglichkeit des Vergleichs mit den nächst benachbarten Festlandseidechsen wie aus der Nachbarschaft topographisch und klimatisch ähnlicher weiterer Eilande.

Anfängliche Klärungen in der Einordnung unterscheidender Merkmale werden in solchen Lagen erreicht durch einfaches Vorgehen nach folgendem logischen Schema: a) Gleichen sich die untersuchten Inselpopulationen in bezug auf ein Merkmal, in dem sie sich von den Festlandstieren unterscheiden, so ist anzunehmen, daß eine spezifische, den betreffenden Inseln gemeinsame Eigenschaft des Milieus die Ursache zum Erwerb dieses Merkmales ist; b) verhalten sich die verglichenen Populationen hinsichtlich eines Merkmales verschieden, so ist zunächst zu vermuten, daß die eingeschlagenen Differenzierungswege milieuunabhängig sind.

Diesem groben Programm einer Phänanalyse von Inselrassen liegt die Voraussetzung einer *relativen* Konstanz der Festlandsstammpopulation zugrunde, die folgendermaßen zu rechtfertigen ist: Da sämtliche geprüfte Inseln nacheiszeitliches Abtrennungsalter haben (siehe S. 709), so darf unterstellt werden, daß in der Stammpopulation seit dem Abtrennungsdatum keine wesentlichen, etwa tektonisch verursachten Verschiebungen stattgefunden haben. Mit einer klimatischen Ver-

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

änderung seit jener Zeit ist natürlich zu rechnen, aber sie betrifft sowohl das Festland wie die nahebei liegenden Inselsplitter, während letztere allein zusätzlich von den mit der Isolierung im umgebenden Wasser verbundenen mikroklimatischen Besonderheiten betroffen werden. Schließlich ist in der großen Kopfzahl und der ausgedehnten Siedlungsfläche der Stammpopulation oder wenigstens in ihrem Kontakt mit benachbarten Kleinpopulationen (falls eine Gliederung in relativ abgekapselte Kreuzungsgemeinschaften vorliegen sollte) ein Moment der Trägheit gegeben, das zufallsbedingte Wandlungen einschränkt.

A) Verringerung der Anzahl und Zunahme der Größe der Nachkommen

Ich behandle im folgenden Abschnitt eine Eigentümlichkeit im Fortpflanzungsverhalten, die bei allen bisher daraufhin geprüften Inseleidechsen aufgefunden wurde. Entsprechend unserem programmatischen Schema (S. 700) handelt es sich also vermutlich um eine Eigenschaft von Anpassungswert an die Besonderheiten des Insellebens.

Die Eizahl pro Gelege

Wie bereits früher mitgeteilt[1], legen die südlichen Mauereidechsen mehrmals, nämlich im Normalfall 5-mal jährlich Eier ab. Die Eizahl pro Gelege nimmt im allgemeinen gegen Mitte der Ablagesaison zu, später wieder etwas ab. Ferner ist die Eizahl von der Größe des Mutterweibchens abhängig: sie ist bei noch unausgewachsenen Tieren geringer.

In Tab. 1 ist eine Aufstellung der Durchschnittswerte für sämtliche beobachteten Eizahlen von Gelegen reinrassiger (und gleichrassig begatteter) süditalienischer Mutterweibchen gegeben; Tab. 2 zeigt das gleiche für istrianische Eidechsen.

Eine deutliche Verringerung der insularen Eizahlen ist zu erkennen. Die algebraische Bearbeitung (nach der Methode der Varianzanalyse) zeigt, daß Zufälligkeiten beim Zustandekommen dieses Ergebnisses ausgeschlossen sind. Die Feststellung der allgemeinen Verringerung der Eizahlen von Inseleidechsen gilt a fortiori, wenn man berücksichtigt, daß die Beschaffung wirklich erwachsener Tiere auf dem Festland schwieriger ist als auf Inseln.

[1] G. Kramer, Senckenbergiana **20** [1938].

Als Höchstes für Inselgelege beobachtete ich 2-mal die Zahl 5 (äußerer Faraglione und Monacone). Beide Gelege entwickelten sich nicht, was vielleicht kein Zufall ist. Im allgemeinen kann man sagen, daß Inseleidechsen 2 bis 4, Festlandseidechsen 4 bis 7 Eier legen.

Population		Mittlere Eizahl pro Gelege	Anzahl der beob. Gelege
Festland	Campi Flegrei	4,8	5
	Pompeji	5,5	4
	Lucanisches Hochland	5,0	4
Galli-Eilande	Gallo Maggiore	2,7	6
	Castelluccio	3,1	7
	Tonda	2,3	6
Faragl.-Klippen	Äußerer Faraglione	3,2	17
	Mittlerer Faraglione	3,3	7
	Monacone	4,0	3

Tab. 1. Eizahlen pro Gelege von süditalienischen Festlands- und Inseleidechsen.

Population	Mittlere Eizahl pro Gelege	Anzahl der beob. Gelege
Festland Rovigno	5,5	4
Eiland Bagnole	3,0	3
Eiland Piroso Grande	3,0	5

Tab. 2. Eizahlen pro Gelege istrianischer Festlands- und Inseleidechsen.

Es muß noch erwähnt werden, daß fast alle Gelege, die hier verwertet werden, in Gefangenschaft erzeugt wurden, zum Teil von länger gehaltenen oder sogar gezüchteten Tieren. Die Unabhängigkeit von der unmittelbaren Einwirkung des Inselmilieus wird aus den unten mitgeteilten Kreuzungsergebnissen weiterhin hervorgehen.

Die Größe der Jungen

Die erste Inseleidechse, die in meinen Neapeler Zuchtbehältern Eier ablegte, war ein Weibchen vom Äußeren Faraglione. Der vor der Eiablage mächtig aufgeblähte Leib ließ mich nach Erfahrungen an Festlandstieren eine große Eizahl erwarten. Sie betrug aber nur 3, jedoch wog jedes Ei 2 Festlandseier auf. Diese erste Feststellung veranlaßte mich, Eizahl und Jungengröße auf

breiterer Grundlage zu prüfen, wobei ich auch auf einige der mir von früher bekannten istrianischen Populationen zurückgriff.

Inseleier sind nicht nur größer als Festlandeier, sondern auch von anderer Form. Während letztere etwa die Proportionen eines Hühnereis aufweisen und mit Annäherung an den Schlüpftermin der Kugelform zustreben, sind Inseleier kurz nach der Ablage walzenförmig. Bei der mit der Entwicklung verknüpften Volumzunahme (durch Wasseraufnahme) kommen sie der „Ei"-Form näher.

Der Wassergehalt des Eis scheint Schwankungen unterworfen zu sein, wie sich aus der beträchtlichen Variabilität des Gewichtsverhältnisses Frischei : Schlüpfjunges ergibt. Da das Gewicht des Schlüpfjungen die reproduktive Leistung des mütterlichen Organismus besser wiedergibt als das Eigewicht, wurde im Rahmen dieser Untersuchung von Eigewichten abgesehen.

Tab. 3 gibt die Aufstellung der durchschnittlichen Jungengewichte für die süditalienischen Populationen, in Tab. 4 findet man die entsprechenden Angaben für die istrianischen Populationen.

Während schon aus den absoluten Werten von Tab. 3 hervorgeht, daß die Inseljungen größer sind als die Festlandjungen, zeigt sich bei Musterung der istrianischen Zahlen (Tab. 4) Gleichheit der Jungengewichte von Festland und Piroso. Die Piroso-Rasse ist aber zwergwüchsig. Läßt man bei allen geprüften Populationen die Höchstgewichte der erwachsenen Männchen in den Vergleich mit eingehen, so wird die Erhöhung der Jungengewichte auch bei der Piroso-Population offenbar. Die Musterung der 3. Kolonne von Tab. 3 und 4 zeigt eine ziemlich gleichmäßige Steigerung der relativen Gewichte der Inseljungen, verglichen mit der jeweiligen Festland-Stammpopulation.

Population		Mittl. Jungengew. in mg	♂-Höchstgew. in g	Jungengew. in % ♂-Höchstgew.	n*
Festland	Punta S. Elia	473	12,9	3,7	13
	Campi Flegrei	470	12,9**)	3,6	26
Galli-Eilande	Gallo Maggiore	717	14,5	4,9	10
	Castelluccio	688	13,3	5,2	17
	Tonda	636	10,8	5,9	18
Faragl.-Klippen	Äuß. Faragl.	805	16	5,0	31
	Mittl. Faragl.	742	12,8	5 8	13
	Monacone	597	10,2	5,9	7

* n = Anzahl der verarbeiteten Stücke.
** Kann Pta. S. Elia gleichgesetzt werden.

Tab. 3. Vergleich der absoluten und relativen Jungengewichte für süditalienische Festlands- und Inselpopulationen.

Population	Mittl. Jungengew. in mg	♂-Höchstgew. in g	Jungengew. in % ♂-Höchstgew.	n
Festland Rovigno	581	13,8	4,2	13
Eiland Bagnole	677	10,1	6,7	7
Eiland Piroso	583	8,6	6,8	14

Tab. 4. Vergleich der Jungengewichte für istrianische Populationen.

Kreuzungsergebnisse

Eizahl und Jungengröße werden, wie zu erwarten, ausschließlich vom *mütterlichen* Organismus determiniert. Ein von einem Festland-♂ begattetes Insel-♀ legt also wenige, aber große Eier, wie die Daten von Tab. 5 zeigen.

Mutter	Vater	Eizahl pro Gelege	Mittl. Jungengew.
Äußerer Faraglione ♀ A	Festland (Campi Flegrei)	3 2 3	867 800 750
Äuß. Faragl. ♀ B	Festland (Campi Flegr.)	4	762
Äuß. Faragl. ♀ C	Festland (Campi Flegr.)	3	900
Mittelwerte:		3,0	806

Tab. 5. Eizahlen und Jungengewichte für Kreuzungen. Äuß. Faraglione-♀ × Festland-♂.

Der Beleg für den umgekehrten Fall ist in Tab. 6 gegeben.

Mutter	Vater	Eizahl pro Gelege	Mittl. Jungengew.
Festland (Campi Flegrei)	Äußerer Faraglione	7	479

Tab. 6. Eizahl und Jungengewicht für eine Kreuzung Festland-♀ × Äuß. Faraglione-♂.

Ergebnisse von 2 ♀♀ aus Pompeji unterstützen den aus Tab. 6 zu ersehenden Tatbestand; ich führe sie nicht im einzelnen an, da sie ohne genügende Fundierung durch gleichrassig befruchtete Gelege dastehen.

Läßt man F_1-Bastarde aus Festland- und Faraglione-Eidechsen Geschwisterpaarung eingehen und wieder ablegen, so erhält man für beide reziproke Kombinationen *intermediäre* Werte (siehe Tab. 7).

Eltern	Eizahl pro Gelege	Mittl. Jungengew. (mg)
Bastardgeschwister Campi Flegrei-♀ × Äuß. Faraglione-♂	4 4	625 nicht geschlüpft
Bastardgeschwister Äuß. Faraglione-♀ × Campi Flegrei-♂	3 4 4	610 nicht geschlüpft nicht geschlüpft
Bastardgeschwister Pompej-♀ × Äuß. Faraglione-♂	4 3 4	keine Wägung

Tab. 7. Eizahl und Jungengewichte aus Geschwisterpaarungen von F_1-Bastarden (Festland × Äuß. Faraglione).

Der Mittelwert für die Eizahl aus den F_1-Kreuzungen ist 3,8, liegt somit näher beim Mittel der Faraglioni- als Festlandsgelege. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß es sich bei *allen* ♀♀ von Tab. 7 um 1-jährige Tiere handelt.

Beziehung zwischen Eigröße und Eizahl

Im allgemeinen gilt nicht nur für den Vergleich zwischen Insel- und Festlandtieren, sondern auch hinsichtlich der Korrelation innerhalb der individuellen Variabilität von Eizahl und Eigröße der Satz: Je mehr Eier eine Eidechse legt, desto kleiner sind sie. Diese Feststellung wird in Tab. 8 zunächst durch die Zusammenstellung von Gelegen einzelner Mutterweibchen belegt, die in der gleichen Saison hervorgebracht wurden. Zu vergleichen sind jeweils die Werte, die zu einem Weibchen gehören.

In Tab. 9 sind Mittelwerte von zusammengeworfenen Angaben für Gelege von Mutterweibchen des Äußeren und des Mittleren Faraglione gegeben. Die Zahlen vom äußeren Fels scheinen zu

Muttertier	Eizahl pro Gelege	Mittl. Gew. d. Einzeljungen (mg)	Gesamtgew. d. Jungen (g)
Festland -♀	4 6 7	505 490 388	2,02 2,94 2,72
Festland -♀	4 5 7	534 492 479	2,14 2,46 3,35
Faraglione -♀	3 4	910 783	2.73 3,13

Tab. 8. Jungengewichte aus verschieden großen Gelegen dreier Weibchen.

Population	Eizahl pro Gelege	Mittl. Gew. d. Einzeljungen (mg)	Gesamtgewicht d. Schlüpfjungen (g)	Anzahl d. beob. Gelege
Äußerer Faraglione	2 3 4	818 820 702	1,64 2,46 2,81	4 7 2
Mittlerer Faraglione	3 4	785 703	2,35 2,81	3 2

Tab. 9. Abhängigkeit der Jungengewichte von der Eizahl pro Gelege. Zusammenstellung von Durchschnittswerten für Äußeren und Mittleren Faraglione.

zeigen, daß vom Dreiergelege abwärts die Abhängigkeit Eizahl : Eigröße außer Kraft tritt. Von da ab scheinen Faktoren anderer Art die Eigröße zu begrenzen.

Beim Studium der in den Tabb. 8 und 9 zusammengestellten Werte kann die Vermutung aufkommen, daß die Steigerung der Eigröße einfach als modifikatorische Konsequenz der verringerten Eizahl erreicht wird (oder umgekehrt), so daß für beide Erscheinungen die Abänderung von nur einem Determinationsmechanismus notwendig wäre. Wie weitgehend in der Tat die Jungengröße phänotypisch beeinflußbar ist, zeigt ein in meinen Zuchten aufgetretener Zwerg vom Mittleren Faraglione. Aus dem ursprünglich normal großen Ei schlüpfte nach normaler Entwicklungsdauer ein Jungtier von 260 mg (gegenüber 742 mg Durchschnitt), während ein großer Teil des Dotters — wohl infolge zufälliger Denaturierung durch Hitze oder dgl. — sich seiner Funktion entzogen hatte und als verhärtete Masse übrigblieb. Das

Tier war voll lebensfähig, ertrank aber in einem zu großen Trinkgefäß und gab dadurch keine Gelegenheit zur endgültigen Nachprüfung der phänotypischen Bedingtheit seiner zwerghaften Anfangsgröße.

Andererseits ist im Fall der einheitlichen Steuerung von Eizahl und Eigröße die Forderung zu erheben, daß die relative Eigröße für Insel und Festland dort gleich sein muß, wo Gleichheit der Gelegezahl vorliegt. Da die Vierzahl des Geleges als niederer Grenzwert für Festland und hoher Grenzwert für Insel vorkommt, konnte in Tab. 10 eine Zusammenstellung zur Nachprüfung der erhobenen Forderung gegeben werden.

Population	Eizahl pro Gelege	Mittl. Jungengew. (mg)	♂-Höchstgew. (g)	Jungengew. in % ♂-Höchstgew.	*n*
Festland (S. Elia)	4	526	12,9	4,1	3
Äuß. Faraglione	4	723	16,0	4,5	2
Mittl. Faraglione	4	703	12,8	5,5	3

Tab. 10. Jungengewichte für Festland- und Inselgelege gleicher Eizahl (nämlich 4).

Man erkennt, daß die Gewichtszahlen für Inseln und Festland, verglichen mit den Gesamtdurchschnittszahlen (Tab. 3) zwar zusammenrücken; jedoch genügen die noch vorhandenen Unterschiede, um eine unabhängige Determination von Eizahl und Jungengröße nachzuweisen. Modifikatorisch besteht jedoch eine negative Korrelation.

Die Kopf-Rumpf-Länge als Maß der Jungengröße

Führt man die gleichen Vergleiche, die oben auf Grund von Gewichten gezogen wurden, an der Kopf+Rumpf-Länge der gleichen Gruppen durch, so bleibt das Ergebnis grundsätzlich unverändert (Tab. 11, 12).

Die Tatsache, daß in den Tab. 11 und 12 einige geringfügige Verschiebungen gegenüber der Zusammenstellung der Jungengewichte (Tab. 2 u. 3) festzustellen sind, bedeutet, daß die Körpergestalt (Plumpheit, Schlankheit) der verglichenen Populationen nicht ganz einheitlich ist. Man kann dies durch Errechnung des Index (Kopf + Rumpf-Länge)^3 zu Gewicht eigens herausstellen, doch würde dies den Rahmen der hier gestellten Fragen

Population		Mittl. K.+R.-Länge d. Jungen	K.+R. Länge d. erw. ♂ (mm)	Jungenmaß in % d. Erw.-Maßes	*n*
Festland	Punta S. Elia	28,5	80,2	35,5	14
	Campi Flegrei	28,6	80,2*	35,7	4
Galli-Eilande	Gallo Maggiore	31,2	83,4	37,5	15
	Castelluccio	31,4	81,0	38,8	18
	Tonda	30,8	75,5	40,8	21
Faragl.-Klippen	Äuß. Faragl.	32,8	86,0	38,1	22
	Mittl. Faragl.	32,3	80,0	40,4	13
	Monacone	(keine Messungen an Jungtieren)			

* Wird Pta. S. Elia gleichgesetzt.

Tab. 11. Vergleich der absoluten und relativen Kopf+Rumpf-Längen süditalienischer Insel- und Festlandseidechsen.

Population	Mittl. K.+R.-Länge der Jungen	K.+R.-Länge d. erw. ♂ (mm)	Jungenmaß in % d. Erw.-Maßes	*n*
Festland Rovigno	29,9	82,0	36,5	18
Eiland Bagnole	32,1	74,0	43,4	7
Eiland Piroso	30,7	70,0	43,9	14

Tab. 12. Vergleich der absoluten und relativen Kopf+Rumpf-Längen frischgeschlüpfter istrianischer Festland- und Inseleidechsen.

überschreiten. Es sollte hier nur nachgeprüft werden, ob nicht der Vergleich von Gewichten zu Trugschlüssen führt. Es hat sich gezeigt, daß der Vergleich eines Längenmaßes zu einem gleichsinnigen Ergebnis führt. Selbstverständlich sind die Längendifferenzen unscheinbarer als die Gewichtsdifferenzen, da die Gewichte ja mit der 3. Potenz eines Längenmaßes ansteigen.

Die jährliche Gelege- und Eizahl

Die Normalzahl der jährlich hervorgebrachten Gelege ist für *Lacerta serpa* 5. Einjährige Tiere kommen nur auf 4 oder weniger, weil sie später beginnen.

Meine diesbezüglichen genaueren Erfahrungen an Inseltieren beschränken sich auf die Eidechsen des Äußeren Faraglione. Auch voll erwachsene Tiere dieser Population lieferten nie mehr als 3 Gelege, doch halte ich es für wahrscheinlich, daß in der Natur teilweise 4 hervorgebracht werden.

Ein ♀ starb nach 3-maliger Ablage am 6. 7., zu einer Zeit, da andere Stücke noch mit Legen fortfuhren. Die letzte beobachtete Ablage fand am 31. 7. statt, während bei festländischen Eidechsen kein Termin nach dem 20. 7. beobachtet wurde. Während die ersten Eiablagen süditalienischer Festlandtiere von Mitte April ab notiert wurden, fand die erste Ablage eines Faraglione-♀ am 18. 5. statt. Der gewöhnliche Beginn des Ablegens für Angehörige des äußeren und des mittleren Faraglione fällt dagegen erst auf Mitte Juni.

Es ist wahrscheinlich, daß diese erhebliche Verzögerung im Beginn der Fortpflanzungstätigkeit der Faraglione-Eidechsen mit dem von Herter[2] konstatierten erhöhten Temperaturoptimum dieser Rasse zusammenhängt.

Die jährlich von einem ♀ hervorgebrachte Anzahl von Eiern ergibt sich aus dem Produkt der mittleren Eizahl pro Gelege (Campi Flegrei: 4,8; Äußerer Faraglione: 3,2) mit der jährlichen Gelegezahl, die mit 5 für Festland und 3,5 für den Äußeren Faraglione in ihrem gegenseitigen Verhältnis richtig wiedergegeben sein dürfte. Ein Festlandweibchen legt also etwa 24, ein Faraglioneweibchen etwa 11 Eier im Jahr.

Die Gründe für die Veränderung der Nachkommenzahl und -größe

Verringerung der Nachkommenzahl für sich allein kann nie positiven Selektionswert haben. Dagegen sind sehr wohl Bedingungen vorstellbar, unter denen die Nachkommenzahl *vergleichsweise* irrelevant wird. Man wird also von vornherein nach Faktoren suchen, welche eine Steigerung der Jungengröße *bewirken*, und gleichzeitig nach anderen, welche das Absinken der Nachkommenzahl *zulassen*.

Die Größenzunahme hat für das frisch in den Kampf ums Dasein tretende Individuum Vorzüge. Zwar sind Umstände vorstellbar, unter denen ein kleines Tier besser abschneiden würde als ein (ceteris paribus) größeres: Angebot sehr kleiner Futtertiere, Ausnutzung einer bestimmten Größenordnung von Schlupfwinkeln und dergleichen. Solche Erwägungen sind jedoch im Sinne der Arterhaltung, d. h. für die Erreichung des fortpflanzungsfähigen Alters belanglos, solange das Stadium des größeren Tieres doch durchlaufen werden muß. Die größenmäßige Annäherung von Ausgangs- und Endstufe des Wachstums bringt zweifellos nicht all die Vorteile ein, die im anderen Fall durch Reifung erworben werden (fortgeschrittene Verknöcherung und Pigmentierung, Reifung zentralnervöser Funktionen und ähnliches), verschafft aber doch Feiungen, unter denen mir im Hinblick auf das Inselleben greifbar zu sein scheinen: 1. die größere Widerstandskraft bei Mangel an Futter und Wasser, 2. die Einschränkung der Gefahr des Gefressenwerdens durch Artgleiche.

Zu 1.: Die Zunahme des Calorienverbrauchs im Verhältnis der Oberfläche (nicht des Gewichts) habe ich selber[3] nachgewiesen. Die Wasserabgabe dürfte sich plausiblerweise nicht anders verhalten. Im Inselmilieu wächst die Bedeutung dieses Umstandes entsprechend der viel rigoroseren Form, die Mangel von Nahrung und Feuchtigkeit annehmen. Am Ende des trockenen Sommers 1942 boten die Eidechsen des Äußeren Faraglione ein Bild des Verfalls: sie waren abgemagert bis zum Muskelschwund (eckiges Hervortreten der Beckenknochen) und matt in ihren Abwehrreaktionen beim Ergriffenwerden. Ich verweise in diesem Zusammenhang auch auf die Freilandbeobachtungen Kammerers[4], die in diesem Fall für den Kenner den Stempel der Wahrheit tragen.

Zu 2.: Ich habe zwar nie gesehen, wie Inseleidechsen Junge der eigenen Art verfolgten, schon weil es überhaupt schwer fällt, junge Inseltiere aufzufinden (siehe weiter unten). Wohl aber kann ich aus Erfahrungen bei meinen Zuchten sagen, daß auch bei Festlandtieren der Respekt vor dem kleineren Artgenossen bei stärkerer Belastung zusammenbricht. Bei ungenügender Fütterung werden Jungtiere der eigenen Art aufgefressen. Im festländischen Freileben dürfte es selten soweit kommen, denn Heuschrecken wenigstens gibt es immer. Im Inselleben wird dagegen alljährlich die Ernährungslage wochen- oder monatelang streng genug sein, um Kannibalismus eintreten zu lassen. Außerdem dürfte die auf Inseln meist größere Siedlungsdichte eine das gegenseitige Auffressen begünstigende Rolle spielen (vergl. auch wieder Kammerer[4]). Die etwaige Abnahme der Hemmung vor dem Fressen kleiner Artgleicher sowie die genauere Abhängigkeit dieser Hemmung von der Größe des Jungtieres wäre experimentell zu untersuchen. Man darf a priori annehmen, daß

[2] Z. vergl. Physiol. **28**, 105 [1941].
[3] Z. vergl. Physiol. **20**, 600 [1934].
[4] P. Kammerer, Der Artenwandel auf Inseln, Wien u. Leipzig 1926.

der Respekt vor dem Jungtier mit dessen Größerwerden wächst, schon allein mit Rücksich darauf, daß eine frischgeschlüpfte Eidechse auch bei festländischen Größenverhältnissen ein überdurchschnittlich großer Bissen ist.

Im Vorausgegangenen wurden die Eigenheiten des Inselmilieus erörtert, von denen wir annehmen, daß sie einen „Selektionsdruck" im Sinne einer Begünstigung der größeren frischgeschlüpften Jungtiere ausüben. Ebenso wichtig wie dieser aktive Druck ist die Nachgiebigkeit der Populationsstruktur in der vom Druck angestrebten Richtung, nämlich im Sinne einer Erniedrigung der Nachkommenziffer, ohne welche eine Erhöhung der Nachkommengröße offenbar nicht zu erreichen ist. Diese Nachgiebigkeit ist offenbar in dem Augenblick gegeben, wo die fressenden Feinde in der Bilanz der Arterhaltung gestrichen werden können. Es ist eine alte Erkenntnis, daß eine wesentliche Eigenheit des Inseldaseins eben im Wegfallen der die Art zehntenden Feinde ist.

Man kann überzeugt sein, daß prinzipiell die gleiche Konkurrenz beider Tendenzen — nämlich einerseits recht große, anderseits recht zahlreiche Nachkommen zu erzeugen — auch in der Festlandpopulation besteht. Nur ist ihr Kräfteverhältnis ein wesentlich anderes, so daß die resultierende Gleichgewichtslage, der die Entwicklung zustrebt, anders zu liegen kommt. Man kann das so ausdrücken, daß die optimale Anpassung ein Kompromißergebnis darstellt, mittels dessen sich die Fortpflanzungsgemeinschaft aus einer „Selektionsklemme" windet, die durch gegensinnig wirkende Selektionsdrucke zustandekommt. Dies gilt sicherlich ganz allgemein, nicht nur für unsere Inseleidechsen. — Die optimale Anpassung wird übrigens wohl niemals vollständig erreicht, da die Annäherung an diesen Zustand in späteren Phasen des Anpassungsvorgangs an diesen unmerklich langsam erfolgt und weil die Außenbedingungen nicht unbegrenzt stabil bleiben.

Das Wegfallen der Feinde — mit Ausnahme der eigenen Artgenossen — sei im Hinblick auf den besonderen Fall unserer Inseleidechsen noch kurz besprochen. Es ist anzunehmen, daß Schlangen der Gattung *Zamenis* im Mittelmeerraum die Feinde erster Ordnung für die Eidechsen darstellen. Sie sind häufig und jedem Reptilienkenner und -halter als gewandte und gefräßige Eidechsenjäger bekannt. Entsprechend den hier entwickelten Gedankengängen kommen sie auf wirklich kleinen Eilanden nicht vor. Unter den west-istrianischen Inseln, die ich besuchte, leben sie bezeichnenderweise auf Brioni Grande (sehr großräumig) und auf S. Giorgio d'Orsera (großräumig und jungen Abtrennungsdatums), beides Inseln, deren Eidechsen gegenüber den Festlandtieren keine erkennbare Veränderung aufweisen. Desgleichen sind die Eidechsen der Insel Capri mit Ausnahme der zufallsbedingten Vermehrung des **Concolor**-Typus von den Festlandseidechsen fast ununterschieden. Beim Vergleich mit den Faraglioniklippen können die Caprieidechsen ohne weiteres als die nächststehende Festlandpopulation betrachtet werden, mit Bezug auf Jungenzahl und -größe sind sie aber nicht untersucht. Capri beherbergt eidechsenfressende Nattern. Unter den Capreser Burschen, die den Äußeren Faraglione gelegentlich zum Sammeln von Möveneiern und Fangen von Eidechsen ersteigen, geht die Legende von einer weißköpfigen Schlange, von deren Existenz ich aber bei meinen etwa zehn Besteigungen des Felsens keine Spuren gefunden habe. Eidechsenfressende Vögel dürften sehr wenig ins Gewicht fallen. Turmfalken sind schon allein nicht häufig genug, außerdem werden im Wahlfall kleine Warmblüter und Insekten von ihnen bevorzugt. Krähen und Kolkraben fressen Eidechsen ausgesprochen ungern. Musteliden und Insectivoren, denen man Jagd auf Eidechsen zutrauen möchte — obgleich m. W. nichts Genaues darüber bekannt ist —, sind wiederum aufs Festland beschränkt. Auf dem Äußeren Faraglione gibt es merkwürdigerweise Ratten, wie ich auf Grund von Skelett- und Fäzesfunden feststellen konnte. Ob sie die Eidechsen gefährden, ist mir zwar unbekannt; man kann aber annehmen, daß es sich bei diesem Vorkommen um das Ergebnis einer in erdgeschichtlich allerjüngster Zeit erfolgten Verschleppung handelt, das ohne Einfluß auf die Gestaltung der Population geblieben ist.

Alles in allem bestätigen wir die schon früher von Autoren ganz allgemein[5] und im besonderen Hinblick auf das Inselleben der Eidechsen[4,6] gemachte Annahme, daß die Inseltiere ihrer Feinde ledig geworden sind. Die oben geforderte „Nachgiebigkeit", welche der Erniedrigung der Nachkommenziffer Raum gibt, ist damit gegeben.

B) Die Verteilung der Altersklassen bei Insel- und Festlandpopulationen

Einteilung in 3 Größenklassen

Bei meinen Berührungen mit Inselpopulationen fiel mir regelmäßig die Seltenheit unausgewachsener Individuen auf. Bei den süditalienischen Klippen (3 Galli- und 3 Faraglioni-Klippen) war ich bestrebt, diesen Mangel, der mir mit Rücksicht auf das Studium relativen Wachstums unerwünscht war, durch bevorzugtes Fangen von

[5] R. Hesse, Tiergeographie auf ökologischer Grundlage, Jena 1924.

[6] R. Mertens, Zoologica **32**, Heft 84 [1934].

Jungtieren auszugleichen. Dieser Ausgleich wurde jedoch nicht im entferntesten erzielt, wie die Musterung von Abb. 1 zeigt.

Zustandekommen von Abb. 1: Die Grenzmaße der mittleren Größenklasse (wodurch gleichzeitig die 1. und die 3. Klasse festgelegt sind) sind der Groß- oder Kleinwüchsigkeit der einzelnen Populationen angepaßt. Sie betragen für die ♂♂: Festland 52,5 bis 70 mm; Gallo Maggiore 55 bis 72,5; Castelluccio 55 bis 72,5; Tonda 55 bis 65; Äußerer Faraglione 55 bis 75; Mittl. Faraglione 55 bis 70; Monacone 52,5 bis 65 mm. Für die ♀♀ lauten die entsprechenden Zahlen in gleicher Reihenfolge: 52,5 bis 60; 55 bis 60; 55 bis 62,5*; 55 bis 60; 55 bis 67,5; 55 bis 62,5; 52,5 bis 60 mm. Nach Einstufung der Vertreter (♂♂ und ♀♀ getrennt) jeder Population in die so festgelegten 3 Klassen wurden die 6 Inselpopulationen zusammengeworfen, so daß im Endergebnis die ♂♂ und ♀♀ der Festlandpopulation den ♂♂ und ♀♀ der vereinigten Inselpopulationen gegenübergestellt werden.

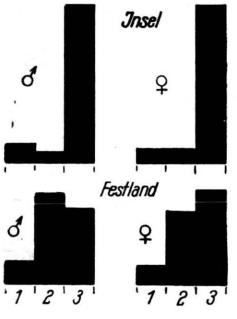


Abb. 1. Einstufung sämtlicher Festland- und Inseleidechsen (Männchen und Weibchen) in 3 Größenklassen. Jede Säule gibt die *relative* Klassenhäufigkeit an. Starkes Überwiegen der dritten (Erwachsenen-) Klasse bei Inseltieren.

Man erkennt in Abb. 1 das starke Überwiegen der 3. Klasse (erwachsene Individuen) bei den Inseltieren, während bei den Festlandtieren eher die beiden Jugendklassen die Mehrheit halten.

Die Gefahr, daß es sich hierbei um ein Zufallsprodukt handelt, darf ausgeschlossen werden, da derselbe Sachverhalt auch beim Vergleich der Festland- mit jeder *einzelnen* Inselpopulation hervorgeht. Ebenso ist der Einfluß jahreszeitlicher Schwankungen in der Verteilung der Altersklassen nach Lage der Fangtermine ausgeschlossen.

Altersschätzung innerhalb der Erwachsenenklasse

Mittels eines näher zu beschreibenden Verfahrens nahm ich bei den ♂♂ einiger Populationen eine Unterscheidung von Altersklassen innerhalb der erwachsenen Tiere vor.

Folgende 3 Gruppen von Kriterien kamen zur Verwendung:

1. Das Äußere des lebenden Tieres. — Bei den Inseltieren fielen mir sehr bald Stücke auf, die Merkmale der Greisenhaftigkeit aufwiesen. Die Haut liegt in solchen Fällen der Unterlage locker auf, neigte infolgedessen zur Faltenbildung, ohne daß eine Beziehung zur Häutung vorlag. Die gleichen Stücke zeichneten sich aus durch Häufung von Bißverletzungen: Über den ganzen Körper sind Narben verteilt, gehäuft in der Genickgegend, und verursachten lokale Häutungsverzögerungen. Zehen fehlten oft in größerer Anzahl, der Schwanz war stets regeneriert, zwei Stücke waren außerdem trotz günstiger Jahreszeit krankhaft mager. Es scheint, daß auch die Grünflächen (soweit vorhanden) mit dem Älterwerden der Tiere zur Melierung neigen, insbesondere an ihren Randbezirken. (Dagegen erwies sich die wulstig-aufgetriebene Beschaffenheit der Kopfschilder mancher Individuen als trügerisch im Sinne der Altersbeurteilung.)

2. Qualitative Veränderungen der Pars occipitalis des Schädels. Die mit dem Alter fortschreitende Verkalkung wird an gewissen Stellen der Gehirnkapsel besonders deutlich sichtbar. a) Das nach vorn schlank hinausragende Parasphenoid (= Processus cultriformis) wird mit zunehmendem Alter härter, besonders in seinem basalen Abschnitt. Die Elastizität schützt junge Parasphenoidea vor dem Bruch, alte brechen leicht im unteren Viertel ab. b) Die beiden Processus trabeculae inferiores, welche sich der verbreiterten Basis des Parasphenoids anschmiegen, werden derber und länger. In extremen Fällen kriechen sie am Parasphenoid bis $^1/_5$ seiner Länge hoch und endigen dort mit schwammig aufgetriebenem Endtrichter. c) Der Mittelzapfen des Processus ascendens geht bis zu seinem höchsten Punkt seitlich eine solide Fusion mit seinen beiden Seitenzipfeln ein, welche bei jüngeren Schädeln ± unabhängig bleiben. d) Ebenso findet die völlige Verlötung der vom Supraoccipitale herkommenden seitlichen Schuppe mit dem Processus paroticus, dem sie aufliegt, erst in höherem Alter statt. e) Die beiden Processus pterygoidei, die den gelenkigen Kontakt der Pars occipitalis mit dem Pterygoid herstellen, sind bei alten Tieren wesentlich wuchtiger geformt. Ihre vorderen Konturen sind außerdem bei jugendlichen Tieren glatt und klar modelliert, später werden sie klobiger mit wulstig-rauher Oberfläche. f) Bei älteren Tieren einiger Populationen werden die Jugularvenen bei ihrem Übertritt über die eben genannten Pr. pterygoidei von je einer geschlossenen Knochenspange überbrückt. Diese synostotische Begegnung der beiden aufeinander zuwachsenden Knochenhaken ist für die Altersdiagnose von unsicherem Wert, da ich auch Exemplare fand, bei denen der nicht vollzogene Schluß im Widerspruch zu einer erdrükkenden Beweislast anderer Kriterien stand. — Überhaupt muß in Kauf genommen werden, daß nicht alle diese Merkmale das gleiche gegenseitige Verhältnis des altersbedingten Fortschreitens zeigen.

Noch erkennbare Dreiteiligkeit des Condylus occipitalis sowie Erkennbarkeit der Knochennähte im Innern der Hirnkapsel finden sich nur unterhalb bis einschließlich der Grenze des Erwachsenseins. Bei halb-

* Die ♀♀ von Castelluccio sind größer als die von Gallo Maggiore; ♂♂ sind gleich groß.

erwachsenen Tieren fällt die Pars occipitalis bei gründlicher Fäulnismazeration in ihre 7 Bestandteile auseinander.

3. Schließlich drückt sich die mit dem Alter fortschreitende Verkalkung in der Zunahme des Knochengewichts aus. Ich griff die Hauptknochengruppen der mazerierten Schädel heraus und wog sie einzeln. Nachdem sich herausgestellt hatte, daß die Erhöhung der Gewichte alle Gruppen gleichmäßig betraf, wurde schließlich nur mit den Summengewichten operiert. Da die Variation der Gewichte natürlich auch mit der Größe korreliert ist, wurden die erhaltenen Gewichtszahlen durch den Kubus der jeweiligen Kopflängen dividiert. Die so reduzierten Gewichte schwanken sehr stark, so daß für eine Einteilung in 4 Klassen die genügende Breite vorhanden ist (Tab. 13).

Population	Unterer Grenzwert	Oberer Grenzwert
Festland (Pta. S. Elia)	202	259
Gallo Maggiore	225	303
Castelluccio	215	300
Äußerer Faraglione	241	295

Tab. 13. Reduzierte Kopfknochengewichte (Rohgewichte : Kopflänge^3) von 4 Populationen: Untere und obere Grenzwerte. — Nur Männchen.

Sämtliche Merkmale, die bei der Altersbeurteilung in die Wagschale geworfen wurden, boten sich zunächst natürlich rein hypothetisch nach Gesichtspunkten grober Analogie oder primärer Plausibilität. Welke Haut ist aus Gründen bekannter Analogie altersverdächtig; es ist unwahrscheinlich, daß eine Eidechse mehrere Zehen in einer einzigen Rauferei verloren hat; Merkmale stärkerer Verknöcherung können nur höheres Alter bedeuten, usw. Die schließliche Rechtfertigung der Kriterien wird nachträglich durch den Vergleich der unabhängig voneinander gewonnenen 3 Diagnosen geliefert. Jede Methode liefert eine Bewertung, die in ganzen Zahlen von 1 bis 4 ausgedrückt wird. Diese unabhängigen Bewertungen stimmten in 30 Fällen fast vollkommen, in 17 Fällen befriedigend, in 3 Fällen mäßig und in einem Fall (der nicht verwertet wurde) unbefriedigend überein. Den endlichen Niederschlag der ganzen Prozedur findet man in Abb. 2 dargestellt.

Es ist auf diese Weise nachgewiesen, daß auch innerhalb der erwachsenen Tiere auf Inseln eine ganz wesentlich andere Altersverteilung vorliegt als auf dem Festland. Ältere Tiere sind auf Inseln häufiger, Tiere mit Merkmalen der Greisenhaftigkeit werden überhaupt nur auf Inseln gefunden.

Aus den in diesem Abschnitt geschilderten Tatsachen ergibt sich als Nebenergebnis ein zusätzlicher Beweis für die Abgeschlossenheit des Wachstums bei Eidechsen. Die Individuen, welche innerhalb der Erwachsenenklasse rangieren, sind nur wenig größenverschieden, und die Verschiedenheiten sind ohne Beziehung zu den Altersklassen. Ich füge hier einem schon früher[1] veröffentlichten Aufzuchtergebnis ein weiteres hinzu, das ein ♂ vom Äußeren Faraglione betrifft. Es war im Sommer 1937 geboren und hatte im Herbst

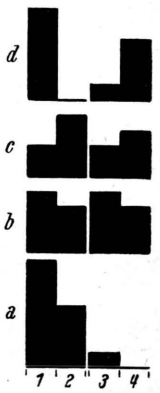


Abb. 2. Einteilung der erwachsenen Männchen vom Festland und von 3 Inselpopulationen (vergl. Text) in 4 Altersklassen nach der Methode der kombinierten Altersschätzung. Von links nach rechts zunehmendes Alter. *a* Festland, *b* Castelluccio, *c* Gallo Maggiore, *d* Äuß. Faraglione. Während die beiden höheren Altersklassen in der Festlandpopulation nur sehr schwach vertreten sind (1 Individuum), sind die Klassenhäufigkeiten bei den Inseltieren auf beiden Seiten etwa gleich groß.

1938 eine Kopf+Rumpf-Länge von 83 mm, also ein Maß, das von nur ganz wenigen Wildtieren überschritten wird (Maximum 86 mm).

Die Gründe für die Überalterung der Inselpopulationen

Hinsichtlich des Zahlenverhältnisses zwischen erwachsenen und unerwachsenen Tieren spielt zunächst die geringere Nachkommenzahl der Inseleidechsen eine Rolle. Der verhältnismäßig geringe Nachwuchs wird nun durch die Einwirkung eben jener Faktoren, welche phylogenetisch im Sinne einer Steigerung der Jungengröße wirksam sind, großenteils in den allerersten Stadien vernichtet. Die wenigen Tiere, die eine kritische, niedrig gelegene Größenstufe überschritten haben, kommen durch. Im Gegensatz zu dieser Frühselektion erstrecken sich die feindlichen Einflüsse auf dem Festland über alle Stadien, vom eben abgelegten Ei angefangen bis zum erwachsenen Tier.

Die Seltenheit junger Tiere auf Inseln, wie sie aus Abb. 1 hervorgeht, ist eine nachdrückliche Stütze unserer Annahme, daß die Stadien gering-

ster Größe die am meisten gefährdeten sind, ebenso wie umgekehrt das Auftreten greisenhafter Tiere ganz unmittelbar den Einfluß des Ausfalls der fressenden Feinde, also der Schlangen, auf das Altersgepräge der Inselpopulationen aufzeigt.

Die Bedeutung der Altersverschiebung für die Wandlung des Populationsbildes

Man kann trotz der lückenhaften Grundlagen den Versuch machen, den Einfluß der festgestellten Überalterung auf die Generationenfolge abzuschätzen. Zu diesem Zweck müssen den aufgestellten Altersklassen absolute Werte in Form von Zeitmaßen zugewiesen werden, worin natürlich ein stark hypothetisch verhaftetes Moment der Abschätzung besteht. Nur die geschlechtsreifen Tiere gehen in die Rechnung ein. Der Altersdurchschnitt der geschlechtsreifen Tiere gibt, nach Anbringung einer im folgenden Kleindruck zu besprechenden Korrektur, ein Maß für die Häufigkeit der Generationenfolge.

Diese Durchschnittszahl kann nur für diejenigen Populationen errechnet werden, deren erwachsene Männchen die Grundlage zur Altersklasseneinteilung nach der kombinierten Methode (Abb. 2) lieferten: Festland, Gallo Maggiore, Castelluccio, Äußerer Faraglione. Die 4 Altersklassen werden übernommen, doch müssen sie absolut bewertet werden. Da eine 2-jährige Eidechse eben voll ausgewachsen ist, muß Klasse I aus 2-jährigen Tieren bestehen, Klasse II soll dementsprechend 3-jährige enthalten. Die Bewertung von Klasse III mit 5 und von Klasse IV mit durchschnittlich 8 Jahren bleibt so lange ein Wagnis, als es keine Altersbestimmungen an Eidechsen durch individuelle Markierung im Freileben gibt. — Da auch von 1-jährigen Tieren, die nicht mit den erwachsenen erfaßt werden, Nachkommen zu erwarten sind, so sind diese einzubeziehen. Auf die Festlandpopulation entfallen 13 1-jährige (die nach ihren Körpermaßen ziemlich sicher als solche einzustufen sind), auf die gesamten in Betracht kommenden 3 Inselpopulationen nur 2. Beide Zahlen müssen noch eine Verminderung erfahren (und zwar im Verhältnis 12 : 17 und 36 : 54), weil ihr Verhältnis zu den 4 Erwachsenenklassen ein künstlich verändertes ist: mangels skelettierter Schädel wurden nicht alle erwachsenen Tiere zur Altersklasseneinteilung verwandt. — Ferner muß Berücksichtigung finden, daß 1-jährige Tiere nicht die volle, sondern nur etwa die halbe Nachkommenzahl liefern, entsprechend dem verspäteten Einsetzen der Legetätigkeit und der geringeren Eizahl pro Gelege. Man hat also 1-jährige nicht voll, sondern nur halb zu zählen. Nach Anbringung dieser Korrektur erfolgt die Errechnung der für die Häufigkeit der Generationsfolge charakteristischen Zahl nach der Methode des harminischen Mittels: Die Anzahlen der Klassen werden mit den ihnen zugewiesenen Zeitmaßen (in Jahren) multipliziert, die Summe der so erhaltenen Produkte wird durch die Summe der Anzahlen dividiert.

Population	1-jähr.	2-jähr.	3-jähr.	5-jähr.	8-jähr.	Summe
Festland	9	7	4	1	0	21
4 Inseln	1	12	7	7	10	37

Tab. 14. Verteilung von Festland- und Insel-♂♂ auf 5 Klassen hypothetischer Altersbewertung.

Das Ergebnis der Berechnung ist rund 1,9 für die 21 Festlandtiere, rund 4,4 für die 37 Inseltiere. Es sind dies also die Zahlen, denen die Häufigkeit der Generationenfolge in umgekehrtem Verhältnis entspricht. Demnach ist die Generationsfolge der Inseleidechsen eine mehr als doppelt so langsame wie bei den Festlandtieren.

Es bedarf wohl keines besonderen Hinweises auf die Ungenauigkeit dieser Zahlen. Abgesehen von den geringen Anzahlen, die zur Verfügung standen, erzeugen verschiedene Bewertungen der späteren Altersklassen beträchtliche Veränderungen der Resultate. Würde man z. B. die letzte Altersklasse mit 6 statt mit 8 Jahren bewerten, so erhielte man als Kennzahl für die Generationenfolge nicht 4,4, sondern 3,9. Damit wird aber gleichzeitig deutlich, daß die Zahlen für das, was sie leisten sollen, brauchbar sind. Das grundsätzliche Ergebnis, das im Erkennen einer beträchtlichen Verlangsamung der Generationenfolge auf Inseln besteht, würde auch im Fall einer so starken Veränderung der Altersbewertung keine Einbuße erleiden.

Die Verlangsamung der Generationenfolge bedeutet nichts anderes als einen die Entwicklung verzögernden Faktor für die Inselpopulationen. Das Auffinden eines solchen Faktors nimmt wunder, weil für die doch beträchtliche Differenzierung, die in solchen Fortpflanzungsgemeinschaften stattgefunden hat, allerhöchstens der Zeitraum seit dem Ingangkommen der letzten postglazialen Eisschmelze zur Verfügung gestanden hat, also die letzten 18000 Jahre der Erdgeschichte. Das Alter der istrianischen Insel Bagnole ist auf höchstens 9000 Jahre einzuschätzen, Piroso ist jünger[7]. Die süditalienischen Galli-Inseln dürften, als Gruppe beurteilt, älter sein, dagegen hat ihre Trennung unter sich in jüngerer Zeit stattgefunden, weswegen man Gemeinsamkeit vieler sie vom Festlandtyp unterscheidenden Merkmale

[7] Vergl. G. Kramer und R. Mertens, Arch. Naturgesch. N.F. **7**, 189 [1938].

erwarten kann. — Die Beurteilung des Abtrennungsalters der Faraglioni-Klippen von der Hauptinsel Capri ist wegen der herrschenden Grundverhältnisse schwierig. Man müßte besondere Lotungen durchführen, was bisher nicht geschehen ist.

Das Wegfallen der Feinde, das wir ja für die Ursache der Verlangsamung der Generationenfolge halten, wirkt aber gleichzeitig auf anderem Wege beschleunigend: Ihr Verschwinden, das nach erdgeschichtlichem Maßstab als plötzlich bezeichnet werden muß, läßt die volle Nachkommenzahl der noch unveränderten, frisch isolierten Populationen, vorher großenteils für den Konsum der Schlangen bestimmt, jetzt den modellierenden Wirkungen der neuen Selektionsbedingungen zur Verfügung stehen. Wie stets bei schnellem Kurswechsel der Selektionslage verläuft der Umformungsprozeß zunächst schnell, um mit zunehmender Annäherung an das erreichbare Anpassungsoptimum immer langsamer zu werden.

Zum Schluß sei an Hand Tab. 15 darauf aufmerksam gemacht, daß ein Inselweibchen während seiner durchschnittlichen Lebensdauer etwa ebensoviel Nachkommen produziert wie das kurzlebigere, dafür aber produktivere Festlandweibchen. Die Individuenzahl, die von der Natur zur Auffüllung des Populationsbestandes geopfert wird, ist also gleich groß, nur ist die Häufigkeit des Formwechsels eine verschiedene.

	Festland	Inseln
Mittl. Generationenfolge in Jahren	1,9	4,4
Eizahl pro ♀ und Jahr	24	11
Eizahl pro ♀ während seiner Lebensdauer	45,6	48,4

Tab. 15. Das Produkt aus jährlicher Eizahl und dem mittl. Lebensalter der geschlechtsreifen Tiere (praktisch gleich der Zahl der Jahre, welche eine mittlere Generationslänge bezeichnet) ergibt etwa gleiche Werte für Insel- und Festlandtiere.

IN MEMORIAM

Otto Hönigschmid †

Unsere Zeit, welche die eigenständigen Individualitäten zu hassen und nur die breite Masse zu fördern scheint, hat wieder eine der immer seltener werdenden originellen Persönlichkeiten vernichtet; die studierende Jugend ist wieder um eines der so notwendigen Vorbilder ärmer geworden. Am 14. Oktober 1945 hat, an dieser Welt verzweifelnd, Otto Hönigschmid, seine treue Lebensgefährtin an der Hand, das dunkle Tor aufgestoßen, durch das niemand wiederkehrt. Oh, daß die Menschen eines Tages von sich sagen könnten: „Keiner unserer Großen hat je gedarbt, keinem hat je Lager und Dach gefehlt, keinem ward Hilfe und Trost versagt, wenn er bedürftig und unglücklich war. Denn sie haben für uns gelitten; was sie erarbeiteten, haben sie für uns geschaffen; ihnen, ihnen allein verdanken wir es, wenn diese Welt verschönert, wenn unser Wissen bereichert wurde!“

Otto Hönigschmid wurde am 13. März 1878 in Horowitz bei Prag geboren, hier begann er auch 1897 seine Studien und promovierte vier Jahre später. Von 1904 bis 1906 arbeitete er bei Moissan an der Sorbonne in Paris; von 1909 bis 1910 bei Richards in Harvard, USA. Nach einer kurzen Zeit am Wiener Radiuminstitut wurde er 1911 Ordinarius für anorganische und analytische Chemie an der Technischen Hochschule in Prag, 1918 schließlich Direktor des Münchener Atomgewichtslabors. München ist er trotz mancher anderweitiger Verlockungen treu geblieben. Seit 1919 lebte er in glücklicher, kinderloser Ehe mit seiner 1899 geborenen Frau Lia-Dagmar Hönigschmid, geb. Giebisch.

Hönigschmid hat in seinen Atomgewichtsarbeiten ein Lebenswerk von einzigartiger Prägung und Geschlossenheit hinterlassen. Für mehr als 40 Atomgewichte in der Internationalen Tabelle zeichnet er mit seinen Mitarbeitern verantwortlich; viele sind nach verschiedenen Methoden von ihm mehrfach bestimmt und im Laufe der Jahre wiederholt kontrolliert worden.

Jedem wahrhaft großen Atomgewichtschemiker ist vom Schicksal eine besondere Aufgabe zugefallen. Berzelius hat seinerzeit die erste

Inhaltsverzeichnis

Originalmitteilungen

Heft 1

Seite

Isomere zu stabilen Kernen bei Rhodium und Silber 3
Von Arnold Flammersfeld

Die Temperaturerscheinungen in diffundierenden strömenden Gasen 10
Von Ludwig Waldmann

Der Diffusionsthermoeffekt in vielkomponentigen Isotopengemischen 12
Von Ludwig Waldmann

Über den Einfluß von Gasen, besonders von Sauerstoffspuren, auf die elektrischen Eigenschaften von aufgedampften PbS-Schichten 13
Von Heinrich Hintenberger

Über Phosphatase 18
Von Paul Ohlmeyer

Wärmemessung bei Fermentreaktionen . . 30
Von Paul Ohlmeyer

Auslösung von Polyploidie durch Kälte bei Drosophila melanogaster 35
Von Hans Bauer

Unregelmäßige Chromosomenverteilung durch eine Mutation bei Ephestia kühniella Z. . . . 38
Von Alfred Kühn und Dore-Li Woywod

Heft 2

Die Massenstabilität des Elektrons 53
Von Fritz Bopp

Die Temperaturerscheinungen bei der Diffusion . 59
Von Ludwig Waldmann

Trennung radioaktiver Yttererden in einer Adsorptionssäule (Radiometrische Adsorptionsanalyse) 67
Von Roland Lindner und Otto Peter

Über eine Gruppe von Mischphosphoren mit gemischten Aktivatoren 70
Von Peter Brauer

Ergebnisse der Tieftemperaturforschung, I. Die Molwärme des Lithiumfluorids zwischen 18° und 273,2° abs 79
Von Klaus Clusius

Überführung von Oestron in Oestriol 82
Von Adolf Butenandt und Erna-Luise Schäffler

Tyraminderivate als Pigmentvorstufen. Ein Beitrag zur biologischen Adrenalinsynthese . . . 87
Von Rolf Danneel

Seite

Physiologische Untersuchungen an thermophilen Blaualgen 93
Von Erwin Bünning und Hedwig Herdtle

Diffusions- und Sedimentationsmessungen zur Bestimmung des Molekulargewichtes von Proteinen und hochpolymeren Kunststoffen 100
Von Gernot Bergold

Chromosomenuntersuchungen an Insekten . . . 108
Von Erich Wolf

Über eine Mutation mit wechselnder und zeitlich begrenzter Wirkung bei Ptychopoda seriata . . 109
Von Alfred Kühn

Heft 3

Zur Bose-Statistik 113
Von Gerhard Schubert

Die Quantenstatistik und das Problem des He II 120
Von A. Sommerfeld

Zur Herleitung der Breit-Wigner-Formel . . . 121
Von S. Flügge

Über die Annahme der zeitlichen Veränderlichkeit des β-Zerfalls und die Möglichkeiten ihrer experimentellen Prüfung 125
Von F. G. Houtermans und P. Jordan

Eine Neukonstruktion des Mattauch-Herzogschen doppelfokussierenden Massenspektrographen. Die Massen von ^{13}C und ^{15}N 131
Von Heinz Ewald

Zur Theorie der für alle Massen doppelfokussierenden Massenspektrographen 137
Von Alfred Klemm

Ergebnisse der Tieftemperaturforschung. II. Das Zustandsdiagramm HBr—DBr 142
Von Klaus Clusius

Neuere Anschauungen über die Konstitution und Reaktionsweise der Borwasserstoffverbindungen 146
Von F. Seel

Methylhomologe des 1.2-Cyclopenteno-phenanthrens, II. Mitteilung: Synthese des 3-Methyl-, 4-Methyl- und 3.4-Dimethyl-1.2-cyclopentenophenanthrens 151
Von Adolf Butenandt, Heinz Dannenberg und Dorothee von Dresler

Über die Siedlungsfähigkeit von Polyploiden . . 157
Von Georg Tischler

Die Ursachen für die bessere Anpassungsfähigkeit der Polyploiden 160
Von Georg Melchers

Seite

Ein neuer hydrostatischer Apparat bei Knochenfischen 166
Von Hans M. Peters

Ein Batterie-Verstärker für Zählrohre mit betriebssicherer Erzeugung der Zählrohrspannung aus einer Akkumulatoren-Batterie . . 168
Von Arnold Flammersfeld

Heft 4

Die Aktivierung der seltenen Erden durch thermische Neutronen I 173
Von Walther Bothe

Die Aktivierung der seltenen Erden durch thermische Neutronen II 179
Von Walther Bothe

Isomere zu stabilen Kernen durch Neutroneneinfang bei Dysprosium und Hafnium 190
Von Arnold Flammersfeld

Quantentheorie der Feldmechanik 196
Von Fritz Bopp

Beitrag zum Material über den Einfluß des magnetischen Sturmes vom 1. März 1941 auf die Ultrastrahlung 204
Von Albert Sittkus

Die Expansion von Gasen im Zentrifugalfeld als Kälteprozeß 208
Von Rudolf Hilsch

Über natürliche Zerfallsspektren von Uranderivaten und ihren Zusammenhang mit den Phosphorescenzleuchten 214
Von H. Schüler und A. Woeldike

Über die schwebstoff-abscheidende Wirkung von Polystyrol 217
Von Richard Weber

Über einige Konstanten von Zinntetramethyl und Zinntetraäthyl 219
Von Horst Korsching

Neues über die Chemie des Kobalt- und Nickelsulfids 221
Von E. Dönges

Methylhomologe des 1.2-Cyclopenteno-phenanthrens, III. Mitteilung: Synthese des 9.10-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens . . . 222
Von Adolf Butenandt, Heinz Dannenberg und Dorothee v. Dresler

Methylhomologe des 1.2-Cyclopenteno-phenanthrens. IV. Mitteilung: Synthese des 6-Methyl- und des 3.6-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens 227
Von Adolf Butenandt, Heinz Dannenberg und Dorothee v. Dresler

Über die Wirkungsform der *p*-Amino-benzoesäure als Wuchsstoff 229
Von Theodor Wagner-Jauregg und Wolf-Helmut Wagner

Frequenzanalyse bioelektrischer Potentialschwankungen 231
Von Bruno Franek

Heft 5

Der Energie-Impuls-Tensor in einer Fernwirkungsfeldtheorie 237
Von Fritz Bopp

Seite

Absolute Zählrohrmessungen an γ-Strahlen . . 243
Von H. Maier-Leibnitz

Die Phänomenologie zweier Verfahren zur Isotopentrennung 252
Von Alfred Klemm

Theorie des Sperrschicht-Photoeffekts 258
Von Kurt Lehovec

Über den Zerfall übersättigter Magnesium-Mischkristalle 263
Von Walter Bulian und Eberhard Fahrenhorst

Über eine langperiodische Struktur der Cellulosemoleküle und der aus Cellulose aufgebauten Pflanzenfasern 268
Von G. V. Schulz und E. Husemann

Über Salze des fünfwertigen Mangans 281
Von Hermann Lux

Zur Biochemie der Schilddrüsenfunktion, III. Mitteilung: Die entgiftende Wirkung des Vitamins C gegenüber kropferzeugenden Substanzen 283
Von Friedrich Hüter

Zur Entwicklungsphysiologie der Selbststerilität von Petunia 287
Von Josef Straub

Selektiv-Filterung des Elektrenkephalogramms 291
Von Johannes Prast und Bruno Franek

Heft 6

Zur Deutung der Höhenstrahlung 301
Von Pascual Jordan

Theorie der Hochstrombogensäule 305
Von Karl-Heinz Höcker und Wolfgang Finkelnburg

Über einige Eigenschaften gelöster Fadenmoleküle, I. Mitteilung 311
Von Arnold Münster

Über Existenz und Stabilität von kristallinen Hydroxyden der Seltenen Erden 321
Von August Seitz

Kristallstruktur von $Y(OH)_3$ 321
Von Konrad Schubert und August Seitz

Darstellung, alkalische Eigenschaften, Alterung und Löslichkeit von extrem reinem Aluminiumhydroxyd sowie seine Verwendbarkeit zur Chromatographie 322
Von Hans Schmäh

Einfache Darstellung von gut durchgebildetem Bayerit 323
Von Hans Schmäh

Über die schonende Inaktivierung von pyropheren Stoffen 324
Von Hermann Müller

Darstellung eines Azulens vom Guaj-Azulen-Typus aus *m*-Cymol 325
Von Hermann Hippchen

Zur Konstitution der Hefenucleinsäure 328
Von Gerhard Schramm, Gernot Bergold und Heinrich Flammersfeld

Dreikernige Transplantate zwischen Acetabularia crenulata und mediterranea I 337
Von Joachim Hämmerling

Seite

Die Züchtung von Polyploiden mit positivem Selektionswert 342
Von Josef Straub

Mutations- und Selektionsdruck beim *Pelger*-Gen des Menschen 345
Von Klaus Pätau und Hans Nachtsheim

Konstruktionsprinzipien von Schmetterlingsschuppen nach elektronenmikroskopischen Aufnahmen 348
Von Alfred Kühn

Heft 7

Der Massendefekt der Atomkerne und das relativistische Mehrkörperproblem 361
Von Erich Bagge

Über die Anwendung der Neutronendiffusion durch Grenzflächen zur Messung von Wirkungsquerschnitten 367
Von Heinz Raether

Die energetischen Verhältnisse beim 44-Stunden-Lanthan und Element 93 372
Von Kurt Philipp und Johann Riedhammer

Eine Abscheidungsmethode für die bei der Uranspaltung auftretenden Seltenen Erden nach dem Verfahren von Szilard und Chalmers . . . 377
Von Hans Götte

Über die Achsentemperatur der Niederstrombogensäule 382
Von Karl-Heinz Höcker

Die Bedeutung des Stickoxydes für die Trägerdichte in einer Niederstrombogensäule in Luft 384
Von Karl-Heinz Höcker

Über den Widerstand und die Kapazität an den Grenzflächen elektrochemischer Elektroden . 388
Von Georg Falk und Erich Lange

Zur Biochemie der Schilddrüsenfunktion IV. Mehlnährveränderungen der Kaninchen-Thyreoidea 392
Von Theodor Wagner-Jauregg und Friedrich Hüter

Trägergranula und Ommochrompigmente in den Augen verschiedener Rassen und Transplantat-Träger von *Ephestia kühniella Z.* und *Ptychopoda seriata Schrk.* 396
Von Gisela Hanser

Hirnbioelektrische Untersuchungen zur Frage der α-Wellen beim Kaninchen 400
Von Reinhold Grüttner

Das einstige und heutige Vorkommen der wilden Weinrebe im Oberrheingebiet 410
Von Franz Kirchheimer

Heft 8

Die Perioden-Helligkeits-Beziehung der langperiodischen Veränderlichen 421
Von Gerhard Miczaika

Zur Quantentheorie der gewinkelten Valenz, I. Mitteilung: Eigenfunktion und Valenzbetätigung des Zentralatoms 426
Von Kurt Artmann

Zur elektrochemischen Aktivierungspolarisation 433
Von Kurt Nagel

Seite

Über die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes in Bromdampf 439
Von Gustav Kortüm und Dietrich Müller

Über die Umsetzung von Formaldehyd mit Cyclohexen und zur Kenntnis der Prinsschen Reaktion (I. Mitteilung) 448
Von Sigurd Olsen und Hedwig Padberg

Über die biologische Prüfung von Verbindungen mit Vitamin-K-Wirksamkeit 458
Von Erich Vincke

Über die Orientierung der Leptonen in Speicheldrüsenchromosomen 461
Von Hans H. Pfeiffer

Über die Tonofibrillen in der Wirbeltierepidermis, insbesondere bei *Hyla* 464
Von Wilhelm J. Schmidt

Zur labilen Determination der Imaginalscheiben von *Drosophila*: VI. Die Umwandlung präsumptiven Rüsselgewebes in Bein- oder Fühlergewebe 469
Von Marguerite Vogt

Heft 9

Über einen Zusammenhang zwischen kritischer Temperatur und Ionisierungsspannung bei den Edelgasen 481
Von Erich Bagge und Paul Harteck

Ein quantenmechanischer Diffusionseffekt . . . 483
Von Ludwig Waldmann

Über die Stabilitätsbedingung der Elektronenbewegung im Rheotron 485
Von Richard Gans

Beugung elektromagnetischer Zentimeterwellen an metallischen Blenden 487
Von Hans Severin

Das Babinetsche Prinzip der Optik 496
Von Josef Meixner

Untersuchungen an Kurzwellen-Echosignalen . . 499
Von Hanns Albrecht Hess

Untersuchung der optischen Eigenschaften von dünnen Aufdampfschichten mit Hilfe von Interferenzen im Totalreflektionsbereich 506
Von Dierik Kossel

Beobachtungen über Thalliumdiffusion in kristallinem hexagonalem Selen 508
Von B. Gudden † und Kurt Lehovec

Ist eine bearbeitete Metalloberfläche feinkristallin oder amorph? 512
Von Wolfgang Kranert und Heinz Raether

Die Anreicherung des ^{15}N mit einer zweistufigen Austauschanlage 514
Von Erwin Willy Becker und Heinrich Baumgärtel

Über Umsetzungen von Harnstoff mit Alkoholen . 518
Von Alfred Max Paquin

Über variable Erbmerkmale der Flügeltracheen bei Ephestia und ihre Beziehungen zum Geäder . . 523
Von Karl Henke und Christel Berhorn

Bemerkungen zur Polarität der Angiospermen-Eizelle 531
Von Kurt Steffen

Seite

Über eine chromosphärische Eruption ungewöhnlicher Größe 537
Von Alfred Behr

Heft 10

Die chemische Abscheidung der bei der Spaltung des Urans entstehenden Elemente und Atomarten I 545
Von Otto Hahn, Fritz Straßmann und Walter Seelmann-Eggebert

Neutronen-Durchleuchtung 557
Von Otto Peter

Die Leistungsgrenze thermischer Strahlungsinstrumente 560
Von Eugen Kappler

Präzisionsvergleich von Gitterkonstanten mittels Fraunhofer-Anordnung 564
Von Gottfried Möllenstedt

Über den Einfluß von Substituenten auf die Anregung des Benzolringes durch Elektronenstoß in der Glimmentladung 566
Von Adalbert Woeldike

Notiz zur Thermochemie des Bors 574
Von W. A. Roth

Das Siedeverhalten von Mehrstoffgemischen . . . 576
Von Wilhelm Jost

Über die Hydrolyse einiger organischer Halogenverbindungen in Dioxan-Wasser-Gemischen . . 580
Von Horst Böhme und Hans-Jürgen Henning

Über blutgerinnungshemmende Substanzen . . . 584
Von E. Husemann, K. N. v. Kaulla und R. Kappesser

Ein Beitrag zur Wirkung des Alloxans auf die Langerhansschen Inseln 592
Von Walter Stoll †

Beitrag zur Frage der Determination des Neurulamesoderms von Triton 594
Von Johanna ter Horst

Neue Beobachtungen zum Problem der Flugbahnen bei Hummelmännchen 596
Von Adolf Haas

Der Ölgehalt verschiedenchromosomiger Rassen vom Kalmus (*Acorus Calamus L.*) 600
Von Heinz Dietrich Wulff

Heft 11/12

Die Verteilung von Riesen und Zwergen im kugelförmigen Sternhaufen M 4 605
Von Werner Lohmann

Der mathematische Rahmen der Quantentheorie der Wellenfelder 608
Von Werner Heisenberg

Zur Theorie des Elektrons 622
Von Walter Wessel

Die Lichtabsorption von Bromdampf im Bandengebiet bei Zusatz von Fremdgasen 637
Von Gustav Kortüm und Dietrich Müller

Nachweis der Faserstruktur von Fullererde (Attapulgit) im Elektronenmikroskop 646
Von Joachim Endell

Seite

Über aktive γ-Aluminium-Oxyde 649
Von Robert Fricke

Mehrschalige Komplexe des Berylliums 650
Von Robert Fricke

Das Atomgewicht des Berylliums 650
Von Otto Hönigschmid † und Theodor Johannsen

Das Atomgewicht des Stickstoffs. Analyse des Ammoniumchlorids und -bromids 656
Von Otto Hönigschmid † und Liselott Johannsen-Gröhling

Das Atomgewicht des Selens. Analyse des Selenylchlorids 661
Von Otto Hönigschmid † und Luitgard Görnhardt

Zur Stereochemie einfacher Moleküle, einfacher Ionen und von Atomgruppen in größeren Molekülen 666
Von Burckhardt Helferich

Über die Umsetzung von Formaldehyd mit Cyclohexen und zur Kenntnis des Hexahydrosaligenins (II. Mitteilung) 671
Von Sigurd Olsen

Über die Umsetzung von Formaldehyd mit Äthylen 676
Von Sigurd Olsen

Über ein einfaches Verfahren zur Darstellung freier Aminosäureester aus den Esterhydrochloriden 682
Von Günther Hillmann

Eine Modifikation der Äthylenbestimmung nach Haber 683
Von Hermengild Flaschka

Zur Frage der Biogenese von Terpenen: Dichloressigsäure als Polymerisationskatalysator . . 684
Von Theo Lennartz

Weitere Röntgeninterferenzen bei Keratinen . . 690
Von Helmut Zahn

Beiträge zur Kenntnis der Wirkungsweise des 4,4′-Dichlordiphenyl-trichlormethyl-methans beim Warmblüter 691
Von Ludwig Emmel und Martin Krüpe

Das Vorkommen von Acetylcholin im Blut nach experimentellen Verbrennungen 696
Von Felix-Adolf Hoppe-Seyler † und Norbert Schümmelfeder

Veränderungen von Nachkommenziffer und Nachkommengrößen sowie der Altersverteilung von Inseleidechsen 700
Von Gustav Kramer

Berichte

Bericht über Arbeiten von L. Pauling und Mitarbeitern über die Bildung von Antikörpern in vitro und über Haptene mit zwei und mehr Haftgruppen 44
Von Hans Friedrich-Freksa

Die Chemie des Penicillins 171
Von Alex Heusner

Seite

Die novaähnlichen veränderlichen Sterne . . . 414
Von Kurt Himpel

Entwicklung und Anwendung des α-Naphthylthioharnstoffes als Rattengift 418
Von Friedrich Hüter

Hundert Jahre Planet Neptun 540
Von Diedrich Wattenberg

Die neuen Elemente Neptunium, Plutonium, Americium und Curium 543
Von K. Wirtz

Nachrufe, Gedenktage, Geburtstage

Fritz von Wettstein † 48
Von Alfred Kühn

Hans Geiger † 50
Von Ernst Stuhlinger

Robert Luther † 357
Von John Eggert

Heinrich Freiherr Rausch v. Traubenberg † . 52, 420
Von Arnold Sommerfeld

Hans Fischer † 52, 476
Von Alfred Treibs

Otto Hönigschmid † 52, 710
Von Klaus Clusius

W. Koschara † 52
H. Leuchs † 52
Johannes Abromeit † 236
Karl von Angerer † 236
Ludwig Diels † 236
Gottlieb Haberlandt † 236
Oskar Heinroth † 236
Felix-Adolf Hoppe-Seyler † 236
Martin Moebius † 236
Friedrich Oltmanns † 236
Wilhelm Trendelenburg † 236
Hermann Ulich † 236
Hans Winkler † 236
Ernst Berl † 480
Franz Knoop † 480
Alfred Stock † 480
R. Pirschle (vermißt) 52
Fr. Süffert (vermißt) 52

Seite

Zur fünfzigsten Wiederkehr des Todestages von Franz Neumann 46
(S. Flügge)

Gottfried Wilh. Leibniz zur 300. Wiederkehr seines Geburtstages (1. Juli 1646) 298
Von Max Planck

Wladimir Köppen zur 100. Wiederkehr seines Geburtstages 712
Von Günter Fischer

Der Naturforscher Max Hartmann 351
Von H. Bauer, J. Hämmerling, A. Kühn und G. Melchers

Max Hartmann und die Philosophie 353
Von Nicolai Hartmann

Zum 75. Geburtstag von Ernst Leitz 480
Von Wilhelm J. Schmidt

Zum 60. Geburtstag von Hermann Holthusen . . 714
Von Robert Jaeger, Hanns Langendorff und Herbert Pychlau

Buchbesprechungen

Erich Vincke, Darstellung von Hormonpräparaten (J. Schmidt-Thomé) 359
Erwin Bünning, Theoretische Grundfragen der Physiologie (H. H. Weber) 359
Emil Abderhalden. Physiologisches Praktikum (C. Martius) 716
Willi Rudolph, Vitamine der Hefe (F. Hüter) 716

Mitteilungen

Ankündigung 1
Verwahrung von Manuskripten 112
Staatliches Institut für experim. Therapie, Frankfurt a. M. 480
Mikrochem. Laborat. Dr. Ing. A. Schöller . . . 480
Astronomentreffen in Hamburg-Bergedorf vom 26. bis 28. Sept. 1946 603
Gesellschaft Deutscher Chemiker in der Brit. Zone e. V. 604

Berichtigungen

K. Lorenz nicht vermißt 112
Berichtigungen zu Seite 92, 137, 140, 141, 172 . . 360
Berichtigungen zu Seite 45, 321, 322, 323, 349 . . 480
Berichtigungen zu Seite 61, 284, 418, 484, 493 . 716

Sachverzeichnis 717
Autorenverzeichnis 723