

BULLETIN INTERNATIONAL
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE

CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

N° 3.

Mars

1902.

Sommaire: 19. M. L. NATANSON. Sur la conductibilité calorifique d'un gaz en mouvement.

20. M. T. GODLEWSKI. Sur la pression osmotique de quelques dissolutions calculée d'après les forces électromotrices des piles de concentration.

21. M. S. KRZEMIENIEWSKI. L'influence des sels minéraux sur la respiration des graines pendant les différentes périodes de leur germination.

22. M. L. BRUNER. Sur le mécanisme de l'action catalytique de l'iode dans la bromuration du benzène.

23. M. L. A. BIRKENMAJER. Nicolas Copernic. Première partie. Etudes sur les travaux du célèbre astronome et matériaux pour servir à sa biographie.

24. M. L. SZAJNOCHA. Sur l'origine du pétrole à Wójeza (Royaume de Pologne).

25. PUBLICATIONS DE LA CLASSE.

Séance du mardi 4 Mars 1902.

PRÉSIDENTE DE M. F. KREUTZ.

19. M. LADISLAS NATANSON m. t.: **O przewodnictwie cieplnem poruszającego się gazu.** (*Sur la conductibilité calorifique d'un gaz en mouvement*).

Dans ce Travail, qui fait suite à notre Mémoire¹⁾ Sur les lois de la Diffusion (présenté à l'Académie le 14. Octobre 1901), nous nous proposons d'établir l'équation différentielle de la propagation de la chaleur par conductibilité dans un corps gazeux animé de mouvement.

§ 1. Ainsi que dans le Mémoire cité, nous supposons que le gaz considéré est parfait et monoatomique. D'après l'hypothèse fondamentale de la Théorie Cinétique, un tel gaz peut être assimilé à un système de points matériels animés de mouvement. Soient

$$u + \xi, \quad v + \eta, \quad w + \zeta \quad (1)$$

les composantes de la vitesse d'un pareil point matériel ou molécule; nous désignons ici par u, v, w les composantes de la vitesse

¹⁾ Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie, Année 1901, p. 335.

hydrodynamique de l'élément de volume dans lequel, au moment donné t , se trouve la molécule en question. Représentons par Q une fonction quelconque des variables (1), par \bar{Q} la valeur moyenne de Q calculée pour un élément de volume, par ρ la densité du gaz, par X, Y, Z les composantes de l'accélération que produisent, en un point (x, y, z) , les forces extérieures données. Au symbole d/dt donnons la signification

$$(2) \quad \frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + u \frac{\partial}{\partial x} + v \frac{\partial}{\partial y} + w \frac{\partial}{\partial z}$$

et réservons $\delta/\delta t$ pour représenter les changements produits par les actions réciproques des molécules.

Avec ces notations, on a

$$(3) \quad \bar{\xi} = 0, \quad \bar{\eta} = 0, \quad \bar{\zeta} = 0$$

et l'on peut écrire l'équation de continuité

$$(4) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u}{\partial x} + \frac{\partial \rho v}{\partial y} + \frac{\partial \rho w}{\partial z} = 0$$

ainsi que la suivante:

$$(5) \quad \begin{aligned} & \rho \frac{d\bar{Q}}{dt} + \frac{\partial}{\partial x} (\bar{\xi} \bar{Q} \rho) + \frac{\partial}{\partial y} (\bar{\eta} \bar{Q} \rho) + \frac{\partial}{\partial z} (\bar{\zeta} \bar{Q} \rho) = \\ & = \rho \frac{\delta \bar{Q}}{\delta t} + \rho \left(X \frac{\partial \bar{Q}}{\partial u} + Y \frac{\partial \bar{Q}}{\partial v} + Z \frac{\partial \bar{Q}}{\partial w} \right). \end{aligned}$$

L'équation (5) porte le nom d'équation fondamentale.

§ 2. Si, dans l'équation fondamentale, on pose

$$(1) \quad Q = u + \xi$$

on trouve l'équation

$$(2) \quad \rho \frac{du}{dt} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho \bar{\xi}^2) + \frac{\partial}{\partial y} (\rho \bar{\xi} \bar{\eta}) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho \bar{\xi} \bar{\zeta}) = \rho X;$$

c'est la première des équations du mouvement.

Dans la même équation donnons à Q la signification

$$(3) \quad Q = (u + \xi)^2;$$

l'équation ainsi obtenue se simplifie en vertu de l'équation (2) et devient

$$\begin{aligned} & \rho \frac{d\bar{\xi}^2}{dt} + 2\rho\bar{\xi}^2 \frac{\partial u}{\partial x} + 2\rho\bar{\xi}\bar{\eta} \frac{\partial u}{\partial y} + 2\rho\bar{\xi}\bar{\zeta} \frac{\partial u}{\partial z} + \\ & + \frac{\partial}{\partial x}(\rho\bar{\xi}^3) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho\bar{\xi}^2\bar{\eta}) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho\bar{\xi}^2\bar{\zeta}) = \rho \frac{\delta\bar{\xi}^2}{\delta t}. \end{aligned} \quad (4)$$

En ajoutant membre à membre cette équation à celles qui s'en déduisent par des permutations circulaires, on obtient la relation

$$\rho \frac{d}{dt}(\bar{\xi}^2 + \bar{\eta}^2 + \bar{\zeta}^2) + 2\Psi + \frac{\partial \rho r_x}{\partial x} + \frac{\partial \rho r_y}{\partial y} + \frac{\partial \rho r_z}{\partial z} = 0 \quad (5)$$

où l'on a posé:

$$\begin{aligned} \Psi = & \rho\bar{\xi}^2 \frac{\partial u}{\partial x} + \rho\bar{\eta}^2 \frac{\partial v}{\partial y} + \rho\bar{\zeta}^2 \frac{\partial w}{\partial z} + \\ & + \rho\bar{\eta}\bar{\zeta} \left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right) + \rho\bar{\zeta}\bar{\xi} \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) + \rho\bar{\xi}\bar{\eta} \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

$$\bar{\xi}(\bar{\xi}^2 + \bar{\eta}^2 + \bar{\zeta}^2) = r_x; \quad \bar{\eta}(\bar{\xi}^2 + \bar{\eta}^2 + \bar{\zeta}^2) = r_y; \quad \bar{\zeta}(\bar{\xi}^2 + \bar{\eta}^2 + \bar{\zeta}^2) = r_z. \quad (7)$$

Dans l'équation fondamentale (5), § 1., posons:

$$Q = (u + \xi)(v + \eta); \quad (8)$$

en tenant compte des équations du mouvement il viendra:

$$\begin{aligned} \rho \frac{d\bar{\xi}\bar{\eta}}{dt} + \rho\bar{\xi}^2 \frac{\partial v}{\partial x} + \rho\bar{\eta}^2 \frac{\partial u}{\partial y} + \rho\bar{\xi}\bar{\eta} \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) + \rho\bar{\eta}\bar{\zeta} \frac{\partial u}{\partial z} + \rho\bar{\xi}\bar{\zeta} \frac{\partial v}{\partial z} + \\ + \frac{\partial}{\partial x}(\rho\bar{\xi}^2\bar{\eta}) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho\bar{\xi}\bar{\eta}^2) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho\bar{\xi}\bar{\eta}\bar{\zeta}) = \rho \frac{\delta\bar{\xi}\bar{\eta}}{\delta t}. \end{aligned} \quad (9)$$

Posons enfin, dans l'équation fondamentale,

$$Q = (u + \xi)(w + \zeta); \quad (10)$$

un calcul analogue nous donnera:

$$\begin{aligned} \rho \frac{d\bar{\xi}\bar{\zeta}}{dt} + \rho\bar{\xi}^2 \frac{\partial w}{\partial x} + \rho\bar{\zeta}^2 \frac{\partial u}{\partial z} + \rho\bar{\xi}\bar{\zeta} \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) + \rho\bar{\eta}\bar{\zeta} \frac{\partial u}{\partial y} + \rho\bar{\xi}\bar{\eta} \frac{\partial w}{\partial y} + \\ + \frac{\partial}{\partial x}(\rho\bar{\xi}^2\bar{\zeta}) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho\bar{\xi}\bar{\eta}\bar{\zeta}) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho\bar{\xi}\bar{\zeta}^2) = \rho \frac{\delta\bar{\xi}\bar{\zeta}}{\delta t} \end{aligned} \quad (11)$$

§ 3. Posons

$$Q = (u + \xi) \{ (u + \xi)^2 + (v + \eta)^2 + (w + \zeta)^2 \} \quad (1)$$

dans l'équation fondamentale et, dans l'équation obtenue, portons les valeurs des composantes X, Y, Z tirées des équations du mouvement. L'équation que l'on trouve ainsi est donnée au § 3. de notre Mémoire déjà cité; c'est l'équation (2) de ce paragraphe. Des simplifications immédiates permettent de la mettre sous la forme:

$$\begin{aligned}
 & 2u\rho \frac{d\bar{\xi}^2}{dt} + u\rho \frac{d}{dt} (\bar{\xi}^2 + \bar{\eta}^2 + \bar{\zeta}^2) + 2v\rho \frac{d\bar{\xi}\eta}{dt} + 2w\rho \frac{d\bar{\xi}\zeta}{dt} + \\
 & \quad + \rho \frac{dr_x}{dt} + \rho R_x + \frac{\partial}{\partial x} (u\rho r_x) + \\
 & \quad + 2\rho\bar{\xi}\eta \frac{\partial uv}{\partial x} + 2\rho\bar{\xi}\zeta \frac{\partial uw}{\partial x} + \rho\bar{\xi}^2 \frac{\partial}{\partial x} (3u^2 + v^2 + w^2) + \\
 & \quad + 2 \frac{\partial}{\partial x} \left\{ u\rho\bar{\xi}^3 + v\rho\bar{\xi}^2\eta + w\rho\bar{\xi}^2\zeta \right\} + \\
 & \quad + 2\rho\bar{\eta}^2 \frac{\partial uv}{\partial y} + 2\rho\bar{\eta}\zeta \frac{\partial uw}{\partial y} + \rho\bar{\xi}\eta \frac{\partial}{\partial y} (3u^2 + v^2 + w^2) + \\
 & \quad + \frac{\partial}{\partial y} \left\{ u\rho\eta(\bar{\xi}^2 + \eta^2 + \zeta^2) + 2v\rho\bar{\xi}\eta^2 + 2w\rho\bar{\xi}\eta\zeta \right\} + \\
 & \quad + 2\rho\bar{\eta}\zeta \frac{\partial uv}{\partial z} + 2\rho\bar{\zeta}^2 \frac{\partial uw}{\partial z} + \rho\bar{\xi}\zeta \frac{\partial}{\partial z} (3u^2 + v^2 + w^2) + \\
 & \quad + \frac{\partial}{\partial z} \left\{ u\rho\zeta(\bar{\xi}^2 + \eta^2 + \zeta^2) + 2v\rho\bar{\xi}\eta\zeta + 2w\rho\bar{\xi}\zeta^2 \right\} = \\
 (2) \quad & = 2u\rho \frac{\delta\bar{\xi}^2}{\delta t} + 2v\rho \frac{\delta\bar{\xi}\eta}{\delta t} + 2w\rho \frac{\delta\bar{\xi}\zeta}{\delta t} + \rho \frac{\delta r_x}{\delta t}.
 \end{aligned}$$

Comme dans la Communication précédente, le symbole R_x qui figure dans cette équation, a la signification suivante

$$\begin{aligned}
 \rho R_x = & \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho\bar{\xi}^2 (\bar{\xi}^2 + \eta^2 + \zeta^2) \right) - (\bar{\xi}^2 + \eta^2 + \zeta^2) \left(\frac{\partial\bar{\xi}^2}{\partial x} + \frac{\partial\rho\bar{\xi}\eta}{\partial y} + \frac{\partial\rho\bar{\xi}\zeta}{\partial z} \right) \\
 & + \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho\eta\bar{\xi} (\bar{\xi}^2 + \eta^2 + \zeta^2) \right) - 2\bar{\xi}\eta \left(\frac{\partial\rho\eta\bar{\xi}}{\partial x} + \frac{\partial\rho\eta^2}{\partial y} + \frac{\partial\rho\eta\zeta}{\partial z} \right) \\
 (3) \quad & + \frac{\partial}{\partial z} \left(\rho\zeta\bar{\xi} (\bar{\xi}^2 + \eta^2 + \zeta^2) \right) - 2\bar{\xi}\zeta \left(\frac{\partial\rho\zeta\bar{\xi}}{\partial x} + \frac{\partial\rho\zeta\eta}{\partial y} + \frac{\partial\rho\zeta^2}{\partial z} \right)
 \end{aligned}$$

Dans l'équation (2) portons les valeurs des produits

$$2u\rho\frac{d\bar{\xi}^2}{dt}, \quad u\rho\frac{d}{dt}(\bar{\xi}^2 + \bar{\eta}^2 + \bar{\zeta}^2), \quad 2v\rho\frac{d\bar{\xi}\eta}{dt}, \quad 2w\rho\frac{d\bar{\xi}\bar{\zeta}}{dt} \quad (4)$$

tirées des équations (4), (5), (9) et (11) du § 2. et posons, dans la même équation,

$$\frac{\delta r_x}{\delta t} = -\frac{r_x}{T}, \quad (5)$$

la quantité T étant considérée comme constante; cette dernière hypothèse, si simple qu'elle soit, conduit à une représentation adéquate du phénomène de la relaxation, ainsi qu'il est dit dans notre Communication précédente. Au moyen de ces substitutions, l'équation (2) prend la forme

$$\rho\frac{dr_x}{dt} + \frac{\rho r_x}{T} + \rho R_x + \rho S_x = 0. \quad (6)$$

On a posé ici

$$\begin{aligned} \rho S_x = & \rho r_x \frac{\partial u}{\partial x} + \rho r_y \frac{\partial u}{\partial y} + \rho r_z \frac{\partial u}{\partial z} + \\ & + 2\rho\bar{\xi}^3 \frac{\partial u}{\partial x} + 2\rho\bar{\xi}\eta^2 \frac{\partial v}{\partial y} + 2\rho\bar{\xi}\bar{\zeta}^2 \frac{\partial w}{\partial z} + \\ & + 2\rho\bar{\xi}\eta\bar{\zeta} \left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right) + 2\rho\bar{\xi}^2\bar{\zeta} \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) + 2\rho\bar{\xi}\bar{\zeta}^2\eta \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right). \end{aligned} \quad (7)$$

En vertu de l'équation de continuité, l'équation (6) devient

$$\frac{\partial \rho r_x}{\partial t} + \frac{\rho r_x}{T} + \rho R_x + \rho S_x + \frac{\partial \rho r_x u}{\partial x} + \frac{\partial \rho r_x v}{\partial y} + \frac{\partial \rho r_x w}{\partial z} = 0. \quad (8)$$

Il est aisé de voir que les équations équivalentes (6) et (8) reproduisent la relation entre le flux et le stimulant indiquée au § 4. du Mémoire précédent; seulement, comme les équations (6) et (8) se rapportent au cas où le gaz est en mouvement, l'expression de la composante du vecteur stimulant qui y figure est plus générale. Elle se compose du terme ρR_x , valeur de cette composante à l'état de repos et de la somme

$$\rho S_x + \frac{\partial \rho r_x u}{\partial x} + \frac{\partial \rho r_x v}{\partial y} + \frac{\partial \rho r_x w}{\partial z} \quad (9)$$

qui dépend du mouvement de déformation¹⁾. Aussi croyons-nous devoir distinguer ces deux vecteurs

$$(\rho R_x, \rho R_y, \rho R_z) \text{ et } (\rho S_x, \rho S_y, \rho S_z)$$

par une dénomination différente; nous les nommerons: le premier stimulant intérieur ou intrinsèque de conductibilité; le second stimulant extérieur ou accidentel.

Peut-être ne sera-t-il pas superflu de faire observer que nous n'avons négligé aucun terme dans le calcul qui précède, en sorte que le résultat obtenu doit être considéré comme rigoureux.

§ 4. Reprenons l'équation (5) du § 2. et posons

$$(1) \quad \bar{\xi}^2 + \bar{\eta}^2 + \bar{\zeta}^2 = 2c\vartheta$$

en désignant par c la chaleur spécifique du gaz à volume constant; ϑ représentera alors la température absolue. Dérivons l'équation (5) du § 2. par rapport à la variable t et dans l'équation ainsi obtenue remplaçons les dérivées $\partial \rho r_x / \partial t$, $\partial \rho r_y / \partial t$, $\partial \rho r_z / \partial t$ par leurs valeurs tirées de l'équation (8) du paragraphe précédent et de deux équations analogues; il viendra

$$(2) \quad \begin{aligned} & 2 \frac{\partial}{\partial t} \left(c \rho \frac{d\vartheta}{dt} + \Psi \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\rho r_x}{T} + \rho R_x + \rho S_x + \frac{\partial \rho r_x u}{\partial x} + \frac{\partial \rho r_x v}{\partial y} + \frac{\partial \rho r_x w}{\partial z} \right) \\ & - \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\rho r_y}{T} + \rho R_y + \rho S_y + \frac{\partial \rho r_y u}{\partial x} + \frac{\partial \rho r_y v}{\partial y} + \frac{\partial \rho r_y w}{\partial z} \right) \\ & - \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\rho r_z}{T} + \rho R_z + \rho S_z + \frac{\partial \rho r_z u}{\partial x} + \frac{\partial \rho r_z v}{\partial y} + \frac{\partial \rho r_z w}{\partial z} \right) = 0. \end{aligned}$$

De là nous déduisons, en tenant compte de l'équation initiale (5), § 2,

$$(3) \quad \begin{aligned} & 2 \frac{\partial}{\partial t} \left(c \rho \frac{d\vartheta}{dt} + \Psi \right) + \frac{2}{T} \left(c \rho \frac{d\vartheta}{dt} + \Psi \right) \\ & - \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho R_x + \rho S_x + \frac{\partial \rho r_x u}{\partial x} + \frac{\partial \rho r_x v}{\partial y} + \frac{\partial \rho r_x w}{\partial z} \right) \\ & - \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho R_y + \rho S_y + \frac{\partial \rho r_y u}{\partial x} + \frac{\partial \rho r_y v}{\partial y} + \frac{\partial \rho r_y w}{\partial z} \right) \\ & - \frac{\partial}{\partial z} \left(\rho R_z + \rho S_z + \frac{\partial \rho r_z u}{\partial x} + \frac{\partial \rho r_z v}{\partial y} + \frac{\partial \rho r_z w}{\partial z} \right) = 0. \end{aligned}$$

¹⁾ Supposons un gaz animé d'un mouvement u, v, w de translation pure, en sorte que les composantes u, v, w soient indépendantes de x, y, z . L'équation (7) nous apprend que dans ce cas $\rho S_x = 0$.

C'est la forme la plus générale de l'équation de conductibilité; elle suppose que le mouvement dont le gaz est animé est donné de la manière la plus générale. Ainsi qu'il fallait s'y attendre, elle renferme, comme cas particulier, l'équation (9) du § 4. de notre Mémoire précédent et par là-même, l'équation classique de conductibilité.

L'équation (3) contient par deux fois le terme Ψ défini par l'égalité (6) du § 2. L'interprétation de ce terme ne présente aucune difficulté. Supposons que la perturbation tant mécanique que calorifique de l'état d'équilibre ne soit pas excessive; dans ce cas la valeur du terme Ψ diffèrera peu de

$$\frac{1}{3} \rho (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) \quad (4)$$

c'est-à-dire de

$$-\frac{2}{3} c \vartheta \frac{d\rho}{dt}. \quad (5)$$

Par conséquent nous aurons:

$$\text{Val. appr. de } \left(c\rho \frac{d\vartheta}{dt} + \Psi \right) = c\rho \vartheta \frac{d}{dt} \log \left(\frac{\vartheta}{\rho^{\frac{2}{3}}} \right) \quad (6)$$

Comparons ce résultat à l'énoncé bien connu de la loi de la détente d'un gaz (loi de Laplace et Poisson) et rappelons que le gaz que nous considérons est un gaz monoatomique; nous verrons immédiatement que le terme

$$-\frac{2}{3} c \vartheta \frac{d\rho}{dt} \quad (7)$$

se rapporte aux effets calorifiques de la compression ou de la dilatation. On comprend dès lors que le rôle du terme Ψ dans l'équation (3) consiste à représenter rigoureusement les effets calorifiques qu'entraîne la déformation la plus générale subie par le gaz au cours de son mouvement.

Faisons une seconde remarque qui nous sera utile dans la suite. Tant que la perturbation de l'état d'équilibre n'est pas excessive, on a la relation approchée

$$\text{Val. appr. de } T \left(\frac{\partial \rho R_x}{\partial x} + \frac{\partial \rho R_y}{\partial y} + \frac{\partial \rho R_z}{\partial z} \right) = 2K \nabla^2 \vartheta \quad (8)$$

établie au § 4. de notre Communication précédente. On a désigné ici par K le coefficient de conductibilité que l'on considère comme constant.

§ 5. C'est Fourier le premier qui a essayé¹⁾ d'établir l'équation générale de la propagation de la chaleur dans un fluide en mouvement. Nous ne considérerons l'équation qu'il a trouvée que dans le cas des fluides incompressibles. Dans ce cas, nous avons d'après Fourier, avec nos notations,

$$(1) \quad c\rho \frac{d\vartheta}{dt} - K \nabla^2 \vartheta = 0.$$

Reprenons l'équation générale (3) du paragraphe précédent et introduisons-y les hypothèses particulières aux théories que l'on appelle „Fouriéennes“. Supposons $T=0$; en même temps admettons que la quantité K (dans l'expression de laquelle T entre comme facteur) reste finie. D'autre part supposons que le système que nous considérons est incompressible. Dans ces conditions l'équation (3) du paragraphe précédent coïncide, quant aux termes de premier ordre, avec l'équation (1) établie par Fourier.

Le problème de la conductibilité calorifique d'un gaz en mouvement a été traité par G. Kirchhoff en 1868²⁾. Dans le cas que nous avons considéré l'équation donnée par Kirchhoff peut se mettre sous la forme

$$(2) \quad c\rho \left(\frac{d\vartheta}{dt} - \frac{\vartheta}{\rho} \frac{d\rho}{dt} \right) - K \nabla^2 \vartheta = 0;$$

ici, comme toujours, nous conservons les notations que nous avons adoptées dans ce qui précède. La même équation se trouve dans un Mémoire de Clerk-Maxwell³⁾ qui l'a déduite de la Théorie Cinétique. En 1894, M. Carl Neumann publia un Mémoire⁴⁾ dans lequel, pour le cas d'un gaz en mouvement, il donne l'équation

$$(3) \quad c\rho \frac{d\vartheta}{dt} + \Psi - K \nabla^2 \vartheta = 0;$$

il y indique aussi la forme que prend cette équation dans le cas plus général d'un corps fluide. On retrouve la même équation

¹⁾ Mémoires de l'Académie Royale des Sciences, tome XII, 1833. Oeuvres de Fourier publiées par les soins de M. G. Darboux, tome II, page 595. 1890.

²⁾ Pogg. Annalen, Bd. CXXXIV. Gesammelte Abhandlungen, pag. 540. 1882.

³⁾ Philosophical Transactions. Part I, 1879, p. 246.

⁴⁾ Berichte d. Kgl. Sächs. Gesellschaft d. Wiss. zu Leipzig, math.-phys. Classe, Jahr 1894, p. 19.

dans les Leçons sur la Théorie de la Chaleur de G. Kirchhoff, publiées²⁾ après sa mort en 1894. Presque en même temps nous arrivions³⁾ nous-même à un résultat identique, sans avoir eu connaissance, à l'époque où nous présentions notre écrit à l'Académie, du Mémoire de M. Neumann ni des Leçons de Kirchhoff.

§ 6. Dans ce paragraphe nous discuterons, à titre d'exemple, un cas simple mais très-important. Supposons que le gaz dans lequel la chaleur se propage soit animé d'un mouvement de dilatation ou de contraction parfaitement uniforme en sorte que l'on ait:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{\partial w}{\partial z} = \frac{1}{3}\Theta; \quad (1)$$

$$\frac{\partial u}{\partial y} = 0; \quad \frac{\partial u}{\partial z} = 0; \quad \frac{\partial v}{\partial x} = 0; \quad \frac{\partial v}{\partial z} = 0; \quad \frac{\partial w}{\partial x} = 0; \quad \frac{\partial w}{\partial y} = 0. \quad (2)$$

Dans ce cas l'équation (7) du § 3. se réduit à

$$\rho S_x = \rho r_x \Theta \quad (3)$$

et les composantes ρS_y , ρS_z s'expriment d'une manière analogue. L'expression du terme Ψ se simplifierait si l'on adoptait l'hypothèse célèbre que Sir G. G. Stokes a proposée, en 1845, pour le cas qui nous occupe. En effet, d'après Stokes, la valeur exacte du terme Ψ dans la dilatation ou la contraction uniforme est donnée par l'expression (4) du § 4; elle serait donc égale à $p\Theta$, si l'on désignait par p la valeur moyenne de la pression normale. Cependant, dans notre cas, l'hypothèse de Stokes ne peut être exacte que d'une façon approximative; cela tient aux inégalités de température qui existent au sein du milieu gazeux.

Reprenons l'équation (3) du § 4. Elle devient, dans ce cas,

$$\begin{aligned} c\rho \frac{d\Theta}{dt} + \Psi + T \frac{\partial}{\partial t} \left(c\rho \frac{d\Theta}{dt} + \Psi \right) - \frac{1}{2} T \left(\frac{\partial \rho R_x}{\partial x} + \frac{\partial \rho R_y}{\partial y} + \frac{\partial \rho R_z}{\partial z} \right) \\ - \frac{1}{2} T \left\{ \left(\frac{1}{3}\Theta + u \frac{\partial}{\partial x} + v \frac{\partial}{\partial y} + w \frac{\partial}{\partial z} \right) \left(\frac{\partial \rho r_x}{\partial x} + \frac{\partial \rho r_y}{\partial y} + \frac{\partial \rho r_z}{\partial z} \right) \right\} \\ - T \left(\rho r_x \frac{\partial \Theta}{\partial x} + \rho r_y \frac{\partial \Theta}{\partial y} + \rho r_z \frac{\partial \Theta}{\partial z} \right) = 0. \quad (4) \end{aligned}$$

²⁾ Vorlesungen über die Theorie der Wärme, herausg. von Planck, Leipzig 1894, p. 194.

³⁾ Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracoe du 3 Décembre 1894, p. 299.

Si l'on tient compte des équations, données aux §§ 4. et 5. du Mémoire précédent,

$$(5) \quad \rho r_x = -T \rho R_x = -2K \frac{\partial \vartheta}{\partial x}$$

que l'on peut considérer comme approximativement vérifiées, l'équation (4) permet de tirer une conséquence remarquable. Imaginons qu'en expérimentant sur un gaz qui se dilate ou se contracte uniformément, un observateur réussisse à distinguer la conductibilité pure des effets directs du mouvement. De l'équation (4) nous concluons que l'on trouverait dans ces conditions, pour le coefficient de conductibilité, la valeur

$$(6) \quad K' = K(1 - \frac{7}{3} \Theta T)$$

$$(7) \quad = K \left(1 + \frac{7}{3} \frac{T}{\rho} \frac{d\rho}{dt} \right)$$

modifiée, ainsi qu'on le voit, par l'effet de la dilatation ou de la contraction.

20. M. T. GODLEWSKI. O ciśnieniu osmotycznym niektórych roztworów obliczonym na podstawie sił elektromotorycznych ogniw koncentracyjnych. (*Sur la pression osmotique de quelques dissolutions calculée d'après les forces électromotrices des piles de concentration*). Mémoire présenté par M. A. Witkowski, m. t.

Les lois données par la théorie des dissolutions, fondées sur les recherches de MM. Arrhenius, V. Hoff et tant d'autres, s'appliquent principalement aux solutions diluées. Nous pouvons certes — dit Jahn¹⁾ — calculer, d'après les théorèmes de thermodynamique, l'abaissement du point de congélation, l'élévation du point d'ébullition et l'abaissement de la tension de la vapeur, pour une solution dont le degré de concentration est quelconque. Mais toutes ces formules renferment une fonction de la pression, de la température et du degré de concentration; or cette fonction est inconnue. Si nous l'éliminons de la formule pour la pression osmotique p. e. en nous appuyant

¹⁾ Jahn. Zur Frage über den Dissoziationsgrad und Dissoziationsgleichgewicht stark dissociirter Elektrolyte. Zeit. für phys. Chemie 1900, Bd. 35, p. 4.

sur ce que l'abaissement du point de congélation est connu, nous éliminons par là tout ce qui a rapport à la constitution moléculaire du corps dissous et nous obtenons une formule qu'il est impossible d'appliquer aux questions posées par la théorie de la dissociation.

Dans les recherches présentes, nous avons tâché d'éviter cette élimination en nous basant sur les recherches théoriques de MM. Duhem et L. Natanson.

Prenons ¹⁾ une dissolution d'un sel quelconque séparée de son dissolvant pur par une membrane semi-perméable.

Soit, comme toujours, la pression osmotique $\bar{\omega} = p_1 - p_0$, c'est à dire l'excès de la pression de la solution sur celle du dissolvant lorsque le système est en équilibre. Si la solution est formée de m_1 grammes du dissolvant et de m_2 gr. du sel dissous, nous entendons par concentration numérique le rapport $h = \frac{m_2}{m_1}$. Soit $\zeta(p, t)$ le potentiel thermodynamique de l'unité de masse du dissolvant liquide pris à l'état de pureté, et $\varphi(p, t, h)$ le même potentiel de l'unité de masse du dissolvant au sein de la dissolution et posons

$$f(p, t, h) = \zeta(p, t) - \varphi(p, t, h).$$

Nous aurons d'après la condition de l'équilibre

$$\varphi(p_1, t, h) = \zeta(p_1, t)$$

et d'après la formule de Taylor

$$\begin{aligned} f(p_1, t, h) &= \frac{\partial \zeta}{\partial p} (p_1 - p_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial p^2} (p_1 - p_0)^2 + \\ &+ \frac{1}{6} \frac{\partial^3 \zeta}{\partial p^3} (p_1 - p_0)^3 + \dots \end{aligned}$$

D'où, en désignant par $w = \frac{\partial \zeta}{\partial p}$ le volume de l'unité de masse du dissolvant pur sous la pression p_0 et à la température considérée et par $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial p^2} = \mu_s$ le coefficient de compressibilité du dissolvant pur sous la pression p_0 , nous obtenons en nous arrêtant au troisième terme

¹⁾ L. Natanson. Studya nad teorią roztworów. Rozprawy Wydz. mat.-przyr. Akademii Umiejętności w Krakowie r. 1892, t. 24, str. 318. Le même en allemand: Studien zur Theorie der Lösungen. Zeitschrift für physikalische Chemie. J. 1892, Bd. X, p. 748.

$$(1) \quad f(p_1 \text{ th}) = \bar{\omega} w + \frac{1}{2} \omega^2 \mu_s + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial p} \right) \omega^3$$

Cette équation nous permet de calculer la pression osmotique en tenant compte de la compressibilité du dissolvant pour des degrés quelconques de concentration d'une solution, pourvu que nous connaissions les valeurs de la fonction f .

Pour les solutions diluées, qui obéissent aux lois de V. Hoff, nous avons évidemment

$$(2) \quad f = \bar{\omega} w = \frac{h i R T w}{\mu}$$

où R indique la constante des gaz, μ le poids moléculaire du corps dissous, i le coefficient de dissociation de V. Hoff.

Nous ne connaissons certes pas la forme analytique de la fonction f ; mais nous pouvons calculer ses valeurs d'après les données expérimentales relatives soit au point de congélation et à celui d'ébullition, soit à l'abaissement de la tension de la vapeur, soit enfin aux forces électromotrices des piles de concentration. On a suivi cette dernière voie dans la recherche présente.

Considérons une pile formée de zinc, de chlorure de zinc dissous dans de l'eau, de calomel et de mercure.

D'après les expériences de M. Moser¹⁾, de M. Helmholtz²⁾ et d'après les recherches théoriques de M. Duhem³⁾ nous avons

$$\frac{\partial E}{\partial h} = - \frac{\mu}{nF} \frac{1}{h} \frac{\partial f}{\partial h}$$

où F représente 9654 unités électromagnétiques d'électricité, n la valeur du métal contenu dans le sel dissous, f est la fonction ci-dessus déterminée et

$$\int_{h_1}^{h_2} \frac{\partial E}{\partial h} dh = - \frac{\mu}{nF} \int_{h_1}^{h_2} \frac{dh}{h} \frac{\partial f}{\partial h}$$

¹⁾ James Moser. Der Kreisprozess erzeugt durch den Reaktionsstrom de elektrolytischen Ueberführung. Nova Acta der ksl. Leop. Carol. Deutschen Akademie der Naturforscher 1879. Bd. XLI, Seite 1, Nr. 1.

²⁾ Galvanische Ströme verursacht durch Concentrationsunterschiede. Wied. Annal. III, 1878.

³⁾ Duhem, Potentiel Thermodynamique, II tirage 1895, p. 117.

représente la force électromotrice d'une pile de concentration formée de deux piles de ce genre en opposition. Par l'intégration de cette équation, nous pourrions calculer les forces électromotrices des piles de concentration de ce genre pour des limites de concentration arbitraires, si seulement les valeurs de la fonction $f(pth)$, pour la température considérée, étaient connues dans des intervalles assez proches.

En écrivant cette équation ainsi:

$$\frac{\partial f}{\partial h} = - \frac{nF}{\mu} h \frac{\partial E}{\partial h} \quad (3)$$

nous pouvons trouver, par son intégration graphique, des valeurs de la fonction f pour tout l'intervalle dans lequel les forces électromotrices sont données. Ainsi nous pouvons trouver les valeurs numériques de la fonction f sans aucune supposition approximative. La fonction ainsi déterminée sera propre à faire connaître toutes les propriétés de la solution à la température pour laquelle on a mesuré les forces électromotrices E et sous la même pression.

Lehfeldt¹⁾ est arrivé à une formule complètement analogue à celle que donne l'équation (3) par la considération d'un cycle; il obtient seulement au lieu de la fonction f la pression osmotique même, ce qui est exact lorsque nous négligeons l'influence de la compressibilité de l'eau.

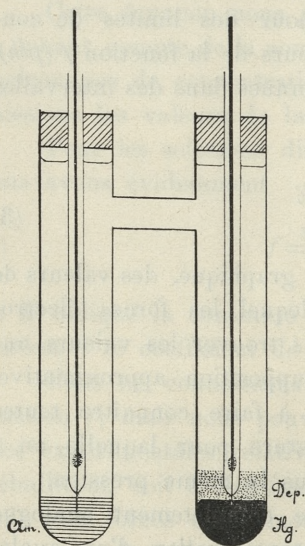
Expériences.

Dans les recherches présentes, on a mesuré les forces électromotrices de trois types de piles de concentration. On a étudié la pile au calomel de Helmholtz et deux genres de piles au cadmium.

Les forces électromotrices ont été mesurées par compensation. Pour la comparaison, on s'est servi de deux piles de Daniell de 60 cm. de hauteur et d'un diamètre de 14 cm. Leur force électromotrice n'a varié pendant deux ans que de 0.025 V à peine. Elles étaient comparées aux piles normales de Clark et de Weston. On a employé pour la compensation un galvanomètre d'une grande sensibilité. Les piles contenant la dissolution étudiée avaient la forme connue de la lettre H ; elles étaient d'une hauteur moyenne de 12 cm. et d'un diamètre de 1.8 cm.

¹⁾ Lehfeldt, Elektromotorische Kraft und osmotischer Druck. Zeitschrift für phys. Chemie J. 1900, Bd. 35, p. 257.

Les électrodes de platine reliées aux fils de cuivre par une soudure à l'argent plongeaient dans de l'amalgame et dans du mercure remplissant les parties inférieures des tubes de verre. Elles étaient entourées de minces tubes de verre traversant des bouchons de liège trempés préalablement dans de la paraffine.



Elles étaient entourées de minces tubes de verre traversant des bouchons de liège trempés préalablement dans de la paraffine.

Pendant une observation on réunissait les électrodes opposées de deux piles par un fil de cuivre. Les piles dont la force électromotrice n'était pas suffisamment constante, peut-être à cause des erreurs commises pendant le remplissage, étaient rejetées. Les piles relatives à chacune des trois dissolutions étudiées étaient observées au moins pendant quatre mois consécutifs. On procédait de manière que la pile contenant la solution à un degré donné de concentration était d'abord réunie (en opposition) à une autre dont le degré de concentration était toujours de 0.001 normale. Ensuite on la réunissait, pour le contrôle, tour à tour à chacune des suivantes. Enfin on déterminait séparément les forces électromotrices de toutes les piles. Chacun des nombres donnés ci-dessous est la moyenne de plusieurs observations, qui ne différaient en général que de 0.2% tout au plus.

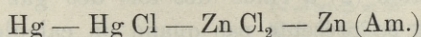
Je me suis assuré que la cause principale des variations et des valeurs irrégulières des forces électromotrices était le manque d'homogénéité de l'amalgame, ce qui produisait selon toute probabilité des réactions électromotrices dans l'électrode même. Pour éviter cette cause d'erreur, on mettait dans une des branches du double tube l'amalgame solide que l'on y faisait fondre par une élévation convenable de la température, de sorte que la surface de l'amalgame était complètement plane et que cette substance elle-même était tout à fait homogène.

L'eau employée à la dilution des solutions avait été préparée par une triple distillation d'eau distillée ordinaire; d'abord avec addition d'hypermanganate de potasse, puis avec de la chaux sodée, enfin toute pure.

Les piles fixées dans une large plaque de liège plongeaient dans un thermostat système Ostwald qui maintenait la température constante à 0·2 près. Toutes les expériences étaient faites à la température de 25° C.

Chlorure de zinc.

La première pile expérimentée était du type de la pile au calomel de Helmholtz d'après la formule:



L'amalgame employé contenait 10% de zinc. La préparation d'une solution de chlorure de zinc d'un degré de concentration donné présente, comme on sait, certaines difficultés par suite de la précipitation du sel basique. Pour s'en débarrasser on additionnait la solution de quelques gouttes d'acide chlorhydrique en neutralisant ensuite son excès éventuel à l'aide de zinc électrolytique pendant 48 heures. Ce n'est qu'alors qu'on déterminait exactement le degré de concentration par l'analyse chimique; le zinc par précipitation au moyen du carbonate de soude, le chlore à l'aide d'une solution titrée d'azotate d'argent et de cyanure de potasse. En diluant ensuite la solution concentrée, on n'observait plus du tout la formation du sel basique, du moins en quantités appréciables, bien que l'analyse la plus scrupuleuse ne démontrât aucun excès d'acide.

Pour effectuer la réduction de la concentration moléculaire en concentration numérique ($h = \frac{m_2}{m_1}$) je me suis servi des nombres donnés par M. Kohlrausch¹⁾. Les forces électromotrices des piles de concentration, c'est à dire des couples de piles de ce type, sont indiquées dans la table I colonne 3; la pile correspondant dans chaque couple à la solution la plus diluée, contenait toujours une solution à 0·001 mol-grammes par litre. Elles sont représentées sur la planche VII par une courbe dont les ordonnées représentent les forces électromotrices et les abscisses le logarithme de la concentration variable (h_2) de la pile à solution la plus concentrée. Comme on voit, la courbe est d'abord presque entièrement droite; elle s'abaisse légèrement pour les concentrations croissantes jusqu'à la concentration à peu près 5 fois normale où elle commence à s'éle-

¹⁾ Kohlrausch und Holborn. Leitvermögen der Electrolyte 1898, p. 146.

ver de plus en plus rapidement. Cela démontre ce que M. Lehfeldt¹⁾ a déjà observé, que la déviation des lois des gaz l'emporte sur l'influence de la diminution continue de la dissociation électrolytique.

Pour obtenir les valeurs de la fonction f , j'ai tracé une courbe des forces électromotrices en prenant h_2 pour abscisses. Conformément à l'équation (3) on obtient alors f par intégration graphique. La constante d'intégration doit être déterminée dans ce cas au moyen de l'équation (2) à l'aide des lois des gaz de M. V.'t Hoff (opération qui ne se présente pas quand on calcule f en se basant sur le point de congélation ou d'ébullition ou bien sur la tension de la vapeur.) En effet elle représente la valeur de la fonction f pour une concentration 0.001 normale; elle ne peut donc être déterminée par l'observation, puisque cela exigerait l'emploi de solutions infiniment diluées. Sa valeur est donnée dans la première ligne de la table I. Nous n'introduisons donc dans l'ensemble de nos calculs les lois des gaz que pour le premier point de la courbe, où elles s'appliquent presque sûrement.

Dans la table I on trouvera les valeurs de la fonction f calculée comme il a été dit.

La colonne 1 donne les concentrations numériques (h). La colonne (2) les concentrations exprimées en molécules grammes par litre, mais seulement pour les concentrations dont les forces électromotrices correspondantes avaient été mesurées directement. La colonne (3) contient les forces électromotrices E des piles de concentration formées de deux piles dont la pile à la solution la plus diluée contenait une solution de concentration 0.001 molécules grammes par litre. La colonne (4) contient les valeurs de la fonction f exprimées en unités absolues $\left(\frac{\text{dynes}}{\text{cm.}^2} \frac{\text{cm.}^3}{\text{gr.}}\right)$ La colonne (5) les valeurs $\frac{f}{h}$ du rapport de la fonction f à la concentration.

¹⁾ Lehfeldt Elektromotorische Kraft und osmotischer Druck, Zeitschrift für phys. Chemie 1900, Bd. 35 p. 287. La première partie expérimentale de mon travail était déjà achevée en juillet 1900 par conséquent avant la publication du mémoire de M. Lehfeldt sur les solutions du chlorure et du sulfate de zinc. A cette date, j'avais déjà obtenu la courbe des forces électromotrices pour le chlorure de zinc en fonction du logarithme de la concentration; c'est pour cette raison que je ne l'omets pas dans la présente communication.

La colonne (6) les pressions osmotiques ω calculées d'après la formule approchée $f = \omega w$. La colonne (7) ω_s les pressions osmotiques calculées d'après l'équation (1) complète. La colonne (8) les différences des valeurs de la pression osmotique calculée des deux manières.

TABLE I ZnCl₂.

1	2	3	4	5	6	7	8
$h \cdot 10^4$	n (mol-grammes) litre	E en $V \times 10^{-4}$	f en $\frac{\text{dynes cm.}^3}{\text{cm}^2 \cdot \text{gr.}} \times 10^6$	$10^{-7} \cdot \frac{f}{h}$	ω en Atm.	ω_s en Atm.	$\Delta\%$
0.68	0.001	0	0.07101	1044			
3.4	0.005	602	0.34281	1008	0.3374		
6.8	0.01	857	0.67146	987.4	0.6608		
11		1017	1.0454	950.4	1.029		
20		1207	1.86989	934.9	1.840		
34	0.05	1366	3.09381	909.9	3.045		
68	0.1	1584	6.14512	903.7	6.048		
100		1704	9.00094	900.1	8.858		
150		1829	13.4292	895.3	13.22		
250		1986	22.3111	892.4	21.46		
340	0.5	2081	30.2596	889.9	29.77		
500		2200	44.4098	889.2	43.71		
682		2303	61.6552	904.0	60.68		
1379	1	2528	127.373	923.7	125.4	125.7	0.3
3717	2	2839	351.982	946.9	346.4	349.1	0.8
4500	5	2928	455.576	1012.4	448.4	452.8	1
5500		3024	591.563	1075.6	582.2	589.6	1.2
6500		3126	764.953	1176.9	752.8	762.3	1.5
7500		3228	967.242	1289.7	951.9	970.2	1.9
8348	10	3297	1144.60	1371.1	1126	1151	2.2
10000		3411	1492.79	1492.8	1469	1509	2.7
11057	12.5	3522	1764.52	1595.9	1737	1785	2.8
12000		3606	2062.4	1718.7	2030	2090	3
13000	15	3642	2366.95	1820.7	2329	2400	3
14428		3806	2809.76	1947.5	2765	2846	2.9
15500		3902	3216.66	2075.3	3166	3250	2.7
16667	16.35	4050	3891.06	2334.6	3829	3902	1.9
17500		4174	4491.15	2566.4	4420	4459	0.9
18264	17.5	4301	5134.8	2811.4	5053	5031	0.4

Pour avoir une idée plus exacte de la relation entre la fonction f et la concentration pour une température et une pression donnée on a calculé¹⁾ les valeurs du quotient $\frac{f}{h}$. Tant que les lois des gaz s'appliquent, le quotient $\frac{f}{h}$ est proportionnel au degré de la dissociation électrolytique, c'est à dire au coefficient i de M. V't Hoff. En effet, en divisant ce quotient par $\frac{RT}{\mu}$ (voir l'équation 2) nous obtenons les valeurs du coefficient i qui s'accordent presque entièrement avec les valeurs calculées d'après la conductibilité électrique, comme on le voit dans la table suivante:

TABLE II.

gr. moles litre	i calculé d'après la conductibilité	i calculé d'après la fonction f
0.001	2.887	—
0.01	2.728	2.732
0.1	2.446	2.500
1	1.970	2.508

Cela n'a lieu toutefois que pour les solutions très diluées. Comme l'indique la colonne (4) de la table 1 au-dessous de la concentration 0.1 molécules grammes par litre, la diminution de la dissociation décroîtrait de plus en plus si nous continuions à admettre les lois des gaz.

La courbe figurée sur la planche VIII s'abaisse ici très doucement jusqu'à ce qu'enfin vers la concentration 0.5 n ($h = 0.05$) elle passe par un minimum. A partir de ce point la courbe commence à s'élever. Cela ferait supposer que la dissociation croît avec la concentration, ce qui est extrêmement invraisemblable. En conséquence on ne peut continuer à calculer le coefficient i de cette manière, c'est à dire par l'application des lois des gaz à moins que nous ne changions sa signification comme une mesure de la dissociation.

C'est ici que commence la déviation décisive des lois des gaz.

¹⁾ Natanson loc. cit.

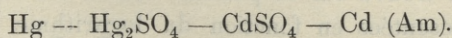
Les facteurs qui occasionnent cette déviation et qui produisent une croissance plus marquée de la fonction f et de la pression osmotique, qui lui est presque proportionnelle, contrebalancent l'effet de la dissociation de plus en plus décroissante.

Dans le cas du chlorure de zinc, ces deux facteurs, c'est à dire la déviation des lois des gaz et la diminution de la dissociation électrolytique, se neutralisent à peu près sur un espace assez grand des concentrations. Nous obtenons une ligne presque horizontale de la courbe considérée. Ce n'est qu'au-dessous de la concentration 7·5 mol-grammes par litre que la courbe commence à s'élever et puis monte de plus en plus rapidement. La déviation des lois des gaz analogue à la loi de M. Van der Waals devient extrêmement marquée. Pour la plus grande des concentrations considérées, c'est à dire 17·5 mol-grammes par litre, la valeur du quotient $\frac{f}{h}$ est plus de 2·7 fois plus grande que dans la concentration 0·001 normale, où la dissociation doit être considérée comme presque totale.

Les résultats de M. Lehfeldt¹⁾ s'accordent moins bien avec les miens qu'on ne pourrait s'y attendre en considérant que les forces électromotrices mesurées, surtout celles des piles à solutions diluées, ne présentent pas de grandes différences. Le minimum du produit PV ne se trouve chez M. Lehfeldt qu'à la concentration 2 fois normale. Pour la concentration 0·1 n , la valeur de PV passe chez lui par un maximum tandis que j'y trouve encore une diminution sensible. Enfin les pressions osmotiques pour les grandes concentrations diffèrent beaucoup.

Sulfate de cadmium.

Le deuxième type des piles étudiées était celui de Weston, c'est à dire



La concentration a été déterminée par la balance et les solutions suivantes furent obtenues par dilution de la solution la plus concentrée c'est à dire 5 fois normale. L'amalgame employé contenait 13% Cd.

La force électromotrice des piles de concentration était pres-

¹⁾ Loc. cit.

que absolument constante pendant les trois mois qu'ont duré les observations. Ses variations ne dépassaient pas 0.0005 V. Il est très remarquable cependant que la force électromotrice de ces piles ait été très petite. En calculant la force électromotrice d'une pile de concentration 0.001 normale contre 0.001 n., nous obtenons, d'après la formule de M. Nernst, 53.7 milivolts en admettant pour i la valeur 1.821 calculée d'après la conductibilité, tandis que l'expérience n'a fourni que 21.8 milivolts.

On a reconstruit les piles en se servant de solutions fraîchement préparées. Mais les forces électromotrices avaient cette fois encore les mêmes valeurs. Le fait que cette circonstance se présente pour des solutions si diluées que les lois des gaz sont selon toute probabilité parfaitement applicables, est bien difficile à expliquer. Si nous admettons que les lois des gaz sont ici applicables, il ne nous reste qu'à supposer que dans ce cas le coefficient i calculé d'après la conductibilité électrique n'est pas une mesure de la dissociation.

Kahlenberg ¹⁾ a constaté dernièrement le même fait pour le sulfate de cadmium. Il trouva que beaucoup de solutions ne montrent d'après la méthode cryoscopique aucune dissociation, bien qu'elles conduisent parfaitement l'électricité. La méthode cryoscopique fait supposer pour le sulfate de cadmium d'une concentration $h = 0.03$ une dissociation de 12% tandis que le degré de dissociation calculé d'après la conductibilité se monte à 30%. Ce même fait ressortirait aussi des valeurs remarquablement petites de la force électromotrice, quoique pour des solutions aussi diluées la chose paraisse bien étrange. Mais il est bien difficile de se rendre compte de cette petitesse de la force électromotrice d'une autre manière.

D'ailleurs la courbe des forces électromotrices est tout à fait régulière; on la trouve sur la planche VII où les forces électromotrices sont représentées en fonction du logarithme de la concentration. Elle est d'abord presque droite, mais son inclinaison sur l'axe des h est plus forte qu'on ne devait s'y attendre d'après les lois des gaz et le degré de dissociation calculé d'après la conductibilité. Elle s'abaisse d'abord légèrement avec les concentrations

¹⁾ Kahlenberg: Theory of electrolytic dissociation (Journal of physical chemistry, 1901. V p. 377.)

croissantes jusqu'à la concentration 2 fois normale où elle commence à monter d'une manière bien accentuée.

Quant aux valeurs de la fonction f , elles seront douteuses pour les petites concentrations, à cause de l'influence exercée par

TABLE III CdSO₄.

1	2	3	4	5	6	7	8
$h \cdot 10^4$	n (mol-grammes) litre	E en V $\times 10^{-4}$	f en dynes $\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^2} \cdot \frac{\text{gr.}}{\text{gr.}} \times 10^6$	$10^{-6} \cdot \frac{f}{h}$	ω Atm.	ω_s	$\Delta\%$
1	0.001	0	0.044751	430.0	—	—	—
10.4	0.01	212	0.25972	259.7	0.26	—	—
25		260	0.57138	228.6	0.56	—	—
40.6	0.04	293	0.77137	190.1	0.76	—	—
70		343	1.2689	181.3	1.25	—	—
104	0.1	380	1.8644	179.2	1.84	—	—
150		415	2.6881	179.2	2.65	—	—
200		444	3.6286	181.4	3.57	—	—
250		467	4.5877	183.5	4.52	—	—
350		504	6.6469	189.9	6.54	—	—
411	0.4	524	8.0568	196.0	7.93	—	—
500		548	10.084	201.7	9.93	—	—
600		570	12.329	205.5	12.13	—	—
700		589	14.657	209.4	14.43	—	—
800		605	16.902	211.4	16.63	—	—
900		620	19.238	213.8	18.93	—	—
1044	1	638	24.493	214.5	22.04	—	—
1500		681	32.461	216.4	31.95	—	—
2114	2	722	46.205	218.6	44.47	—	—
2500		744	55.62	222.4	54.74	—	—
3000		769	68.374	227.9	67.26	67.34	0.1
3219	3	779	74.143	230.3	72.97	73.11	0.2
3840		804	90.424	238.0	88.99	89.11	0.2
4347	4	828	108.578	249.8	106.9	107.108	0.2
4600		842	120.196	261.3	118.3	118.6	0.3
5000		866	141.567	283.1	139.3	139.7	0.3
5516	5	901	175.521	318.2	172.7	173.3	0.4

la constante d'intégration calculée d'après les lois des gaz, où l'on a admis pour le coefficient i la valeur (1.821) résultant de la conductibilité. Cette valeur paraît être évidemment trop grande. On le voit clairement dans le saut brusque des valeurs du quotient $\frac{f}{h}$ entre le premier et le second terme de la colonne (5) dans la Table III.

Les coefficients i , calculés d'après les valeurs de la fonction f en admettant les lois des gaz et les mêmes coefficients calculés d'après la conductibilité¹⁾, diffèrent extrêmement.

TABLE IV.

<u>grammes-molécules</u> litre	i calculé d'après la conductibilité	i calculé d'après la fonction f
0.001	1.821	—
0.01	1.615	1.057
0.1	1.368	0.759
1	1.204	0.902

Comme on le voit, ces quantités diffèrent tellement qu'il est impossible de les comparer. Pour la concentration 0.1 normale, i calculé d'après la fonction f montre une valeur plus petite que l'unité.

Ce n'est que pour la concentration 1.63 normale que M. Arrhenius²⁾ trouva par la méthode cryoscopique $i = 0.99$; mais c'est la plus petite valeur qu'il ait obtenue, donc ces valeurs-ci ne s'accordent pas non plus avec les miennes.

Au point 0.1 n . la courbe $\frac{f}{h}$ (planche VIII) après l'abaissement brusque mentionné passe par un minimum et ensuite elle s'élève jusqu'à la valeur $h = 0.07$ à peu près. C'était d'autant plus inattendu que les groupes de molécules qui s'y forment à mesure que la concentration croît doivent diminuer la dissociation. La déviation des lois des gaz et peut-être l'action hydrolytique de l'eau

¹⁾ Wershoven. Das elektrische Leitungsvermögen von Cadmiumsalzen etc. Zeit. f. phys. Chemie, 1890, B. V. p. 515.

²⁾ Sv. Arrhenius. Über den Gefrierpunkt verdünnter wässriger Lösungen 1888. Zeit. für Phys. Chemie, II. p. 497.

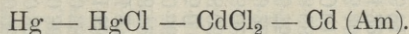
exercer dans cette région des concentrations une influence bien prononcée.

La pression osmotique commence à augmenter ici plus rapidement malgré la diminution de la dissociation électrolytique et malgré la formation de nouveaux groupes de molécules comme les recherches sur la conductibilité le prouvent¹⁾.

Nous trouvons ensuite sur un espace assez étendu une ligne presque horizontale. On peut supposer que la polymérisation de plus en plus croissante arrête la croissance de la fonction $\frac{f}{h}$. Ce n'est que vers la concentration 3·5 *n* que la courbe commence à monter plus rapidement.

Chlorure de cadmium.

Les piles du troisième type étudiées étaient formées d'après la formule



Le chlorure de cadmium provenant des fabriques de Kahlbaum et Merck montrait des traces d'acide azotique qui étaient éliminées par la fusion.

Les concentrations ont été déterminées par la balance. L'amalgame contenait 13% Cd. La courbe des forces électromotrices des piles de concentration au chlorure de cadmium diffère beaucoup de celles qui se rapportent aux piles de concentration au chlorure de zinc et au sulfate de cadmium. Nous avons, il est vrai, au commencement une ligne presque droite (Planche VII) mais tandis que dans les deux cas précédents la courbe montait ensuite rapidement, nous n'avons ici qu'une petite élévation entre les concentrations 0·4 et 1 fois normale et ensuite son inclinaison diminue jusque vers le point 9 fois normal où elle s'élève très légèrement.

Le parcours initial de la courbe $\frac{f}{h}$ est complètement régulier. Les valeurs des coefficients *i* calculées d'après la conductibilité et d'après la fonction *f* (Table V) s'accordent d'abord suffisamment. Pour la concentration 0·1 normale, la différence des deux valeurs de *i* monte déjà à 5·5% et pour la concentration normale, ces quantités ne sont plus comparables.

¹⁾ Wershoven (Loc. cit.)

TABLE V CdCl₂.

1	2	3	4	5	6	7	8
$h \cdot 10^4$	n $\left(\frac{\text{mol-grammes}}{\text{litre}}\right)$	$F \text{ en } V \times 10^{-4}$	$f \text{ en } \frac{\text{cm}^3}{\text{gr.}} \times 10^6$ dynes $\frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^2}$	$10^{-6} \cdot \frac{f}{h}$	$\omega \text{ Atm.}$	$\omega_s \text{ Atm.}$	$\Delta\%_0$
0.9	0.001	0	0.06663	728.2	—	—	—
4.1		40	0.27643	674.2	0.272	92.94	0.2
5.5		55	0.36295	659.9	0.357	115.4	0.3
9.2	0.01	70	0.58240	633.0	0.573	148.7	0.4
36.4	0.04	964	1.8316	505.2	1.803	177.8	0.4
91.8	0.1	1144	4.2794	465.6	4.212	206.7	0.5
150		1239	6.7251	448.3	6.618	256.6	0.6
250		1330	10.566	422.6	10.40	291.8	0.7
378	0.4	1397	15.005	396.9	14.77	342.8	0.8
450		1432	18.063	401.4	17.78	385.2	0.9
550		1479	23.022	418.6	22.66	431.5	1.0
650		1528	29.226	449.6	28.76	484.6	—
750		1579	36.759	490.1	36.18	—	—
850		1620	43.680	513.9	42.99	—	—
914.2	1	1654	50.011	547.2	48.10	—	—
1500		1758	76.500	550.0	75.29	75.42	0.2
2000		1806	94.225	471.1	92.73	92.94	0.3
2778	3	1851	116.911	420.9	115.1	115.4	0.3
4000		1898	150.522	376.3	148.1	148.7	0.4
5000		1929	179.959	359.9	177.1	177.8	0.4
6000		1954	208.976	348.3	205.7	206.6	0.5
7226	7	1990	259.212	358.7	255.1	256.6	0.6
8000		2012	294.561	368.2	289.9	291.8	0.7
9000		2042	348.372	387.1	342.8	345.7	0.8
9743	9	2065	391.427	401.8	385.2	388.5	0.9
10500		2084	453.110	431.5	445.9	450.2	1.0
11327	10	2101	492.263	434.6	484.5	489.6	1.1

La fonction $\frac{f}{h}$ s'abaisse d'abord régulièrement jusqu'à la concentration 0.4 normale (Planche VIII); ici elle passe par un minimum et s'élève

TABLE VI.

<u>mol-grammes</u> litre	<i>i</i> calculé d'après la conductibilité	<i>i</i> calculé d'après la fonction <i>f</i>
0.001	2.7712	—
0.01	2.3778	2.3699
0.1	1.8414	1.7414
1	3.4672	2.035

ve ensuite rapidement. D'après les recherches de M. Wershoven¹⁾ sur la conductibilité des sels de cadmium, on devrait au contraire s'attendre ici à un abaissement de la courbe, résultant de la formation accélérée des groupes de molécules. Les facteurs qui produisent l'élévation de la courbe dans cette région doivent donc être très forts s'ils surpassent d'une façon aussi marquée la dissociation qui diminue. Ensuite, au contraire, la courbe qui était presque horizontale pour le sulfate de cadmium et pour le chlorure de zinc commence à s'abaisser. Cela ferait supposer une polymérisation des molécules de plus en plus rapide et énergique. Ce n'est qu'à la concentration à peu près 6 fois normale que la courbe commence à s'élever très doucement. A la concentration 10 *n* la fonction $\frac{f}{h}$ atteint à peine un peu plus que la moitié de la valeur initiale, ce qui était facile à prévoir d'après les valeurs des forces électromotrices.

La pression osmotique.

Les pressions osmotiques des dissolutions plus concentrées étaient calculées d'après l'équation complète (1) à l'aide de fonctions goniométriques. Pour le coefficient de compressibilité de l'eau, on a admis la valeur donnée par M. Amagat²⁾

$$\mu_s = \frac{\partial v}{\partial p} = -487 \cdot 10^{-7} \cdot 1.00288 = -4884 \cdot 10^{-8}$$

et

$$\frac{\partial^2 v}{\partial p^2} = 3 \cdot 10^{-8}$$

¹⁾ Wershoven. Loc. cit.

²⁾ Amagat. Dilatation et compressibilité de l'eau. Comptes Rendus, CXVI. Séance du 9 janvier 1893.

On trouve les résultats dans les colonnes (7) des tables (I, III et V).

L'influence de la compressibilité de l'eau, comme le montrent les colonnes (8), n'est pas grande à cause de la neutralisation mutuelle des termes du second et troisième degré dont les coefficients sont de signes contraires. La plus grande différence occasionnée par l'introduction de la compressibilité de l'eau ne dépasse pas ainsi 3%.
Si nous nous arrêtons au second terme cette influence serait incomparablement plus grande.

Il était impossible d'obtenir des données de M. Amagat la troisième dérivée du volume de l'eau par rapport à la pression. D'ailleurs la valeur de ce coefficient devrait être très exacte puisqu'elle entre dans le terme de quatrième degré. On peut seulement constater que $\frac{\partial^3 v}{\partial p^3} < 0$. Le terme de quatrième degré aurait donc une influence semblable au second c'est à dire qu'il augmenterait la valeur calculée de $\bar{\omega}$.

Dans les trois solutions considérées, nous avons trouvé le minimum du rapport $\frac{f}{h}$ pour les concentrations suivantes:

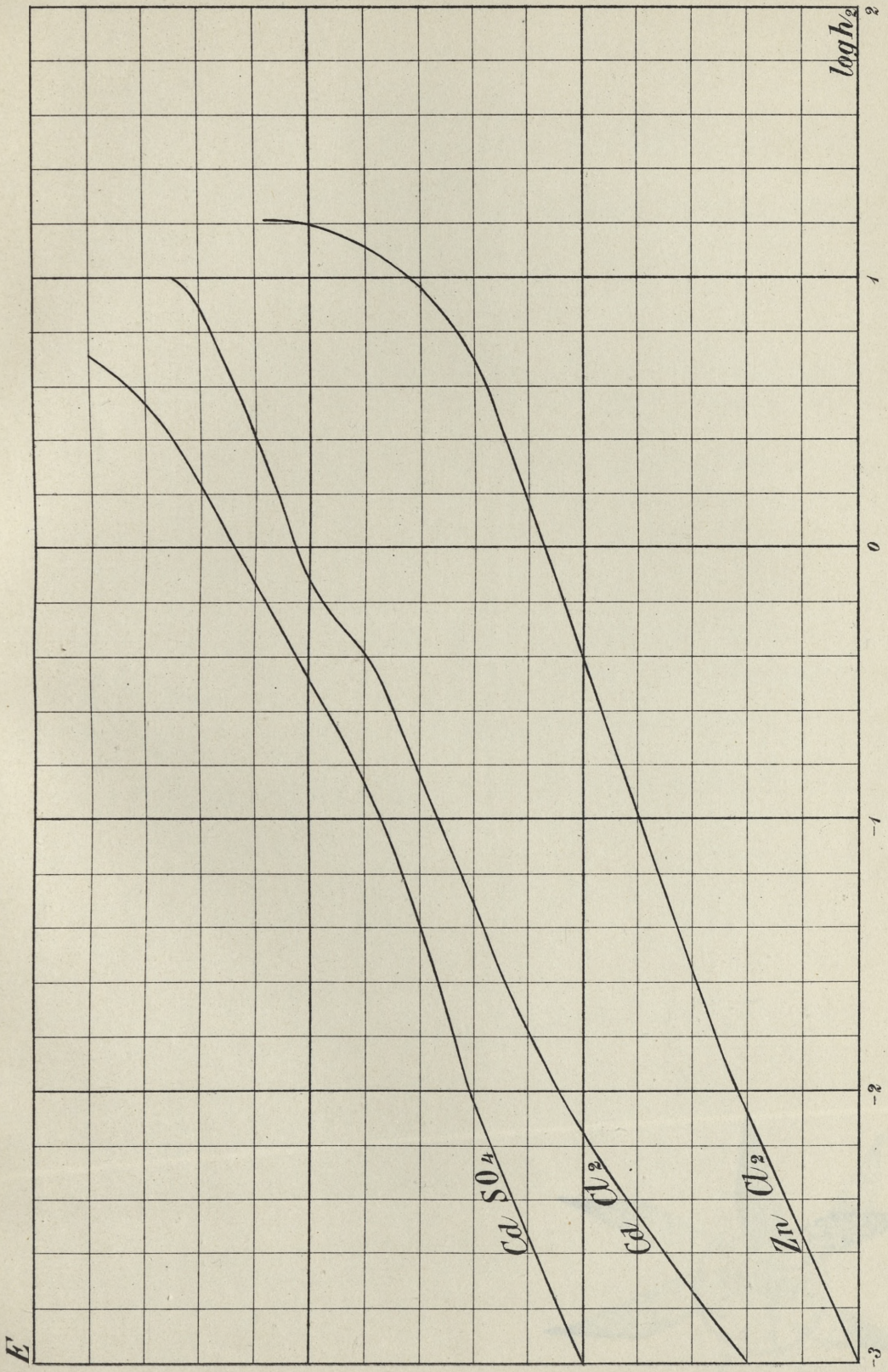
ZnCl ₂	pour la concentration	0.73	mol-grammes	par litre		
CdSO ₄	" "	"	0.15	"	"	"
CdCl ₂	" "	"	0.4	"	"	"

Les valeurs minima analogues à celles-ci ont déjà été constatées par M. Lehfeldt pour le chlorure et pour le sulfate de zinc par la mesure des forces électromotrices des piles de concentration. Le même fait ressort aussi des recherches de M. M. Kahlenberg¹⁾, Smits et autres qui se sont servi de la méthode cryoscopique et ébulliométrique pour plusieurs autres solutions.

Ce fait ne doit pas du reste être considéré comme incompatible avec la théorie de la dissociation électrolytique de M. Arrhenius²⁾. Il suffit d'observer que les lois des gaz ne doivent être

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Voyez aussi Smits. Über den Verlauf des Faktors i etc. Zeit. f. phys. Chemie, 1902, Bd. 39, p. 429.

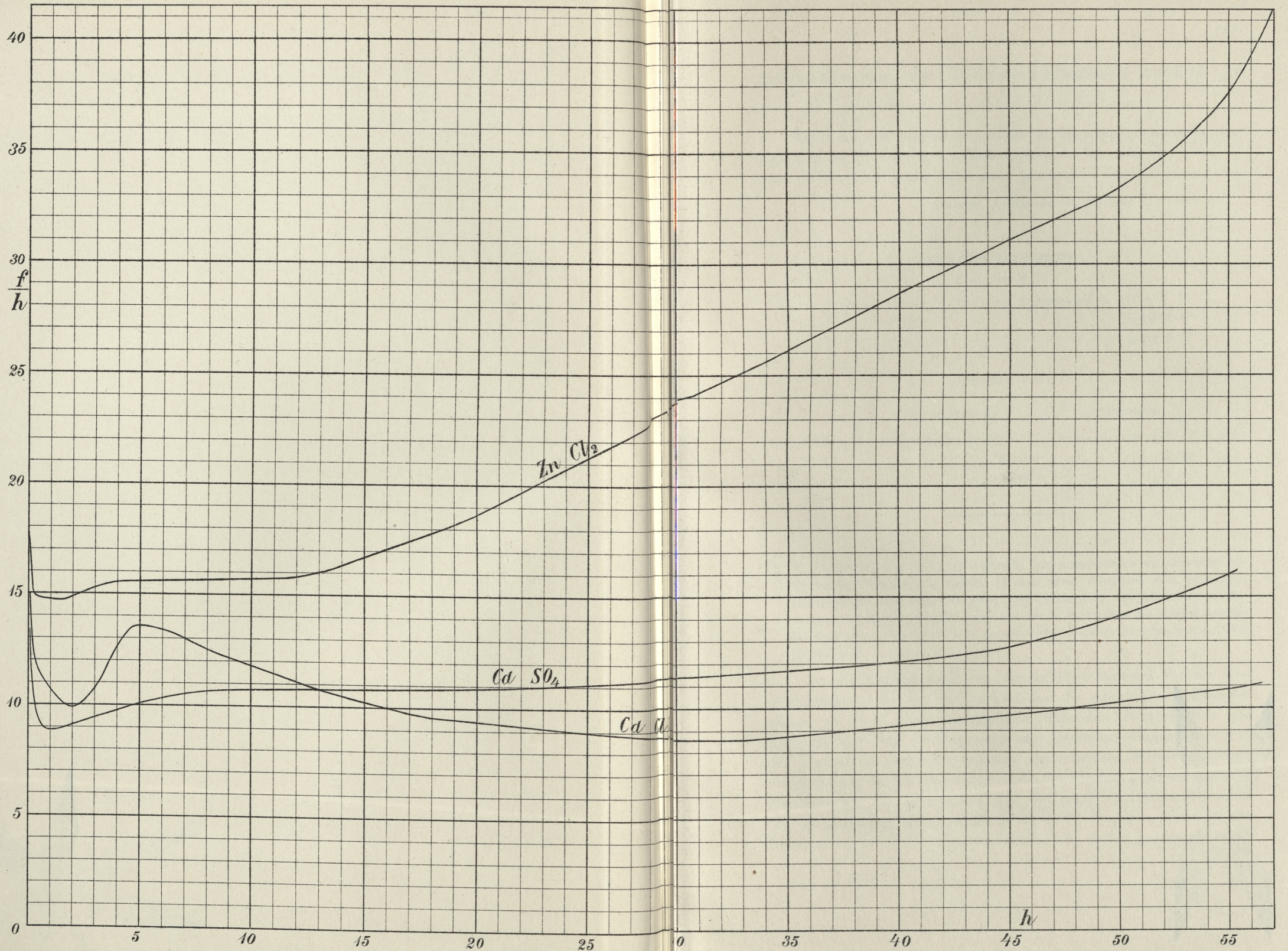


T. Godlewski

Lith. Branikowski à Cracovie.









appliquées que pour des concentrations notablement moindres que celles qui correspondent au minimum de la fonction $\frac{f}{h}$.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici ma reconnaissance la plus vive à M. le Professeur A. Witkowski pour les conseils bienveillants qu'il a bien voulu me donner pendant la durée de ce travail.

Cracovie. Laboratoire de physique de l'Université.

Explication des planches:

Planche VII.

E	{	Pour CdSO_4	1	division	correspond	à	10^{-2}	V
		" CdCl_2	1	"	"	"	$2 \cdot 10^{-2}$	V
		" ZnCl_2	1	"	"	"	$4 \cdot 10^{-2}$	V

Planche VIII.

		Abscisses h				Ordonnées $\frac{f}{h}$				
Pour	CdSO_4	1	division corresp. à 10^{-2}			1	division corr. à $2 \cdot 10^7$ (c. g. s.)			
"	CdCl_2	1	"	"	"	$2 \cdot 10^{-2}$	1	"	$4 \cdot 10^7$	"
"	ZnCl_2	1	"	"	"	$3 \cdot 10^{-2}$	1	"	$6 \cdot 10^7$	"

21. M. S. KRZEMIENIEWSKI. O wpływie soli mineralnych na przebieg oddychania kiełkujących roślin. (*Ueber den Einfluss von Mineralnährsalzen auf den Verlauf der Athmung bei keimenden Samen*). (*L'influence des sels minéraux sur la respiration des graines pendant les différentes périodes de leur germination*). Mémoire présenté par M. Godlewski m. t.

Da die Keimpflanzen ein vorzügliches Material für die Untersuchungen über den Stoffwechsel und die Athmung der Pflanzen bilden, so ist es leicht verständlich, dass die Literatur über die Athmung eine sehr umfangreiche ist. Besonders eingehend wurde der Verlauf der Athmung während der einzelnen Keimungsstadien verschiedener Samen untersucht. Auch der Einfluss gewisser äusserer Factoren, wie der Temperatur und des partialen Sauerstoffdruckes auf die Athmung wurde vielfach studiert. Dagegen liegen in der Literatur nur spärliche Angaben darüber vor, ob die Anwesenheit von

Mineralsalzen in dem umgebenden Medium auf das Wachsthum und die Athmung der Keimpflanzen zur Zeit, wo ihre Entwicklung gänzlich auf Kosten der Reservestoffe vor sich geht, einen Einfluss ausübt.

Durch die Untersuchungen von Böhm ¹⁾ und Liebenberg ²⁾ wissen wir, dass bei Kalkmangel die Entwicklung mancher Leguminosen im Dunkeln still steht, noch bevor die Reservestoffe ihrer Samen erschöpft werden.

Prianischnikow ³⁾ beobachtete, dass die Keimlinge von *Vicia sativa* stärker athmeten, wenn ihre Wurzeln in eine verdünnte Gipslösung tauchten, als wenn ihnen nur destilliertes Wasser zu Gebote stand. Kellner ⁴⁾ constatirte bei Erbſenkeimlingen eine Beschleunigung der Athmung, wenn die Samen anstatt in reinem Wasser in einer verdünnten Salpeterlösung quellen gelassen wurden. Einen Einfluss des Salpeters auf die Athmung beobachtete auch kürzlich Jacobi ⁵⁾.

In der vorliegenden Arbeit hat sich der Verfasser das Studium der Wirkung von Mineralsalzen auf die Athmung zur Aufgabe gestellt. Als Object dienten vorläufig ausschliesslich die Keimlinge des Rettigs.

Die Untersuchungen wurden nach der Methode von Godlewski ausgeführt. Diese Methode bietet bekanntlich den Vorzug, dass sie die gleichzeitige Bestimmung der Menge des aufgenommenen Sauerstoffes und die der ausgeschiedenen Kohlensäure gestattet ⁶⁾. Bei der Ausführung der Versuche bediente sich der Verfasser der Apparate, deren genaue Beschreibung und Abbildung in der Arbeit Godlewski's: *Über Nitrification* ⁷⁾, sowie in der Arbeit von Godlewski und Polzeniusz: *Über die intramoleculare Athmung* ⁸⁾ zu finden ist.

¹⁾ Boehm. Sitzungsber. der k. Akad. in Wien 1875.

²⁾ Liebenberg. Sitzungsber. der k. Akad. in Wien 1881.

³⁾ Prianischnikow. Landw. Versuchst. B. XLV S. 269. 1895.

⁴⁾ Kellner. Landw. Versuchst. 1874 B. XVII S. 420.

⁵⁾ Jacobi. Flora 1899 B. 86. S. 289.

⁶⁾ Godlewski. Pamiętnik Akad. Umiejęt. Wydz. mat.-przyr. T. XII. Pringsheim's Jahrbücher für Wissen. Bot. B. XIII.

⁷⁾ Godlewski. Rozprawy Akad. Umiej. Wydz. mat.-przyr. T. XXX. S. 188.

⁸⁾ Godlewski und Polzeniusz. Rozprawy Akad. Umiejęt. Wydz. mat.-przyr. T. XXI. Bulletin international de l'Acad. des sciences de Cracovie. Classe des sciences mathém. et naturelles 1901, S. 241.

In Bezug auf die Bestimmung der durch Kalilauge absorbierten Kohlensäure hat der Verfasser durch besondere Controlbestimmungen ermittelt, dass man die besten Resultate erlangt, wenn man nicht Chlorbaryum zur zuvor verdünnten Kalilauge, sondern umgekehrt Kalilauge zum Chlorbaryum giesst. Man erhält dann einen nicht voluminösen, sondern krystallinischen Niederschlag, der leicht zu filtrieren und schnell auszuwaschen ist, wodurch der infolge der Absorbition der Kohlensäure aus der Luft während der Filtration entstehende Fehler bedeutend vermindert wird. Damit dieser Fehler bei sämtlichen Bestimmungen gleich bliebe, ist es rathsam immer gleiche Mengen Kalilauge zur Absorption der Kohlensäure in den Apparaten zu verwenden.

Als Substrat, in welchem sich die Keimpflanzen zu entwickeln hatten, hat der Verfasser feuchte Baum- oder Glaswolle, oder endlich feuchten, groben Sand benutzt. Bei jedem Versuche wurden wenigstens zwei, gewöhnlich mehrere Apparate gleichzeitig zusammengestellt. Das Substrat in einem dieser Apparate wurde immer nur mit reinem destillierten Wasser befeuchtet, in den anderen Apparaten setzte man dem Substrate Mineralsalze hinzu. Dabei verfuhr man in zweifacher Weise: entweder benutzte man sofort am Anfange des Versuches zur Befeuchtung des Substrates statt reinen destillierten Wassers eine entsprechende Nährlösung, oder aber man befeuchtete anfangs das Substrat in sämtlichen Apparaten mit destilliertem Wasser und setzte erst dann, wenn sich die Keimpflanzen bereits ziemlich weit entwickelt hatten, zu den Apparaten, welche Mineralsalze bekommen sollten, dieselben (in Lösung) hinzu.

Um den Athmungsverlauf zu untersuchen, wurde täglich in allen Apparaten sowohl der aufgenommene Sauerstoff wie die ausgeschiedene Kohlensäure in bekannter Weise bestimmt. Der Vergleich dieses Athmungsverlaufes in den Apparaten, welche Mineralsalze bekamen, und in denjenigen, welche nur destilliertes Wasser enthielten, lies den Einfluss der Mineralsalze auf die Athmung der Keimpflanzen erkennen. Die Versuche dauerten 9—19 Tage, einige also nahezu bis zur völligen Erschöpfung der Reservestoffe der Samen.

Um den Einfluss der Veränderung des partialen Sauerstoffdruckes auf die Athmung zu studieren, wurden bei einigen Versuchen neben den gewöhnlichen täglichen Bestimmungen auch noch öfters (nach je 3 Stunden) Ablesungen des aufgenommenen Sauerstoffes gemacht.

Es wurden im ganzen 10 Versuche ausgeführt. Die Zahlenresultate sind sämtlich in der ausführlichen Arbeit zusammengestellt; hier mögen beispielsweise nur einige angeführt werden.

Versuch I.

Am 21. Januar 1900 wurden zwei Apparate I und II mit je 75 Rettigsamen (0·83 Gr. bez. 0·78 Gr.) zusammengestellt. Die Baumwolle, welche als Substrat diente, wurde im Apparate I mit 16 c. c. destillierten Wassers, im Apparate II mit 16 c. c. einer complete 1‰ Nährlösung ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 , MgSO_4 , KH_2PO_4 , KCl) befeuchtet. Von 31. Januar bis 6. Februar wurde täglich der aufgenommene Sauerstoff und die ausgeschiedene Kohlensäure bestimmt. Am 26. und am 31. Januar wurde die Befeuchtung der Baumwolle wiederholt, und zwar jedesmal im Apparate I mit 5 c. c. Wasser, im Apparate II mit 5 c. c. Nährlösung, endlich am 4. Februar setzte man auch zum Apparate I 5 c. c. Nährlösung hinzu. Die Zahlenresultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Die Zeit des Versuchs	Temperatur C°	Apparat I. mit Wasser						Apparat II. mit Nährlösung						
		Die Menge des aufgenommenen O in C.C.	Die Menge der ausgeschiedenen CO ₂ in C.C.	O aufgenommen in C.C.	CO ₂ ausgeschieden in C.C.	Von 1 Gr. Samen wurde pro 1 Stunde	Auf 100 des aufgenommenen O wurde ausgeschieden den CO ₂	Die Menge des aufgenommenen O in C.C.	Die Menge der ausgeschiedenen CO ₂ in C.C.	O aufgenommen in C.C.	CO ₂ ausgeschieden in C.C.	Von 1 Gr. Samen wurde pro 1 Stunde	Auf 100 des aufgenommenen O wurde ausgeschieden den CO ₂	
Jänner														
21-23	17.2-17.8	18.71	13.81	0.50	0.37	73.8	17.11	13.72	0.49	0.39	80.2	17.11	13.72	
23-24	18-18.2	36.63	21.52	1.90	1.10	58.8	36.46	20.43	2.00	1.12	56.1	36.46	20.43	
24-25	18.6-18.8	39.05	23.04	2.07	1.22	59.0	44.17	25.86	2.50	1.46	58.6	44.17	25.86	
25-26	18.8	38.49	22.63	2.02	1.17	58.0	45.60	26.51	2.51	1.46	58.5	45.60	26.51	
26-27	18.5-18.8	5 c. c. Wasser hinzugefügt						50.18	29.51	2.79	1.64	58.8	50.18	29.51
27-28	18.0-19.6	40.94	25.69	2.10	1.32	62.8	44.30	27.40	2.40	1.48	61.9	44.30	27.40	
28-29	18.2-18.4	32.92	22.43	1.76	1.20	68.1	36.00	23.41	2.05	1.31	65.0	36.00	23.41	
29-30	17.6-19.6	30.39	22.14	1.55	1.13	72.9	31.81	23.19	1.73	1.26	72.9	31.81	23.19	
30-31	17.6-19.5	29.24	21.90	1.52	1.14	74.8	27.56	22.22	1.52	1.23	80.6	27.56	22.22	
Februar							5 c. c. Nährlösung hinzugefügt							
31-1	17.4-19.4	28.95	21.79	1.58	1.19	75.3	33.58	32.87	1.95	1.91	97.9	33.58	32.87	
1-2	16.8-17.8	27.62	20.02	1.34	0.97	72.5	24.09	22.39	1.24	1.16	92.9	24.09	22.39	
2-3	16.8	23.97	18.90	1.32	1.04	78.9	18.52	15.24	1.08	0.89	82.3	18.52	15.24	
3-4	16.4-18.4	26.58	19.92	1.43	1.07	75.0	22.11	22.04	1.27	1.26	99.7	22.11	22.04	
4-5	16.8-18.4	5 c. c. Nährlösung hinzugefügt						18.09	13.24	0.97	0.71	73.2	18.09	13.24

Versuch II.

Am 2. Februar 1900 wurden 2 Apparate von ungefähr $\frac{1}{2}$ Liter Volumeninhalt zusammengestellt. Als Substrat diente Glaswolle, welche in beiden Apparaten mit etwa 30 c. c. destillierten Wassers befeuchtet wurde. In jedem Apparate wurden 60 Rettigsamen von nahezu 0.6 G. ausgesät. Die Bestimmungen der Athmungsgröße

wurden täglich gemacht. Während 7 Tagen war der Athmungsverlauf in beiden Apparaten nahezu gleich, am 7. Tage fügte man zu einem Apparate 10 c. c. Wasser, zu dem anderen 10 c. c. completer Nährlösung hinzu. Der Erfolg war folgender:

Die Zeit des Versuchs	Temperatur C ^o	Apparat I			Apparat II		
		1 Gr. Samen hat während 24 Stunden		Auf 100 aufgenommenen O wurde ausgeschieden CO ₂ CC	1 Gr. Samen hat während 24 Stunden		Auf 100 aufgenommenen O ausgeschieden CO ₂ CC
		O aufgenommen CC.	CO ₂ ausgeschieden CC.		O aufgenommen CC	CO ₂ ausgeschieden CC	
Februar 8—9	18·2—19·8 18·6	2·87	2·17	75·5	2·91	2·18	74·8
		10 c. c. Wasser zugefügt			10 c. c. Nährlösung zugefügt		
9—10	17·4—18·6	2·59	1·94	74·9	3·13	2·36	75·5
10—11	17·2—18·2	2·01	1·56	77·9	2·63	2·22	84·2
11—12	17·2—18·2	1·74	1·46	83·6	1·93	1·27	82·4
12—13	17·4—18·4	1·66	1·74	104·6	1·64	1·63	99·6

Eine erneuerte Zufügung der Nährlösung zum Apparate II blieb ohne Einfluss auf die Athmung.

Versuch IV.

Dieser überaus belehrende Versuch soll hier in extenso wiedergegeben werden. Am 5. März 1900 hat man gleichzeitig drei Apparate zusammengestellt. Die Volumenhälte der Apparate waren 359, 350 und 373 c. c. Als Substrat diente Baumwolle, welche in jedem Apparate mit je 10 c. c. Wasser befeuchtet wurde. In jeden Apparat kamen 40 Rettigsamen von 0·5 g. Gewicht. Am 14. März hat man zu dem Apparate I. 5 c. c. completer Nährlösung, zu dem Apparate II 5 c. c. Nährlösung ohne Kali und zu dem Apparate III 5 c. c. Wasser zugesetzt. Eine doppelt so grosse Quantität (10 c. c.) derselben Flüssigkeiten fügte man zu den Apparaten am 18. März hinzu und am 22. März setzte man endlich zu dem Apparate II, welcher bisher eine kalifreie Nährlösung enthielt 10 c. c. einer vollständigen Nährlösung hinzu. Der Athmungsgang wurde, wie gewöhnlich, täglich bestimmt. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Die Zeit des Versuchs	Temperatur C°	Apparat I			Apparat II			Apparat III		
		1 Gr. Samen hat während 1 Stunde O auf- genommen CC CO ₂ aus- geschieden CC	CO ₂ aus- geschie- den pro 100 des O ₂	1 Gr. Samen hat während 1 Stunde O auf- ge- nommen CC CO ₂ aus- geschieden CC	CO ₂ aus- geschie- den pro 100 des O ₂	1 Gr. Samen hat während 1 Stunde O auf- ge- nommen CC CO ₂ aus- geschieden CC	CO ₂ aus- geschie- den pro 100 des O ₂	1 Gr. Samen hat während 1 Stunde O auf- ge- nommen CC CO ₂ aus- geschieden CC	CO ₂ aus- geschie- den pro 100 des O ₂	
5-7 März	16.4-18.6	0.27	0.30	112.1	0.26	0.24	93	0.28	0.29	103.3
7-8 "	17.0-17.7	1.12	0.80	71.3	1.01	0.77	74.6	1.26	0.88	70.0
8-9 "	17.2-17.4	1.98	1.27	64.0	1.97	1.24	62.7	2.13	1.22	57.2
9-10 "	16.8-17.4	2.26	1.24	54.4	2.36	1.32	56.0	2.25	1.28	57.0
10-11 "	17.2-17.6	2.44	1.48	60.3	2.43	1.37	57.0	2.40	1.41	58.7
11-12 "	17.6-18.4	2.26	1.44	63.7	2.21	1.35	60.9	2.27	1.41	62.1
12-13 "	17.4-18.4	2.20	1.41	63.9	2.26	1.50	66.3	2.21	1.36	61.8
13-14 "	17.8-18.6	2.07	1.29	62.1	2.12	1.28	60.5	2.08	1.32	63.3
14 "		5 c. c. completer Nährlösung zugefügt			5 c. c. Nährlösung ohne Kali zugefügt			5 c. c. Wasser zugefügt		
14-15 "	18.0-20.0	2.31	1.80	78.0	2.10	1.44	69.0	1.82	1.31	71.8
15-16 "	18.2-20.0	1.92	1.46	76.1	1.66	1.20	72.0	1.49	1.14	76.5
16-17 "	18.6-19.5	1.36	1.06	77.9	1.36	1.03	75.7	1.18	0.97	81.5
17-18 "	18.5-19.2	1.14	1.08	94.1	1.14	1.09	95.6	1.06	0.99	94.0
18 "		10 c. c. completer Nährlösung zugefügt			10 c. c. Nährlösung ohne Kali zugefügt			10 c. c. Wasser zugefügt		
18-19 "	17.6-18.4	1.20	—	—	1.06	—	—	1.03	—	—
19-20 "	18.2-21.4	1.10	—	—	0.99	—	—	0.91	—	—
20-21 "	18.6-21.3	0.91	0.85	92.9	0.94	0.81	86.5	0.76	—	—
21-22 "	17.0-18.6	0.60	0.51	85.0	0.61	0.57	93.4	—	—	—
		10 c. c. Wasser zugefügt			10 c. c. completer Nährlösung zugefügt			10 c. c. Wasser zugefügt		
22-23 "	16.7-17.0	0.51	—	—	0.71	0.84	107.5	—	—	—
23-24 "	16.3-16.6	0.44	0.44	99.8	0.54	0.63	107.1	—	—	—

Versuch VI Serie a und Serie b.

Am 15. Mai 1900 wurden 6 Apparate zusammengestellt. Als Substrat diente mit Salzsäure ausgekochter und mit destilliertem Wasser ausgewaschener Sand. Drei kleinere Apparate (Serie a) enthielten je 200 g., drei grössere (Serie b) je 500 g. Sand. In den kleineren Apparaten wurden je 40, in den grösseren je 80 Rettig-

samen ausgesät. Der Sand war überall mit destilliertem Wasser befeuchtet und erst nach zweiwöchentlicher Vegetation am 30. Mai, als die Athmungsintensität bereits bedeutend gesunken war, wurden Nährstofflösungen zugesetzt. Dieser verspätete Nährstoffzusatz hat nirgends mehr eine Steigerung der Athmung zu bewirken vermocht, ihre Wirkung äusserte sich aber in der Verlangsamung des Sinkens der Sauerstoffaufnahme. So waren die Mengen des aufgenommenen Sauerstoffes pro 1 Gr. Samen und eine Stunde in der Zeit vom 26. Mai bis 2. Juni folgende:

Apparat: Zeit	Serie a			Serie b		
	I	II	III	I	II	III
26-27 Mai	2.19	2.50	2.49	2.42	2.54	2.50
27-28 "	1.90	2.04	2.09	2.23	2.41	2.16
28-29 "	1.59	1.58	1.75	1.91	2.01	1.72
29-30 "	1.34	1.34	1.46	1.65	1.67	1.43
30-31 "	1.25	1.12	1.31	1.65	1.59	1.17
31-1 Juni	1.01	1.00	1.15	1.35	1.28	1.13
1-2 "	0.83	0.85	1.05	1.10	0.97	1.01

Versuch X.

Am 1. Juli hat man 4 grosse Apparate zusammengestellt. Als Substrat diente Baumwolle (2 g. in jedem Apparate). In drei Apparate goss man je 100 c. c. Wasser, in den vierten 100 c. c. vollständiger Nährlösung von der Concentration $\frac{7}{8} \text{‰}$. Als die Baumwolle vollkommen mit der Flüssigkeit durchtränkt war, nahm man aus jedem Apparate 30 c. c. Wasser resp. Nährlösung zurück, so dass nur 70 c. c. zurückblieben und säte 150 Rettigsamen in jedem Apparate aus. Das Niveau der Flüssigkeit stand nur wenig tiefer als die Oberfläche der Baumwolle, auf welcher die Samen lagen. Am 6. Juli hat man zu jedem Apparate 10 c. c. Wasser resp. Nährlösung zugefügt. Am 7. Juli hat man aus zweien der Apparate mit Wasser 25 c. c. desselben entnommen und dasselbe in dem einen Apparate mit 25 c. c. 0.65‰ Lösung von Kalisalpeter, in dem anderen mit 25 c. c. 0.79‰ Lösung von Kalksalpeter ersetzt. Der dritte Apparat mit Wasser ist verunglückt. Der Apparat mit Nährlösung blieb ohne jeden weiteren Zusatz. Die Resultate dieses Versuches sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Siehe Tabelle Seite 172.

Um über die erhaltenen Zahlenresultate eine bessere Übersicht zu erhalten, wurden dieselben durch Curven dargestellt (Tafel I u. II). Auf den Abscissen dieser Curven wurden die Zeiten, auf den Ordinaten die von den Samen pro 1 Stunde aufgenommenen Sauerstoffmengen in c. c. ausgedrückt eingetragen. Die continuirlich gezeichneten Curven beziehen sich bei sämmtlichen Versuchen auf die Pflanzen, denen nur destilliertes Wasser zu Gebote stand, die mit unterbrochenen Linien gezeichneten — auf die Pflanzen, welche eine vollständige Nährlösung, und die punktierten Curven auf diejenigen, welche eine Nährlösung ohne Kali erhalten hatten. Wenn eine continuirliche Curve in eine unterbrochene oder punktierte in ihrem weiteren Verlauf übergeht, so bedeutet das, dass die Pflänzchen sich anfangs in destilliertem Wasser entwickelt haben und der Zusatz der entsprechenden Nährlösung erst an diesem Tage statt fand, von welchem an die Curve anders gezeichnet ist.

Die beiliegenden Curven beziehen sich nicht allein auf die Versuche, deren Zahlenresultate oben angeführt wurden, sondern manche von ihnen beziehen sich auch auf diejenigen Versuche, deren Zahlen in der ausführlichen polnischen Abhandlung zu finden sind.

Die Zeit des Versuchs	Temperatur C°	Apparat I Wasser			Apparat II Wasser			Apparat III Nährstofflösung		
		O auf- genommen CC	CO ₂ aus- geschieden CC	CO ₂ ausgeschie- den pro 100 des aufgenommenen O ₂	O auf- genommen CC	CO ₂ aus- geschieden CC	CO ₂ ausgechie- den pro 100 des aufgenommenen O ₂	O auf- genommen CC	CO ₂ aus- geschieden CC	CO ₂ ausgeschie- den pro 100 des aufgenommenen O ₂
1-2 Juli	22.6-23.4	0.29	0.19	67.1	0.30	0.21	69.1	0.27	0.18	66.9
2-3 "	22.8-23.1	1.42	0.94	65.8	1.59	1.02	64.1	1.49	1.02	68.4
3-4 "	22 -28.1	2.57	1.49	58.1	2.41	1.45	60.4	2.62	1.63	62.3
4-5 "	22.1-22.9	2.08	1.25	60.6	2.10	1.24	59.7	2.02	1.29	64.5
5-6 "	21.7-22.9	2.06	1.20	58.6	1.99	1.17	59.4	2.47	1.38	57.7
6 "		10 c. c. Wasser zugesetzt			10 c. c. Wasser zugesetzt			10 c. c. Nährlösung zugesetzt		
6-7 "	22.3-23.2	1.97	1.22	62.1	1.95	1.19	61.8	2.36	1.44	61.0
7-8 "	22.3-23.7	25 c. c. Wasser durch 25 c. c. KNO ₃ -Lösung ersetzt			25 c. c. Wasser durch 25 c. c. Ca(NO ₃) ₂ ersetzt			keine Veränderung		
8-9 "	21.8-23.6	2.71	1.69	62.9	2.50	1.52	61.7	1.95	1.27	64.9
9-10 "	20.9-22.1	2.14	1.51	71.6	1.88	1.36	73.0	—	—	—
		1.58	1.16	73.4	1.57	1.15	73.0	—	—	—

Die römischen Zahlen und lateinischen Buchstaben bei den Curven bezeichnen die Zahl und Serie des Versuches, welchem die Curven angehören.

Jetzt wollen wir die Resultate, welche sich aus den oben zusammengestellten Zahlen und den beiliegenden Curven ergeben, etwas näher betrachten.

Die Versuche I, VII b und X zeigen die Unterschiede, welche sich in dem Athmungsverlaufe kundgeben, wenn die Keimpflanzen sich von Anfang an einerseits in destilliertem Wasser, andererseits in einer vollständigen Nährlösung entwickeln. Alle diese drei Versuche zeigen in Uebereinstimmung, dass während der ersten Tage nach der Keimung die Anwesenheit der Mineralsalze für die Athmung der Keimpflanzen vollständig gleichgültig ist. Erst in späteren Keimungsstadien überholt die Athmung der mit Mineralsalzen versehenen Pflänzchen diejenige der Pflänzchen, welche sich im reinen Wasser entwickeln. Diese Überholung äusserte sich im Versuche I schon am vierten, im Versuche VII b am sechsten, im Versuche X erst am achten Tage der Keimung und dauerte dann mehrere Tage fort.

Besonders deutlich sind diese Unterschiede aus dem Verlaufe der Curven zu ersehen. So verläuft im Versuche I von 24. Jänner bis 2. Februar die unterbrochene Curve stets weiter fort über der continuirlichen. Charakteristisch ist auch das Steigen der continuirlichen Curve bei ihrem Übergang in die unterbrochene, nachdem am 5. Februar dem Apparate, welcher bis zu dieser Zeit nur Wasser enthielt, Nährlösung zugefügt wurde. Dieselben Verhältnisse zeigen die Curven des Versuches VII b. Vom 26. Juni bis 1. Juli laufen die beiden Curven dicht nebeneinander, indem bald die eine bald die andere höher zu liegen kommt; vom 1. Juli an entfernen sie sich aber von einander, indem die von nun an mit unterbrochener Linie gezeichnete Curve höher als die continuirliche liegt.

Bei den Versuchen II und V waren anfangs beide Apparate nur mit destilliertem Wasser beschickt, der Nährstoffzusatz fand erst eine (Vers. II), resp. 2 Wochen (Vers. V) nach der Aussaat statt. Der Erfolg dieses Zusatzes lies auf sich nicht warten. Er äusserte sich schon am nächsten Tage mit einer deutlichen Steigung sowohl der Sauerstoffaufnahme wie auch der Kohlensäureausscheidung der Pflänzchen, welche die Nährlösung bekommen hatten. Sowohl die Curven des Versuches II, wie die des Versuches V laufen dicht nebeneinander, soweit sie mit einer continuirlichen Linie gezeichnet sind (die Curven des Versuches II liegen sogar bis zum 7. Februar aufeinander), von der Stelle aber an, von welcher eine von ihnen unterbrochen gezeichnet ist, d. h. vom Tage an, an welchem die Pflänzchen, deren Athmung diese Curve ausdrückt, Minerallösung erhalten haben, kommt sie höher zu liegen, und während 4, resp.

7 Tage verläuft sie beständig über der Curve, welche mit ununterbrochener Linie gezeichnet ist.

Ein plötzliches Steigen beider Curven des Versuches V vom 3. Mai an ist dadurch bewirkt worden, dass man an diesem Tage zu beiden Apparaten eine gewisse Menge Glycoselösung zufügte. Dieser Zusatz eines neuen Nährstoffmaterials hat die Athmung der an Reservestoffen erschöpften Pflänzchen aufs neue belebt. Bemerkenswert ist, dass diese Wiederbelebung in dem Apparate mit der Mineralnährlösung eine stärkere war als in dem Apparate mit reinem Wasser. In den Versuchen III, IV, VI a, VI b, VII a, VII c handelte es sich um die Entscheidung, welches von den Nährstoffelementen den grössten Einfluss auf die Beschleunigung der Athmung ausübt. Auch in diesen Versuchen war das Substrat in allen Apparaten anfangs nur mit reinem destillierten Wasser befeuchtet, und die Nährstoffzusätze erfolgten erst später.

Zum Unterschiede von den eben besprochenen Versuchen II und V wurden hier nicht zwei, sondern drei Apparate zusammengestellt. Zwei Apparate wurden behandelt wie bei den Versuchen II und V, der dritte bekam einen Zusatz von Nährstofflösung, aber unter Ausschluss eines der Nährstoffelemente. In den Versuchen III, IV, VI a, VII a erhielt dieser dritte Apparat eine Nährlösung ohne Kali, in den Versuchen VI b und VII c eine Nährlösung ohne Kalk.

Alle diese Versuche haben die eben besprochenen Resultate, betreffend die Wirkung einer vollständigen Nährlösung, vollkommen bestätigt und ausserdem bewiesen, dass eine Nährlösung ohne Kali zwar auch noch einen gewissen Einfluss auf die Athmung ausübt, jedoch bei weitem keinen so grossen als die vollständige Lösung. Daraus folgt, dass dem Kali bei der Beschleunigung der Athmung durch den Nährstoffzusatz eine wichtige Rolle zukommt. Betrachten wir nämlich die Curven der Versuche III, IV, VII a, so sehen wir, dass die unterbrochenen Curven obenauf liegen, die continuirlichen am tiefsten verlaufen und die punktierten (Athmung der Pflänzchen nach dem Zusatze der kalifreien Nährlösung) zwischen den beiden eine mittlere Lage haben. Sehr instructiv ist namentlich der Verlauf der Curven des Versuches IV. So lange alle mit continuirlichen Linien markiert sind (vom 7. bis 14. März, also eine ganze Woche) verlaufen sie dicht nebeneinander, d. h. die Athmung ist in allen drei Apparaten nahezu gleich.

Am 14. März fand der erste Nährstoffzusatz statt. Von hier

an werden also die Curven verschiedenartig markiert. Nun sehen wir, dass während die continuirlich gezeichnete Curve in constantem und ganz regelmässigen Sinken begriffen ist, das Sinken der punktierten Curve verzögert ist und die unterbrochene sogar zunächst steigt, um erst später allmählich zu sinken. Das Steigen der unterbrochenen Curve wiederholt sich nochmals am 18. März, an welchem Tage man abermals etwas Nährstofflösung zusetzte. Der Zusatz von kalifreier Lösung hat auch jetzt nur eine neue Verzögerung des Sinkens, aber kein Steigen der punktierten Curve verursacht. Endlich hat ein Zusatz der vollständigen Lösung zur kalifreien, welcher am 22. März vorgenommen wurde, ein wenn auch kleines Steigen der zuvor punktierten und jetzt unterbrochenen Curve bewirkt.

In den Versuchsserien VI a und VI b hat man den Zusatz der Nährlösungen erst sehr spät vorgenommen zur Zeit, als die Athmungsintensität infolge der Erschöpfung des Athmungsmaterials schon sehr stark gesunken war. Nun vermochten die Zusätze die Athmung nicht mehr zu beschleunigen. Der Zusatz der vollständigen Nährlösung vermochte aber eine kurzdauernde Verzögerung des Sinkens der Athmung zu bewirken, wie aus dem Verlaufe des mit einer unterbrochenen Linie gezeichneten Theils der entsprechenden Curven der Versuche VI a und VI b zu ersehen ist.

Eine Nährlösung ohne Kali vermochte auch dies nicht zu thun. Der punktierte Theil einer der Curven des Versuches VI a zeigt keine Ablenkung von ihrer früheren Richtung. Dagegen zeigt bei dem Versuche VI b der mit Kreuzchen (+ + +) markierte Theil einer der Curven eine nahezu ganz gleiche Ablenkung von ihrer früheren Richtung wie der unterbrochene Theil der anderen. Der mit Kreuzchen markierte Theil der Curve bezieht sich aber auf die Athmung der Keimpflanzen nach dem Zusatze der Nährlösung ohne Kalk, woraus zu schliessen wäre, dass eine kalkfreie Nährlösung auf die Athmung der Rettigkeimpflanzen nahezu ebenso stark wirkt, wie die vollständige, das heisst, dass der Kalk auf die Athmung dieser Keimpflanzen keinen nennenswerten Einfluss ausübt.

Im Versuch X hat man am 7. Tage des Versuches von 2 Apparaten je 25 c. c. Wasser entnommen und dasselbe in einem Apparate durch 25 c. c. einer 0.65% Lösung von Kalisalpeter, in dem zweiten durch 25 c. c. einer 0.79% Lösung von Kalksalpeter ersetzt. Der Erfolg war der, dass am nächsten Tage in diesen beiden Apparaten die Athmung bedeutend gestiegen ist, und zwar in dem Appa-

rate mit Kalisalpeter mehr, als in dem mit Kalksalpeter. Da nun im Versuche VI b eine kalkfreie Nährlösung auf die Athmung nahezu ebenso gewirkt hat wie eine vollständige, so ist es unwahrscheinlich, dass die athmungsbeschleunigende Wirkung des salpetersauren Kalkes dem Kalke zuzuschreiben wäre; viel wahrscheinlicher ist es, dass sie auf die Wirkung der Salpetersäure bezogen werden muss. Dass der Kalisalpeter stärker gewirkt hat, als der Kalksalpeter ist nach dem, was wir über die Wirkung des Kali kennen gelernt haben, leicht verständlich.

Dass die salpetersauren Salze im Versuche X die Athmung der Pflanzen verstärkt haben, darf nicht befremden, da ja schon Kellner und Jacobi ähnliches wie wir an anderen Objecten beobachtet haben.

Der Einfluss von Mineralsalzen auf die Lebensvorgänge der Rettigkeimpflanzen äusserte sich nicht nur durch die verstärkte Athmung sondern auch durch den veränderten Habitus der Keimpflanzen selbst. In einer vollständigen Nährlösung erlangten die Pflänzchen eine viel grössere Höhe als im destillierten Wasser. Auch der Zusatz von Kalisalpeter allein reichte schon hin, um das Wachsthum der Pflänzchen zu verstärken. Der Zusatz von Kalksalpeter (Versuch X) allein hat dagegen diese Wirkung nicht gehabt. Die hypocotylen Glieder blieben hier halb so lang als in den Apparaten mit vollständiger Nährlösung oder mit Kalisalpeter, nur waren sie dafür etwas dicker.

Fassen wir die Resultate, zu welchen wir in Bezug auf die Wirkung der Mineralsalze auf die Athmung gelangt sind, kurz zusammen, so kommen wir zu folgenden Schlüssen:

1. In den ersten Keimungstagen ist die Anwesenheit der Mineralsalze im Substrate für die Athmung der Keimpflanzen vollständig gleichgültig.

2. Nachdem das Maximum der grossen Athmungsperiode überschritten ist, übt die Zuführung der Mineralstoffe auf die Athmung der Keimpflanzen des Rettigs einen deutlichen, beschleunigenden Einfluss aus, und zwar vergrössert sich ebenso stark die Aufnahme des Sauerstoffes als auch die Ausscheidung der Kohlensäure, so dass das Verhältnis $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$ unverändert bleibt.

3. Falls die Zuführung der Mineralsalze erst dann eintritt, wenn die Athmung infolge der Erschöpfung der Reservestoffe schon bedeu-

tend gesunken ist, vermögen die Nährsalze die Athmung nicht mehr zu beschleunigen, sie verlangsamten aber noch ihr weiteres Sinken.

4. Bei der beschleunigenden Wirkung der Nährsalze auf die Athmung kommen hauptsächlich Kali und Salpetersäure in Betracht, die anderen Nährstoffelemente scheinen nur eine untergeordnete Rolle dabei zu spielen.

5. Durch den Einfluss der Mineralsalze wird nicht nur die Athmung sondern auch das Wachstum der Keimpflanzen und namentlich ihrer hypocotylen Glieder beschleunigt. Auch hier ist Kali in erster Linie das wirksame Element.

Im Laufe der vorliegenden Untersuchungen traten noch manche Erscheinungen zu Tage, welche sowohl in methodischer wie auch in sachlicher Hinsicht nicht ohne Interesse sind. Es mag hier auf dieselben kurz eingegangen werden. In allen Versuchen, wo man die Nährstofflösungen erst im Laufe des Versuches zuführte, hat man immer gleichzeitig auch zu den Apparaten, welche keine Nährsalze erhalten sollten, eine gleiche Menge destillierten Wassers zugesetzt. Es handelte sich bei diesem Verfahren um die gleichmässige Behandlung paralleler Versuche. In den meisten Fällen hat dieser Wasserzusatz keinen Einfluss auf den Verlauf der Athmung gehabt, in einzelnen bewirkte er jedoch auch eine gewisse Steigerung der Athmungsintensität oder wenigstens eine Ablenkung der Athmungscurve von ihrer früheren Richtung. Das sehen wir an den Curven der Versuche I und VII a. Im Versuche I erfolgte die Zugabe der Nährlösungen resp. des Wassers am 26. und am 31. März. Gerade an diesen Tagen sehen wir nicht nur die unterbrochene sondern auch die continuirliche Curve von ihrer früheren Richtung sich nach oben ablenken. Am 26. Mai ist diese Ablenkung bei beiden Curven gleich stark, am 31. ist sie bei der unterbrochenen bedeutend stärker als bei der continuirlichen. Dasselbe sehen wir an den Curven des Versuches VII a. Hier setzte man zu den Apparaten Nährstofflösungen resp. Wasser am 2. Februar hinzu, und eben an diesem Tage sehen wir wieder sämtliche drei Curven steigen. Das Steigen der continuirlichen Curve kann nur auf den Zusatz des Wassers zum Apparate bezogen werden.

Sehr deutlich äusserte sich dieselbe Erscheinung im Versuche VII c, bei welchem drei grosse Apparate mit je 150 Rettigkeimlingen eine Woche lang nur reines Wasser enthielten. Als man

dann (am 2. Juli) zu einem Apparate 30 c. c. kalkfreie, zum zweiten kalifreie Nährstofflösung und zu dem dritten ebensoviel Wasser zusetzte, trat überall eine sehr starke Beschleunigung der Athmung ein, und zwar durch die kalkfreie Lösung von 1.21 c. c. des aufgenommenen Sauerstoffes (pro 1 g und 1 Stunde) auf 2.71 c. c., also um 124⁰/₀, durch die kalifreie von 1.25 auf 2.44 c. c., also um 95⁰/₀, und durch reines Wasser von 1.34 c. c. auf 2.28 c. c., also um 70⁰/₀.

Es mag sein, dass bei dieser ganz ausserordentlichen Beschleunigung der Athmung der Umstand die Hauptrolle spielte, dass die zugesetzten Flüssigkeiten die Sandkruste, durch welche die Keimpflanzen noch theilweise bedeckt waren, abgespült haben, wodurch der Luftzutritt zu den Pflänzchen erleichtert wurde, doch ist kaum zu zweifeln, dass auch die reichere Durchfeuchtung des Substrates dabei mitgewirkt hat.

Um den Einfluss der Wassermenge im Substrate auf die Athmung der Keimpflanzen etwas näher kennen zu lernen, wurden die Versuche VIII und IX angestellt. Im Folgenden wird ausführlicher nur der Versuch VIII zur Sprache kommen.

Versuch VIII.

In zwei grossen Apparaten (903 und 948 c. c.) wurden am 24. Mai je 100 Rettigsamen ausgesät. Als Substrat diente Baumwolle (2.9 g.). Dieses Substrat war in jedem Apparate mit 30 c. c. Wasser befeuchtet. Von Zeit zur Zeit hat man zu jedem Apparate je 5 c. c. Wasser zugesetzt. Die täglichen Ablesungen dauerten vom 27. Mai bis 6. Juni. Ihre Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

siehe Tabelle Seite 179.

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, dass in den ersten Tagen im Apparate II die Athmung stärker war als im I. Dieses Verhältnis hat sich aber am 29—30. Mai scheinbar ohne jede Ursache umgekehrt. Nun hat es sich aber herausgestellt, dass der Grund dieser Änderung darin lag, dass infolge der etwas schiefen Stellung des Versuchstisches und der nach oben schwach convexen Form des Bodens des Apparates I das Wasser sich an einer Seite dieses Apparates gesammelt hat, so dass die Baumwolle an der anderen Seite des Apparates dadurch trockener wurde. Bei der Zusammenstellung dieses Apparates am 29. Mai hat man denselben um 180°

Die Zeit des Versuches	Apparat I			Apparat II		
	Temperatur C°	1 Gr. Samen hat in 1 Stunde		1 Gr. Samen hat pro 1 Stunde		CO ₂ ausgeschie- den pro 100 des aufgenom- menen O ₂
		O aufgenom.	CO ₂ ausgesch.	O aufgenom.	CO ₂ ausgesch.	
26-27 Mai	20.4-21.2	1.72	0.99	1.75	1.01	58.0
27-28 "	21.2-21.8	1.94	1.15	2.07	1.23	59.3
28-29 "	21.7-21.9	1.81	1.11	2.01	1.24	61.7
29-30 "	21.9-22.6	2.75	1.52	1.75	1.14	65.0
30-31 "	5 c. c. Wasser zugesetzt 22.5-23.3	2.52	1.57	5 c. c. Wasser zugesetzt 2.46	1.42	57.6
31-1 Juni	5 c. c. Wasser zugesetzt 22.9-24.0	2.16	1.47	5 c. c. Wasser zugesetzt 2.48	1.63	65.9
1-2 "	23.4-24.5	2.13	1.47	2.40	1.63	68.0
2-3 "	24.4-25.1	1.90	1.40	1.87	1.42	75.6
3-4 "	5 c. c. Wasser zugesetzt 24.4-25.4	1.92	1.44	5 c. c. Wasser zugesetzt 2.13	1.52	71.5
4-5 "	25.2-25.4	1.73	1.32	1.78	1.34	75.6
5-6 "	25.4-23.4	1.60	1.26	1.59	1.22	76.6

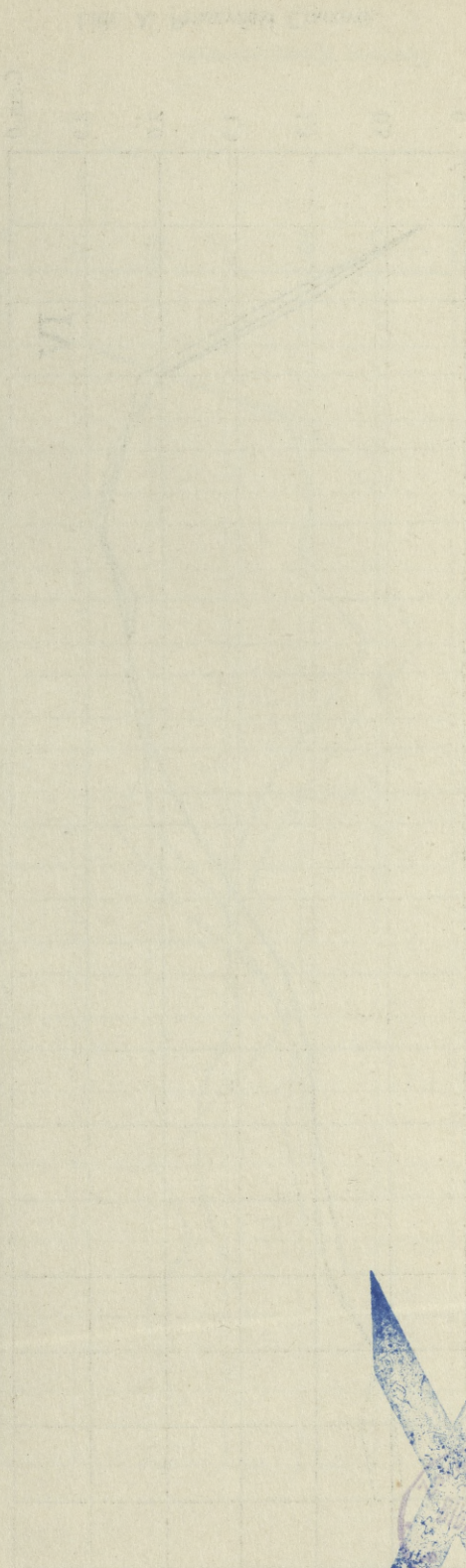
gedreht, wodurch sich jetzt das Wasser an der gegenüberliegenden Seite des Apparates sammelte. Infolge dessen wurde die zuvor zu wenig feuchte Baumwolle an dieser Seite des Apparates jetzt

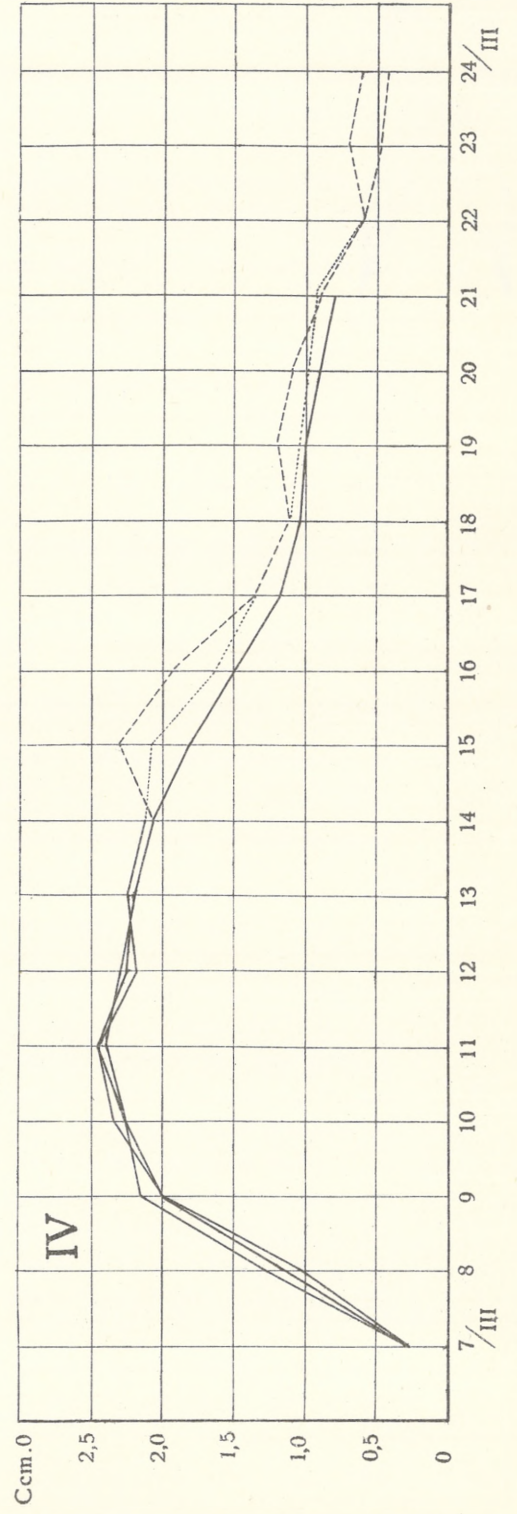
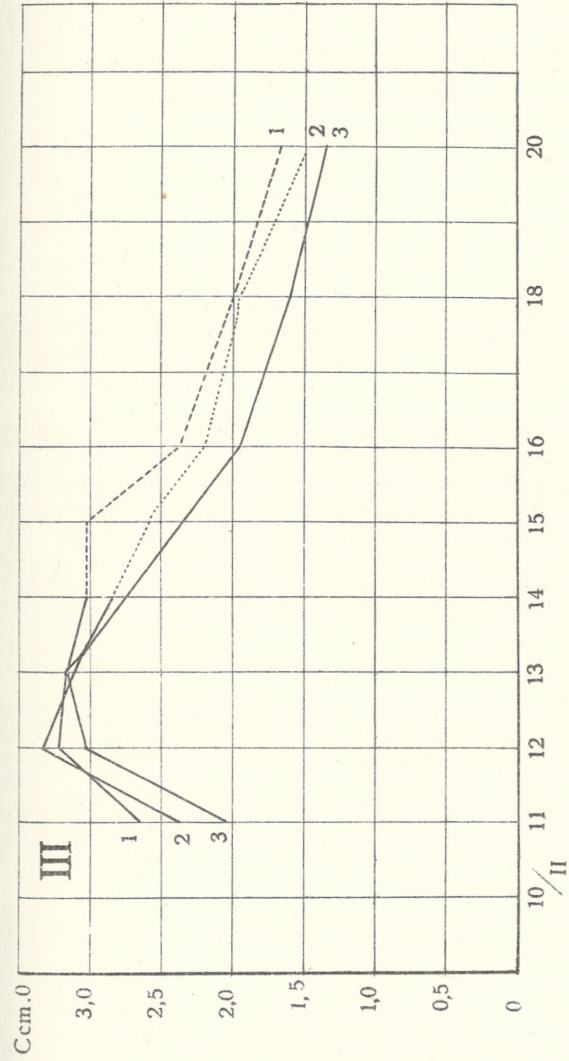
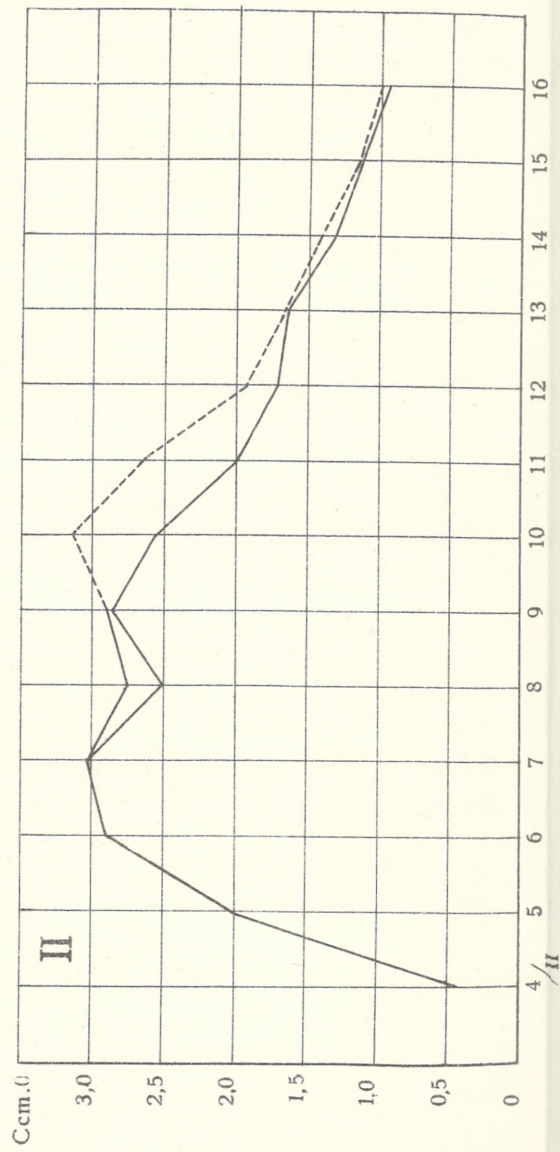
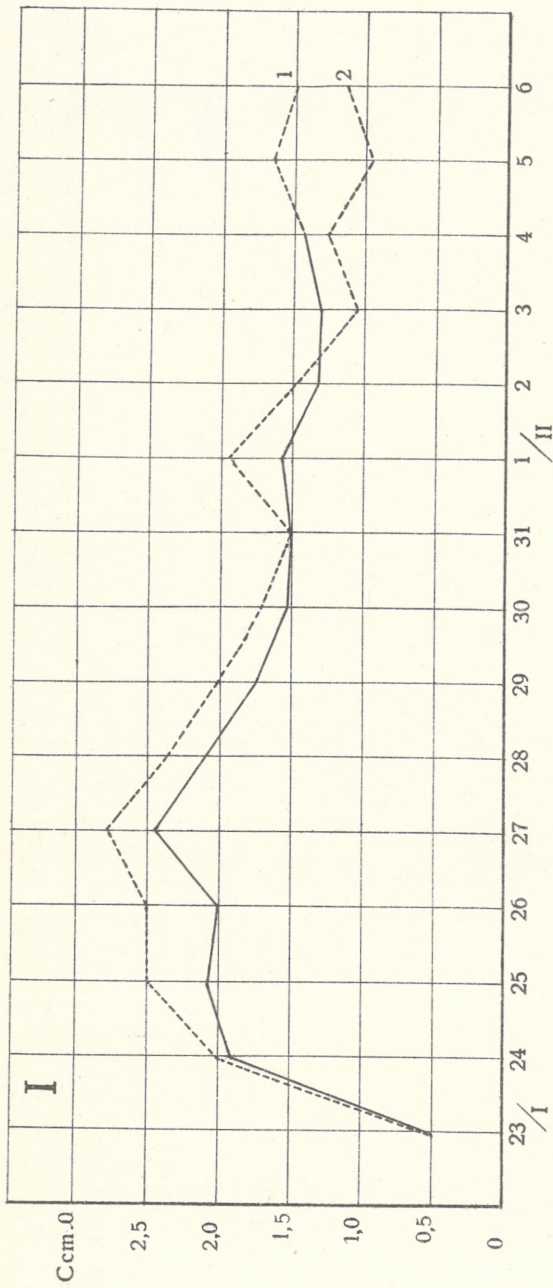
durchnässt. Der Erfolg war der, dass die Athmung der Pflänzchen im Apparate stark gestiegen ist. Dasselbe fand im Apparate II statt, als man am 30. Mai 5 c. c. Wasser zugesetzt hatte. Weitere Zusätze von Wasser haben in beiden Apparaten kaum mehr gewirkt. Auch im Versuche IX hat sich wieder das Resultat ergeben, dass bei mässig durchfeuchtetem Substrate ein Zusatz von Wasser eine Beschleunigung der Athmung zur Folge hat.

Diese Resultate zeigen also, dass die Feuchtigkeit des Substrates auch in einem mit Wasserdampf gesättigten Raume einen bedeutenden Einfluss auf die Athmung der Keimpflanzen ausübt. Dieser Einfluss darf mit grosser Wahrscheinlichkeit auf die Verstärkung des Wurzeldruckes der Pflänzchen bezogen werden, so dass der Schluss nicht zu gewagt ist, dass die Athmung der Pflanzen in namhafter Weise von ihrem Wurzeldrucke beeinflusst wird.

Es ist nicht ohne Interesse, dass die verstärkte Wasserzufuhr die Sauerstoffaufnahme mehr beeinflusst als die Ausscheidung der Kohlensäure, so dass das Verhältnis $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$ durch diesen Einfluss vermindert wird. Hier steht also die Sache anders als mit dem Einflusse der Mineralsalze, welcher nur die Athmung beschleunigt, ohne das Verhältnis $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$ zu verändern. Die Erklärung dieser

Abänderung des Verhältnisses $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$ durch Wasserzufuhr ist mit grosser Wahrscheinlichkeit darin zu suchen, dass bei ungenügender Durchfeuchtung des Substrates einzelne Keimpflanzen, welche wegen ihrer höheren Lage weniger Wasser erhalten in der Entwicklung zurückbleiben und deshalb auch nur schwach athmen. Wenn nun Wasser zugeführt wird, fangen diese Pflänzchen an, ihre Entwicklung nachzuhohlen und auch stärker zu athmen, wodurch die vergrösserte Intensität der Gesamttathmung im Apparate verständiglich wird. Findet nun die Wasserzufuhr erst zu einer Zeit statt, wenn die meisten Pflänzchen schon in das Entwicklungsstadium eingetreten sind, in welchem das Verhältnis $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$ sich der Einheit zu nähern beginnt, so muss die verstärkte Athmung der in der Entwicklung zurückgehaltenen Pflänzchen, welche bedeutend mehr Sauerstoff aufnehmen als sie Kohlensäure ausscheiden, eine

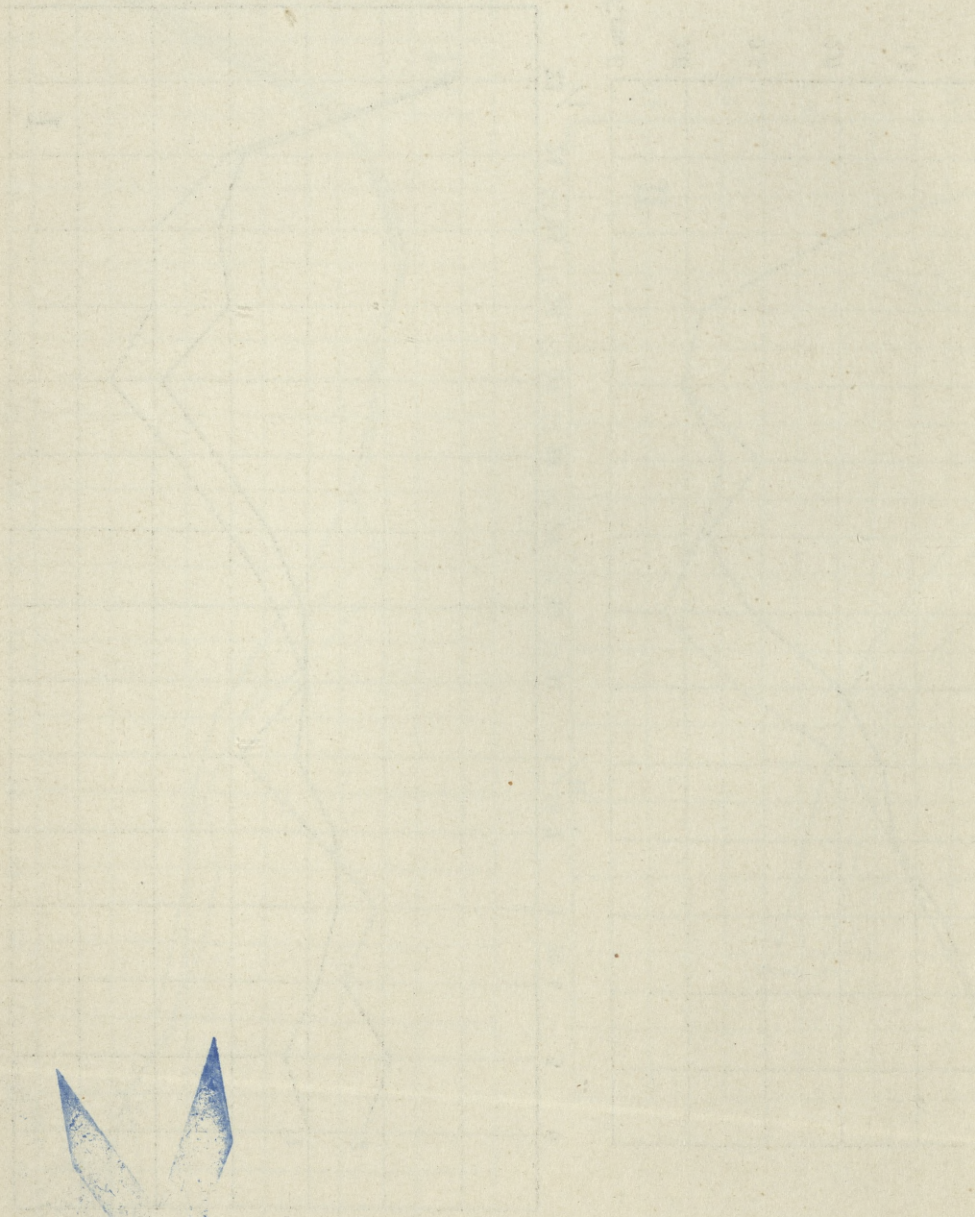


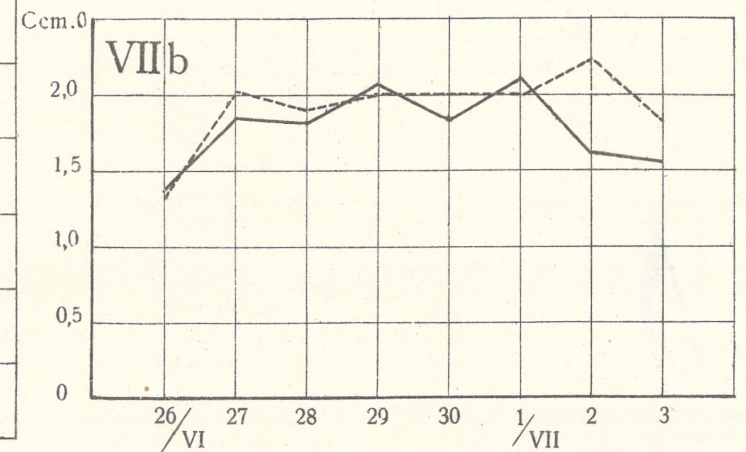
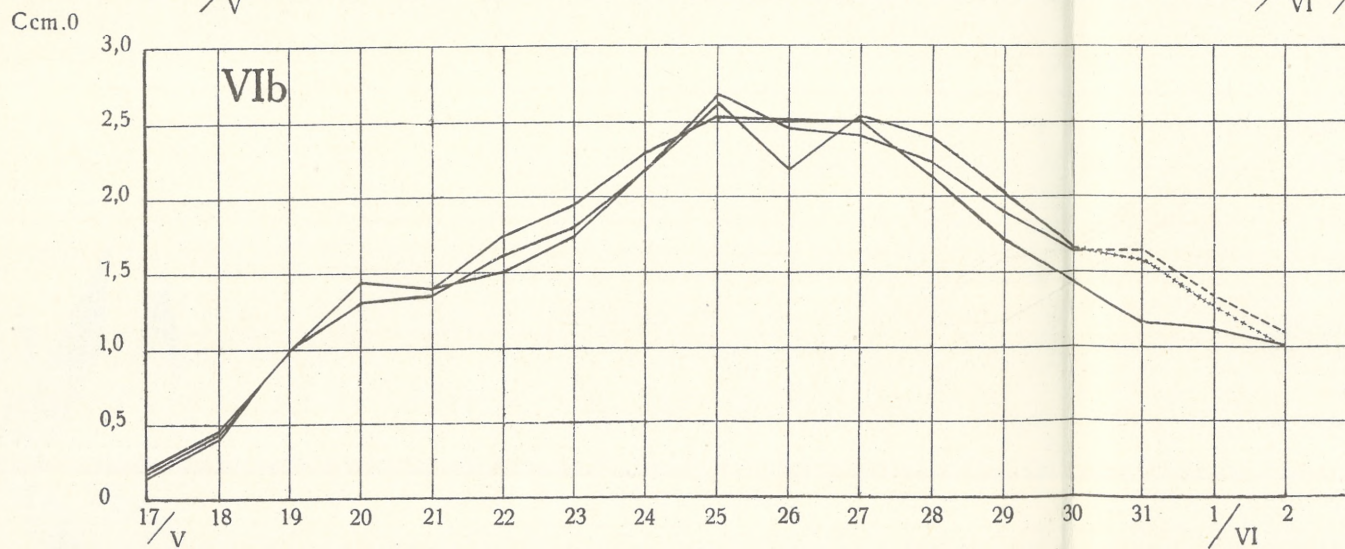
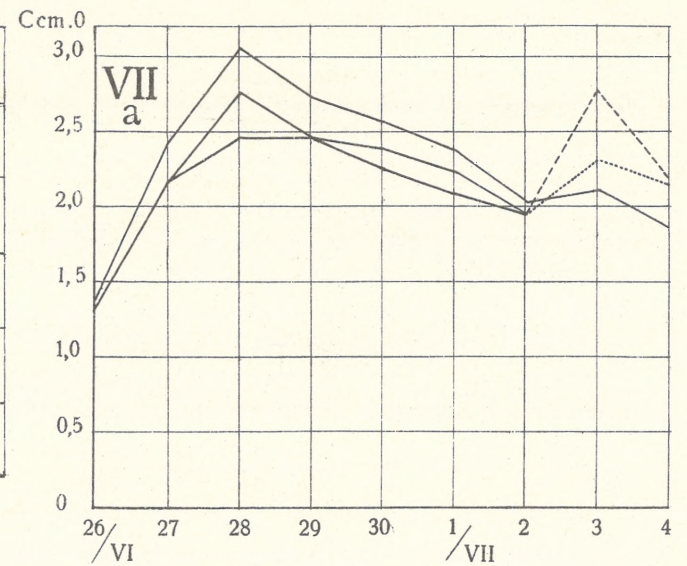
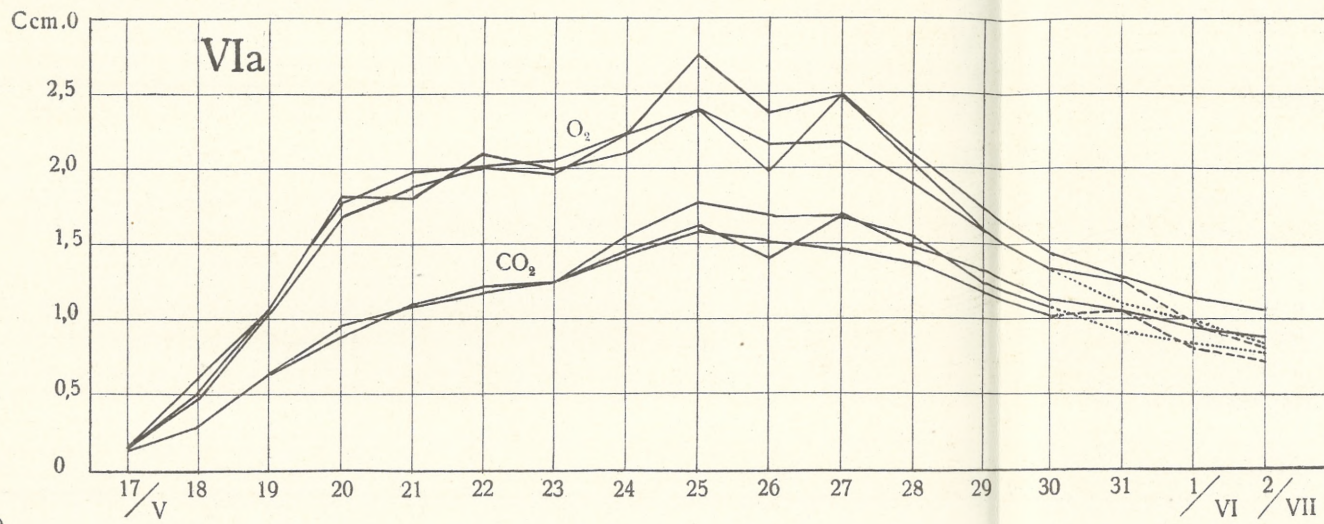
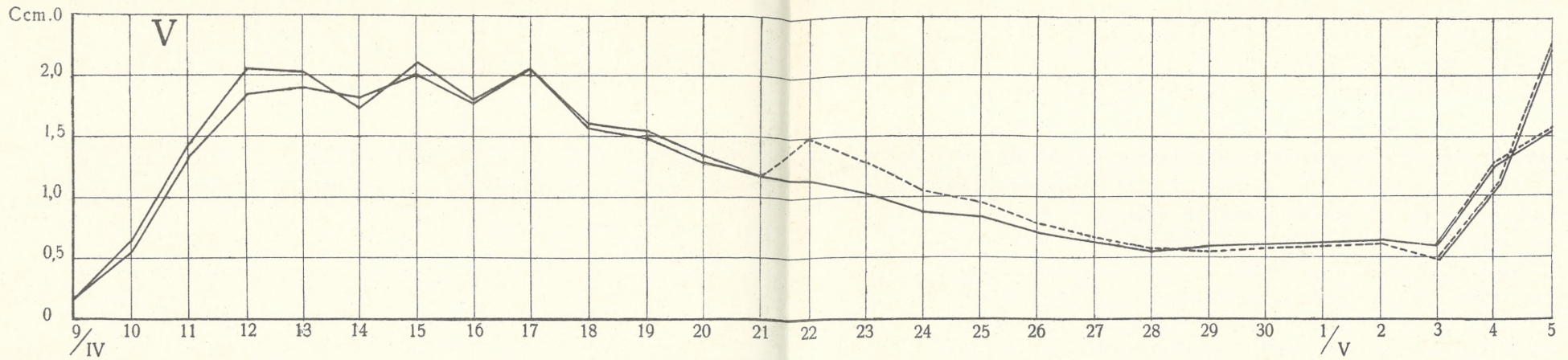


Seweryn Krzemieniewski :

Lith. A. Pruszyński Cracovie.

PROJEKT







Veränderung des Verhältnisses $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$, und zwar seine Verkleinerung bewirken.

Als Gesamtergebnis dieser Versuche darf der Satz ausgesprochen werden:

Auch in einem dampfgesättigten Raume ist der Grad der Durchfeuchtung des Substrates, auf welchem sich die Pflanzen entwickeln, von grossem Einflusse auf die Athmung derselben, so dass man schliessen darf, dass die Verstärkung des Wurzeldruckes die Athmung der Pflanze zu beschleunigen im Stande ist.

Endlich möge noch bemerkt werden, dass die Resultate Goglewski's, nach welchen das Verhältnis $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$ während der Entwicklung der Keimpflanzen des Rettigs zunächst immer kleiner wird, etwa am dritten oder vierten Tage das Minimum von 0.56—0.62 erreicht, auf dieser Höhe eine Zeit lang constant bleibt, um sich dann der Einheit immer mehr zu nähern, durch die vorliegenden Versuche eine vollkommene Bestätigung erfahren haben.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im agriculturchemischen Laboratorium der Universität in Krakau ausgeführt.

22. M. L. BRUNER. **O mechanizmie katalitycznego działania jodu na bromowanie.** (*Über den Mechanismus der katalytischen Jod-Wirkung bei der Bromsubstitution*). (Dynamische Untersuchungen etc. III Th.). (*Sur le mécanisme de l'action catalytique de l'iode dans la bromuration du benzène*). (Etudes dynamiques etc., III Mém.). Mémoire présenté par M. E. Bandrowski m. c.

Einleitung.

In seiner ersten Abhandlung¹⁾ hat der Verfasser versucht die verschiedenen Bromüberträger nach ihrer dynamisch gemessenen katalytischen Wirksamkeit streng miteinander zu vergleichen

¹⁾ Bulletin de l'Académie de Cracovie. Classe des sciences mathématiques et naturelles. Janvier 1901. Etudes dynamiques sur la bromuration etc.

und dabei bei der Jod-Katalyse zwei interessante Thatsachen bereits constatirt: 1) dass die Reaction auch in Reaktionsgemischen von 10 Mol. C_6H_6 auf 1 Mol. Br_2 sich nach dem bimolekularen Typus vollzieht, 2) dass dieselbe sich dem Gesetze nur bis zu einer Grenze streng fügt, die von der Concentration des angewandten Jods abhängig ist, und von wo ab die Konstanten eine aufs deutlichste ausgeprägte Abnahme erleiden. Diese erste Regelmässigkeit habe ich in dem Satze formell ausgesprochen, dass sich die überschüssige Benzolmenge als Lösungsmittel verhält, das an der Reaction scheinbar nicht betheilig ist. Einer Erklärung für dieses sonderbare Verhalten habe ich damals in der andere Ziele verfolgenden Untersuchung nicht nachgespürt.

In der vorliegenden Arbeit soll die Jod-Katalyse bei der Bromierung näher erörtert werden, um über den Mechanismus der Bromsubstitution in Jod-Gegenwart Aufschluss zu erhalten; es mussten daher folgende Fragen in Betracht gezogen werden: 1) behält die Reaction auch in Reaktionsgemischen, die verdünnter sind als 1 Mol. Br_2 auf 10 Mol. C_6H_6 , ihren bimolekularen Typus, 2) wie ändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Brom-Concentration bei gleicher Jod-Menge, 3) wie wird die Grenze, bei der die Reaction ganz ausserordentlich verlangsamt wird, mit wechselnder Jod-Concentration verschoben?

Versuchsmethode. Die Versuchsmethode, die ich bei meinen früheren Untersuchungen über die Bromierung angewandt habe, hat auch hier keine Aenderungen erfahren. Das in Glaskügelchen abgewogene Brom wurde in grosse Probierröhren gebracht und mit der berechneten und volumetrisch abgemessenen Menge benzolischer Jod-*bw.* Bromjod-Lösungen versetzt. Die zugeschmolzenen Probierröhren, in deren Innerem die Bromkügelchen durch Stossen zersprengt worden sind, wurden in einen Ostwald'schen Thermostat, dessen Temperatur gleich 25° (Normalthermometer) war, gebracht. Nach passenden Zeitintervallen ist der Inhalt der Probierröhren analysirt worden in der Weise, dass die Probierröhren vorsichtig von der Flamme abgeschmolzen und in concentrirte KI-Lösung entleert worden sind. Das ausgeschiedene Jod ist mit überschüssigem $Na_2S_2O_3$ versetzt und mit $\frac{1}{10}$ norm. Jod rücktitriert worden.

Versuchsergebnisse.

In sämtlichen untenstehenden Tabellen bedeuten: t — die Zeit in Tagen, a — die abgewogene Brommenge in Grammen, x — die in die Reaction eingetretene Brommenge, $x\%$ — x in Procenten ausgedrückt, K_1 — den Geschwindigkeitscoefficienten nach der monomolekularen Gleichung $K = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A-x}$, multipliziert mit dem Modulus der dekadischen Logarithmen, also $K_1 = \frac{1}{t} \log. \frac{A}{A-x}$, K_2 — den Geschwindigkeitscoefficienten nach der bimolekularen Gleichung für aequivalente Stoffmengen $K_1 = \frac{1}{t} \frac{x}{(A-x)A}$. A ist überall gleich 1 gesetzt worden. Die angewandte Jodmenge ist in allen Tabellen verzeichnet. Bei der Berechnung der Resultate ist sie natürlicherweise in Abzug gebracht worden.

Einfluss der Bromconcentration. Ohne Gegenwart von Jod lässt sich die Bromierung bei den Verdünnungen, die hier in Betracht kommen, wegen des allzu langsamen Verlaufes überhaupt nicht studieren. Die Anwesenheit eines Katalysators, dessen Concentration während der Reaction unveränderlich ist, kann jedoch, wie bekannt, auf den Typus der Reaction keinen Einfluss haben¹⁾.

Tabelle I.

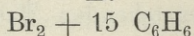
Katalysator Jod.; pro 1 gr. Br. — 0·300 gr. I. = 30% Jod.

A.

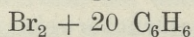
Br₂ + 10 C₆H₆.pro 1 gr. Br — 5·52 cm³ C₆H₆

t	a	x	$x\%$	K_1	K_2
$\frac{1}{12}$	1·121	0·503	44·9	3·3	9·75
$\frac{1}{8}$	1·282	0·684	53·4	2·7	9·20
$\frac{1}{6}$	1·101	0·666	60·5	2·4	9·06
$\frac{1}{4}$	1·181	0·840	71·1	2·1	9·69
					9·42
$\frac{3}{4}$	1·018	0·819	80·45		[5·47]
1	1·870	1·526	81·6		
2	0·945	0·795	84·1		
$\frac{23}{8}$	0·868	0·732	84·3		
7	2·186	1·880	86·0		[0·88]

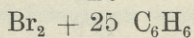
¹⁾ Ostwald, Lehrbuch der allgem. Ch. II, II. 262

B.pro 1 gr. Br. — 8,28 cm³ C₆H₆

t	a	x	$x^0/0$	K_1	K_2
$\frac{1}{4}$	0.990	0.384	38.8	0.856	2.54
$\frac{3}{8}$	0.788	0.389	49.5	0.792	2.61
$\frac{5}{8}$	0.960	0.601	62.6	0.673	2.68
$\frac{3}{4}$	0.756	0.507	67.1	0.643	2.72
1	1.735	1.287	74.2	0.587	2.85
					2.68
$\frac{25}{12}$	0.615	0.500	81.3		[2.09]
3	1.856	1.525	82.16		[1.5]

C.pro 1 gr. Br. — 11,04 cm³ C₆H₆

$\frac{3}{4}$	1.099	0.489	44.45	0.341	1.07
1	1.201	0.624	51.9	0.318	1.08
2	1.004	0.725	72.2	0.278	1.29
$\frac{19}{6}$	1.289	0.990	76.7	0.200	1.04
4	0.821	0.657	80.0	0.152	1.00
					1.09
5	1.036	0.841	81.27		[0.87]
6	1.152	0.940	81.6		
10	1.181	0.979	82.9		
32	1.626	1.386	85.3		

D.pro 1 gr. Br. — 13,80 cm³ C₆H₆

1	0.505	0.169	33.5	0.177	0.504 (?)
2	1.611	0.844	52.4	0.161	0.550
3	0.756	0.465	61.5	0.138	0.533
4	0.642	0.448	69.8	0.130	0.578
5	1.306	0.964	73.85	0.116	0.565
6	1.531	1.167	76.2	0.104	0.533
7	1.177	0.927	78.8	0.096	0.531
					0.542
10	1.304	1.052	80.7		[0.417]
15	1.441	1.229	83.3		

Aus der Tabelle geht unzweifelhaft hervor, dass auch in der grössten angewandten Verdünnung die Reaction sich ausgezeichnet dem bimolekularen Typus anschliesst. Während die K_1 -Werte bis zu der Hälfte des anfänglichen Wertes sinken, sind die K_2 -Werte nur geringen Schwankungen unterworfen. Die Reaction bleibt ja bei ca. 80·5% des umgesetzten Broms stehen: nach Erreichung dieser Grenze sinkt die Bromierungsgeschwindigkeit ganz ausserordentlich. Die Grenze des bimolekularen Verlaufes der Reaction ist von der Concentration des Broms unabhängig: in sämmtlichen Versuchen mit 10, 15, 20, 25 Mol. C_6H_6 hat sie denselben Wert von 80·5%. Vergleicht man das Resultat mit dem in der ersten Abhandlung gefundenen ¹⁾, wo bei 28·1% Jod die Grenze an 81·4% umgesetzten Broms gelegen war, bei 21·07% Jod dagegen — an 86·0%, und endlich bei 16% Jod auch für die Umsetzung von 92% Brom kein Sinken der Konstante bemerkbar war, so kann man mit Recht folgern, dass das Eintreten der Grenze der Reaction von der Jodmenge abhängig ist. Das der Stillstand der Reaction nicht durch etwaige reductive Wirkung des HBr auf den gebildeten C_6H_5Br in den angegeben Versuchsbedingungen ²⁾ verursacht werden kann, ist schon daraus ersichtlich, dass die Reaction, wie oben angegeben und wie noch weitere Beispiele zeigen werden, bei verschiedenen Concentrationen des gebildeten HBr zum Stillstehen kommt, was bei verzögernder Wirkung des Bromwasserstoffs nicht der Fall sein könnte. Dass sich während der Reaction kein Jodwasserstoff bildet, der dann reductiv auf C_6H_5Br einwirken könnte, ist experimentell direct nachgewiesen worden.

Einfluss der Jodconcentration auf die Grenze der Reaction. Ist das Eintreten der Grenze nur durch die Jodconcentration bedingt, so ist zu vermuthen, dass mit wachsender Jodconcentration zwar auch die Geschwindigkeitskonstante steigern wird, der Stillstand der Reaction jedoch schon bei geringerem procentischen Bromumsatz erreicht wird. Das Experiment hat dies in vollem Masse bestätigt. Die Versuche wurden jetzt in einem Reaktionsgemische von 40 Mol. C_6H_6 auf 1 Mol. Br_2 ausge-

¹⁾ Bulletin de l'Académie de Cracovie I. c. p. 40.

²⁾ In den Versuchen mit 20 und 25 Mol. C_6H_6 bleibt HBr zum grösstem Theil in Reaktionsgemische gelöst: in den Röhren ist nur ein unbedeutender Druck vorhanden.

führt, da bei den schliesslich sehr bedeutenden Jodconcentrationen dieselben in einer geringeren Menge C_6H_6 sich nicht lösen würden. Die angewandten Jodconcentrationen sind so gewählt worden, dass sie einfache Bruchtheile der für die Formel IBr nöthigen Mengen ausmachten. Die Ursache dieser Wahl wird später angegeben.

Tabelle II.

$Br_2 + 40 C_6H_6$; pro 1 gr. Br. — $22.08 \text{ cm}^3 C_6H_6$

A.

pro 1 gr. Br. — 0.3965 gr. Jod (39.65%) = Br + 0.250 I

t	a	$x \text{ gr.}$	$x\%$	K_1	K_2
1	0.692	0.130	18.6	0.089	0.227
$\frac{3}{24}$	0.644	0.220	34.1	0.082	0.234
$\frac{25}{2}$	1.088	0.472	43.4	0.079	0.245
4	1.389	0.717	51.6	0.079	0.267
5	1.245	0.698	56.1	0.071	0.255
6	1.443	0.882	61.1	0.068	0.261
8	1.139	0.754	66.1	0.059	0.244
11	1.362	0.990	72.5	0.051	0.244
					0.247
18	1.539	1.162	75.5		[0.171]
23	1.084	0.825	75.9		[0.137]

B.

pro 1 gr. Br. — 0.5947 gr. Jod (59.47%) = Br + 0.375 I

$\frac{31}{48}$	0.708	0.194	27.4	0.22	0.583
1	0.941	0.343	36.4	0.20	0.572
$\frac{75}{48}$	0.933	0.428	45.9	0.17	0.544
2	0.648	0.331	50.1	0.15	0.501
$\frac{5}{12}$	0.935	0.476	50.9	0.14	0.501
					0.540
3	0.965	0.543	56.1		[0.42]
7	0.821	0.519	63.2		[0.245]
12	1.076	0.716	66.5		[0.166]

C.

pro 1 gr. Br. — 0.793 gr. Jod (79.3%) = Br + 0.500 I

t	a	x gr.	$x\%$	K_1	K_2
$\frac{7}{48}$	0.693	0.091	12.9	4.1	1.00
$\frac{1}{6}$	0.788	0.108	13.8	3.9	0.96
$\frac{23}{96}$	0.811	0.159	19.9	4.0	1.01
$\frac{15}{48}$	1.240	0.288	23.2	3.7	0.96
$\frac{13}{24}$	0.975	0.321	32.9	3.2	0.90
$\frac{33}{48}$	0.791	0.305	38.55	3.1	0.94
					0.96
1	1.098	0.493	44.6		[0.800]
$\frac{5}{4}$	1.125	0.524	46.6		[0.700]
2	0.659	0.335	50.8		[0.515]
4	1.067	0.583	54.7		[0.30]

D.

pro 1 gr. Br. — 1.189 gr. Jod (118.9%) = Br + 0.750 I

$\frac{5}{24}$	1.008	0.167	16.5		[0.95]
$\frac{1}{3}$	0.824	0.180	21.8		[0.83]
$\frac{29}{48}$	0.638	0.162	25.4		[0.55]
$\frac{35}{48}$	0.908	0.255	28.2		[0.54]
$\frac{9}{8}$	0.888	0.269	30.1		[0.38]
$\frac{7}{4}$	0.892	0.302	33.8		[0.30]
$\frac{23}{12}$	0.730	0.271	37.1		[0.31]
3	1.055	0.405	38.5		[0.21]
6	0.910	0.406	44.6		[0.13]
11	0.855	0.437	51.1		[0.09]

E.

pro 1 gr. Br. — 1.586 gr. Jod (158.6%) = Br + I

$\frac{1}{4}$	0.863	0.079	9.15		[0.43]
$\frac{9}{24}$	0.886	0.128	14.4		[0.45]
1	1.292	0.218	16.9		[0.20]
2	0.798	0.182	21.5		[0.14]
$\frac{37}{12}$	0.946	0.226	23.9		[0.10]
4	1.477	0.410	28.0		[0.10]
$\frac{20}{3}$	0.913	0.327	35.8		[0.08]
9	0.670	0.254	37.9		[0.07]
18	1.146	0.544	47.5		[0.05]
52	1.289	0.698	54.1		[0.02]

4*

Aus der Tabelle II ist zu ersehen, dass im Einklang mit dem früher¹⁾ gefundenen Resultat die Geschwindigkeitskonstanten viel schneller wachsen als die Katalysatorconcentrationen. In der Tabelle III ist unter I — das Verhältnis der Jodconcentrationen, unter II — das Verhältnis der entsprechenden Geschwindigkeitskoeffizienten, unter α — das Verhältnis beider Reihen angegeben. Der Rechnung ist die kleinste Jodconcentration zu Grunde gelegt. Wie früher haben die Zahlen sub α einen aufsteigenden Gang:

Tabelle III.

I (J/J_0)	II (K/K_0)	α
$\frac{0.375}{0.25} = 1.5$	$\frac{0.540}{0.540} = 2.18$	1.45
$\frac{0.50}{0.25} = 2.0$	$\frac{0.96}{0.247} = 3.89$	1.94

Je grösser die angewandte Jodconcentration, desto früher tritt die Verlangsamung der Reaction ein. Für die Serien **E** mit 158,6% und **D** mit 118,9% Jod lassen sich überhaupt keine Konstanten K_2 -Werte erzielen. Die Geschwindigkeitsabnahme macht sich über das ganze Intervall der Reaction von Anfang an geltend. Die Bestimmung der Grenze kann nur ungefähr erfolgen, weil ja die Reaction bei dieser nicht vollkommen aufhört, sondern eine bedeutende Abnahme erleidet. Je grösser die Jodconcentration, desto undeutlicher wird die Abnahme. Wird aus den nächsten K_2 -Werten der wahrscheinlichste Grenzwert interpoliert, so erhalten wir:

Tabelle IV.

% des angewandten Jod	% des nicht umgesetzten Brom	Verhältnis der Brom- und Jodconcentrationen
79.3 (Tab. II)	60	0.75
59.5 (Tab. II)	47	0.78
39.65 (Tab. II)	26	0.65
30.0 (Tab. I)	19.5	0.66
25.2 ²⁾	17.0	0.68
21.1 ³⁾	14.0	0.66

¹⁾ Etudes dynamiques etc. I. c. p. 34.

²⁾ s. Tabelle V, weiter unten.

³⁾ Etudes dynamiques I. c. p. 40.

während das theoretische Verhältnis von Br : I für die Molekularformel $\text{Br I} = 0.632$ ist. Wir erhalten somit das interessante Resultat, worauf ich schon in meiner ersten Arbeit, jedoch auf viel kleinerem Material fussend, aufmerksam gemacht habe, dass die Bromierungsgeschwindigkeit zu sinken beginnt, wenn die zurückgebliebene Brommenge gerade für die Bildung des Bromjod aus der gesammten Jodmenge ausreicht. Der geringe Überschuss an Brom (in den präzisesten Versuchen 0.66 bis 0.68 statt 0.63) ist wohl theilweise auf Versuchsfehler in der Bestimmung der Grenze der Reaction, theilweise auf den für die Zurückdrängung der Dissociation des Bromjod nothwendigen Bromüberschusses zurückzuführen. Jedenfalls ist aus den Versuchen mit Sicherheit zu folgern, dass das Bromjod nur in ganz geringem Grade in Lösungen dissociert ist — ein Ergebnis, das mit den Resultaten der Untersuchungen von Stortenbeker über die Dissociationsverhältnisse der analogen Chlorjodverbindung im besten Einklang steht¹⁾. Es ist also nur das über die für BrI -Bildung nöthige Menge überschüssige Brom, das bromierend gemäss der bimolekularen Formel auf das Benzol einwirkt.

Bromjod als Katalysator. Ist dies der Fall, so muss Bromjod als Katalysator angewandt in der Weise seine Wirkung offenbaren, dass nur das überschüssige in Kügelchen abgewogene Brom nach der bimolekularen Gleichung für die Bromierung verbraucht wird. Tabelle V. giebt über die entsprechenden Versuche Auskunft. Das Bromjod wurde nach Bornemann²⁾ dargestellt. Es wurde in Wäagegläschen genau abgewogen, in passendem Volum abgekühlten Benzols gelöst und sofort in die Probierröhren gebracht. Für jeden Versuch wurde die Bromjodlösung unmittelbar vor dem Einbringen derselben bereitet, um einer Einwirkung auf C_6H_6 vorzubeugen.

In der Tabelle ist unter $x\%$ das umgesetzte Brom in Procenten des zugesetzten Broms ausgedrückt, unter $x_2\%$ — dagegen in

¹⁾ Zeitsch. Phys. Chemie **3**, 11; **10**, 184. Die Löslichkeit des BrI im Wasser, das ja ein stark dissociierendes Lösungsmittel ist, spricht ja auch für seine Beständigkeit in Lösungen. Die Frage kann nicht durch Molekulargewichtsbestimmung entschieden werden. Eine Löslichkeits — ev. spectroscopische Untersuchung wäre von Interesse.

²⁾ Lieb. Ann. **189**, 183.

Procenten der gesammten anwesenden Brommenge (als Br und BrI); ebenso beziehen sich die Konstanten K auf die x -Werte, die Konstanten K_2 auf die x_2 -Werte.

Tabelle V.

A.

$\text{Br}_2 + 15 \text{ C}_6\text{H}_6$ (pro 1 gr. Br — $8.28 \text{ cm}^3 \text{ C}_6\text{H}_6$). Katalysator BrI = 30% des abgewogenen Brom. (Concentration des gesammten Br. = $\text{Br}_2 + 12.6 \text{ C}_6\text{H}_6$; Jod = 25.2%).

t	a	x	$x^0\%$	$x_2^0\%$	K	K_2
$\frac{1}{6}$	0.801	0.326	40.7	34.2	4.1	3.11
$\frac{13}{48}$	0.958	0.517	53.9	45.4	4.3	3.07
$\frac{9}{24}$	0.962	0.604	62.9	52.9	4.5	3.00
1	1.000	0.900	90.0	75.6	9.0	3.10
						3.08
$\frac{49}{24}$	1.052	1.043	99.1	83.3	50	[2.45]
5	0.753	0.778	103.3%	86.9		[1.33]

B.

$\text{Br}_2 + 25 \text{ C}_6\text{H}_6$ (pro 1 gr. Br — $13.8 \text{ cm}^3 \text{ C}_6\text{H}_6$). Katalysator BrI = 30% des abgewogenen Brom. (Concentration des gesammten Br. = $\text{Br}_2 + 21 \text{ C}_6\text{H}_6$; Jod = 25.2%).

$\frac{17}{24}$	0.803	0.279	34.8	29.2	0.75	0.582 (?)
1	1.067	0.497	46.6	39.2	0.87	0.645
$\frac{23}{12}$	0.829	0.529	63.6	53.5	0.92	0.600
3	0.585	0.454	77.6	65.2	1.15	0.626
$\frac{19}{4}$	0.899	0.814	90.5	76.0	2.01	0.665
6	0.997	0.943	94.7	79.6	3.0	0.648
						0.627
$\frac{29}{3}$	1.109	1.100	99.2	83.3	13.0	[0.50]

C.

$\text{Br}_2 + 30 \text{ C}_6\text{H}_6$ (pro 1 gr. Br — 16.56 cm.³ C_6H_6). Katalysator $\text{BrI} = 30\%$ des abgewogenen Brom. (Concentration des gesammten Br = $\text{Br}_2 + 25.2 \text{ C}_6\text{H}_6$; Jod = 25.2%).

t	a	x	$x^0/\%$	$x_2^0/\%$	K	K_2
$83/_{48}$	0.735	0.326	44.4	37.3	0.46	0.344
$25/_{12}$	1.095	0.583	53.1	44.6	0.54	0.387
$8/_{3}$	0.938	0.558	59.4	49.9	0.55	0.374
3	0.798	0.509	63.7	53.5	0.59	0.384
$31/_{8}$	0.818	0.568	69.5	58.5	0.58	0.364
$4/_{3}$	0.766	0.575	75.1	63.1	0.64	0.366
$71/_{8}$	1.289	1.170	91.4	76.8	1.19	0.373
						0.370

Aus Tabelle V ist ersichtlich, dass die K -Werte, die sich auf das zugeführte Brom beziehen, einen aufsteigenden Gang haben und schliesslich, wenn die $x^0/\%$ -Werte über 100% ragen, jeden physikalischen Sinn verlieren. Berechnet man jedoch die K_2 -Werte, die sich auf das gesammte anwesende Brom beziehen, so zeigen diese Werte, wie die in früheren Tabellen eine ausgezeichnete Konstanz.

In der Tabelle VI ist eine Reihe zu Tabelle V paralleler Versuche verzeichnet, indem statt fertig dargestellten Bromjod, die entsprechende Jodconcentration angewandt und das Reactionsgemisch nach demselben molaren Verhältnis, wie in der Tabelle V, zusammengesetzt worden ist¹⁾. Die entsprechenden Zahlen der Tabellen V und VI sind in der Fehlergrenze ganz identisch, woraus zu schliessen ist, dass der für Bromjod charakteristische Dissociationszustand in der Lösung von beiden Seiten momentan erreicht wird.

¹⁾ Wegen Verrechnung ist die Reihe B statt nach dem Molar-Verhältnis $\text{Br}_2 + 21 \text{ C}_6\text{H}_6$ nach dem Verhältnis $\text{Br}_2 + 20 \text{ C}_6\text{H}_6$ zusammengesetzt. Der Werth K_2 für $\text{Br}_2 + 21 \text{ C}_6\text{H}_6$, = 0,610 ist aus den Daten der Reihe B und C interpoliert worden.

Tabelle VI.

Katalysator Jod: pro 1 gr. Br = 0.252 gr. I = 25.2% Jod.

A.

Br₂ + 12,6 C₆H₆ (pro 1 gr. Br. — 6.9 cm.³ C₆H₆)

<i>t</i>	<i>a</i>	<i>x</i>	<i>x</i> ₀	<i>K</i> ₁	<i>K</i> ₂
1/4	0.925	0.416	44.9	1.04	3.20
1/3	1.079	0.541	50.1	0.91	3.02
15/24	0.953	0.627	65.7	0.74	3.07
1	0.984	0.747	75.9	0.62	3.15
					3.11
39/24	0.840	0.691	82.2		[2.84]
2	1.819	1.520	83.5		[2.58]
3	0.956	0.808	84.5		[1.82]
7	0.958	0.825	86.1		[0.29]

B.

Br₂ + 20 C₆H₆ (pro 1 gr. Br — 11.04 cm.³ C₆H₆)

17/24	0.798	0.251	31.4	0.23	0.647
1	0.994	0.397	40.0	0.22	0.667
5/4	1.190	0.562	46.9	0.21	0.706
53/24	0.748	0.444	59.4	0.17	0.653
3	0.600	0.410	68.3	0.17	0.702
15/4	0.738	0.531	71.9	0.15	0.682
7	1.262	1.040	82.4	0.11	0.668
					0.675

auf Br₂ + 21 C₆H₆
interpoliert:
*K*₂ = **0.610**

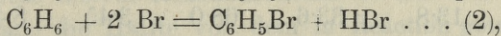
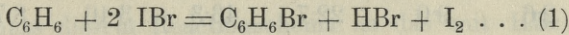
C.

Br₂ + 25.2 C₆H₆ (pro 1 gr. Br — 13.9 cm.³ C₆H₆)

11/12	0.764	0.177	23.2	0.13	0.330
2	0.952	0.398	41.8	0.12	0.359
11/4	0.776	0.365	47.1	0.10	0.324
47/12	0.818	0.474	57.9	0.09	0.349
5	0.783	0.497	63.4	0.087	0.347
27/4	0.801	0.568	70.9	0.08	0.362
10	0.853	0.672	78.86	0.067	0.373
13	0.783	0.646	82.3	0.058	0.358
15	1.030	0.854	82.91	0.051	0.324
					0.347

Theoretische Deutung.

Reaktionsordnung und Reaktionsgleichung der Bromierung. Das Endziel einer kinetischen chemischen Untersuchung ist, die richtige Reaktionsgleichung des betreffenden Vorganges aufzustellen. Nach den Tabellen I, II, V, VI hat sich die Bromierung entschieden als eine nicht monomolekulare Reaction herausgestellt, weshalb die übliche Formulierung der Reaction $C_6H_6 + Br_2 = C_6H_5Br + HBr$ verworfen werden muss, weil ja diese den monomolekularen Verlauf zur Folge haben müsste. Um den bimolekularen Verlauf durch eine Formelgleichung auszudrücken, könnte man a priori folgende zwei Reaktionsgleichungen in Betracht ziehen:



wovon die erste jedoch dadurch widerlegt wird, dass die Reaction gerade aufzuhören beginnt, wenn die Zusammensetzung des Brom-Jodgemisches der Formel BrI entspricht.

Bevor wir die Gleichung (2) in Erwägung ziehen, wollen wir noch die Reaktionsordnung in anderer Weise, als in den Tabellen geschehen, berechnen. Im allgemeinen eignet sich hierzu das Verfahren von van't Hoff¹⁾ und von Noyes-Ostwald²⁾. Das van't Hoff'sche Verfahren, das auf der kinetischen Differentialgleichung basiert ist, benöthigt die Kenntnis von dx/dt , und da wir in den Tabellen keine so nahe gelegenen Werte von $x\%$ haben, dass ihre Differenz durch die Zeit dividiert als der Differentialquotient dx/dt gelten könnte, so ist dies Verfahren in unserem Fall unanwendbar. Wir können aber dafür das Ostwald'sche Verfahren benützen, uns auf das Theorem stützend: die Zeiten, die bis zu dem gleichen Bruchtheile des gesammten Umsatzes verlaufen, verhalten sich umgekehrt wie die Geschwindigkeitsfactoren³⁾. In der unten stehenden Tabelle sind nach den Ergebnissen der Tabellen I, II, VI, die Zeiten berechnet (in Stunden), die bei jeder angewandten Verdünnung bis zu 40, 50, 60, 75 Procenten des Umsatzes verstrichen sind; aus dem Mittelwert jeder Reihe ist der

¹⁾ Studien zur Chem. Dynamik S. 87, auch Ostwald, Handbuch II, II, 233.

²⁾ Ostwald. Handbuch der allgem. Ch. II. II. 235.

³⁾ Ostwald. l. c. II, II, 235.

Wert Y nach der Formel $\left(\frac{C_1}{C_2}\right)^Y = \frac{t_2}{t_1}$ berechnet, wo C_1/C_2 das Verhältnis der Concentrationen, t_2/t_1 — das umgekehrte Verhältnis der zugehörigen Zeiten bedeuten. Wie bekannt, ist n — die Ordnung der Reaction — mit Y durch die Gleichung verbunden:

$$n = Y + 1.$$

Tabelle VII.

Katalysator 30% Jod.

	I	II	III	IV	II:I	III:I	IV:I
	$v=10\text{C}_6\text{H}_6; 15\text{C}_6\text{H}_6; 20\text{C}_6\text{H}_6; 25\text{C}_6\text{H}_6$						
$x=40\%$	1.78	6.34	14.4	32.4	3.27	8.11	18.03
$x=50\%$	2.6	9.0	22.7	43.3	3.46	8.77	16.65
$x=60\%$	4.0	13.8	33.6	68.0	3.45	8.40	17.00
$x=75\%$	6.7	24.7	64.8	131.5	3.67	9.67	19.65
					<u>3.66</u>	<u>8.76</u>	<u>17.84</u>
					Y	Y	Y
					<u>3.13</u>	<u>3.13</u>	<u>3.14</u>
						<u>3.13</u>	

Tabelle VIII.

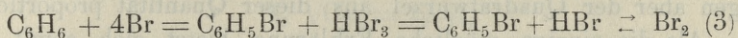
Katalysator 25.2% Jod.

	I	II	III	II:I	III:I
	$v=12.6\text{C}_6\text{H}_6; 20\text{C}_6\text{H}_6; 25.2\text{C}_6\text{H}_6$				
$x=40\%$	5.3	24.0	45.5	4.53	8.6
$x=50\%$	8.0	35.6	73.5	4.45	9.1
$x=60\%$	12.5	54.3	103.9	4.35	8.0
$x=75\%$	23.2	113.8	202.0	4.89	8.7
				<u>4.56</u>	<u>8.6</u>
				Y	Y
				<u>3.23</u>	<u>3.16</u>
				<u>im Mittel beider Reihen 3.14</u>	

Y ergibt sich im Mittel aller sehr gut stimmenden Versuche zu 3.14, während es für eine bimolekulare Reaction gleich 1 sein sollte. Nach dem Ergebnis des Ostwald'schen Verfahrens

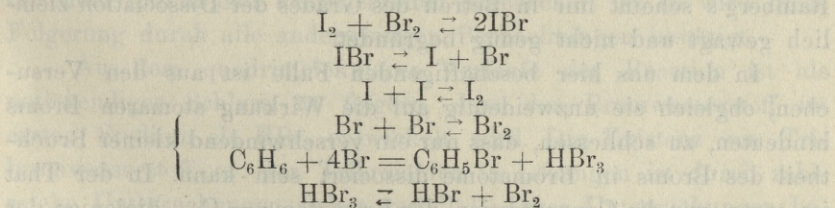
und dies ist ja die sicherste Kennzeichnung der Ordnung einer Reaction, mag sie auch durch Nebenreactionen verunstaltet sein, ist der Bromierungs-Vorgang entschieden quadrimolekular.

Wie sind nun die scheinbar sich widersprechenden Resultate des Ostwald'schen Verfahrens und der Konstanten-Berechnung in Einklang zu bringen? Dies ist nur in der Weise möglich, indem wir annehmen, dass eines der Reactionsproducte in solcher Form auftritt, dass es auch bei der angewandten Methode titrimetrisch bestimmt worden war und zwar in solcher Menge, dass der Vorgang dadurch von doppelt verkleinerter Ordnung erscheinen müsste. Das wahrscheinlichste Schema einer solchen Formulierung wäre:



Gemäss diesem Reactionsschema ist das mit HBr gebundene Brom gerade die Hälfte von dem in Reaction getretenen, die Reaction muss folglich von verkleinerter Ordnung erscheinen; und die richtige Ordnung kann nur durch Ermittlung des Concentrationseinflusses nach Ostwald gefunden werden.

Es werden sich somit in dem Reactionsgemische folgende Reactionen vollziehen ev. Gleichgewichte einstellen:



Diese Formulierung (3) der Bromsubstitution hat auf den ersten Blick manches Befremdende, obgleich sie direct aus den Experimenten gefolgert wird und keineswegs in der chemischen Literatur vereinzelt steht. Es mögen deshalb einige diesbezügliche litterarische Nachweise hier am Platze sein.

Dass die Brom- ev. Chlor übertragende Wirkung des Jod auf der Dissociation des Bromjodes und der Einwirkung von atomaren Brom beruhe, ist wohl die allgemein verbreitete Annahme gewesen¹⁾, ohne dass jedoch wirkliche in der Dynamik der Rea-

¹⁾ Vergleiche: Gatterman. Praxis des Organischen Chemikers. I. Auf. S. 221. Aber auch die widersprechenden Angaben S. 126.

ation begründete Beweise dafür geliefert wurden. Aber auch bei der Untersuchung von Bromsubstitutionsvorgängen, die ohne Katalysator verlaufen, haben sich Verhältnisse herausgestellt, die durch die Annahme atomar wirksamen Broms erklärt werden müssen¹⁾. In einer Untersuchung von L. Ramberg über die Einwirkung von Brom auf Phenylsulfonessigsäure und α . Phenylsulfonpropionsäure²⁾ ist constatirt worden, dass die Ordnung dieser Reaction bei „grösseren Concentrationen $\frac{3}{2}$, bei kleinen 2 ist. Nach den herrschenden Ansichten lässt sich dieser Umstand dahin interpretieren, dass die Concentration des activen Broms bei grosser Verdünnung der Gesamtconcentration, in weniger verdünnten Lösungen aber der Quadratwurzel aus dieser Quantität proportional ist“. „Als die einzige mögliche Erklärung bietet sich somit die folgende Annahme dar: die Brommolekel sind in der Lösung je nach der Verdünnung mehr oder weniger in einfache Atome gespalten und nur, oder wenigstens hauptsächlich diese „freien“ Atome sind an der Reaction betheiligt“³⁾. Aus seiner Untersuchung folgert Ramberg, dass bei der sehr kleinen Concentration, die er in wässrigen Lösungen angewandt hat, das Brom eine sehr weitgehende Dissociation in einfache Atome erhalten hat. Der Schluss Ramberg's scheint mir in Betreff des Grades der Dissociation ziemlich gewagt und nicht genug begründet.

In dem uns hier beschäftigenden Falle ist aus den Versuchen, obgleich sie unzweideutig auf die Wirkung atomaren Broms hindeuten, zu schliessen, dass nur ein verschwindend kleiner Bruchtheil des Broms in Bromatome dissociirt sein kann. In der That ist, wenn wir die Concentration der Bromatome = C_{Br} , diejenige der Brommolekel = C_{Br_2} setzen:

¹⁾ In einer Abhandlung „Über die Geschwindigkeit der Einwirkung von Brom auf Aethylalkohol“ (Zeit. phys. Ch. 38, 561) — hat St. Bugarszky für diesen Vorgang, der jedoch keine Substitution, sondern eine Oxydation gemäss der Formel $2C_2H_5OH + 2Br_2 = C_2H_3O_2C_2H_5 + 4HBr$ ist, die monomolekulare Gleichung erfüllt gefunden. Diese Vereinfachung des Verlaufes, da doch die Molekelzahl des Broms eine bimolekulare Reaction erwarten liesse, deutet auch vielleicht auf eine primäre einfachere Umsetzung. Da der Vorgang in einer Ionisierung des Broms besteht, so ist wahrscheinlicherweise die gemessene Reaction nur $Br_2 = 2Br'$, die nur durch Nebenreactionen begleitet ist.

²⁾ Zeit. physik. Chemie 34, 561.

³⁾ I. c. S. 583.

$$C_{\text{Br}}^2 = \lambda C_{\text{Br}_2}$$

$$C_{\text{Br}} = \lambda_1 \sqrt{C_{\text{Br}_2}} \dots (1) \text{ die Gleichgewichtsgleichung.}$$

In sämtlichen Rechnungen haben wir jedoch die Concentration des „wirksamen“ Broms d. h. die Concentration der Bromatome der Concentration des titrierbaren Broms gleich angenommen, d. h. wir haben $C_{\text{Br}} = \lambda_2 C_{\text{Br}_2}$ (2) gesetzt und dabei die Reaction als quadrimolekular gefunden und die bei der Berechnung der Konstanten scheinbare Bimolekularität erklärt. Es ergibt sich daraus, dass in dem vorliegenden Falle beide Beziehungen (1) und (2) identisch werden, woraus

$$\lambda_1 \sqrt{C_{\text{Br}_2}} = \lambda_2 C_{\text{Br}_2}$$

$$\lambda_1 = \lambda_2 \sqrt{C_{\text{Br}_2}}; \lambda_1 = \lambda_2 f(C_{\text{Br}_2}).$$

Da λ_1 und λ_2 Konstanten sind, so kann diese Gleichung nur dann erfüllt werden, wenn λ_1 und $\lambda_2 = 0$, d. h. die Concentration der Bromatome unmessbar klein ist. Die in jedem Zeitmoment existierende Zahl der freien Bromatome muss verschwindend klein gegen die Gesamtconcentration des Broms sein. Berücksichtigt man, dass Benzol in allen Beziehungen ein Lösungsmittel von associierender und keiner dissociierenden Eigenschaft ist, so wird diese Folgerung durch alle anderweitigen Beobachtungen bestätigt.

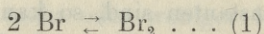
Aus dem quadrimolekularen Verlaufe der Reaction ist als nothwendiger Schluss zu folgern, dass der Bromwasserstoff im ersten Stadium als HBr_3 entwickelt wird. Die Existenz von Tribromwasserstoff ev. von Tribromiden in Lösungen ist durch zahlreiche Untersuchungen sicher gestellt¹⁾. Diese Untersuchungen beziehen sich hauptsächlich auf wässrige Lösungen, wo die Bromwasserstoffsäure ebenso wie ihre Salze in Ionen gespalten ist. Aus der Untersuchung Roloff geht jedoch hervor, dass sich das Brom bei Bildung von Tribromiden in gleicher Menge an die Brom-Ionen wie an die undissocierten HBr -Molekel anlagert. Auch Wildermann hat ganz ähnliches gefunden. Die Entstehung von Tribromwassertoff bei der Einwirkung von Brom auf Aethylalkohol (80%) ist auch direct von Bugarszky²⁾ beobachtet worden und

¹⁾ M. Wildermann. Z. phys. Chem. 11, 422; Jakowkin. Z. phys. Chem. 13, 541; 20, 22; Roloff. Z. phys. Chem. 13, 341.

²⁾ Zeit. phys. Ch. 38, 564.

hat sich in einer Verzögerung der Reaction gekennzeichnet. Es ist also der höchst wahrscheinliche Schluss zu ziehen, dass in einem nicht ionisierenden und associierenden Lösungsmittel, wie das Benzol es ist, Tribromwasserstoff umso leichter entstehen kann. Versuche über die Löslichkeit des gasförmigen HBr in benzolischen Bromlösungen, die die Frage entscheiden können, werden in nächster Zeit angestellt.

Die Katalytische Wirksamkeit des Jods beruht nach den oben verzeichneten Ergebnissen in einem primären Dissociationszustand des Bromjod gemäss der Formel $\text{BrI} \rightleftharpoons \text{I} + \text{Br}$. Selbstverständlich muss dieser Dissociationszustand eine viel grössere Gleichgewichtskonstante haben als der Dissociationszustand $\text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{Br}$, worauf die bromübertragende Wirkung des Jods begründet ist. Die gebildeten Brom-Atome treten gleichzeitig in zwei simultanen Reactionen ein, nämlich:



$\text{C}_6\text{H}_6 + 4\text{Br} = \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr}_3 \dots (2)$, von denen nur die zweite sich mit messbarer Geschwindigkeit vollzieht und auch bei der angewandten Methode einzeln zur Messung gelangt. Werden die Brom-Atome durch den Bromierungsvorgang weggeschafft, so entstehen aus den vorhandenen Brom-Molekeln gemäss der Gleichung (1) neue, bis der für BrI charakteristische Gleichgewichtszustand erreicht wird. Wird jedoch die Grenze erreicht, wo das übrig bleibende Brom gerade zur Bindung des vorhandenen Jods ausreicht, so wird die Reaction ausserordentlich verlangsamt, weil durch Wegschaffung von Brom die relative Concentration des „freien“ Jods wächst und nach allgemeinen Principien die Dissociation des Bromjods zurückgedrängt wird.

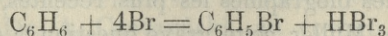
Die Rolle der Dissociation für das Zustandekommen der Reactionen. Es seien noch am Schlusse einige allgemeine Bemerkungen gestattet. In dem oben geschilderten Falle ebenso wie in zahlreichen anderen¹⁾ — es sei nur an die Activität des „status nascens“ erinnert — hat sich das Ergebnis herausgestellt, dass es nicht die Molekel als zusammengesetzte Complexe sind, die an chemischen Reactionen in erster Reihe theilhaftig sind, sondern nur Bruchtheile derselben, seien sie als einfache Atome, oder als elektrisch beladene Ionen anwesend. Betrachten wir einer-

¹⁾ Vergl. Euler. Zeit. phys. Ch. 36, 641.

seits die chemische Trägheit vieler Elemente, wie z. B. des Wasserstoffes, Sauerstoffes, Stickstoffes, das Ausbleiben der heftigsten Reactionen ohne wenn auch Spuren von Feuchtigkeit, und andererseits die ausserordentliche Reactionsfähigkeit stark complicierter organischer Stoffe, wie z. B. der Eiweisstoffe, die in verschiedener Richtung dissociert werden können, betrachten wir ferner solche Vorgänge wie die Activierung des Sauerstoffes, so müssen wir vermuthen, dass eine vorhandene Dissociation der Molekel eine Bedingung für ihre Reactionsfähigkeit ist. Um sich eines sinnlichen Bildes zu bedienen, scheint die Rolle der Dissociation bei der Vollziehung chemischer Reactionen die gleiche zu sein, wie z. B. die einer Verletzung bei Verwitterung der Krystalle. Ein absolut undissociertes Molekel wäre dann auch überhaupt nicht reactionsfähig. Wird diese Betrachtungsweise fortgesetzt, so liessen sich dann alle chemisch kinetischen Fragen, die zur Zeit rein experimentell begründet sind, an die Gleichgewichtslehre und folglich auch an die Thermodynamik anlehnen, was als ein unbestrittener Fortschritt bezeichnet werden müsste. Die Betheiligung der Bruchstücke der Molekel an der Reaction kann ebenso als eine Vereinfachung — was bis jetzt fast ausschliesslich beobachtet wurde, wie ebenso als eine Complicierung und Erhöhung der Reactionsordnung erscheinen. So wird, wie bekannt, das AsH_3 z. B. nicht nach der quadrimolekularen Gleichung gemäss der molaren Formel $4\text{AsH}_3 = \text{As}_4 + 6\text{H}_2$, sondern nach der monomolekularen Gleichung gemäss der atomaren Formel $\text{AsH}_3 = \text{As} + 3\text{H}$ zersetzt¹⁾. In unserem Falle dagegen ist die atomare Gleichung eine compliciertere als die molare, indem die Bromierung statt monomolekular zu verlaufen, wie dies aus der molaren Formel $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Br}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr}$ zu folgern wäre, sich zum ersten bekannten Beispiel eines quadrimolekularen Vorganges herausgestellt hat.

Zusammenfassung.

1) Es wurde die Bromierung des Benzols in Jod-Gegenwart als quadrimolekularer Vorgang gemäss der Gleichung



verlaufend erkannt.

¹⁾ Über andere diesbezügliche Fälle s. Ostwald. Handbuch II, II, 242.

2) Es wird der Mechanismus der bromübertragenden Wirkung des Jods erörtert.

3) Es wird auf die Wichtigkeit der Dissociation für chemische Kinetik hingewiesen.

Krakau, II. Chemisches Laboratorium der Jagiellonischen Universität.

23. M. LOUIS ANTOINE BIRKENMAJER m. c. **Mikołaj Kopernik**. Cześć pierwsza **Studia nad pracami Kopernika oraz materiały biograficzne**. W Krakowie MCM (4^o, str. XIII i 709, wśród tekstu ryciny i fototypie). (*Nicolas Copernic*. Première partie. *Etudes sur les travaux du célèbre astronome et matériaux pour servir à sa biographie*). Cracovie MCM (in 4^o, pp. XIII et 709, texte orné d'illustrations et de phototypies).

Malgré le grand nombre d'ouvrages que l'on possédait déjà sur Copernic, biographies plus ou moins volumineuses, études consacrées à certaines époques, même à certains détails de sa vie, on ne peut nier qu'un grand nombre de faits relatifs à ce sujet étaient encore enveloppés d'obscurité. Non seulement on ignorait plusieurs événements, purement extérieurs, de sa vie privée ou scientifique, mais surtout on n'avait pu résoudre encore une question autrement essentielle, celle de déterminer les influences qui ont donné la première impulsion à ses idées critiques sur les théories astronomiques de son temps et les voies par lesquelles il a été conduit à son immortelle découverte du système héliocentrique.

Les biographies, même les plus détaillées de Copernic, ne nous apprennent rien à ce sujet, ou presque rien; elles ne nous offrent guère que des conjectures plus ou moins probables, mais peu fondées. C'est pourtant là le point qui doit éveiller le plus vivement notre intérêt; car ce ne sont pas les incidents de sa vie quotidienne, mais bien l'acte immortel de sa pensée, qui a élevé Copernic au rang des plus puissants génies dont s'honore l'humanité.

Même dans les biographies les plus récentes, comme celles de MM. L. Prowe et A. Müller cette grave question a été à peine effleurée. Ecrire l'histoire de la pensée et de la création de Copernic est une entreprise si difficile, que l'on ne saurait certes reprocher aux précédents auteurs les lacunes de leurs travaux, ni diminuer l'es-

time due à leur mérite; mais on est pourtant forcé de le reconnaître, un véritable tableau historique, qui parlerait au lecteur par la seule puissance de la vérité et le ferait, pour ainsi dire, assister au développement des conceptions de ce magnifique génie, un tel tableau n'est encore qu'à l'état de pieux désir et sa réalisation présente encore bien des difficultés. La principale consiste en un manque presque absolu de sources immédiates, Copernic ne nous apprenant lui-même que bien peu de choses sur les voies qui l'ont conduit à sa grande découverte.

L'auteur de l'ouvrage faisant l'objet de cette notice, qui s'occupait depuis longtemps d'études critiques sur le „*De revolutionibus coelestibus*“ et sur d'autres écrits de Copernic, fut frappé de plusieurs faits importants ou détails curieux, échappés jusqu'ici à l'attention des historiens et qui lui parurent bien propres à éclaircir la genèse et le développement du nouveau système astronomique. Encouragé par les premiers résultats obtenus à poursuivre ses recherches avec ardeur, il parvint à se procurer un nombre considérable de faits se rapportant soit à la vie du grand astronome, soit à son activité scientifique et à l'histoire de ses idées créatrices.

En 1896, alors qu'on préparait la célébration du jubilé du 500^e anniversaire de l'Université Jaguellonienne à Cracovie, la Classe des mathématiques de l'Académie des Sciences conçut le projet de publier une nouvelle édition des *Opera omnia* de Nicolas Copernic, le plus célèbre élève de notre plus ancienne institution scientifique — édition qui devait être suivie d'une biographie de l'astronome, conçue selon les principes énoncés plus haut, ainsi que d'une bibliographie complète des ouvrages le concernant. Le peu de temps dont on disposait pour exécuter une entreprise de si haute importance fit qu'on résolut de procéder progressivement, pour ne l'achever que dans un terme plus éloigné. L'auteur, membre de la Commission académique élue dans ce but, fut chargé de l'exécution de la majeure partie du projet. Comme on reconnut bientôt la nécessité de faire des recherches dans les bibliothèques et archives étrangers, il entreprit (août-septembre 1896), en commun avec le paléographe M. le Dr. A. Czuczynski, un voyage à Prague (Bohême) pour y comparer soigneusement toutes les éditions du *De revolutionibus coelestibus* avec l'autographe de Copernic appartenant au comte Erwin Nostitz. Ce pénible travail qu'ils firent en commun

conduisit à un résultat imprévu. Ils constatèrent que même l'édition de 1873, la plus correcte de toutes, contient encore une assez grande quantité de déviations de l'original, erreurs évidentes de lecture, parfois assez considérables, qui altèrent les pensées de l'astronome et ne peuvent en aucune façon être désignées comme variantes. Outre cela, en examinant le manuscrit autographe ils parvinrent à se convaincre qu'il existe un certain nombre d'intercalations, de corrections et de retranchements, exécutés anciennement, mais par une main autre que celle de Copernic.

Cette dernière circonstance, que les éditeurs de 1873 n'ont pas aperçue, justifie la nécessité d'une nouvelle édition de cette oeuvre d'autant plus que les passages en question sont presque toujours conformes à *l'editio princeps* (Nuremberg 1543), dont on connaît le triste sort. La lettre de l'évêque Gise, ami de Copernic adressée à George Joachim Rhaeticus¹⁾, pleine d'indignation contre la perfidie de l'imprimeur Petrejus et de l'astrologue Jean Schoner, ainsi que les révélations de Kepler sur la correspondance du prédicateur Osiandre, falsificateur de la préface de l'oeuvre, nous ont depuis deux siècles révélé les machinations envieuses de gens obscurs contre la sublime découverte. Un hasard heureux, s'ajoutant à ces indices, nous fait connaître encore un des malhonnêtes falsificateurs du manuscrit du grand philosophe. L'auteur trouva dans la bibliothèque royale à Berlin un manuscrit autographe contenant le *Commentaire d'Erasmus Reinhold* (1511—1553), ami de Rhaeticus, sur *l'oeuvre de Copernic* — commentaire inédit que l'on croyait perdu depuis longtemps. Une comparaison détaillée de nombres, phrases et noms propres, communs à l'un et à l'autre texte, prouva avec toute évidence que Reinhold avait eu sous ses yeux l'autographe de Copernic encore avant qu'on ne l'eût remis à l'imprimerie de Nuremberg, c'est-à-dire avant les trois imposteurs que nous avons déjà nommés. C'est donc probablement à la main de Reinhold qu'on doit attribuer la plupart des corrections étrangères etc., qu'on rencontre dans le manuscrit de Prague.

A cause de toutes ces circonstances, dans le détail desquelles nous n'entrons pas ici, une nouvelle édition de l'oeuvre principale de Copernic devenait un travail assez compliqué; il fallait, pour réduire le texte de l'autographe à l'état dans lequel l'astronome

¹⁾ Editée pour la première fois en 1618 à Cracovie par Jean Broscius.

avait désiré le voir en le confiant à Rhaeticus, éliminer tout apport étranger. Une pareille révision du texte, chose toujours très laborieuse, offrait dans ce cas encore plus de difficultés, car ce n'est que pour une partie du manuscrit que les passages en question peuvent nous livrer des indices paléographiques, unique instrument sûr et décisif sur lequel la reconstruction du texte peut s'appuyer. Certes, en face des intercalations et des changements effectués avec une écriture différente de celle de Copernic, la décision est très facile; elle l'est même là où sur deux versions d'un même passage l'astronome lui-même en a rayé une. Plus difficiles à éclaircir sont les passages assez nombreux où aucune des deux ou trois versions n'a été effacée. Quelle est celle que Copernic considérait comme définitive?... Parfois on peut faire un choix grâce à des indices purement extérieurs, par exemple l'examen du contexte, les légères différences observées dans l'écriture de Copernic qui a varié à diverses époques de sa vie, la variété du papier et de l'encre, etc., mais il y a bien des cas où une telle étude morphologique, appliquée au diagnostic des infirmités du texte, se montre tout-à-fait inefficace.

Et ce qui cause encore plus d'embarras, ce sont les ratures que porte le manuscrit. Sans doute, Copernic lui-même en a fait un certain nombre; mais il est tout à fait impossible de songer à les lui attribuer toutes et cela non seulement à cause de plusieurs faits matériels révélés par une observation minutieuse, mais surtout parce que le texte ainsi présenté manque de cohérence et qu'il faut absolument, pour en rétablir le sens, y ajouter les phrases biffées.

Ceci suffit pour donner une idée du long et pénible travail qu'exige la reconstitution du texte original et définitif de l'oeuvre principale de Copernic. L'appréhension de retomber dans les erreurs et les illusions des éditions précédentes, ainsi que l'expérience acquise déjà par la révision des deux premiers livres du texte, prémunirent les personnes chargées de préparer la future édition contre une hâte mal placée; aussi résolurent-elles de s'occuper d'abord des études préparatoires. C'est ainsi que l'auteur fut amené à poursuivre ses recherches sur le cours de la pensée astronomique de Copernic et qu'il se mit à amasser de nouveaux matériaux pouvant contribuer à mieux éclaircir l'histoire de sa vie et de son activité scientifique.

Dans ce but, l'auteur fit pendant le printemps et l'été de l'année

1897 deux voyages, l'un en Allemagne méridionale, le second en Allemagne septentrionale, le Danemarck et la Suède. Profitant de l'arrière-saison et de l'hiver de la même année, il s'occupa assidûment de recherches dans les archives et les bibliothèques du pays, surtout à Cracovie; en même temps, par ses soins et grâce à l'aimable médiation de plusieurs Savants de l'étranger, on fit des recherches analogues, dans quelques bibliothèques d'Angleterre, de France, d'Italie et de Russie.

Ces efforts réitérés n'ont point été infructueux; peu à peu l'auteur réunit un assez grand nombre de détails encore inconnus, parmi lesquels se trouvent des notes de valeur secondaire mais aussi des faits de haute importance. Le lecteur trouvera les principaux d'entre ces derniers, énumérés dans la deuxième partie de cette notice. Les nombreux petits détails recueillis, peu éloquents lorsqu'on les considère séparément, acquièrent par un rapprochement mutuel plus de valeur et ils ont rendu de vrais services pour l'éclaircissement d'une foule de brèves et parfois énigmatiques annotations de Copernic, connues antérieurement, ou recueillies par l'auteur en feuilletant à Upsal les livres qui ont appartenu jadis au grand astronome.

Le désir de former de tous ces détails hétérogènes un tout organique, c'est-à-dire une chaîne logique des causes et des effets, dominait sans cesse l'auteur durant le cours de ses recherches. Il est inutile d'ajouter que, à ce point de vue, les résultats obtenus par l'étude du texte de l'oeuvre principale de Copernic, ont été de la plus grande utilité. Avec ses corrections, ratures, intercalations, surcharges et transpositions de feuillets, variations de l'écriture de Copernic, avec les différences observées dans les encres et les filigranes du papier, l'autographe de Prague est une mine abondante de faits liés étroitement à l'histoire de la composition de cette oeuvre immortelle. Mais ici l'auteur a dû se tracer la voie à lui-même, car dans cette partie de ses études, il n'avait, pour ainsi dire, aucun prédécesseur et à l'exception de quelques remarques isolées dans la préface de l'édition de Thorn, aucun ouvrage concernant Copernic ne pouvait lui servir de guide.

L'interprétation de certaines particularités de l'autographe, n'a point été facile. On y rencontre fort souvent des contradictions entre les valeurs numériques adoptées pour différents éléments, des valeurs diverses pour une même quantité astronomique (p. ex. les

parallaxes, les distances, les excentricités, les révolutions, les dimensions des épicycles etc.) — enfin des nombres dont l'origine semblait d'abord énigmatique. Tout cela ne devint intelligible que lorsque l'auteur eût remarqué la différence qualitative qui existe entre le système héliocentrique du „*Commentariolus*“ et celui des „Révolutions“ et qu'il eût constaté que le génial astronome avait successivement élaboré deux mécanismes héliocentriques de l'univers. C'est en poursuivant le même objet que l'auteur se convainquit à l'aide de comparaisons et de calculs *a posteriori*, que les notes de Copernic, disséminées sur son exemplaire manuel des *Tabulae astronomicae regis Alphonsi* (ed. Venet. 1492) conservé à Upsal, renferment les plus anciennes supputations et considérations qui l'avaient amené à édifier son premier système héliocentrique, exposé dans le *Commentariolus* et fort différent de celui qu'il présenta plus tard dans les „Révolutions“.

Diverses circonstances prouvent surabondamment que le *Commentariolus* fut composé avant 1512 et que quelqu'un l'a copié encore avant 1515, c'est-à-dire avant l'époque où Copernic commença à transformer presque entièrement son mécanisme héliocentrique à deux épicycles en un mécanisme héliocentrique exentrico-monoépicyclique, entreprise consommée dans l'autographe de Prague. C'est donc à tort que M. le prof. Curtze et d'autres auteurs prétendent que Copernic avait composé le *Commentariolus* en 1533 ou même en 1539 (1), que ce traité devait, pour ainsi dire, annoncer¹⁾ la prochaine apparition des „Révolutions“, que l'exposition de la nouvelle doctrine que fit en 1533 Jean Albert Widmanstadt dans les jardins du Vatican en présence du pape Clément VII, ainsi que la lettre du cardinal Nicolas Schomberg (1536), ont été so-disant occasionnées par la récente apparition du traité en question, et enfin, qu'une certaine mention dans la lettre de Gemma Frisius à l'évêque Dantiscus (d. d. Lovanii 13 Kal. Augusti 1541), devait s'y rapporter. En vérité, le *Commentariolus* naquit au moins trente

¹⁾ „Selbstanzeige eines Buches (= Revolut.)“, c'est ainsi que le prof. Curtze a qualifié ce traité, sans s'apercevoir qu'il contient des thèses contradictoires aux thèses énoncées dans les „Révolutions“. Ces dernières ont été en effet annoncées, mais c'est par la dissertation de Rhaeticus intitulée *Narratio prima*, qui parut pour la première fois en 1540, et que l'évêque Gise nommait „*furgende Anzeigung*“, dans sa lettre au prince Albert de Prusse.

ans avant la dernière date, et au moins vingt-cinq ans avant l'épître du cardinal Schomberg à Copernic.

Nous nous sommes arrêtés aussi longuement sur l'un des résultats que nous avons obtenus, moins à cause de son importance propre ou des éclaircissements qu'il est susceptible d'apporter pour l'histoire de la genèse de la grande découverte astronomique, que parce que cet exemple nous a paru propre à bien montrer au lecteur quels ont été, dans nos „Etudes“, le but poursuivi et les méthodes appliquées. C'est par des procédés analogues que nous avons réussi à constater et à prouver un nombre assez considérable de faits fondamentaux qui à leur tour devinrent de nouveaux points de départ pour les recherches ultérieures.

Jusqu'à présent, on s'était peu occupé de travaux de ce genre sur Copernic; il ne faut donc pas s'étonner qu'on n'eût réuni qu'un aussi petit nombre de faits relatifs à ce sujet et qu'on ne fût même pas arrivé à déterminer l'époque à laquelle se forma, chez Copernic, la conception du nouveau système astronomique, non plus que les circonstances dans lesquelles se produisit cette conception. Chose étrange, on n'avait jamais encore comparé d'une façon détaillée les „Révolutions“ avec *l'Almageste* de Ptolémée, principal recueil des observations astronomiques anciennes et si souvent utilisé par Copernic, ou de sa Trigonométrie avec le traité homologue de Régiomontan. Personne, à ce qu'il semble, n'avait cherché à découvrir d'où il avait pu tirer le recueil d'observations des astronomes arabes (Albategni, Thâbit, Arzahel, Alpetragius), vu que la traduction latine de leurs ouvrages n'a été éditée qu'en 1537, et en partie seulement, alors qu'il n'en avait plus besoin, la composition des „Révolutions“ étant à cette époque achevée depuis plusieurs années; vu que les traités d'Arzahel n'existent encore aujourd'hui qu'en manuscrits arabes; vu enfin que *l'Almageste* de Ptolémée provenant du II^{me} siècle de notre ère ne peut aucunement contenir les observations arabes, faites au moyen-âge. Citons encore, parmi les nombreuses questions intéressantes qui n'avaient pas encore été discutées, celles-ci: Toutes les observations anciennes renfermées dans *l'Almageste* ont-elles été introduites dans les *Révolutions*? S'il n'en est pas ainsi, quelles ont pu être les raisons qui ont déterminé le choix de Copernic? Comment se peut-il faire que dans les „Révolutions“ les noms des mois égyptiens et attiques soient écrits correctement, alors qu'ils sont si

monstrueusement déformés dans une ancienne traduction latine de l'Almageste ¹⁾ et dans les „Tabulae Alphonsi“.

C'est en cherchant à fournir à toutes ces questions des réponses appuyées de raisons solides et libres d'hypothèses, que nous sommes parvenus à rassembler les faits indispensables à l'éclaircissement de la genèse et du développement de la découverte de Copernic. L'auteur a consacré la majeure partie de son ouvrage à l'exposé de ces faits. Il n'est pas donné à un seul individu de mener à bien, dans toutes ses parties, une telle entreprise; aussi l'auteur s'estime-t-il largement payé de sa peine par les résultats obtenus qui, il l'espère, faciliteront la tâche des historiens futurs, d'autant plus qu'une partie considérable des faits établis concerne une époque de la vie de Copernic sur laquelle nous ne possédions que de ternes et insuffisantes données.

Les résultats de ces recherches forment l'objet des chapitres I—XIV de notre ouvrage et occupent un peu plus de la moitié du livre. Les chapitres suivants (XV—XXXIV) renferment des matières beaucoup plus variées; c'est un recueil de différents renseignements relatifs à la biographie de Copernic. Le second volume de la publication contiendra un récit chronologique de la vie et de l'activité scientifique du grand astronome, basé sur les faits connus antérieurement ainsi que sur les résultats des recherches récentes.

Pour permettre au lecteur de s'orienter plus aisément dans cet ouvrage d'une assez grande étendue, nous indiquerons ici rapidement les principaux résultats obtenus par l'auteur ²⁾.

1. L'auteur établit que la source la plus ancienne et la plus abondante de toute espèce d'informations (outre les observations arabes susdites, voyez la page 7 de ce bulletin) a été pour le jeune astronome le traité posthume de Peurbach et de Régiomontan intitulé

¹⁾ C'est-à-dire dans la traduction latine d'une version arabe de Gherard de Crémone (XII-me siècle de notre ère), traduction imprimée pour la première fois par Liechtenstein à Venise en 1515, et qui est l'unique texte de ce traité connu de Copernic à l'époque où il travaillait à son oeuvre principale. L'opinion de plusieurs biographes, même des plus récents, que Copernic avait connu vers sa trentième année l'original de la Μεγίστη Σύνταξις de Ptolémée, et que c'était précisément pour étudier cet ouvrage qu'il avait appris la langue grecque, est complètement erronée. Voyez la réfutation de cette opinion dans le Chapitre X de mon ouvrage, pag. 242, 264 et suiv., et 285.

²⁾ Nous marquons les plus importants d'entre eux par un astérisque*; les chiffres romains désignent les chapitres et les chiffres arabes les pages du livre.

Epitome in Almagestum Claudii Ptolomei, édité pour la première fois en 1496 à Venise par J. B. Abiosus; il s'est servi de ce traité dès 1497, au moins dix-huit ans plus tôt que de la traduction latine de la Grande Syntaxe de Ptolémée, dont l'édition „princeps“ ne parut qu'en 1515. (I entier; III, 86 et suiv.; comparez avec le Nr. 4 de cette liste).

2. But dans lequel Copernic a fait une observation parallactique de la Lune à Bologne le 9 mars 1497. (I, 18—22; VII 160—161, 188—191; XI, 317; XXIII, 515—516).

3. Circonstances qui ont donné le premier éveil aux idées novatrices de Copernic en Astronomie. (I, 19—22; II, 58—60; VII, 187—190; XIX, 445 et passim).

4. Un témoignage évident du rôle important qu'a joué l'*Epitome* dans les études du jeune Copernic est l'erreur remarquable de huit ans entiers qu'il a commise dans sa théorie de la planète Vénus (I, 10; X, 271—272 et 289—292. Comparez aussi le Nr. 34 de cette liste).

*5. Les quatre ouvrages conservés à Upsal, reliés en deux volumes, à savoir: „l'Euclide“ et l'Astrologie de Haly aben Ragel, puis les „*Tabulae astronomicae regis Alphonsi*“, et les „*Tabulae directionum*“ de Régiomontan — ont été acquis par Copernic dès l'époque de ses études à Cracovie. Parmi les nombreuses annotations, provenant de diverses époques de sa vie et couvrant les reliures et les marges de ces volumes, les plus anciennes datent de son séjour à Cracovie (II, 26 et suiv.; VII, 191—193).

6. Interprétation d'une inscription astronomique en chiffres grecs et conclusions qu'on en peut tirer (II, 32—35 et 65—66).

7. Comparaison des débris des travaux de Copernic en géographie et en géodésie avec les passages correspondants de son oeuvre principale etc. (II, 36—37; XII, 334 et suiv.; XIII, 345—346; XXVII, 562—565).

8. Dans sa construction héliocentrique primordiale (voyez le Nr. 14 de cette liste) Copernic a rapporté toutes ses observations au méridien d'Alexandrie, et non au méridien de Cracovie qu'il adopta plus tard (II, 40—41).

9. Travail auquel s'est livré Copernic pour établir son catalogue d'étoiles fixes, d'après ses notices (II, 42 et 66-69; X, 256—260).

10. Copernic fit de pénibles efforts pour déterminer convena-

blement les rayons de deux épicycles de la Lune, ces efforts sont trahis par plusieurs inscriptions de sa main découvertes récemment (II, 47—50 et 53—54).

11. Il avait d'abord adopté des parallaxes de la Lune pendant les syzygies et surtout pendant les quadratures, fort différentes de celles de Ptolémée, mais très différentes aussi de celles qu'il adopta finalement dans les „Révolutions“ (II, 54—56; X, 246—248).

*12. Pendant le temps de ses études à Cracovie il avait copié une table détaillée des parallaxes de la Lune¹⁾, valable seulement pour le parallèle de cette ville, table très peu exacte et très différente de celle que l'on trouve dans les „Révolutions“. Il l'avait sans doute copiée aux leçons sur les „Tabulae resolutae“ ou plutôt à celles sur les „Tabulae eclipsium“ à l'Université de Cracovie, car elle est identique, même pour la disposition, à celle qui se trouve dans tous les exemplaires manuscrits des „Tabulae resolutae“, conservés à la bibliothèque Jaguellonienne, qui ont appartenu à des écoliers de Cracovie à la fin du XV-me siècle. (II, 56-58). Cette remarque permet d'indiquer avec certitude le nom d'un des maîtres de Copernic en Astronomie et aussi, grâce à d'autres renseignements, de découvrir encore deux autres de ses professeurs à Cracovie; ce détail est réservé pour le second volume de l'ouvrage.

*13. Réfutation de l'opinion de plusieurs auteurs qui fixent pour la composition du „Commentariolus“ une date postérieure d'au moins un quart de siècle à la date véritable. Les résultats et les théories contenus dans ce traité, ont été élaborés avant 1509, Copernic l'avait composé avant 1512 et l'opuscule sortit de son atelier avant 1515. (I, 16—17; II, 64; VII, 182 et surtout III, 70—80, 82 et XIV, 384—387).

*14. Copernic construisit successivement deux mécanismes héliocentriques différents. Les raisons pour lesquelles il rejeta le système primordial. (III, 71 et suiv.; XIV, 381—383).

*15. Copernic adopta successivement des valeurs différentes

¹⁾ *Tabula diversitatis aspectuum solis et lune ad minuta*, édité par M. Curtze dans les „Reliquiae Copernicanae“ (Leipzig 1875, pag. 36). Le savant éditeur de ce recueil se méprend sur la vraie signification des mots *diversitas aspectus* (terme technique de l'Astronomie du moyen-âge, identique à parallaxe); il se trompe aussi en regardant cette table comme un badinage astrologique „eine astrologische Spielerei“ (l. c. pag. 37, lin. 7).

pour la longueur de l'année sidérale. Ce sont, outre 365^d 6^h 9^m, les suivantes: 54^s (dans ses inscriptions anciennes et dans le *Commentariolus*); 36^s (dans les parties barrées des „Révolutions“) et 40^s (valeur définitive dans les „Révolutions“). Il ne s'est décidé pour la dernière de ces valeurs, qu'en automne de l'an 1539 au plus tôt. (III, 78—79; X, 248—250; XI, 312—316; XIV, 357, et Nr. 5 du Supplément du texte).

16. L'observation de Mars que Copernic fit le 1. Janvier 1512, avait pour but la vérification de son système héliocentrique primordial; il fit, la même année et dans le même but, des observations sur Saturne (III, 78; VII, 165-168).

17. Il avait de bonne heure, probablement durant ses études à Cracovie, appris à connaître le traité de Geber ibn Afflah contenant la trigonométrie sphérique (III, 87-88, et dans le Nr. 4 du Supplément du texte).

18. Preuve que Copernic avait, déjà en Italie, observé le Soleil et les étoiles fixes, afin de déterminer l'obliquité de l'écliptique, de fixer la longueur de l'année sidérale et d'étudier les phénomènes de la précession des équinoxes (II, 37-39; III, 78 et suiv.; XI, 299-303. Comparez aussi le Nr. 35 de cette liste).

19. De l'influence qu'ont exercée sur Copernic plusieurs passages de la *Métaphysique* d'Aristote touchant à l'Astronomie et surtout ceux du commentaire d'Averroës. Cette influence date vraisemblablement de son séjour à l'université de Cracovie (III, 85; IV, 89—98).

*20. Malgré l'opinion de plusieurs biographes de Copernic, l'helléniste de Bologne Antonio Urceo, nommé Codro, n'a pas été et n'aurait pu être son professeur de langue grecque. Copernic a appris cette langue peu après l'an 1500, fort probablement à Padoue (V, 99 et suiv.).

21. Interprétation de deux inscriptions grecques de Copernic, ne touchant pas à l'Astronomie (V, 105 et 120).

22. De quelle grammaire il s'est servi pour apprendre la langue grecque (V, 107—109 et suiv.).

23. Le sens littéral et la qualité des annotations de Copernic sur le lexique grec de Crastonius trahissent non seulement qu'il s'en servit pour sa version des „Lettres de Théophilacte“, mais aussi qu'il s'appliqua à d'autres traductions du grec en latin, qu'il avait lu un traité grec en arithmétique, etc. (V, 111—119, 124—126).

24. Lorsque Copernic a traduit „l'Épître de Lyside“ en latin, il connaissait déjà la traduction de Bessarion, éditée en 1503; sa version de cette épître (de même que celle des lettres de Théophilacte) ne peut donc être antérieure à cette date (VI, 130-134).

25. Influence qu'exerça sur Copernic la lecture (en 1503 ou en 1504) du commentaire des oeuvres d'Aratus par Théon. Il marque ou souligne dans son exemplaire les endroits critiques pour le système géocentrique de ce commentaire, tels que les controverses des astronomes anciens au sujet de la révolution de la planète Vénus, du mouvement de la prétendue „huitième sphère“, c'est-à-dire de la précession des équinoxes etc. (VI, 135-139)

26. A quelles époques Copernic découvrit la variabilité des excentricités et des positions des absides planétaires. (VIII, 179—180, 191).

*27. Les trois observations de Mercure, faites à Nuremberg par Bernard Walther, n'ont été communiquées à Copernic que dans la seconde moitié de l'an 1532 au plus tôt, et probablement de la part d'Eobanus Hessus par l'intervention de l'évêque Dantiscus. Le copiste avait faussement attribué deux d'entre ces observations à Jean Schoner ce qui fut la cause d'une méprise de Copernic (VII, 180; XI, 303—306; XXXII, 646—647).

*28. Il existe une connexion étroite entre les calculs exécutés par Copernic sur les marges des „Tabulae Alphonsi“, ainsi que dans un cahier manuscrit attaché à cet exemplaire¹⁾ et son premier système héliocentrique, résumé dans le Commentariolus (VII, 182—187 et 202—210).

29. La rangée de nombres inscrits sur l'exemplaire du traité de Pierre Apianus qui a appartenu à Copernic, ne contient pas un „horoscope“, comme l'avait supposé M. le prof. Curtze, mais elle a une signification purement astronomique. L'époque des positions planétaires qu'elle renferme n'est pas l'an 1473 (prof. Curtze), mais le 14 mai 1517 et cela sans aucun doute (VII, 211 et suiv.)

30. Une certaine mention de Seth-Ward est probablement en relation avec un traité de Copernic, perdu depuis, sur la comète de l'an 1533. (VIII, 216—218; comparez avec le N^o 60 de cette liste).

¹⁾ Dans ses „Études“, l'auteur a désigné, pour plus de brièveté, ce cahier manuscrit par le nom de „Raptulare upsaliense“.

*31. Où Copernic a puisé les bases de sa Trigonométrie. Le traité homologue de Régiomontan a-t-il exercé une influence quelconque sur la composition de cet opuscule? Détails sur les connaissances de Copernic dans d'autres parties des Mathématiques (I, 7—9; II, 61—63; IX, 220 et suiv., ainsi que dans le Supplément N-o 4). Fixation de l'époque à laquelle on commença à se servir de la Trigonométrie sous une forme plus moderne (*sinus* au lieu de *chorda* etc.) à l'Université de Cracovie. C'est là que Copernic acquit les connaissances fondamentales en cette science. Opinion d'un savant contemporain de Copernic sur sa Trigonométrie (IX, 236—237).

32. Indication de la source de la notice connue de Copernic, concernant un traité de Nicomède sur les conchoïdes; circonstance qui nous permet de fixer l'époque de la composition du I-er et du III-me livre des „Révolutions“ (IX, 238—240).

*33. L'auteur prouve au moyen d'un document sûr et décisif que Copernic connut au moins un des ouvrages de Mathématiques du cardinal Nicolas de Cues (IX, 241; X, 248, 250—252).

*34. L'édition latine de l'Almageste de Ptolémée (Venise 1515) a été pour Copernic la seconde de ses principales sources d'informations. L'analyse et l'interprétation d'une foule de brèves annotations contenues dans son exemplaire manuel (trouvé par l'auteur à Upsal) conduisit entre autres choses aux résultats suivants: a) Copernic a composé les „Révolutions“ sans connaître l'original grec de la Grande Syntaxe. b) Les observations (surtout celles de la Lune) qu'il avait très vraisemblablement faites à Cracovie, sont postérieures à décembre 1493. c) Les ouvrages anciens qu'il étudia furent ceux de: Aratus, Kleomedes, Plinius, Proklos, Strabon, Théon, etc. d) Les fautes du texte de l'Építome et de l'Almageste latin de 1515 ont été une des causes de l'erreur singulière que Copernic fit dans la théorie de la planète Vénus, mentionnée dans le N-o 4 de cette liste (X, 254—292; XII, 342; comparez aussi avec le chapitre V, 113, Nro 70).

35. Notes de Copernic, témoignant de son embarras à déterminer les vrais noms et la suite des mois paléo-égyptiens (II, 38—39; VI, 139—147; X, 279—282 et passim). La plus ancienne de ces notes (II, 38) prouve que, déjà en Italie, il s'était occupé

de la théorie de la précession. (Comparez avec le N-o 18 de cette liste). Avant d'accepter la manière paléo-égyptienne de supputer le temps, si commode en Astronomie, il s'était donné beaucoup de peine pour le compter à l'aide d'années juliennes bissextiles et non bissextiles (VII, 161).

*36. Rapport sur le „*Canon chronologique*“, long autographe de Copernic, trouvé par l'auteur dans la bibliothèque de l'Université d'Upsal en 1897 (X, 244—246).

*37. Relation sur une note de Copernic fort curieuse et prouvant qu'il connaissait la révolution sidérale de l'apogée de la Lune, même avec une précision remarquable (8 ans, 311 et $\frac{1}{10}$ jours) — détail supprimé dans son oeuvre principale et regardé universellement comme la conquête des astronomes du XVII-me siècle (X, 248 et 252—253).

38. C'est dans les „*Révolutions*“ que l'historien rencontre pour la première fois, la résolution du triangle sphérique général dont on connaît les trois côtés et dont on cherche les angles (XI, 307—308).

39. Copernic aurait fait en 1515, d'après les éditeurs de Thorn, une seule observation du soleil; en réalité, il en a fait trois en 1515, la 1^{re} le 26 avril, la 2^{me} le 29 juillet, la 3^{me} le 29 octobre; une quatrième observation fut faite le 26 janvier 1516. Ce sont précisément ces quatre observations qui conduisirent l'illustre astronome à la découverte de la mobilité sidérale de l'apogée, ainsi qu'à la découverte des variations séculaires de l'excentricité de l'orbite terrestre (XI, 309 et suiv.).

40. La théorie du mouvement de l'apogée de l'orbite terrestre et des variations périodiques de son excentricité a été composée par Copernic dans la seconde moitié de l'an 1518 au plus tôt, mais certainement avant 1523 (XI, 312).

41. Liste d'observations astronomiques faites par Copernic, extraites soit de son oeuvre principale, soit de ses notes autographes. En 1900, cette liste comprenait 63 observations dont 22 étaient mentionnées pour la première fois (XI, 317—319).

*42. L'assertion émise par plusieurs historiens qu'un certain passage des „*Révolutions*“ (Revolut. III, 4, note dans l'édition de Thorn), dans lequel il est question de l'ellipse et d'autres sections coniques, se rapporte au mouvement des planètes sur ces courbes est erronée. Interprétation correcte de ce passage (XII, 323—325).

43. Copernic admet, dans son admirable théorie de la précession des équinoxes, que le pôle de la terre décrit dans son mouvement périodique une courbe du quatrième degré, ressemblant à un 8 aplati et ne différant point d'une des figures acoustiques obtenues par M. Lissajous. Relation d'un témoignage manuscrit, prouvant qu'il a été conduit à cette idée par l'observation du phénomène des oscillations d'un pendule double, peut-être d'une lampe suspendue à la voûte d'une église et terminée par un pendule quatre fois plus court (XII, 325—330 et XXXII, 645—646).

44. Copernic avait pressenti déjà pendant ses études préliminaires que l'influence de la Lune sur la Terre est la cause physique des phénomènes de la précession des équinoxes (XII, 330—333).

45. Quelques-unes des notices de Copernic trouvées récemment prouvent qu'il essaya d'expliquer comment Eratosthène et Ptolémée ont pu donner pour la longueur de la circonférence terrestre des nombres très différents, quoique dans les deux cas ces nombres soient exprimés en stades. Il jugeait que cette contradiction n'est qu'apparente et qu'elle provient de ce que l'unité de mesure, bien qu'elle porte le même nom, n'est pas la même dans les deux cas (XII, 339).

46. Outre le „triquetrum“ (instrumentum parallacticum) Copernic possédait dans son observatoire plusieurs autres instruments astronomiques. Ce qu'était l'instrument appelé „chorobates“ dont il fait deux fois mention. Comment il observait les éclipses du Soleil (XI, 294 et suiv., 299; XII, 336—337).

47. Plusieurs livres conservés dans la bibliothèque de l'Université d'Upsal ont été apportés à Frauenbourg en 1539 par Rhaeticus pour en faire hommage à Copernic. Mr. Prowe se trompe en supposant que le donateur les avait envoyés à Copernic deux ans plus tard, c'est-à-dire après que ce dernier eût quitté la Warmie (XIII, 344).

*48. Par une analyse comparée des différents travaux de Copernic et par l'examen minutieux de l'autographe des „Révolutions“, l'auteur est parvenu à fixer les principales étapes de la composition de cet ouvrage. L'auteur prouve que Copernic avait d'abord écrit les „Révolutions“ d'après les principes de son premier système héliocentrique, mais qu'il y introduisit ensuite deux fois des modifica-

tions radicales, la première fois entre 1515 et 1519, la seconde entre 1523 et 1532. Plusieurs transformations moins importantes ont été faites en 1540 et 1541 durant le séjour de Rhaeticus à Frauenbourg (XIV, 350—387 et Supplém. Nro 5).

*49. Dans son premier système héliocentrique, Copernic a emprunté aux Tables astronomiques d'Alphonse X. et sans y rien changer, toutes les données numériques de ses calculs, telles qu'excentricités, lieux d'apogées du soleil et des planètes, durée de l'année tropique, mouvements moyens de la lune et des planètes, mouvement du noeud de l'orbite lunaire, durée de la grande période de la précession etc. A cette époque il était encore persuadé que les excentricités sont absolument constantes et que les positions des absides planétaires sont entièrement immobiles par rapport aux étoiles fixes. L'auteur a été amené à cette intéressante conclusion par une analyse minutieuse des notes de Copernic, tant de celles qui étaient connues avant lui que de celles qu'il a récemment découvertes (II, 43, 50—52; VII, 156—161, 163, 168—177, 193—196, 198—202; XIV, 384—387).

*50. Collection de documents et de lettres concernant Copernic (XV, 389—400). Parmi ces pièces, publiées pour la première fois, les Nros 5—7, 10, 11, 13, 14 et 17, sont d'une plus grande importance.

*51. Quel effet eut la plainte portée devant le Sénat de Nuremberg par l'évêque Tideman Gise, au sujet des falsifications du texte des „Révolutions“ dans leur première édition? Nouveau document relatif au même objet (XVI, 401—405).

*52. „Thema nativitatis“ appelé aussi „horoscope“, construit pour Copernic par un des astrologues de Nuremberg ou de Wittemberg. Deux documents nouveaux provenant du milieu du XVI-me siècle, renfermant la date de la naissance de Copernic (XVII, 406—412).

53. Plusieurs nouveaux détails sur quelques membres de la parenté de Copernic (XVIII, 413—423).

54. Collection de renseignements nouveaux ou peu connus sur l'astronome de Bologne, Dominique Maria Novara, collègue et ami de Copernic. Réfutation de l'opinion erronée de plusieurs historiens modernes, selon lesquels il s'agirait, dans les spéculations de Dominique, de l'explication du phénomène de la précession par un mou-

vement conoïdal de l'axe terrestre. En réalité, c'est Copernic qui a le premier énoncé cette idée capitale et féconde (XIX, 424—446).

55. Liste d'observations astronomiques (éclipses du Soleil et de la Lune etc.) demeurées inconnues jusqu'ici, faites par les astronomes de Cracovie dans la première moitié du XVI-me siècle. Ce recueil est assez intéressant, car parmi ces observations se trouvent précisément celles qui — par suite de l'entente de Copernic et de quelques savants de Cracovie — furent exécutées simultanément à Frauenbourg et à Cracovie pour déterminer la différence de la longitude géographique entre ces deux villes (XX, 449—478). L'auteur y ajoute quelques détails nouveaux sur Bernard Wapowski, ami de Copernic.

56. D'après une notice contemporaine de Copernic, trouvée récemment par l'auteur sur un incunable astronomique de la bibliothèque Jagellonienne à Cracovie, l'astronome aurait séjourné dans cette ville au printemps de l'an 1504, vraisemblablement à l'occasion de son retour de l'Italie à Warmie (XX, 460—464).

57. L'auteur prouve que des relations intimes existèrent entre Caelio Calcagnini et le médecin Joannes Benedicti Solpha, l'un des amis de Copernic. Il met ensuite en évidence que ce fut sans doute le dr. Solpha, plutôt que Dantiscus, qui communiqua à Calcagnini (à Cracovie, en 1518) la nouvelle de la découverte capitale de Copernic, et que l'humaniste de Ferrare répandait cette idée comme la sienne propre, en en cachant la vraie source et d'une manière tout-à fait confuse (XXI, 480—490).

*58. Par un hasard heureux l'auteur découvrit deux vieilles copies de *l'Épître de Copernic à Wapowski* (c'est-à-dire du traité de Copernic contre Jean Werner), provenant toutes deux de la seconde moitié du XVI-me siècle. La première se trouve dans un convolut mixte de la bibliothèque Bodleiana à Oxford, l'autre appartient aujourd'hui à la bibliothèque de l'observatoire royal à Upsal. Outre ces deux copies, l'auteur en trouva une troisième, exécutée en 1839 d'après la plus ancienne copie (de 1531), qui était conservée jadis dans la bibliothèque de l'université de Strasbourg et qui fut détruite dans un incendie pendant le siège de cette ville par les troupes allemandes en 1870. Collation de ces trois textes avec la dernière édition de la lettre susdite; les variantes (XXII, 492—509).

59. Etude de plusieurs notes autographes de Copernic, trouvées dans deux livres d'Astronomie qui ont d'abord appartenu à Hildebrand Ferber († 1530) frère aîné de Maurice Ferber, évêque de Warmie, puis à Copernic lui-même. De l'examen de ces notes, ainsi que de celles dues à H. Ferber, (celles-ci sont très nombreuses, l'auteur n'en cite qu'une très petite partie) il résulte avec certitude que cet astrologue-alchimiste connaissait personnellement Copernic et qu'il entretenait avec lui des relations à Frauenbourg de 1526 à 1530 (XXIII, 510—524).

60. Plusieurs détails concourent à confirmer l'hypothèse émise par M. le prof. Curtze, à savoir que Copernic est l'auteur d'un opuscule, aujourd'hui perdu, sur la grande comète de l'an 1533 (XXIV, 525—532. Comparez avec le N. 30 de ce registre).

*61. L'auteur démontre l'existence d'une relation étroite et causale entre deux faits bien connus, mais que l'on considérait comme indépendants l'un de l'autre: l'exposition de la découverte de Copernic au pape Clément VII par J. Alb. Widmanstadt en 1533 et la lettre du cardinal Nicolas Schomberg à Copernic en 1536. Selon toute vraisemblance, Copernic fit la connaissance de Schomberg dès 1518, c'est-à-dire dès le temps où ce dernier, alors Frère-Prêcheur, remplissait les fonctions de nonce diplomatique du pape Léon X en Pologne et en Prusse (XXV, 533—545).

*62. Plus d'un demi siècle avant Laurent Susliga S. J., Jean Kepler et l'éminent chronologiste Denis Pétau S. J., Copernic avait découvert le fait, presque généralement admis aujourd'hui, que Jésus-Christ naquit dans la quatrième année de l'ère chrétienne vulgaire (XXV, 550).

63. Le 7 juin 1518 Copernic séjourna à Cracovie (XXVI, 551). Cette conclusion, extraite d'une notice autographe malheureusement très laconique, demande confirmation.

*64. En 1534, le 29 janvier, Copernic observe à Cracovie une éclipse de Lune. Ce fait, établi d'une façon certaine par une note autographe du grand astronome, était ignoré jusqu'ici (XXVI, 553).

65. L'observation de l'éclipse partielle du Soleil par Copernic, le 21 août 1541, fut la dernière de ses observations, du moins de celles que l'on connaît aujourd'hui. Les nombres concernant cette observation sont conservés dans une notice autographe, à la bibliothèque de l'observatoire royal à Upsal (XXVI, 555).

*66. Rapport sur une série de notices autographes de Copernic, inconnues jusqu'ici, renfermant les résultats de dix observations d'éclipses du Soleil et de la Lune, faites par Copernic à diverses époques depuis 1518 jusqu'à 1541. (XX, 478—479; XXIII, 522; en détail XXVI, 546—556).

67. Les glosses marginales de Copernic sur plusieurs livres provenant de l'ancienne bibliothèque de Frauenbourg, dont la plus grande partie a été emportée à Upsal, permettent d'ajouter à la liste des auteurs anciens dont il avait lu les oeuvres, les noms suivants: Boëthius (de consolatione), Apuleius Platonicus Madaurensis, Hérodote, Aemilius Probus, Strabon (Géographie), Plinius (Epistolarum), Ptolémée (Géographie) et Cléomède (Cyclicæ inspectio metheorum). (XII, 337—347; XXVII, 557—558).

68. Plusieurs notices de Copernic, encore inédites, sur la médecine. La liste des auteurs en médecine dont il avait étudié les traités, doit être augmentée des noms suivants: Hippocrate, Alexandre Benedicti, Galenus, Paulus Aegineta et Bartolomeo Montagnana. Idées originales de Copernic sur la théorie de la médecine (XXVIII, 569 et suiv., 579—581).

*69. Vers la fin du mois d'août de l'année 1526, Copernic séjourna à Dantzig. Ce nouveau détail biographique, quoique secondaire, présente néanmoins quelque intérêt par le fait qu'il trouva dans cette ville deux de ses amis, Bernard Wapowski et le docteur Solpha (XXVIII, 574—575).

70. Nouvelle recette médicale de Copernic et notice prouvant qu'il avait aussi guéri des femmes (XXVIII, 577).

71. Collection de nombreux et nouveaux détails sur George Joachim Rhaeticus, provenant soit de divers manuscrits, soit de livres rares. Son commerce épistolaire, lettres contenant des mentions de sa personne etc. (XXIX, 582—621).

72. Le voyage de Rhaeticus en Warmie avait été projeté et décidé en avril 1539 chez son ami, le docteur en médecine Achille Gassarus à Feldkirch (XXIX, 583—586).

73. Un biographe moderne de Copernic a prétendu que le vénérable professeur de l'Université de Cracovie, Jean Broscius, avait „enlevé“ de Warmie un recueil considérable de lettres concernant Copernic. Ce soupçon est complètement dénué de fondement; il est au contraire certain que Broscius les avait copiés à Heils-

berg¹⁾. On a des raisons de croire que ce recueil de copies existait encore en 1785 (XXIX, 597; XXXII, 653—654; XXX, 664).

74. Le commentaire inédit d'Erasmus Reinhold sur l'oeuvre principale de Copernic, regardé comme perdu, existe encore aujourd'hui en un manuscrit autographe dans la bibliothèque royale de Berlin, de même qu'un autre traité (imprimé) de Reinhold, intitulé Hypotyposes etc., que l'on croyait de même perdu. Plusieurs passages du commentaire susdit prouvent que Reinhold avait connu l'autographe des „Révolutions“ avant que cette oeuvre ne fût imprimée (XXX, 622—633).

*75. L'auteur a trouvé dans la bibliothèque Paulino-Albertina de Leipzig le plus ancien témoignage de la falsification de la Préface des „Révolutions“ commise par Osiandre, témoignage provenant d'une notice autographe de Jérôme Schreiber de Nuremberg et un poëme autographe inconnu: „In Opus Revolutionum Nicolai Copernici“ composé par Kepler en 1598 (XXXII, 647—652).

76. La gravure en bois, exécutée vers la fin du XVI-me siècle par Sab. Kauffmann à Wittemberg, regardée comme authentique, n'est qu'une reproduction infidèle d'une gravure de Nicolas Reussner; celle-ci a été faite d'après une peinture à l'huile conservée sur la tour de la cathédrale de Strasbourg — peinture qui, d'après l'inscription ancienne qu'elle porte au dos, est reconnue être une copie directe, faite par Tobie Stimmer, du portrait original de Copernic, peint par lui-même (XXXIV, 669—673).

24. M. L. SZAJNOCHA m. c. **O pochodzeniu oleju skalnego w Wójezy, w Królestwie Polskiem.** (*Ueber den Ursprung des Erdöls in Wójeza im Königreich Polen.*) (*Sur l'origine du pétrole à Wójeza, Royaume de Pologne.*)

Der Verfasser bespricht das schon seit mehr als 20 Jahren bekannte Erdölvorkommen in Wójeza im Gouvernement Kielce, erörtert den Ursprung des dortigen, sowohl in miocänen Thonen

¹⁾ Les trois prétendues expéditions de pillage („drei Plünderungszüge“) de Broscius ne sont qu'une invention du même écrivain, car il est certain que Broscius n'a été à Warmie qu'une seule fois, en 1618.

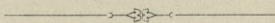
wie auch in dem obercretacischen Mergel unmittelbar am Nordrande der Weichsel-Tiefebene auftretenden, äusserst dickflüssigen, dunkelbraunen und etwas schwefelhaftigen Erdöles und kommt zum Schlusse, dasselbe wäre karpathischen Ursprunges und sein Auftreten stehe im directen Zusammenhange mit dem tectonischen Baue der grossen vorkarpathischen Grabensenkung, d. h. der nordwestgalizischen Tiefebene, an deren südlichem Rande an einigen Punkten die mit dem Erdöle genetisch verbundenen Menilitschiefer, an dem Nordrande dagegen die ausserkarpathischen, die Grundwässer und das Erdöl stauenden Kreidemergel zu Tage treten.

25. PUBLICATIONS DE LA CLASSE.

Le Secrétaire dépose sur le bureau les dernières publications de la Classe:

- „Rozprawy Wydziału matematyczno-przyrodniczego Akademii Umiejętności. Serya III, tom 1, ogól. zbioru tom 41. A. Nauki matematyczno-fizyczne“. (*Travaux de la Classe, III. Série, Vol. 1 A. Sciences mathématiques et physiques, 3 planches et 4 gravures*), 8-o, p. 552.
- „Rozprawy Wydziału matematyczno-przyrodniczego Akademii Umiejętności. Serya III, tom 1 B, ogól. zbioru tom 41 B. Nauki biologiczne“. (*Travaux de la Classe, III. Série, Vol. 1 B. Sciences biologiques, 22 planches et 12 gravures*), 8-o p. 693.
- L. Bruner. „O dysoocyaci wodzianu i alkoholu chloralu w roztworach“. (*Sur la dissociation de l'hydrate et de l'alcoolate de chloral en dissolution*), 8-o, p. 13.
- VI. Kulczyński. „Species Oribatarum (Oudms.) (Damaeinarum Michael) in Galicia collectae. Accedunt tabulae duae“, 8-o. p. 50.
- L. Marchlewski. „Ze studyów nad chlorofilem“. (*Études sur les dérivés de la chlorophylle*), 8-o. p. 6.
- A. M. Przesmycki. „O paru rodzajach pierwotniaków pasorzytujących we wrotkach (Rotatoria)“. (*Sur quelques Protozoaires parasites des Rotifères*), 8-o, p. 47.
- J. Rajewski. „O funkcyjach hypergeometrycznych rzędu wyższego i ich przekształceniach“. (*Sur les fonctions hypergéométriques d'ordre supérieur et sur les cas de dégénérescence de ces fonctions*), 8-o, p. 50.
- M. Rybiński. „Coleopterorum species novae minusve cognitae in Galicia inventae. Accedunt tabulae duae“, 8-o, p. 8.

- M. Strzelecka. „Przyczynek do znajomości homologów desoksybenzoiny“. (*Contribution à l'étude de la désocxybenzoïne*), 8-o, p. 6.
- A. W. Witkowski. „Spostrzeżenia nad elektrycznością atmosferyczną w Zakopanem“. (*Note sur l'électricité atmosphérique à Zakopane dans les Tatras*), 8-o, p. 8.
- S. Zaremba. „Przyczynek do teoryi pewnego równania fizyki matematycznej“. (*Contribution à la théorie d'une équation de la Physique*), 8-o, p. 17.



Nakładem Akademii Umiejętności
pod redakcją Sekretarza Wydziału matem.-przyr. Dra Józefa Rostafińskiego.

Kraków, 1902. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, pod zarządem J. Filipowskiego

22 Kwietnia 1902.



