

BULLETIN INTERNATIONAL
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE.

CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

N° 8.

Octobre

1903.

- Sommaire:** 40. MM. L. BRUNER et ST. TOŁŁOCZKO. Sur la vitesse de dissolution des corps solides.
41. M. S. ZAREMBA. Sur une forme perfectionnée de la théorie de la relaxation.
42. M. S. ZAREMBA. Le principe des mouvements relatifs et les équations de la mécanique physique. (Réponse à M. Natanson).
43. M. N. CYBULSKI. Sur la théorie de l'origine des courants électriques dans les tissus des animaux et des plantes.
44. M. LAD. SATKE. De l'état hygrométrique à Tarnopol.
45. M. K. DZIEWOŃSKI. Sur un nouvel hydrocarbure aromatique: le dècacyclène et sur un dérivé du thiophène de couleur rouge: le dinaphtylène-thiophène.
46. M. L. MARCHLEWSKI. Sur la phylloérythrine.

Séance du lundi 12 Octobre 1903.

PRÉSIDENCE DE M. E. GODLEWSKI.

40. MM. L. BRUNER et ST. TOŁŁOCZKO. **O szybkości rozpuszczania się ciał stałych.** (*Über die Auflösungs geschwindigkeit fester Körper*). (Sur la vitesse de dissolution des corps solides). Mémoire présenté par M. A. Witkowski m. t.

I. Einleitung. Historische Übersicht.

II. Theorie des Auflösungs vorganges.

III. Versuchsergebnisse: 1. Auswahl und Bereitung des Versuchsmaterials. 2. Versuchsmethoden. 3. Einfluss der Rühr geschwindigkeit auf die Auflösungs geschwindigkeitskonstante. 4. Einfluss der Gipsart. 5. Einfluss des Volums der Lösung. 6. Gültigkeitsgrenze des logarithmischen Gesetzes. 7. Bestimmung von Diffusionskonstanten durch Auflösungs geschwindigkeitsmessungen.

IV. Anhang: Über die Auflösungs geschwindigkeit des Arsens.

V. Zusammenfassung der Ergebnisse.

I. Einleitung.

Als der erste, der sich mit der Geschwindigkeit des Auflösungs vorganges befasst hat, ist wohl J. Stefan¹⁾ zu nennen, der bereits

¹⁾ Sitzungsberichte der k. k. Akademie in Wien. Band 98. Sektion 2a, S. 1418 (1889).



im J. 1889 Versuche und Berechnungen über diesen Gegenstand angestellt hatte.

Die Untersuchungen Stefans hatten jedoch auf die weitere Durchforschung dieses Gebietes keinen entscheidenden Einfluss gehabt, da dieser Forscher den Lösungsvorgang unter ausdrücklichem Ausschluss der Konvektion studiert und tatsächlich bloss einen besonders gestalteten einfachen Diffusionsversuch ins Auge gefasst hatte. Der eigentliche Auflösungsprozess, wo die Verteilung des Gelösten durch mannigfaltig hervorgerufene Konvektion stattfinden kann, wurde von ihm unberücksichtigt gelassen.

So geschah es auch, dass die Einführung des fundamentalen hier obwaltenden Gesetzes späteren Untersuchungen von de Heen¹⁾ und von Noyes und Whitney²⁾ zufiel.

de Heen hat sich bereits mit ganzer Klarheit dahin ausgesprochen, dass die Auflösungs geschwindigkeit, d. h. die in der Zeiteinheit aufgelöste Stoffmenge dem Unterschiede zwischen der Sättigungskonzentration und der jeweiligen Konzentration der Lösung proportional ist. Es sei v die Auflösungs geschwindigkeit, B — der Zähigkeits koeffizient der Lösung, C_0 — die Sättigungskonzentration, c — die Konzentration der Lösung, so wird von de Heen gesetzt:

$$v = B(C_0 - c) A',$$

wo A' eine Konstante ist. Ein geringfügiges Versuchsmaterial ergab eine leidliche Übereinstimmung der Formel mit der Erfahrung.

Ogleich v , $(C_0 - c)$ und folglich auch B Funktionen der Zeit sind, versäumte jedoch de Heen, seinen Satz in der Form einer integrierbaren Differentialgleichung darzustellen. Dies wurde von Noyes und Whitney²⁾ getan, die zugleich auf gleichmässige, wenn auch nicht genau kontrollierbare Konvektion, Rücksicht genommen haben. In ihrer Versuchsanordnung wurden zylindrische Stäbe aus dem Versuchsmaterial (Bleichlorid, Benzoësäure) gegossen, und in Flaschen mit 100 cm³ Wasser gefüllt eingesetzt. Die Flaschen wurden in Thermostaten eingesenkt und in langsame Drehung versetzt. In passenden Zeitintervallen wurden die Flaschen entleert und der Inhalt der Lösung titrimetrisch bestimmt. Als

¹⁾ Bulletin de l'Acad. Roy. de Belgique 3-me Ser. An. 1892 Vol. 23, p. 136.

²⁾ Zeit. phys. Ch. 23, 639 (1897).

Auflösungsgeschwindigkeit wurde von Noyes und Whitney die Konzentrationszunahme in der Zeiteinheit $\frac{dc}{dt}$ definiert. Noyes und Whitney haben nun vorausgesetzt und durch den Versuch bestätigt gefunden, dass

$$\frac{dc}{dt} = a(C_0 - c), \quad (1)$$

woraus nach der Integration (für $t=0$ ist $c=0$) sich ergibt

$$a = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0 - c}{C_0} \quad (2)$$

$$0,43 a = a' = \frac{1}{t} \lg \frac{C_0 - c}{C_0}.$$

Der de Heen'sche Zähigkeitsfaktor B wurde von Noyes und Whitney vorläufig nicht berücksichtigt. Noyes und Whitney wie auch alle späteren Forscher auf diesem Gebiete, haben aus praktischen Gründen nur schwer lösliche Stoffe, deren gesättigten Lösungen eine von der des Wassers nicht sehr verschiedene Zähigkeit zukommt, experimentell untersucht, so dass in allen Fällen B als konstant angesehen werden müsste und in der Konstante a ev. a' inbegriffen wäre. Ob überhaupt etwaigen Änderungen von B in der Grundformel Rechnung getragen werden muss, hängt, wie aus dem Weiteren ersichtlich, mit der Frage der Veränderlichkeit vom Diffusionskoeffizienten mit der Konzentration zusammen. So lange man mit kleinen Konzentrationen d. h. mit schwerlöslichen Stoffen zu tun hat, ist diese Veränderlichkeit sicher verschwindend klein.

Das logarithmische Gesetz des Auflösungs Vorganges ist von Noyes und Whitney unter der Annahme aufgestellt worden, dass der Lösungsvorgang im Grunde ein Diffusionsvorgang sei, indem der feste Stoff „stets mit einer unendlich dünnen Schicht von ihrer gesättigten Lösung umgeben ist“. Der Auflösungs Vorgang besteht ja nur in einer Diffusion aus der gesättigten Schicht in das übrige Lösungsvolum; die Diffusionsgeschwindigkeit aber ist nach der Fick'schen Grundgleichung dem Konzentrationsgefälle proportional, weshalb auch das logarithmische Gesetz für den Auflösungs Vorgang eine einfache Folge des allgemeinen Fick'schen Gesetzes ist¹⁾.

¹⁾ Ebenso führt ja zur Bestätigung des logarithmischen Gesetzes eine von F. Beilstein [Lieb. Ann. 99, 165 (1856)] angewandte Diffusionsanordnung, wo sich

Wir haben unsere Untersuchungen nach den Noyes-Whitney'schen im Jahre 1900 begonnen, erstens um der Ansicht Noyes und Whitney näher zu treten und zu entscheiden, ob eine unmittelbare Wechselwirkung zwischen dem festen Stoffe und seinem Lösungsmittel (ev. seiner ungesättigten Lösung) wirklich unrealisierbar sei und die Auflösung immer durch die adhärierende gesättigte Schicht vermittelt würde; zweitens um die Noyes-Whitney'schen Konstanten des Auflösungs Vorganges a mit den Diffusionskoeffizienten zu vergleichen.

Dementsprechend haben wir die Versuchsmethoden so abgeändert und gestaltet, dass wir als Versuchsobjekte Körper von messbaren quadratischen Dimensionen anzuwenden angefangen haben, was uns in den Stand gesetzt hat, die Konstante a auf die Einheit der Oberfläche (1 cm^2) zu beziehen und sie mit den auf dieselbe Flächeneinheit bezogenen Diffusionskoeffizienten zu vergleichen. Wir haben dann die Art und Weise der Konvektion des Lösungsmittels näher zu präzisieren gesucht und ihre Bedeutung für die Auflösungsgeschwindigkeit in mannigfaltiger Weise experimentell nachgewiesen. Die Auswahl der Versuchstoffe wurde auch reichlicher getroffen.

Gleich nach unseren ersten Publikationen sind die Arbeiten von K. Drucker¹⁾ und neuerdings die Publikation Erich Brunner²⁾ erschienen. Die Untersuchung von E. Brunner wurde unter der Leitung des Herrn Prof. Nernst ausgeführt und in der Abhandlung des genannten Verfassers wird eine sinnreiche Theorie des Auflösungs Vorganges von Prof. Nernst erweitert und auf verschiedene Fälle der Kinetik inhomogener Systeme erfolgreich angewendet. Die Untersuchungen Druckers und Brunners sind mit den unserigen innig verknüpft; sie werden im folgenden Kapitel wie auch bei Gelegenheit der Besprechung unserer Versuchsergebnisse ausführlicher besprochen. An dieser Stelle sei nur noch eine Arbeit von G. Wulff³⁾ erwähnt. Da in der Wachstumsgeschwindigkeit verschiedener Kristallflächen Unterschiede von 300% vorkommen, versuchte G. Wulff, ob diese Erscheinung umkehr-

die Diffusion zwischen einer Lösung von veränderlicher und einer solchen von konstant gehaltener Konzentration = 0 vollzog.

¹⁾ Zeit. phys. Ch. 36, 693; Zeit. anorg. Ch. 29, 459.

²⁾ Inaugural Dissertation. Göttingen 1903.

³⁾ Zeit. für Krystallographie 34, 449 (1901).

gen¹⁾ beigepflichtet haben, hat sich jedoch als unhaltbar erwiesen, denn wird eine genügende Bildungsgeschwindigkeit der gesättigten Schicht angenommen, so müsste man folgern, dass die Sättigungsgeschwindigkeit (als $\frac{dc}{dt}$ definiert) und auch die Konstante a (Gleichung 2) sich in weiten Konvektionsgrenzen vom Volumen des Lösungsmittels unabhängig erweisen müsste. Die Versuche Druckers wie auch die später von uns in mannigfaltiger Weise angestellten Experimente ergaben jedoch, dass die Konzentrationszunahme $\frac{dc}{dt}$ dem Volumen des Lösungsmittels umgekehrt proportional ist. Dies wird durch die oben angeführte, zuerst von Drucker ausgesprochene und von Nernst auf die gesamte Kinetik inhomogener Systeme verallgemeinerte Behauptung, dass der Konzentrationsabfall von der Sättigungskonzentration bis zur jeweiligen Lösungskonzentration sich eben in der adhärierenden Schicht vollziehe, wohl am einfachsten erklärt. Im Konvektionsgebiete H_2 wird nur so viel von dem Gelösten verteilt, als durch Diffusion in der Schicht H_1 (Diffusionsgebiet) übergegangen ist. Auf Grund dieser Vorstellung über den Mechanismus des Auflösungs Vorganges lässt sich schon leicht nach Drucker und Nernst die Beziehung zwischen den Auflösungs geschwindigkeitskonstanten und dem Diffusionskoeffizienten angeben.

Es ist nämlich nach der Noyes-Whitney'schen, von uns auf bestimmbare Oberflächen bezogenen Grundgleichung:

$$(3) \quad dx = A \cdot F (C_0 - c) dt ,$$

worin x — die aufgelöste Stoffmenge in Grammen, F — die Oberfläche des aufzulösenden Stoffes, C_0 — die Sättigungskonzentration, c — die Konzentration der Lösung zur Zeit t , A — eine Konstante, für die wir weiterhin den Namen der Auflösungs geschwindigkeitskonstante ausschliesslich behalten werden²⁾, — bedeu-

¹⁾ Zeit. phys. Ch. 35, 283; Zeit. anorg. Ch. 28, 314.

²⁾ Es ist offenkundig, dass die Konstante A der Gleichung (3) und (5) mit der Noyes-Whitney'schen a durch die Beziehung $A = \frac{aV}{F}$ mit unserer früheren Konstante D (Zeit. phys. Ch. 35, 283, Zeit. anorg. Ch. 28, 314 und 35, 23), die schon auf 1 cm^2 berechnet ist, durch $A = D \cdot V$ Modulus — verknüpft ist. Weiterhin soll zur Vermeidung von Verwechslungen nur die Konstante A die Auflösungs geschwindigkeitskonstante genannt werden.

ten. Als Auflösungs geschwindigkeit wollen wir weiterhin nach der Gleichung (3) Δx für den Fall $c = 0$ und $F = 1$ definieren, d. h.

$$\Delta x = A C_0 \cdot \Delta t. \quad (3a)$$

Die Auflösungs geschwindigkeit ist also die in der Zeiteinheit (1 Stunde) von der Einheit der Oberfläche (1 cm²) aufgelöste Stoffmenge, wenn die Oberfläche beständig mit einem Strome des reinen Lösungsmittels mit willkürlicher, aber unveränderlicher Geschwindigkeit umspült wird. Der so definierte Wert der Auflösungs geschwindigkeit ist nur noch von den Konvektionsbedingungen abhängig; die Bestimmung dieser Werte z. B. für die in der Natur vorkommenden Ablagerungen könnte bei der Beurteilung geologischer Erscheinungen Wichtigkeit gewinnen.

Da $dx = V \cdot dc$ ist (V — Volumen der Lösung), so geht die Gleichung (3) in (4) über:

$$dc = \frac{A}{V} \cdot F(C_0 - c) dt, \quad (4)$$

woraus nach der Integration

$$A = \frac{V}{F \cdot t} \ln \frac{C_0}{C_0 - c}, \text{ ev. } A = \frac{V}{F(t_2 - t_1)} \ln \frac{C_0 - c_1}{C_0 - c_2} \quad (5)$$

Andererseits gilt für die Diffusion in der adhärierenden Schicht H_1 , deren Dicke s sei, die Fick'sche Diffusionsgleichung

$$dx = k \cdot F \frac{dc}{ds} dt \quad (6)$$

Als erste Annäherung wollen wir annehmen, dass der Konzentrationsabfall im Diffusionsgebiete H_1 einen linearen Verlauf habe¹⁾,

¹⁾ Dies ist ja sicher nicht der Fall, da das Konvektionsgebiet H_2 vom Diffusionsgebiete nicht durch eine scharfe Grenzlinie getrennt werden kann. Vielmehr liesse sich das Konzentrationsgefälle durch eine Kurve MRT (Fig. 1) veranschaulichen. Nichtsdestoweniger können wir jedoch immer die Gleichung (7) $\frac{dc}{ds} = \frac{C_0 - c}{s}$ setzen; nur in diesem Falle wird s nicht die totale Dicke der Diffusionsschicht (durch die Kurve MRT begrenzt) sein, sondern diejenige, die durch die im Punkte M gezogene Tangente bestimmt wird. Der durch die Gleichung (7) definierte Diffusionsweg entspricht rechnerisch der wirklich existierenden Diffusionsschicht.

es ist also:

$$(7) \quad \frac{dc}{ds} = \frac{C_o - c}{s}$$

weshalb die Gleichung (6) in (8) über geht:

$$(8) \quad dx = k \cdot F \cdot \frac{C_o - c}{s} \cdot dt$$

und in

$$(9) \quad dc = \frac{k \cdot F}{V} \cdot \frac{C_o - c}{s} dt$$

Vergleichen wir (3) mit (8) oder (4) mit (9), so erhalten wir:

$$A \cdot F(C_o - c) dt = k \cdot F \frac{(C_o - c)}{s} dt,$$

woraus

$$(10) \quad \underline{A = \frac{k}{s}}$$

und umgekehrt:

$$(10a) \quad \underline{k = A \cdot s.}$$

Die Auflösungsgeschwindigkeitskonstante ist gleich dem Diffusionskoeffizienten dividiert durch den Diffusionsweg s . Wird gleiche Konvektion und gleiche Materialart vorausgesetzt — wodurch die Gleichheit des Diffusionsweges s bedingt wird — so lässt sich auf der Proportionalität von A und k zur Ermittlung von Diffusionskoeffizienten eine Methode gründen, die, wie wir schon in unserer ersten Mitteilung hingewiesen haben, besonders für wenig lösliche Stoffe Anwendung finden dürfte. Wie s und A von den Konvektionsbedingungen beeinflusst werden, wird aus den weiter unten mitgeteilten Versuchsergebnissen ersichtlich.

Wie schon erwähnt, ist von Nernst die Theorie des Auflösungs Vorganges auf andere Fälle der Kinetik inhomogener Systeme verallgemeinert worden. Jede chemische Wirkung zwischen einer festen Phase H und einer flüssigen H_2 lässt sich nach Nernst auf dreierlei Vorgänge zurückführen: 1) Übergang des Stoffes aus der Phase H in die adhärierende Schicht H_1 ; 2) chemische Reaktion in dem Gebiete H_1 oder $H_1 + H_2$ 3) Diffusion der beteiligten Stoffe in der adhärierenden Schicht H_1 .

Der erste Vorgang spiele sich nun mit einer praktisch unmess-

bar grossen Geschwindigkeit ab, so dass die Kinetik inhomogener Systeme sich nur von den zwei übrigen Vorgängen abhängig erweist. Hier sind zwei Grenzfälle zu unterscheiden. Wenn (2) — die chemische Reaktion von sehr kleiner Geschwindigkeit ist, dann haben die beteiligten Stoffe Zeit genug, ihren Weg durch die Diffusionsschicht H_1 zurückzulegen und die Gesamtgeschwindigkeit des Vorganges ist vom Diffusionswege, also auch folglich von den Konvektionsbedingungen, der Rührgeschwindigkeit u. s. w. unabhängig. Wenn nun umgekehrt die chemische Reaktion eine sehr schnell verlaufende ist — wie dies z. B. bei der Ionenreaktionen, bei der Ionenspaltung neutraler Molekel oder bei der Wiederbildung solcher aus den Ionen (bei der elektrolytischen Ausscheidung) der Fall ist — dann hängt ja die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges nur von der Diffusion der Stoffe in der adhärierenden Schicht H_1 ab, und alle Faktoren, die die Dicke der Adhäsionsschicht affizieren, d. i. in erster Reihe die Konvektionbedingungen werden auch die Geschwindigkeit der Reaction beeinflussen. Durch die Untersuchung des Einflusses der Konvektionsart auf die Reaktionsgeschwindigkeit sind wir nun in den Stand gesetzt, zwischen den beiden Grenzfällen zu unterscheiden.

In dem zweiten Falle ist nun ersichtlich, dass, falls die Diffusionskoeffizienten der Stoffe und die Dicke der adhärierenden Schicht bekannt vorausgesetzt werden, aus diesen „physikalischen“ Angaben die Geschwindigkeit chemischer Reaction zwischen diesen Stoffen in inhomogenen Systemen sich voraussagen lässt. Wollen wir einige Beispiele näher ins Auge fassen. Als solchen wählen wir die Geschwindigkeit der Neutralisation einer Säure (Lösung von Benzoesäure) mit fester, in Platten aufgekitteter, praktisch unlöslicher Base, z. B. $Mg(OH)_2$. Die Geschwindigkeit der Vereinigung der Ionen $H^+ + OH^- = H_2O$, ebenso wie die des Zerfalles der Benzoesäure in die Ionen (H^+) und ($C_6H_5^- \cdot COO$) können als praktisch unmessbar gross gesetzt werden, so dass an der Grenze zwischen der Platte H und der adhärierenden Schicht H_1 die Konzentration der Benzoesäure stets gleich 0 angenommen werden kann. Da $Mg(OH)_2$, nicht merkbar löslich ist, so wird die Geschwindigkeit der Neutralisation in diesem Falle nur durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Benzoesäure in der Schicht H_1 zur Platte hin bedingt. Für diese Diffusionserscheinung können wir nach Fick schreiben:

$$dx = k \cdot F \frac{dc}{ds} \cdot dt;$$

setzen wir hier auch analog zu (7):

$$\frac{dc}{ds} = -\frac{C}{s} \text{ und auch } dx = V \cdot dc,$$

so erhalten wir

$$(11) \quad dc = -\frac{k \cdot F}{V \cdot s} \cdot c \cdot dt = -Nc \, dt.$$

Vergleichen wir die Gleichungen (11) und (9), so sehen wir, dass die Konstanten in beiden denselben numerischen Wert, nämlich $= \frac{k \cdot F}{V \cdot s}$ haben. Wird die Konstante in (11) auf die Einheit der Oberfläche und die Volumeinheit bezogen, d. h. wird gesetzt:

$$dc = -N' \cdot \frac{F}{V} \cdot c \, dt,$$

woraus nach der Integration:

$$(12) \quad N' = \frac{1}{t} \cdot \frac{V}{F} \cdot \ln \frac{c_1}{c_2} \text{ ist,}$$

so ist diese Konstante N' identisch mit der Konstante A (Gleichung 5) und gleich $\frac{k}{s}$: Die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit einer Säure mit einer festen unlöslichen Base ist gleich der Auflösungs geschwindigkeitskonstante dieser Säure (dieselbe Konvektion vorausgesetzt).

Ebenso lässt sich leicht die Reaktionsgeschwindigkeit auch für den Fall berechnen, wo der festen Base selbst eine schon merkliche Löslichkeit zukommt¹⁾.

¹⁾ Erich Brunner l. c. S. 19 und 33. Die von E. Brunner zur Bestätigung der Theorie des Prof. Nernst angestellten Versuche weisen in quantitativer Beziehung bedeutende Schwankungen auf, da die von ihm benutzte Methode (s. u. w. S. 20) und auch manche Rechenoperationen stark anfechtbar sind. Wir hoffen binnen kurzem auf dies Gegenstand zurückzukommen und die Theorie an genaueren Experimenten zu prüfen.

III. Versuchsergebnisse.

1. Auswahl und Bereitung des Versuchsmaterials
Wir haben zunächst wenig lösliche Stoffe zu den Versuchen verwendet, um das starke Einätzen der Oberflächen zu vermeiden und um nur mit verdünnten Lösungen, deren Zähigkeit und Dichte von denen des Wassers nicht sehr verschieden sind, zu tun zu haben. Die meisten Versuche sind deshalb mit reinem natürlichen Alabaster oder mit makrokristallinischem Gipse, s. g. Mariengläse ausgeführt worden. Aus diesem Material wurden Platten mit der Laubsäge ausgeschnitten, auf Glaspapier abgeschliffen und auf die nötige Form gebracht. Einige Versuche sind auch mit homologen aromatischen Säuren: Benzoësäure, Phenyllessigsäure, Phenylpropionsäure wie auch mit Acetanilid angestellt worden. Aus diesen Stoffen lassen sich Platten in der Weise herstellen, dass man die Stoffe schmilzt und die geschmolzene Masse auf grosse, mit etwas Vaseline angestrichene Porzellantiegeldeckel aufgiesst und sie dann unter kleinem Druck langsam erstarren lässt. Nach dem Erstarren lösen sich die Platten leicht vom Deckel ab; sie werden auch auf Glaspapier in eine passende Form abgeschliffen. Für mässige Konvektionen besitzen solche Platten genügende Widerstandsfähigkeit.

Die Oberfläche sämtlicher Platten wurde mit einem feinem Lineal, welches in $\frac{1}{2}$ mm geteilt war, gemessen.

2. Versuchsmethoden. Zur Erzielung einer passenden Konvektion haben wir mehrere Methoden erprobt, die darauf gerichtet, erstens waren möglichst grosse Konvektion zu erreichen und zweitens dem lösenden Wasser eine kontrollierbare und zahlenmässig definierbare Bewegung zu ertheilen.

Methode A. In den ersten Versuchen¹⁾ wurde das Lösungsmittel in Glaszylinder (Bechergläser), deren Inhalt 1—3 Liter betrug, gebracht. Die zu lösenden Platten sind an den vier Flügeln des Rührers, der in der Mitte der Bechergläser angebracht war, oder auch an den Wänden der Bechergläser mit Kanadabalsam angekittet worden. Der Rührer wurde durch einen kleinen Luftmotor oder auch durch eine Turbine getrieben; die höchste so erzielte Umdrehungszahl des Rührers war ca. 400 Umdrehungen in der Minute. Diese Methode, die nachher auch von K. Drucker und neuerdings von E. Brun-

¹⁾ Zeit. phys. Ch. 35, 283 (1900); Zeit. anorg. Ch. 28, 314 (1901).

ner benutzt wurde, ist in mancher Hinsicht mangelhaft. Die Umdrehungszahl ist schwer konstant zu halten und zu berechnen; die wirkliche Bewegung des Wassers den Platten gegenüber ist nicht nur durch die Umdrehungszahl des Rührers, sondern auch durch die Breite des Gefäßes, durch die Länge der Rührflügel und ihre Neigung gegen das Wasserniveau, mitbestimmt. Die in diesem Apparate angestellten Versuche sind jedenfalls nur für jeden besonderen Beobachter, der mit demselben Apparate arbeitet, reproduzierbar¹⁾. Auch lässt sich bei dieser Methode keine kräftige Konvektion erzwingen. Wir gingen deshalb zur Methode **B** über.

Methode **B**. Das Prinzip der Methode bestand darin, dass wir das Gefäß (grosses Erlenmeyersches Becherglas 4 $\frac{1}{2}$ Lit. fassend)

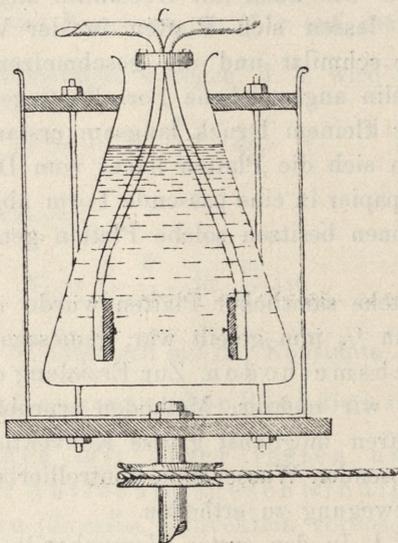


Fig. 2.

mit der Lösung zusammen an der Achse einer kräftigen Zentrifuge rotieren liessen; die Platten dagegen waren unbeweglich an eisernen Haltern befestigt und in die rotierende Lösung eingesenkt. Da wir nach dieser Methode kein definitives Resultat erzielt haben — wohl wegen der schwer kontrollierbaren Wasserbewegung wie auch wegen der schwer zu berücksichtigenden Temperaturschwankungen,

¹⁾ Erich Brunner l. c. S. auch weiter unten.

möge hier die genauere Beschreibung der Versuchsausführung ausbleiben, zumal sich dieselbe an anderer Stelle¹⁾ findet.

Methode *C*. Die überwiegende Mehrzahl der Versuche wurde nach der Methode *C* ausgeführt, die wir auch als die genaueste und zweckentsprechendste betrachten. Der dazu verwendete Apparat ist in der Fig. 3 dargestellt. *A* ist ein aus Messing gefertigter Zy-

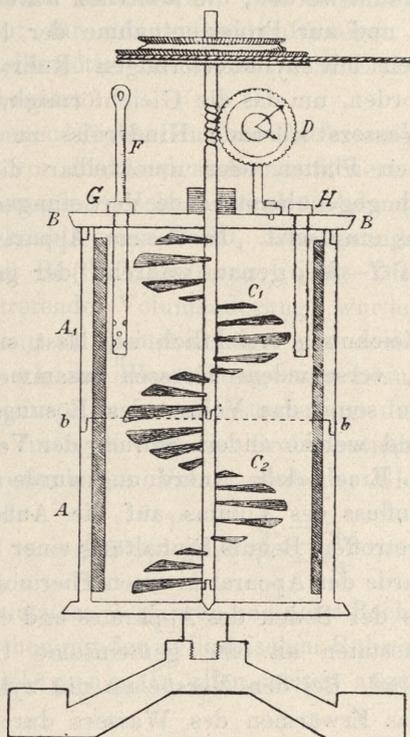


Fig. 3.

linder (Höhe 9.5 cm., Durchmesser 9.0 cm.), auf den in *b* ein zweiter eben solcher *A*₁ angeschraubt werden kann. Der Deckel *B*, mit Gummiringen gedichtet, kann ebenso auf *A* wie auf *A*₁ aufgesetzt werden. An der Achse, die durch den Deckel geht, kann entweder ein schraubenförmiger Rührer *C* — in zwei gleiche Teile *C*₁ und *C*₂ teilbar, oder auch Messingzylinder, deren Höhe gleich der Höhe des Gesamtapparates (*A* + *A*₁), die Durchmesser aber der

¹⁾ Zeit. anorg. Ch. 35, 24 (1903).

Reihe nach gleich I — 5.4 cm., II — 3.9 cm., III — 2.0 cm. waren, befestigt werden. Diese mit rauher Oberfläche versehenen Messingzylinder hatten den Zweck, das Wasser in eine ringförmige Drehung zu versetzen. *D* ist ein Tourenzähler, der die in jedem Zeitintervall gemachte Umdrehungszahl unmittelbar abzulesen gestattet. In den Deckel des Gefässes konnten noch zwei metallne Röhrechen *G* und *H* eingeschraubt werden; die Röhrechen waren zur Aufnahme des Thermometers und zur Probenentnahme der Lösung bestimmt. Bei den Versuchen mit zylinderförmigen Rührern sind *G* und *H* weggelassen worden, um das die Gleichförmigkeit der Bewegung des rotierenden Wassers störende Hinderniss zu beseitigen. Die Zinkkasten mit den Platten oder unmittelbar die Platten selbst waren in zwei sich gegenüberstehende Vertiefungen auf der Innenseite des Apparates eingesetzt. In diesem Apparate lässt sich die Tourenzahl bis auf 2–3% genau während der ganzen Versuchsdauer einhalten.

Wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, lässt sich der Apparat in zwei um 100% verschiedene Grössen zusammensetzen und benutzen. Es könnte somit das Volum des Lösungsmittels halbiert werden, ohne irgend welche andere Störung der Versuchsbedingungen hervorzurufen. Eine solche Anordnung wurde für die Entscheidung über den Einfluss des Volums auf die Auflösungsgeschwindigkeitskonstante getroffen. Behufs Einhaltung einer konstanten Temperatur von 25° wurde der Apparat in einen Thermostaten eingesenkt in der Weise, dass der Boden des Apparates und der durchlöcherete Boden des Thermostaten an eine gemeinsame Unterlage eingeschraubt worden sind. Bei den Versuchen mit zylindrischen Rührern macht sich das Erwärmen des Wassers durch Reibung noch nicht störend fühlbar; wird dagegen der schraubenförmige Rührer in Gang gesetzt, so erwärmt sich das Wasser während des Versuches recht bedeutend. In diesen Fällen haben wir die Temperatur des Thermostaten 2–3° unter 25° C. eingestellt, damit die in dem Apparate entwickelte Wärme von dem Wasser des Thermostaten rasch aufgenommen würde. In den Versuchen mit den grössten Umdrehungsgeschwindigkeiten der Schraube hat sich auch diese Massnahme als unzulänglich erwiesen. Wir haben uns dadurch zu helfen gesucht, dass wir die ganze Versuchsdauer in kurze, 3 bis 5 Minuten lange Intervalle geteilt haben und am Anfang eines jeden Intervalles die Temperatur der Lösung auf soviel Grade

unterhalb 25° gebracht haben, als sie am Ende des Intervalls oberhalb der normalen Temperatur 25° steigen sollte. Der Temperaturspielraum eines Intervalles bei den angewandten Drehungsgeschwindigkeiten ist durch Vorversuche ermittelt worden. In solcher Weise lässt sich jedoch nur eine angenäherte Konstanz der mittleren Versuchstemperatur erzielen.

Die zylindrischen Rührer sind von einem $\frac{1}{40}$ HP. Luftmotor getrieben worden; für den schraubenförmigen dagegen ist eine stärkere Kraftquelle nötig. Es wurden dazu Elektromotoren von $\frac{1}{2}$ HP und 1 HP benutzt.

Die entnommenen Proben sind zur Entfernung etwaiger suspendierten Teilchen vor der Analyse immer filtriert worden. Die Analyse der Gipslösungen geschah durch Abdampfen, Glühen und Wägen des zurückgebliebenen CaSO_4 . Die Lösungen der organischen Säuren waren mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung titriert. Die durch Entnahme der Proben eintretende Volumänderung wurde entweder direkt nach der Gleichung (5) berücksichtigt, oder es wurde eine der entnommenen Probe gleiche Wassermenge zur Lösung nachgefüllt, die dadurch eingetretene Konzentrationsänderung durch Rechnung ermittelt und jedes Intervall nach der Probenentnahme als besonderer Versuch mit unverändertem Volum nach der Gleichung

$$A = \frac{V}{t \cdot F} \ln \frac{C_0 - c_1}{C_0 - c_2}$$

berechnet. Dieses letztere Verfahren und diese Rechnungsweise ist bei sämtlichen Versuchen mit den zylindrischen Rührern benutzt worden.

Zeichenerklärung. In allen weiter angegebenen Tabellen bedeuten:

V — das Volumen der Lösung in cm^3 .

F — die Oberfläche der Platten in cm^2 .

t — die Zeit in Stunden.

C_0 — die Konzentration der gesättigten Lösung, d. h. die Anzahl Gramme in 1 cm^3 gesättigter Lösung.

c — die Konzentration zur Zeit t in g pro 1 cm^3 .

T — die Temperatur in Celsiusgraden.

n — die Tourenzahl des Rührers in 1 sec.

d — die Dicke des rotierenden Wasserringes gemessen aus dem Unterschied zwischen dem gegenseitigen Abstand der Platten und den Durchmesser der Zylinder.

r — den Radius der zylindrischen Rührer.

$v = 2\pi r \cdot n$ — die lineare Geschwindigkeit der Oberfläche des Rührers.

$\frac{v}{d}$ — das mittlere Geschwindigkeitsgefälle in der rotierenden Wasserschicht.

A — die Auflösungsgeschwindigkeitskonstante nach der Gleichung:

$$A = \frac{V}{F \cdot t} \cdot \lg \frac{C_0 - c_1}{C_0 - c_2} \cdot 2.303 \frac{\text{cm}}{\text{Stunde}}$$

Δx — die Auflösungsgeschwindigkeit nach der Gleichung (3a)

$$\Delta x = A \cdot C_0.$$

s — die Dicke der adhärierenden Diffusionsschicht $= \frac{k}{A}^1$.

3. Einfluss der Rührergeschwindigkeit auf die Auflösungsgeschwindigkeitskonstante. Die schon bereits nach der Methode **B** angestellten Versuche ergaben, dass die Konstante A proportional der Umdrehungszahl der Zentrifuge ist²⁾. Das nämliche Ergebnis geht jedoch mit noch viel grösserer Genauigkeit aus den nach der Methode **C** sowohl mit dem zylindrischen wie auch mit dem schraubenförmigen Rührer ausgeführten Versuchen hervor.

Sämtliche unten angegebenen Tabellen beziehen sich auf Versuche, die mit Alabaster ausgeführt worden sind, falls nicht ausdrücklich ein anderes Versuchsmaterial vermerkt ist. Die Temperatur der Versuche betrug 25°C. Die Sättigungskonzentration ist bei 25° gefunden worden zu $C_0 = 0.002094 \text{ g CaSO}_4$ in 1 cm^3 ³⁾. Die Zahlen Δx beziehen sich offenbar auf den Gips, das natürliche zweifach gewässerte Calciumsulfat $\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$, also $\Delta x = A \cdot C_0'$, wo $C_0' = 0.0026509 \text{ CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ in 1 cm^3 .

¹⁾ Für den Diffusionskoeffizienten k für CaSO_4 liegen keine unmittelbaren Messungen vor. Wir haben denselben aus den Ionenbeweglichkeiten nach der bekannten Nernst'schen Gleichung (Nernst. Theor. Chem. III. Auflage S. 261) zu $k = 1.45 \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} = 0.0605 \frac{\text{cm}^2}{\text{Stunde}}$ berechnet.

²⁾ Zeit. anorg. Ch. **35**, 28 Tab. 2 (1903).

³⁾ Zeit. phys. Ch. **35**, 287 (1903); Zeit. anorg. Ch. **28**, 320 (1901).

TABELLE I.
Schraubenförmiger Rührer.

t	V	$c \cdot 10^3$	$(C_0 - c) 10^3$	A
1) $n = 9.77$		$F = 33.8 \text{ cm}^2$		
0	1000	0.200	1.894	—
0.250		0.748	1.346	40.42
0	975	0.748	1.346	—
0.250		1.068	1.026	31.33 (?)
0	1000	1.052	1.042	—
1.000		1.808	0.286	38.26
				$A = 36.67$
				$s = 0.00165 \text{ cm}$
				$\Delta x = 0.0972 \text{ g}$
2) $n = 17.67$		$F = 31.0 \text{ cm}^2$		
0	1000	0.000	2.094	—
0.1667		0.560	1.534	60.33
0	975	0.560	1.534	—
0.1667		0.996	1.098	63.09
0	950	0.996	1.098	—
0.1667		1.308	0.786	61.46
0	1000	1.480	0.514	—
0.1667		1.724	0.370	63.09
				$A = 61.99$
				$s = 0.00098 \text{ cm}$
				$\Delta x = 0.1643 \text{ g}$
3) $n = 24.17$		$F = 31.55 \text{ cm}^2$		
0	1000	0.692	1.402	—
0.1667		1.156	0.938	76.43
0	975	1.156	0.938	—
0.1667		1.460	0.634	72.62
0	950	1.460	0.634	—
0.1667		1.696	0.398	84.10
				$A = 77.72$
				$s = 0.00078 \text{ cm}$
				$\Delta x = 0.2059 \text{ g}$

t	V	$c \cdot 10^3$	$(C_0 - c) 10^3$	A
		4) $n = 30.95$	$F = 31.55 \text{ cm}^2$	
0	1000	0.468	1.626	—
0.1667		1.128	0.966	99.02
0	975	1.128	0.966	—
0.1667		1.508	0.586	92.68
0	950	1.508	0.586	—
0.1667		1.732	0.362	87.02
				$A = 92.91$
				$s = 0.00065 \text{ cm}$
				$\Delta x = 0.2462 \text{ g}$
		5) $n = 37.25$	$F = 31.55 \text{ cm}^2$	
0	1000	0.008	2.086	—
0.0833		0.548	1.546	114.0
0	975	0.548	1.546	—
0.0833		0.984	1.110	122.4
0	1000	0.540	1.554	—
0.0833		0.960	1.134	119.9
0	975	0.960	1.134	—
0.0833		1.264	0.830	115.8
				$A = 117.6$
				$s = 0.00052 \text{ cm}$
				$\Delta x = 0.3127 \text{ g}$

TABELLE II.

Schraubenförmiger Rührer. Versuchsmaterial: Marienglas.

		1) $n = 17.33$	$F = 52.0 \text{ cm}^2$	
0	1000	0.000	2.094	—
0.250		0.600	1.494	25.98
0	975	0.600	1.494	—
0.250		1.004	1.090	23.65
				$A = 24.81$
				$s = 0.0024 \text{ cm}$
				$\Delta x = 0.0657 \text{ g}$

t	V	$c \cdot 10^3$	$(C_0 - c) 10^3$	A
2) $n = 26.25$; $F = 54.0 \text{ cm}^2$,				
0	1000	0.000	2.094	—
0.200		0.612	1.482	32.01
0	975	0.612	1.482	—
0.200		1.056	1.038	32.15
				$A = 32.08$
				$s = 0.00190 \text{ cm}$
				$\Delta x = 0.08501 \text{ g}$
3) $n = 36.5$ $F = 39.9 \text{ cm}^2$				
0	1000	0.040	2.054	—
0.0833		0.328	1.766	45.46
0	975	0.328	1.766	—
0.0833		0.592	1.502	47.51
4) $n = 36.5$; $F = 27.7 \text{ cm}^2$,				
0	1000	0.064	2.030	—
0.1333		0.364	1.730	43.32
				$A = 45.43$
				$s = 0.00133 \text{ cm}$
				$\Delta x = 0.12039 \text{ g}$

In der Tabelle III ist eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Tabellen I und II wiedergegeben.

TABELLE III.

n	A	$s = \frac{k}{A}$	$\Delta x = A \cdot C_0$
Alabaster.			
9.77	36.7	16.0μ	0.0972 g
17.67	62.0	9.8	0.1643
24.17	77.7	7.8	0.2059
30.95	92.9	6.5	0.2462
37.25	117.6	5.2	0.3127
Marienglas.			
17.33	24.8	24μ	0.0657
26.25	32.1	19	0.0850
36.50	45.4	13	0.1204

Es folgen nun die Ergebnisse der Versuche mit zylindrischen Rührern.

TABELLE IV.

Zylindrischer Rührer No. I.

$V = 750 \text{ cm}^3$

$r = 2.7 \text{ cm}$

$F = 57.7 \text{ cm}^2$

$d = 1.15 \text{ cm}$

t	n	$c \cdot 10^3$	$(C_0 - c) \cdot 10^3$	A
1) $\frac{v}{d} = 47.9$				
0	3.25	0.232	1.862	
0.7500		0.855	1.232	7.06
0	3.25	0.684	1.410	
0.6667		1.113	0.981	7.04
0	3.25	1.250	0.855	
0.6667		1.510	0.584	7.14
	3.25			$A = 7.08$
				$s = 0.0086 \text{ cm}$
				$\Delta x = 0.01880 \text{ g}$
2) $\frac{v}{d} = 130.2$				
0	8.88	0.207	1.887	
0.500		1.002	1.092	14.22
0	8.83	0.935	1.159	
0.500		1.442	0.652	14.96
0	8.80	1.346	0.748	
0.500		1.647	0.447	13.39
0	8.88	1.549	0.547	
0.500		1.770	0.324	13.62
	$n = 8.85$			$A = 14.05$
				$s = 0.0043 \text{ cm}$
				$\Delta x = 0.0372 \text{ g}$

t n $c \cdot 10^3$ $(C_0 - c) \cdot 10^3$ A

3) $\frac{v}{d} = 167.0$

0	11:33	0.345	1.749	
0.250		0.845	1.249	17.51
0	11:33	0.789	1.305	
0.250		1.160	0.934	17.39
0	11:28	1.083	1.011	
0.3333		1.450	0.644	17.59
0	11:33	1.353	0.741	
0.3333		1.617	0.477	17.18

$n = 11.32$

$A = 17.42$

$s = 0.0035 \text{ cm}$

$\Delta x = 0.0462 \text{ g}$

4) $\frac{v}{d} = 225.9$

0	15:33	0.355	1.739	
0.1667		0.807	1.287	23.47
0	15:25	0.754	1.340	
0.1667		1.097	0.997	23.06
0	15:25	1.024	1.070	
0.1667		1.302	0.792	23.46
0	15:41	1.215	0.879	
0.1667		1.433	0.661	22.23
0	15:17	1.337	0.757	
0.3333		1.673	0.421	23.12
0	15:33	1.561	0.533	
0.500		1.867	0.227	22.17
0	15:33	1.743	0.351	
0.750		1.983	0.111	19.96 (?)

$n = 15.29$

$A = 22.64$

$s = 0.0027 \text{ cm}$

$\Delta x = 0.0600 \text{ g}$

5) $\frac{v}{d} = 270.1$

0	18:50	0.301	1.793	
0.1667		0.802	1.292	25.56

t	n	$c \cdot 10^2$	$(C_0 - c) \cdot 10^3$	A
0	3.31	0.705	1.389	
1.000		1.037	1.057	4.51
	$n = 3.27$			$A = 4.50$
				$s = 0.0134 \text{ cm}$
				$\Delta x = 0.0119 \text{ g}$
	2) $\frac{v}{d} = 43.8$		$F = 57.6 \text{ cm}^2$	
0	6.67	0.104	1.990	
0.3333		0.375	1.719	7.24
0	6.58	0.336	1.755	
0.3333		0.553	1.541	6.55
0	6.58	0.495	1.599	
0.500		0.805	1.289	7.11
0	6.62	0.720	1.374	
0.500		0.972	1.122	6.69
	$n = 6.61$			$A = 6.90$
				$s = 0.0087 \text{ cm}$
				$\Delta x = 0.0180 \text{ g}$
	3) $\frac{v}{d} = 67.8$		$F = 58.3 \text{ cm}^2$	
0	10.25	0.254	1.840	
0.3333		0.582	1.512	9.60
0	10.33	0.520	1.574	
0.3333		0.808	1.286	9.88
0	10.25	0.723	1.371	
0.3333		0.968	1.126	9.63
0	10.25	0.866	1.228	
0.500		1.188	0.906	9.91
	$n = 10.27$			$A = 9.73$
				$s = 0.0062 \text{ cm}$
				$\Delta x = 0.0258 \text{ g}$
	4) $\frac{v}{d} = 105.1$		$F = 58.3 \text{ cm}^2$	
0	15.88	0.196	1.898	
0.250		0.535	1.559	12.83

t	n	$c \cdot 10^3$	$(C_0 - c) \cdot 10^3$	A
0	15.83	0.507	1.587	
0.250		0.795	1.299	13.05
0	15.83	0.753	1.341	
0.250		1.002	1.092	13.39
0	15.91	0.950	1.144	
0.333		1.205	0.889	12.33
	<u>$n = 15.88$</u>			<u>$A = 12.90$</u>
				$s = 0.0046 \text{ cm}$
				$\Delta x = 0.0341 \text{ g}$
	5) $\frac{v}{d} = 148.9$		$F = 58.3 \text{ cm}^2$	
0	22.17	0.334	1.760	
0.1667		0.600	1.494	16.02
0	22.50	0.568	1.526	
0.1667		0.795	1.299	15.76
0	22.83	0.753	1.341	
0.1667		0.975	1.119	[17.69] (?)
0	22.50	0.924	1.170	
0.250		1.180	0.914	15.73
	<u>$n = 22.50$</u>			<u>$A = 15.84$</u>
				$s = 0.0038 \text{ cm}$
				$\Delta x = 0.0420 \text{ g}$
	6) $\frac{v}{d} = 232.8$		$F = 58.3 \text{ cm}^2$	
0	35.50	0.206	1.888	
0.1667		0.598	1.496	22.75
0	35.33	0.535	1.559	
0.1667		0.880	1.214	24.45
0	35.17	0.787	1.307	
0.1667		1.062	1.032	23.10
0	34.67	0.950	1.144	
0.250		1.306	0.788	24.30
	<u>$n = 35.17$</u>			<u>$A = 23.65$</u>
				$s = 0.0026 \text{ cm}$
				$\Delta x = 0.0627 \text{ g}$

TABELLE VI.

$$V = 1100 \text{ cm}^3 \quad r = 1.00 \text{ cm}$$

$$F = 57.6 \text{ cm}^2 \quad d = 2.85 \text{ cm}$$

t	n	$c \cdot 10^3$	$(C_0 - c) 10^3$	A
1) $\frac{v}{d} = 34.28$				
0	15.61	0.070	2.024	
0.500		0.337	1.757	5.40
0	15.78	0.307	1.787	
0.500		0.535	1.559	5.21
0	15.37	0.486	1.608	
0.8333		0.821	1.273	5.36
0	15.47	0.747	1.347	
0.6667		0.973	1.121	5.26
	<u>$n = 15.56$</u>			<u>$A = 5.31$</u>
				$s = 0.0114 \text{ cm}$
				$\Delta x = 0.0140 \text{ g}$
2) $\frac{v}{d} = 54.03$				
0	24.50	0.166	1.928	
0.3333		0.380	1.714	6.74
0	24.50	0.345	1.749	
0.3333		0.551	1.543	7.18
0	24.55	0.501	1.593	
0.500		0.751	1.343	6.52
0	24.55	0.682	1.412	
0.500		0.919	1.175	7.02
	<u>$n = 24.52$</u>			<u>$A = 6.86$</u>
				$s = 0.0088 \text{ cm}$
				$\Delta x = 0.0181 \text{ g}$
3) $\frac{v}{d} = 75.33$				
0	34.43	0.239	1.855	
0.250		0.447	1.647	9.09
0	33.67	0.406	1.688	
0.250		0.577	1.517	8.16

t	n	$c \cdot 10^3$	$(C_0 - c) 10^{33}$	A
0	34.25	0.525	1.569	
0.3333		0.751	1.343	8.91
0	34.40	0.682	1.412	
0.4167		0.917	1.177	8.34
	<u>34.19</u>			<u>$A = 8.62$</u>
				$s = 0.0070 \text{ cm}$
				$\Delta x = 0.0228 \text{ g}$
4) $\frac{v}{d} = 92.25$				
0	44.33	0.110	1.984	
0.1667		0.273	1.821	9.82
0	45.33	0.248	1.846	
0.1667		0.415	1.679	10.86
0	45.00	0.377	1.717	
0.250		0.589	1.505	10.07
0	45.50	0.535	1.559	
0.3333		0.800	1.294	10.68
	<u>45.04</u>			<u>$A = 10.36$</u>
				$s = 0.0058 \text{ cm}$
				$\Delta x = 0.0273 \text{ g}$

Die Tabelle VII gibt eine Zusammenfassung der oben angeführten ausführlichen Versuchsdaten aus den Tabellen IV—VI.

TABELLE VII.

$\frac{v}{d}$	A	s	$\Delta x = AC_0'$
1) $d = 1.15 \text{ cm}$			
47.9	7.1	86μ	0.0187 g
130.2	14.1	43	0.0372
167.0	17.4	35	0.0462
225.9	22.6	27	0.0600
270.1	25.4	24	0.0673
304.0	27.5	22	0.0728

$\frac{v}{d}$	A	s	$\Delta x = AC_0'$
2) $d = 1.85$ cm			
21.6	4.5	134 μ	0.0119 g
43.8	6.9	88	0.0180
67.8	9.7	62	0.0258
105.1	12.9	46	0.0341
148.9	15.8	38	0.0420
232.7	23.7	26	0.0627
3) $d = 2.85$ cm			
34.3	5.3	114 μ	0.0140
54.0	6.9	88	0.0181
75.3	8.6	70	0.0228
92.2	10.4	58	0.0272

Die Tabelle III und VII sind auf das Diagramm (Siehe Fig. 4.) aufgetragen. Als Ordinaten sind die Auflösungskonstanten A angenommen, als Abszissen sind es für die Tabelle III die unmittelbar abgelesenen Umdrehungszahlen des Rührwerkes (die punktierten Linien). Wie ersichtlich, sind die Auflösungskonstanten eine lineare Funktion der Rührgeschwindigkeit. Für die Tabelle VII sind als Abszissen nicht die Umdrehungszahlen, sondern die mittleren Geschwindigkeitsgefälle $\frac{v}{d}$ des rotierenden Wassers genommen. Die unmittelbar an dem rotierenden Messingzylinder gelegene Wasserschicht hat wohl die Geschwindigkeit des Zylinders selbst, die an den Platten dagegen adhärierende Schicht hat die Drehungsgeschwindigkeit 0. Wie auch die wirkliche Geschwindigkeitsverteilung in Mitten der Lösung sein mag, das mittlere Geschwindigkeitsgefälle kann gleich dem Quotient $\frac{v}{d}$ gesetzt werden, wo $v = 2\pi r.n$ ist.

Auch bei der Anwendung von zylindrischen Rührern ist die Konvektion in der Lösung zum gleichmässigen Verteilen des Gelösten ganz ausreichend: die Lösung hat in gegebener Zeit an allen der Analyse zugänglichen Stellen genau die gleiche Konzentration, wie durch Kontrollproben mehrfach festgestellt worden ist. Auch die genaue Giltigkeit der logarithmischen Formel in diesen sämtlichen

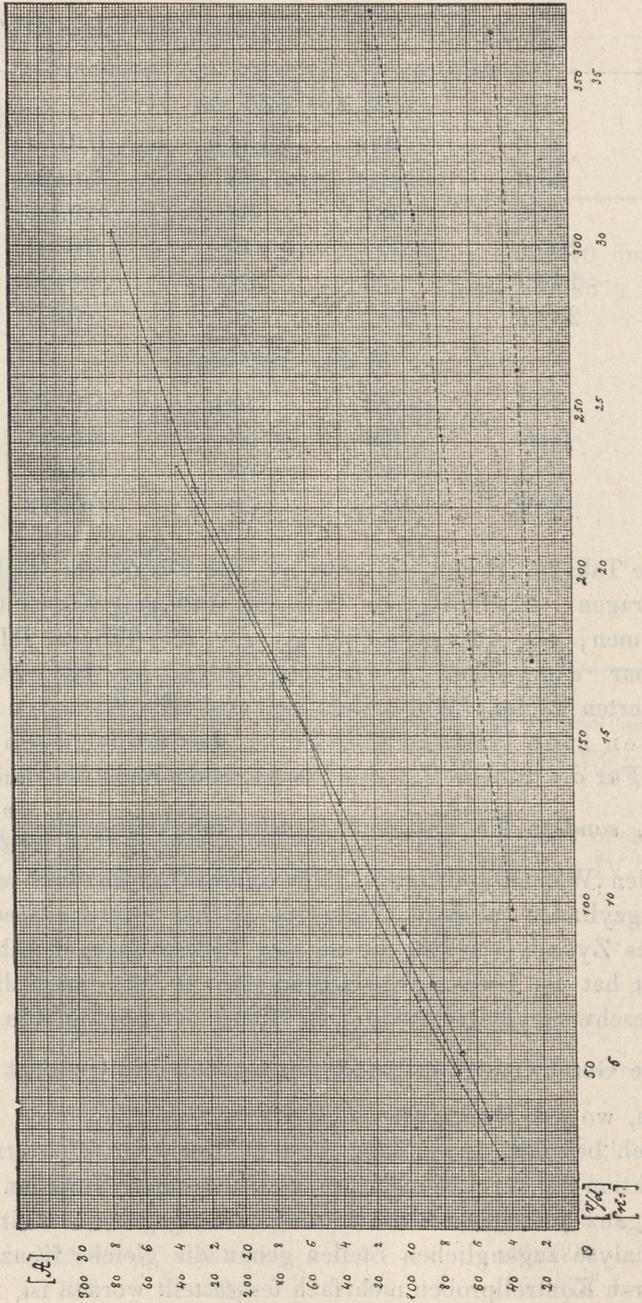


Fig. 4

Versuchen ist ein Beleg hierzu, denn die Gleichung konnte nicht bewährt sein, falls sie von dem Zufall abhinge, an welchem Punkte der Lösung die Probe zur Analyse entnommen worden ist.

Auch für die Versuche mit zylindrischen Rührern (die ausgezogenen Linien) besagt das Diagramm deutlich, dass die Auflösungskonstante eine lineare Funktion der Drehungsgeschwindigkeit ist¹⁾.

Die mit drei verschiedenen Zylindern erhaltenen Linien decken sich zugleich in ihrem gemeinsamen Gebiete. Die Unterschiede in der Lage der Linien übersteigen nicht die möglichen Versuchsschwankungen. Wie auch in diesen Versuchen (Tabelle IV—VI) die Flüssigkeitsbewegung hervorgerufen sein mag, die Auflösungsgeschwindigkeiten sind gleich, wenn die Geschwindigkeitsgefälle der rotierenden Lösung gleich sind. Dies gibt uns eine Antwort auf die Frage, unter welchen Bedingungen die verschiedenartig über die Auflösungsgeschwindigkeit angestellten Versuche unter einander vergleichbar werden. Als identische Konvektionsbedingungen müssen diejenigen betrachtet werden, in denen ein identisches Geschwindigkeitsgefälle realisiert worden ist. Wir dürfen also wohl behaupten, dass Versuche über Auflösungsgeschwindigkeit immer so gestaltet sein sollen, dass sich das Geschwindigkeitsgefälle der Bewegung quantitativ angeben liesse. Die Versuche nach der Methode *A*, wie solche später in grosser Zahl von Erich Brunner ausgeführt worden sind, entsprechen dieser Bedingung nicht, denn die Faktoren, die die Konvektion der

¹⁾ Hr. Erich Brunner (l. c.) behauptet, die Auflösungsgeschwindigkeit sei der Potenz $\frac{2}{3}$ der Rührergeschwindigkeit proportional. Diese Behauptung scheint uns ganz unbegründet, denn sie ist weder durch irgend welche theoretischen Betrachtungen gestützt, noch durch die von ihm erhaltenen Resultate genug begründet. Die von E. Brunner angewandte Versuchsmethode, die im wesentlichen unserer Methode *A* nachgebildet ist, gestattet nicht, die Umdrehungszahl des Rührers in weiteren Grenzen zu variieren und dieselbe auch genau zu berechnen. Die Reduktion sämtlicher *A*-Werte auf eine willkürliche Drehgeschwindigkeit 150 — nach der Proportionalität zur Potenz $\frac{2}{3}$ —, wie dies von Hr. E. Brunner getan worden ist, ist unbegründet und führt ja auch zu widersinnigen Resultaten (z. B. (l. c. Seite 24, Tab. VI). Auch finden wir in der Abhandlung (Seite 7): „ich fand nun sowohl bei 20° als bei 30° die Konstante *A* genau proportional der Rührergeschwindigkeit“. Dieser Satz, der im besten Einklang mit unseren von Hr. E. Brunner dort eben zitierten Ergebnissen steht, wird von diesem Verfasser weiter nicht berücksichtigt, obgleich er auch nicht abgewiesen wurde.

Lösung mitbestimmen, sind dort zu zahlreich und schwer erfassbar. In der Tat unterscheiden sich die Zahlen, die Erich Brunner für die Auflösungskonstante der Benzoesäure gefunden hat, sehr stark von den unserigen und auch von denen Druckers (Erich Brunner l. c. S. 9). Die Versuche nach dieser Methode lassen sich also nicht von verschiedenen Beobachtern reproduzieren, was wohl ein grosses Übel jeder Methode ist.

In den Versuchen mit schraubenförmigen Rührern sind für die Auflösungsgeschwindigkeitskonstante A Zahlen von 36.7 bis 117.6 gefunden worden. Diesen Zahlen würden, nach den mit den zylindrischen Rührern erhaltenen Werten die Geschwindigkeitsgefälle $\frac{v}{d}$ von 390 bis 1300 entsprechen. So grosse Geschwindigkeitsgefälle mit den zylindrischen Rührern zu erzielen, war bei der uns dann zur Verfügung stehender Kraftquelle (Luftmotor $\frac{1}{40}$ HP) nicht möglich. Wenn jedoch die Linie, die in dem Diagramm die Versuche mit schraubenförmigem Rührer wiedergibt, eine Gerade ist, so dürfen wir dies auch so aussprechen, dass die lineare Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit sich bis zu dem Geschwindigkeitsgefälle von 1300 sec^{-1} experimentell tatsächlich bewährt.

Die Linien des Diagramms konvergieren bei der Extrapolation für $n = 0$, ev. $v/d = 0$ nicht dem Werte $\Delta x = 0$ und $A = 0$ zu, sondern schneiden, wie es aus der Zeichnung zu entnehmen ist, für $n = 0$ die Ordinatenachse im Punkte $A = 1-3$. Die physikalische Bedeutung dieser Erscheinung ist sehr einfach. Unserem Apparate wird während des Versuches eine ganze Reihe von Stössen beigebracht, die durch den Lauf des Motors, durch das Beben des Tisches u. s. w. hervorgerufen werden. Würden diese Stösse ausgeschlossen sein, so würde für $n = 0$ die Auflösung nur durch ungestörte Diffusion erfolgen, d. h. die Auflösungsgeschwindigkeitskonstante A wäre wohl praktisch unmessbar klein. Diese Stösse bringen es jedoch mit sich, dass, wenn auch das Wasser in Drehung nicht versetzt worden wäre, dennoch eine Konvektion und eine Vermischung der Lösung vorhanden sein würde. Das $A = 1-3$ für $n = 0$, ist, so zu sagen, das Drehungäquivalent sämtlicher Stösse, die der Apparat in der Versuchsanordnung erleidet. Für $A = 1-3$ ergibt sich die Dicke der Diffusionsschicht s zu $300-200 \mu$; wäre keine Konvektion vorhanden und wäre also die ganze Wasserschicht der

freie Diffusionsweg, so sollte sie ca. hundert mal grösser sein und einige Millimeter (10—30 mm) betragen.

Wie aus den zusammenfassenden Tabellen III und VII ersichtlich, erfolgt das Steigen von A und das Sinken von s sehr langsam mit steigendem n und $\frac{v}{d}$. In der allgemeinen Formel der linearen Abhängigkeit $y = mx + n$ ist in diesem Falle der Zahlenfactor m eine sehr kleine Zahl. Unsere Versuche mit dem kräftig betriebenen schraubenförmigen Rührer wurden in der Absicht unternommen, ob es nicht möglich wäre, eine direkte Wirkung zwischen Lösungsmittel und dem festem Stoffe zu erreichen. Bei der grössten Umdrehungszahl $n = 37.25$ beträgt s noch 5μ . Um die Dicke der adhärierenden Diffusionsschicht bis auf molekulare Dimensionen zu reduzieren, musste man die Drehgeschwindigkeiten noch ca. 10000 mal grösser machen. Ob sich im Wasser einem schraubenförmigen Rührer je eine Geschwindigkeit von ca. 300000 Umdrehungen in der Sekunde erteilen lassen wird, ist wohl zweifelhaft.

4. Einfluss der Gipsart. Aus den Tabellen I und II ist zu ersehen, dass die Auflösungsgeschwindigkeit des Marienglases ca. 2.5 mal kleiner als diejenige des Alabasters ist. Auch nach der Methode A ergab sich das nämliche Verhältnis. Da von Wulff¹⁾ in der Auflösungsgeschwindigkeit verschiedener Kristallflächen kein Unterschied gefunden worden ist, so lässt sich der Unterschied der Lösungsgeschwindigkeiten beider Gipsarten wohl nur auf die verschiedenen Adhäsionsbedingungen zurückführen. In der Tat zeigen die zum Spiegelglanz polierten Alabasterplatten anfänglich, so lange sie noch nicht mattiert werden, eine ca. 2 mal kleinere Auflösungsgeschwindigkeit.

Platten aus künstlichem Gips „Plâtre“ werden ca. 2 mal schneller gelöst als Alabaster-Platten. Doch verdient dies Resultat keine grosse Beachtung, da die Platten aus „Plâtre“ für stärkere Konvektionen nicht genug widerstandsfähig sind.

5. Einfluss des Volums der Lösung. Es wurde schon erwähnt, dass nach gewissen Voraussetzungen (s. ob. S. 4), die wir früher angenommen hatten, die Unabhängigkeit des Sättigungsgeschwindigkeitskoeffizienten a (Gleichung 2) vom Volum zu erwarten war. Nach einer entgegengesetzten Betrachtung dagegen sollte nicht

¹⁾ Zeit für Krystallogr. I. c. s.

a , sondern nur $aV = A$ konstant sein, so dass a sich umgekehrt proportional dem Volumen stellen sollte. Um eine definitive Entscheidung zwischen beiden Ansichten zu treffen, haben wir verschiedenartige Versuche über den Einfluss des Volums ausgeführt. Vorläufige Versuche nach der Methode A und auch die mit der Zentrifuge ergaben keine genug übereinstimmenden Resultate; war das Volumverhältnis $\frac{V_1}{V_2} = 2$, so schwankte — je nach den Konvektions-

bedingungen — das Koeffizientenverhältnis $\frac{a_2}{a_1}$ zwischen 1·4—2·3¹⁾.

Diese Schwankungen rühren von den dort schwer konstant zu haltenden Konvektionsbedingungen her. Definitive Versuche sind nach der Methode C ausgeführt worden: in den Versuchen mit schraubenförmigem Rührer wurde nur die halbe Höhe des Gefäßes (unterer Teil A) und die Hälfte der Rührers c_1 benutzt. Von den zahlreichen Tabellen sei z. B. eine angegeben, deren A -Werte offenbar mit dem letztem A für Alabaster in der zusammenfassenden Tabelle III zu vergleichen sind.

TABELLE VIII.

t	V	$c \cdot 10^3$	$(C_0 - c) \cdot 10^3$	A
	$n = 37 \cdot 17;$		$F = 16 \cdot 1 \text{ cm}^2$	
0	500	0·000	2·094	—
0·0833		0·548	1·546	113·1
0	475	0·548	1·546	—
0·0833		0·948	1·146	106·2
				109·7

Das nämliche Resultat: die Konstanz von A und also die umgekehrte Proportionalität von a und V geht noch genauer aus den Versuchen mit dem zylindrischen Rührer hervor, wie dies aus der unten stehenden Tabelle, die mit den Zahlenangaben der Tabelle VII für $d = 1 \cdot 85$ vergleichbar ist, ersichtlich sein wird. Die A -Werte in der Tabelle IX und in der Tabelle VII für $d = 1 \cdot 85$ sind in der Tat in den Fehlergrenzen identisch.

¹⁾ Zeit. anorg. Ch. 35, 40.

TABELLE IX.

$$V = 475 \text{ cm}^3 \quad r = 1.95 \text{ cm}$$

$$F = 29.0 \text{ cm}^2 \quad d = 1.90 \text{ cm}$$

1) $\frac{v}{d} = 66.8$

0	10.43	0.000	2.094	
0.250		0.316	1.778	10.72
0	10.27	0.250	1.845	
0.250		0.509	1.585	9.92
	<hr/>			<hr/>
	$n = 10.37$			$A = 10.32$

2) $\frac{v}{d} = 103.3$

0	15.67	0.000	2.094	13.03
0.1667		0.260	1.834	
0	16.33	0.205	1.889	13.53
0.1667		0.448	1.646	
0	16.10	0.354	1.740	12.63
0.250		0.659	1.435	
	<hr/>			<hr/>
	$n = 16.03$			$A = 13.06$

3) $\frac{v}{d} = 188.3$

0	29.17	0.379	1.715	19.52
0.1667		0.688	1.406	
0	29.58	0.543	1.551	18.56
0.1667		0.810	1.284	
0	28.92	0.640	1.454	19.44
0.1667		0.901	1.193	
	<hr/>			<hr/>
	$n = 29.22$			$A = 19.17$

Auch nach der Methode A lässt sich die umgekehrte Proportionalität von a und V dartun, falls nur die Einhaltung einer gleichbleibenden Bewegung des Wassers genügend berücksichtigt wird. Wir haben einen Versuch in der Weise ausgeführt, dass wir die Platten in einer metallenen Fassung an den Wänden eines grossen Becherglases befestigt und in dem Becherglase 3000 cm^3 Wasser rotieren liessen. Nachdem zwei Proben von je 50 cm^3 zur Ermittlung von A entnommen worden sind, wurden aus dem Becherglase, ohne

die Bewegung der Lösung zu unterbrechen, 1400 cm³ herausgeschöpft und 1000 cm³ Chloroform nachgefüllt. In der zweiten Hälfte des Versuchs betrug also das Volumen gerade die Hälfte des ursprünglichen — 1500 cm³; dagegen ist die Masse der Lösung und also auch aller Wahrscheinlichkeit nach die Geschwindigkeit der Bewegung unverändert geblieben. Das Versuchsergebnis ist in der Tabelle X wiedergegeben.

TABELLE X.

t	n	$c \cdot 10^3$	$(C_0 - c) 10^3$	A
1) $V = 3000 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$; $F = 24.7 \text{ cm}^2$				
0	4.83	0	2.094	—
1.50	4.83	0.394	1.700	16.30
0	4.83	0.394	1.700	—
1.75	4.83	0.664	1.430	<u>16.81</u>
2) $V = 1500 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O} + 1000 \text{ cm}^3 \text{ CHCl}_3$;				
0	4.83	0.664	1.430	—
1.25	4.83	1.100	0.994	17.67
0	4.83	1.100	0.994	—
2.75	4.83	1.650	0.444	<u>17.21</u>

A ist in beiden Hälften des Versuches konstant, a ist also dem Volum umgekehrt proportional.

Auf diese in manigfaltiger Weise erreichten Versuchsergebnisse fussend, haben wir in unseren Versuchsdaten das Volumen rechnerisch auf 1 cm³ reduziert und die Zahlenangabe für A nach der in II Teil gegebenen Gleichung (5) berechnet.

6. Die Giltigkeit des logarithmischen Gesetzes. Aus allen mitgeteilten Versuchen geht hervor, dass die logarithmische Gleichung den Auflösungs Vorgang sehr genau wiedergibt. Da die Auflösungsgeschwindigkeitskonstante $A = \frac{k}{s}$ ist, so ist das Bestehen der logarithmischen Gleichung an die Unveränderlichkeit von s geknüpft. Da die Diffusionschicht durch Adhäsionskräfte bedingt wird, so konnte vermutet werden, dass in konzentrierterer Lösung, wo die kapillare Differenz zwischen der Diffusionsschicht und

der übrigen Lösung vermindert wird, eine Änderung von s und folglich eine Abweichung von der logarithmischen Gleichung eintreten würde. Dies ist jedoch nicht der Fall. Das logarithmische Gesetz bleibt in den von uns untersuchten Fällen richtig bis zu Sättigungen, die ca. 90—95% der Sättigungskonzentration betragen, (vergl. Tabelle IV, 4 und auch Zeit. anorg. Ch. 35, 36). Das strenge Obwalten der logarithmischen Gleichung bis zu den Sättigungskonzentrationen zeigt an, dass auch bei dieser Konzentration der Lösungsvorgang durch Diffusion in der unveränderten adhärierenden Diffusionsschicht vermittelt wird.

7. Bestimmung von Diffusionskoeffizienten durch Auflösungs geschwindigkeitsmessungen. In unserer ersten Mitteilung haben wir schon darauf hingewiesen, dass auf Grund der Versuche über Auflösungs geschwindigkeit sich eine Methode zur Ermittlung von Diffusionskoeffizienten ausarbeiten lassen wird. Aus der Proportionalität von A und k folgt ja unmittelbar, dass — gleiche Konvektion und gleiche Beschaffenheit der zu lösenden Oberflächen vorausgesetzt — sich die Diffusionskoeffizienten zweier Stoffe wie ihre Auflösungs geschwindigkeitskonstanten verhalten. Also:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1}{A_2}$$

$$k_1 = k_2 \frac{A_1}{A_2}$$

Diese Gleichung setzt uns in den Stand, Diffusionskoeffizienten nach den Auflösungskonstanten zu berechnen, wenn nur für einen Stoff der Diffusionskoeffizient k_2 bereits bekannt ist.

Die Schwierigkeit der Methode liegt ja erstens in der Feststellung, was als „gleiche Oberflächenbeschaffenheit“ anzunehmen ist. Wie früher erwähnt, haben Alabaster und Marienglas eine verschiedene Auflösungs geschwindigkeit; dasselbe wurde von Erich Brunner auch z. B. für Benzoësäure — ob sie geschmolzen, ist ob mit Klebmitteln in Platten aufgeschmiert — festgestellt. In dieser Unsicherheit, was die Oberflächenbeschaffenheit anbetrifft, liegt wohl das grösste zu überwindende Übel der Methode. Nichtsdestoweniger können schon aus unseren ersten Messungen ¹⁾ mit gewisser Sicherheit Diffusionskoeffizienten geschätzt werden. Wir haben z. B. nach der

¹⁾ Zeit. phys. Ch. 35, 283.

ersten Methode die Auflösungsgeschwindigkeit der Benzoësäure, der Phenyllessig- und Phenylpropionsäure gemessen und für alle drei dieselbe Konstante $A = 10.1$ gefunden. Bei denselben Konvektionsbedingungen ergab sich A für Marienglas $= 5.3$. Da die raue Oberfläche der geschmolzenen Säuren nicht mit der des Marienglases, sondern jedenfalls viel eher mit der des matten Alabasters vergleichbar ist, so müssen wir die Zahl 5.3 für Marienglas auf den Alabaster umrechnen. Für Alabaster wird nämlich das $A = 5.3 \times 2.5 = 13.3$ (s. Seite 25). Der Diffusionskoeffizient von CaSO_4 ist $k_{25^\circ} = 1.45 \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$. Die Diffusionskoeffizienten der untersuchten Säuren ergeben sich zu

$$k'_{25^\circ} = \frac{1.45 \times 10.1}{13.3} = 1.10$$

Es liegen keine unmittelbaren Messungen dieser Zahl k' vor. Aus dem Diffusionskoeffizienten der Essigsäure und den Beweglichkeiten der Anionen $\text{CH}_3.\text{COO}$ und $\text{C}_6\text{H}_5.\text{COO}$ berechnet Erich Brunner (l. c. S. 31) für Benzoësäure das k'_{20° zu 0.75 . Da die Diffusionskoeffizienten gewöhnlich für jeden Grad Temperaturerhöhung um ca. 10% wachsen, so ist die von E. Brunner ermittelte Zahl um 50% zu erhöhen: sie wird dann zu 1.12 . Diese von E. Brunner berechnete Zahl steht mit der unsern 1.10 aus den Auflösungsgeschwindigkeitsmessungen gezogenen in bestem Einklang. Wir haben leider kein weiteres Vergleichsmaterial, um die Genauigkeit und Anwendbarkeit der Methode weiter zu verfolgen.

Aus der Gleichheit der A -Werte für alle drei homologen Säuren lässt sich nur noch folgern, dass ihre Diffusionskoeffizienten — und wegen des grossen Molekulargewichtes auch wohl ihre Anionenbeweglichkeiten — untereinander gleich sein müssen.

IV. Anhang.

Über die Auflösungs geschwindigkeit des Arseniks.

Über die Auflösungs geschwindigkeit des Arseniks sind von K. Drucker ¹⁾ zwei Arbeiten publiziert worden, die auch uns bewegen haben, einige Versuche mit diesem Stoff auszuführen. In seiner Arbeit hatte Drucker konstatiert, dass 1) die Auflösungs geschwin-

¹⁾ Zeit. phys. Ch. 36, 173 und 36, 693.

digkeit des As_2O_3 durch die Ionen H und OH katalytisch beschleunigt wird, 2) dass die Auflösungsgeschwindigkeit dieses Stoffes einen mit der Zeit linearen Verlauf habe. Diese Ergebnisse sprechen dafür, dass der Auflösungsvorgang des Arseniks mit den anderen untersuchten Fällen nicht analog ist und dass er nicht ausschliesslich durch Diffusion in der Diffusionsschicht bedingt wird, da die durch Unterschiede des osmotischen Druckes hervorgerufene Diffusion den katalytischen Einflüssen nicht unterliegen konnte¹⁾. Während in der Tat in den übrigen Fällen die Veränderungen des Molekularzustandes nur in einer Spaltung der neutralen Molekel in die Ionen bestanden haben, ist die Auflösung des Arseniks mit einer weitgehenden Hydratation verbunden; wie aus den Untersuchungen Zawidzkis²⁾ und den unseren³⁾ hervorgeht, besteht in der Arseniklösung eine einbasische, nur ein Verbindungsgewicht Arsen enthaltende Säure (HAsO_2 oder H_3AsO_3). Man sollte eigentlich nicht von einer Auflösungsgeschwindigkeit, sondern von einer Hydratationsgeschwindigkeit des Arseniks sprechen. Diese Hydratation kann aber, ohne den allgemeinen Gesetzen zu widersprechen, katalytischen Einflüssen wohl unterliegen. Diese Meinung wurde auch schon implicite von Drucker vertreten⁴⁾.

Die von uns mit Arsenik angestellten Versuche zielten darauf hin zu entscheiden: 1) ob die Hydratationsgeschwindigkeit des Arseniks von den Konvektionsbedingungen und folglich auch von der Dicke der Diffusionschicht H_1 beeinflusst wird; 2) in welchem numerischen Verhältnis die Auflösungsgeschwindigkeitskonstante des Arseniks zu der der anderen Stoffe steht; 3) ob das logarithmische Gesetz in dem Falle des Arseniks wirklich seine Giltigkeit verliert.

Um mit den früheren Versuchen vergleichbare Zahlen zu erhalten, wurden bei der Auflösung keine Katalysatoren gebraucht, wodurch die Versuchsdauer stark vergrössert wird, was manche

¹⁾ Wir haben experimentell nachgewiesen (Zeit. f. anor. Ch. 28, 314), dass die Auflösungsgeschwindigkeit des Alabasters von der Schwefelsäure nicht katalysirt wird. Auch sind in der Laboratoriums- oder Technikspraxis keine katalytischen Beschleunigungen gewöhnlicher (diffusionsartigen) Auflösungsgeschwindigkeiten bekannt.

²⁾ Ber. Deut. Chem. Gesell. 36, 1427.

³⁾ Zeit. f. anor. Ch. J. (1904).

⁴⁾ Zeit. f. phys. Ch 36, 708.

Übelstände mit sich führt. Wir haben in diesen Versuchen ausschliesslich die Methode C angewendet. Um einer chemischen Wirkung zwischen den (besonders konzentrierteren) Arsensäurelösungen und den Metallen (Messing, Eisen, Zink), aus denen verschiedene Teile des Apparates gefertigt sind, vorzubeugen, wurde das Innere des Apparates mit Schellack überzogen. Trotzdem sind die Konstanten A noch grossen Schwankungen unterworfen. Diese Schwankungen sind aller Wahrscheinlichkeit nach durch verschiedene katalytische Einflüsse (CO_2 , Salzlösungen der Metalle(?)) bedingt. Für manche hier beabsichtigte Zwecke spielen diese Schwankungen jedoch nur eine untergeordnete Rolle. Als Versuchsmaterial diente altgeschmolzenes porzellanartiges Arsenik. Die Angaben beziehen sich deshalb auf die gewöhnliche kristallinische Arsenikmodifikation. Die Analyse der Arseniklösungen wurde durch Titrieren mit Jodlösung ausgeführt.

TABELLE XI.

$V=1100 \text{ cm}^3$	$F=56.4 \text{ cm}^2$	$r=1.0 \text{ cm}$	$d=2.85$	$C_0 \cdot 10^3 = 20.39$
t	n	$c \cdot 10^3$	$(C_0 - c) 10^3$	A
a) $\frac{v}{d} = 83.7$				
0	38.2	0.260	20.13	
3.25		0.294	20.096	0.008
0	38.0	0.294	20.096	
4.00		0.357	20.033	0.015
	38.1			
b) $\frac{v}{d} = 14.9$				
0	6.7	0.00	20.39	
10		0.067	20.32	0.0068
0	6.8	0.067	20.32	
9		0.147	20.243	0.0077
0	6.8	0.147	20.243	
9		0.261	20.129	0.0110
	6.8			

Obleich im ersten Teile des angeführten Versuches das Geschwindigkeitsgefälle 6 mal grösser als in dem zweiten ist, zeigen die

Auflösungsgeschwindigkeitskonstanten nur sehr geringe Unterschiede. In einem über Nacht ohne Konvektion gelassenen Versuche wurde dieselbe Auflösungskonstante wie in dem Falle einer Konvektion $\frac{v}{d} = 84$ gefunden. Die Auflösungsgeschwindigkeit des Arseniks wird also aller Wahrscheinlichkeit nach von der Konvektion fast gar nicht beeinflusst: der Lösungsvorgang des As_2O_3 ist also kein Diffusionsvorgang im Sinne der Nernst'schen Theorie.

In Anbetracht dessen können die A -Werte für Arsenik eigentlich mit den A -Werten für CaSO_4 nicht verglichen werden, da die ersten von der Konvektion unabhängig, — die letzteren dagegen von derselben stark beeinflusst werden. Berücksichtigt man jedoch nur die bei den angewandten Konvektionen für Alabaster erhaltenen A -Werte, so darf man schliessen, dass die Auflösungsgeschwindigkeit des Arseniks 300—1000 mal kleiner ist als die des Alabasters. Dieser Größenordnungsunterschied zeigt deutlich, dass wir es hier mit einer ganz anderen Erscheinungsart zu tun haben.

Versuche über die Anwendbarkeit des logarithmischen Gesetzes auch auf den Lösungsvorgang des Arseniks ergaben bis jetzt keine entscheidenden Resultate. Konzentriertere Arseniklösungen lassen sich nicht in unserem metallenen Apparate sicher handhaben: eine für diesen Zweck brauchbare Modifizierung der Versuchsanordnung wird in Sicht gehalten. Aus einigen vorläufigen Versuchen werden wir jedoch geneigt sein, das ursprüngliche Resultat Drucker's, welches von ihm aus uns unbekanntem Gründen später angezweifelt worden ist, zu bestätigen. Es scheint nämlich in der That ein linearer Verlauf der Auflösungsgeschwindigkeit vorzuliegen. Auch muss hervorgehoben werden, dass, da die Auflösung des Arseniks, wie sicher nachgewiesen war, kein Diffusionsvorgang ist, das logarithmische Gesetz in diesem Falle theoretisch nicht mehr vorausgesetzt werden darf.

V. Zusammenfassung der Resultate.

1) Es sind einige Methoden zur Messung der Auflösungsgeschwindigkeit angegeben, aus denen hervorgeht, dass unter verschiedenen Bedingungen die Auflösungsgeschwindigkeit eine lineare Funktion der Umdrehungszahl des Rührwerkes ist. Als identische Konvektionsbedingungen sind diejenigen anzusehen, wo das mittlere Geschwin-

digkeitsgefälle $\frac{v}{d}$ des rotierenden Wassers gleich ist. In sämtlichen Versuchen über Auflösungsgeschwindigkeit ist deshalb dies Geschwindigkeitsgefälle stets zu berücksichtigen.

2) Es wurde bestätigt, dass die Auflösungsgeschwindigkeit (nach der Gleichung 3a Seite 5) und die Auflösungskonstante A von Volumen unabhängig, die Konstante a (Seite 2) aber dem Volumen umgekehrt proportional ist.

3) Es wurde der Einfluss der Gipsart auf die Auflösungsgeschwindigkeit experimentell ermittelt.

4) Das logarithmische Gesetz fand sich bis zu den Konzentrationen gleich ca. 95% der der Sättigung bestätigt.

5) Es wurde die Dicke der Diffusionsschicht in sämtlichen untersuchten Fällen berechnet. Sie war je nach den Konvektionsbedingungen in den Grenzen zwischen 5μ bis über 100μ begriffen.

6) Es wurde theoretisch und im Falle der Benzoësäure auch experimentell die Möglichkeit der Bestimmung von Diffusionskoeffizienten k durch Auflösungsgeschwindigkeitsmessungen nachgewiesen.

7) Der Lösungsvorgang des Arseniks ist kein Diffusionsvorgang, da seine Geschwindigkeit von den Konvektionsbedingungen fast gar nicht beeinflusst wird und sie sich auch als ca. 1000 mal kleiner als die Auflösungsgeschwindigkeiten aller anderen untersuchten Stoffe ergibt.

41. M. S. ZAREMBA m. c. O pewnej postaci doskonalszej teoryi relaxacyi.
(*Sur une forme perfectionnée de la théorie de la relaxation*).

I. Introduction.

Nr. 1. J'ai développé dans mon mémoire „Sur une généralisation de la théorie classique de la viscosité“¹⁾, une théorie qui comprend comme cas-limite la théorie classique et qui nous fait concevoir les propriétés d'un fluide visqueux comme tenant, en quelque sorte, le milieu entre celles d'un fluide parfait dénué de viscosité

¹⁾ Bulletin de l'Académie de Cracovie, Juin 1903.

et celle d'un solide isotrope et parfaitement élastique¹⁾. J'appellerai cette théorie la théorie de la relaxation. Dans le mode d'exposition que j'ai adopté, l'état de tension intérieure d'un fluide visqueux en mouvement devrait pouvoir être représenté, à chaque instant, par celui d'un solide élastique et isotrope lequel aurait éprouvé une déformation convenable. Or cela peut n'être pas possible: en effet les six composantes de la déformation d'un milieu déformable sont liées entre elles par un certain système d'équations différentielles²⁾ et il en résulte que les six fonctions bien connues qui caractérisent l'état de tension qui règne dans un solide élastique et isotrope qui a subi une déformation ne peuvent pas être données arbitrairement a priori.

Abstraction faite de la circonstance précédente, la théorie que j'ai développée dans le mémoire que je viens de rappeler implique la restriction suivante: l'espace étant rapporté à un système de coordonnées rectangulaires (x, y, z) , si l'on désigne par u, v, w les composantes parallèles aux axes de la vitesse de la particule du fluide qui, à l'époque t , se trouve au point (x, y, z) , les dérivées partielles du premier ordre des fonctions u, v, w par rapport aux variables x, y, z doivent être très petites. Cela tient aux termes que l'on a négligés en établissant les équations (26) p. 395 du mémoire cité plus haut. équations sur le caractère approximatif desquelles je me suis d'ailleurs arrêté avec insistance. Je me propose maintenant de présenter la théorie de la relaxation de façon à éviter la difficulté signalée plus haut en m'affranchissant en outre de la restriction relative aux dérivées partielles des fonctions u, v, w . J'appliquerai ensuite, à la fin du mémoire, les nouvelles équations que j'aurai établies au problème dont je me suis occupé déjà dans mon travail „Sur un problème d'hydrodynamique lié à un cas de double réfraction accidentelle dans les liquides et sur les considérations théoriques de M. Natanson relatives à ce phénomène³⁾.

¹⁾ M. Natanson, en s'inspirant d'une idée de Poisson reprise par Maxwell, a tenté, avant moi, de développer une théorie analogue, mais cette tentative doit être considérée comme manquée. Voir à ce sujet mon mémoire cité plus haut ainsi que ma Note „Remarques sur les travaux de M. Natanson relatifs à la théorie de la viscosité“ (Bulletin de l'Académie de Cracovie, Février 1903).

²⁾ Voir E et F. Cosserat „Sur la théorie de l'élasticité“. Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse T. X, année 1893, p. I, 36.

³⁾ Bulletin de l'Académie de Cracovie, Juin 1903.

II. Forces intérieures dans un fluide visqueux. Equations du mouvement.

Nr. 2. Considérons un fluide quelconque (F) animé d'un mouvement quelconque et rapportons l'espace à un système de coordonnées rectangulaires (x, y, z). L'état de tension régnant dans le fluide en un point x, y, z à une époque t , sera caractérisé par les six quantités bien connues que nous désignerons, comme on le fait souvent, par

$$(1) \quad p_{xx}, p_{yy}, p_{zz}, p_{yz}, p_{zx}, p_{xy}.$$

Considérons pour un moment les quantités précédentes comme se rapportant à un élément matériel déterminé du fluide (F); elles se présenteront alors comme des fonctions de la seule variable t . Désignons dans ces conditions par

$$(2) \quad \frac{dp_{xx}}{dt}, \frac{dp_{yy}}{dt}, \frac{dp_{zz}}{dt}, \frac{dp_{yz}}{dt}, \frac{dp_{zx}}{dt}, \frac{dp_{xy}}{dt}$$

les dérivées de ces fonctions et proposons-nous d'exprimer ces dérivées en fonction des quantités (1) et des éléments définissant la nature du mouvement du fluide. Nous allons voir qu'il suffit de particulariser dans une certaine mesure le problème précédent tout en lui conservant encore une grande généralité et d'adopter une hypothèse très générale pour arriver à une solution déterminée.

Désignons par u, v, w les composantes parallèles aux axes de la vitesse du fluide (F) en un point (x, y, z) à l'époque t . Pendant le temps qui s'écoule de t à $t + dt$, l'élément matériel M du fluide, considéré plus haut, éprouve une déformation homogène infiniment petite laquelle sera identique à celle que définissent les formules suivantes:

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} X' = X + u dt + (u_1 X + u_2 Y + u_3 Z) dt \\ Y' = Y + v dt + (v_1 X + v_2 Y + v_3 Z) dt \\ Z' = Z + w dt + (w_1 X + w_2 Y + w_3 Z) dt \end{array} \right.$$

où, pour abrégier l'écriture, l'on a fait coïncider l'origine des coordonnées (X, Y, Z) avec la position du centre de gravité de l'élément matériel M à l'époque t et où l'on a représenté par

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} u_1, u_2, u_3 \\ v_1, v_2, v_3 \\ w_1, w_2, w_3 \end{array} \right.$$

le tableau des valeurs des quantités

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial x}, \quad \frac{\partial u}{\partial y}, \quad \frac{\partial u}{\partial z} \\ \frac{\partial v}{\partial x}, \quad \frac{\partial v}{\partial y}, \quad \frac{\partial v}{\partial z} \\ \frac{\partial w}{\partial x}, \quad \frac{\partial w}{\partial y}, \quad \frac{\partial w}{\partial z} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

pour l'élément matériel M à l'époque t . Cela posé revenons aux quantités (2). Nous admettrons que les quantités (2) ne dépendent que des éléments suivants: 1-^o des quantités qui caractérisent l'état physique du fluide dans le voisinage de l'élément matériel M à l'époque t à savoir: les six quantités (1), la densité ρ et la température \bar{t} , 2-^o des éléments qui définissent la déformation éprouvée par le fluide dans le voisinage de l'élément M pendant le temps qui s'écoule de t à $t + dt$; abstraction faite des composantes u, v, w de la vitesse de translation du fluide dans le voisinage de l'élément M , laquelle ne peut avoir aucune influence sur les quantités (2), les éléments en question ne sont autre chose que les neuf quantités (4). Au lieu de considérer ces neuf quantités, nous allons envisager les neuf quantités définies par les équations suivantes:

$$\left. \begin{aligned} a_1 = u_1, \quad a_2 = v_2, \quad a_3 = w_3 \\ c_1 = v_3 + w_2; \quad c_2 = w_1 + u_3; \quad c_3 = u_2 + v_1, \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

$$q_1 = \frac{1}{2}(w_2 - v_3); \quad q_2 = \frac{1}{2}(u_3 - w_1); \quad q_3 = \frac{1}{2}(v_1 - u_2). \quad (7)$$

Pour l'intelligence des considérations qui vont suivre il ne faut pas perdre de vue que les quantités x, y, z, t et par conséquent aussi les quantités (6) et (7) devront être regardées comme constantes. A l'effet d'éviter tout malentendu nous représenterons les coordonnées courantes par X, Y, Z et une époque variable par t' . Cela posé introduisons, à côté du système de coordonnées (x, y, z) , un second système de coordonnées (x', y', z') , mobile par rapport au système (x, y, z) . Nous supposerons que l'origine du système (x', y', z') coïncide constamment avec celle du système (x, y, z) ; nous supposerons en outre qu'à l'époque t les deux systèmes de coordonnées sont confondus et que le système (x', y', z') est animé, par rapport au système (x, y, z) , d'un mouvement de rotation dont la vitesse à l'époque t , a q_1, q_2, q_3 pour composantes parallèles aux axes. Convenons de distinguer par un accent les éléments relatifs

au système (x', y', z') des éléments analogues se rapportant au système (x, y, z) . Cela posé cherchons les expressions des quantités:

$$(8) \quad \frac{dp_{x'x'}}{dt}, \quad \frac{dp_{y'y'}}{dt}, \quad \frac{dp_{z'z'}}{dt}, \quad \frac{dp_{y'z'}}{dt}, \quad \frac{dp_{z'x'}}{dt}, \quad \frac{dp_{x'y'}}{dt}.$$

Il résulte de la définition du système de coordonnées (x', y', z') que les coordonnées courantes X', Y', Z' , dans le système (x', y', z') seront liées à l'époque t aux coordonnées courantes X, Y, Z dans le système (x, y, z) par les relations suivantes

$$X' = X, \quad Y' = Y, \quad Z' = Z,$$

et que l'on aura, en outre, à l'époque considérée t

$$(9) \quad p_{x'x'} = p_{xx}; \quad p_{y'z'} = p_{yz} \quad \text{etc.}$$

On aura enfin, toujours à l'époque t , encore les relations que voici:

$$\begin{aligned} u' &= u - q_2 Z + q_3 Y \\ v' &= v - q_3 X + q_1 Z \\ w' &= w - q_1 Y + q_2 X. \end{aligned}$$

Ces relations donnent:

$$\frac{\partial u'}{\partial X} = \frac{\partial u}{\partial X}; \quad \frac{\partial v'}{\partial Y} = \frac{\partial v}{\partial Y}; \quad \frac{\partial w'}{\partial Z} = \frac{\partial w}{\partial Z},$$

$$\frac{\partial v'}{\partial Z} + \frac{\partial w'}{\partial Y} = \frac{\partial v}{\partial Z} + \frac{\partial w}{\partial Y}$$

$$\frac{\partial w'}{\partial X} + \frac{\partial u'}{\partial Z} = \frac{\partial w}{\partial X} + \frac{\partial u}{\partial Z}$$

$$\frac{\partial u'}{\partial Y} + \frac{\partial v'}{\partial X} = \frac{\partial u}{\partial Y} + \frac{\partial v}{\partial X}$$

$$\frac{\partial w'}{\partial Y} - \frac{\partial v'}{\partial Z} = \frac{\partial w}{\partial Y} - \frac{\partial v}{\partial Z} - 2q_1$$

$$\frac{\partial u'}{\partial Z} - \frac{\partial w'}{\partial X} = \frac{\partial u}{\partial Z} - \frac{\partial w}{\partial X} - 2q_2$$

$$\frac{\partial v'}{\partial X} - \frac{\partial u'}{\partial Y} = \frac{\partial v}{\partial X} - \frac{\partial u}{\partial Y} - 2q_3,$$

lesquelles, pour

$$X = x, \quad Y = y, \quad Z = z,$$

se réduisent aux suivantes:

$$(10) \quad a'_i = a_i; \quad c'_i = c_i; \quad q'_i = 0 \quad (i = 1, 2, 3)$$

J'observe maintenant que les quantités q_1, q_2, q_3 déterminent la vitesse de rotation, à l'époque t , du système formé par le fluide et le système de coordonnées mobile (x', y', z') . Il résulte de là que les quantités (8) ne dépendront pas des quantités q_1, q_2, q_3 ; elles ne seront donc fonctions que de la température \bar{i} et de la densité ρ du fluide (F') au point (x, y, z) ainsi que des quantités $p_{x'x'}, p_{y'y'}, \dots, a_i'$ et c_i' . Si les quantités

$$\left. \begin{array}{l} p_{x'x'}, p_{y'y'}, p_{z'z'}, p_{y'z'}, p_{z'x'}, p_{x'y'} \\ a_1', a_2', a_3', c_1', c_2', c_3' \end{array} \right\} \quad (11)$$

sont assez petites, les quantités (8) pourront être regardées comme des fonctions linéaires des quantités (11) à coefficients, fonctions des quantités ρ et \bar{i} . C'est l'hypothèse que nous allons adopter. D'après cela nous serions conduits à introduire 78 coefficients fonctions de ρ et \bar{i} . En réalité, le nombre de ces coefficients se réduit à 5. C'est ce qui résulte, comme nous allons le montrer, de ce fait qu'un fluide est une substance isotrope.

Nr. 3. Pour qu'un système d'expressions des quantités (8) en fonctions des quantités (11) convienne à une substance isotrope, il est nécessaire et suffisant que ce système d'expressions conserve sa forme sans aucun changement au passage du système de coordonnées (x', y', z') à tout autre système de coordonnées rectangulaires invariablement lié au système (x', y', z') . Il est évident que nous n'avons pas à envisager des changements de coordonnées se réduisant à une simple translation parce qu'un pareil changement d'axes n'affecterait en rien les quantités (8) et (11) et ne nous apprendrait par conséquent rien sur la nature des relations qui lient ces quantités. Nous pourrions donc, dans ce qui va suivre, supposer que l'origine du nouveau système coïncide avec celle du système (x', y', z') . Dans ces conditions, les quantités (8), les quantités

$$p_{x'x'}, p_{y'y'}, p_{z'z'}, p_{y'z'}, p_{z'x'}, p_{x'y'} \quad (12)$$

et les quantités

$$2a_1', 2a_2', 2a_3', c_1', c_2', c_3', \quad (13)$$

se transformeront, comme on le sait, au passage du système (x', y', z') au nouveau système, suivant une loi identique à celle suivant laquelle se transformeraient les coefficients $F_1, P_2, P_3, N_1, N_2, N_3$ de l'équation de la Quadrique:

$$P_1 X'^2 + P_2 Y'^2 + P_3 Z'^2 + 2N_1 Y'Z' + 2N_2 Z'X' + 2N_3 X'Y' = 1.$$

Cela posé considérons le changement d'axes défini par les formules:

$$x_1 = y' ; \quad y_1 = z' ; \quad z_1 = x'$$

il nous apprendra, on le vérifiera très aisément, que les expressions des quantités

$$\frac{dp_{y'y'}}{dt}, \quad \frac{dp_{z'z'}}{dt} \quad \text{et} \quad \frac{dp_{x'x'}}{dt}, \quad \frac{dp_{x'y'}}{dt}$$

se déduisent de celles des quantités:

$$\frac{dp_{z'x'}}{dt} \quad \text{et} \quad \frac{dp_{y'z'}}{dt}$$

respectivement par voie de permutations circulaires des lettres x' , y' , z' et des nombres 1, 2, 3 dans les indices des quantités (11). Observons maintenant qu'un changement d'axes de coordonnées qui revient au changement de x' en $-x'$, de y' en $-y'$ ou de z' en $-z'$ n'affecte aucune des quantités

$$p_{x'x'}, \quad p_{y'y'}, \quad p_{z'z'}, \quad a_1', \quad a_2', \quad a_3', \quad \frac{dp_{x'x'}}{dt}, \quad \frac{dp_{y'y'}}{dt}, \quad \frac{dp_{z'z'}}{dt}$$

et entraîne un simple changement de signe de deux quantités dans chacun de trois systèmes

$$p_{y'z'}, \quad p_{z'x'}, \quad p_{x'y'} ;$$

$$c_1', \quad c_2', \quad c_3' ;$$

$$\frac{dp_{y'z'}}{dt}, \quad \frac{dp_{z'x'}}{dt}, \quad \frac{dp_{x'y'}}{dt}$$

en laissant sans aucun changement un des trois éléments dans chacun des trois systèmes précédents. On en conclura aisément 1-0 qu'aucune des quantités

$$p_{y'z'}, \quad p_{z'x'}, \quad p_{x'y'}, \quad c_1', \quad c_2', \quad c_3'$$

ne peut entrer dans l'expression de $\frac{dp_{x'x'}}{dt}$, 2-0 que la quantité $\frac{dp_{y'z'}}{dt}$ ne peut dépendre d'aucune des quantités

$$p_{x'x'}, \quad p_{y'y'}, \quad p_{z'z'}, \quad a_1', \quad a_2', \quad a_3', \quad p_{xx'}, \quad p_{yy'}, \quad c_2' \quad \text{et} \quad c_3',$$

et qu'elle doit être une fonction homogène des seules deux quantités du système (11) dont elle peut dépendre.

D'après ce qui précède nous aurions:

$$\frac{dp_{x'x'}}{dt} = Aa_1' + A'a_2' + A''a_3' + Bp_{x'x'} + B'p_{y'y'} + B''p_{z'z'} + C, \quad (14)$$

$$\frac{dp_{y'z'}}{dt} = -\mu c_1' - \frac{p_{y'z'}}{T} \quad (15)$$

où les lettres $A, A', A'', B, B', B'', C, \mu$ et T représentent certaines fonctions de la densité ρ et de la température \bar{t} du fluide au point (x, y, z) à l'époque t . Considérons maintenant un changement d'axes de coordonnées qui reviendrait au changement de y' en z' et de z' en y' . Pour qu'un tel changement d'axes n'entraîne pas un changement de forme de l'expression de $\frac{dp_{x'x'}}{dt}$, il faut et il suffit que l'on ait:

$$A' = A''; \quad B' = B''.$$

Par conséquent, si l'on pose:

$$A - A' = m, \quad B - B' = n, \quad A' = -\lambda, \quad B' = -\frac{1}{3T''}$$

la formule (14) prendra la forme suivante:

$$\frac{dp_{x'x'}}{dt} = ma_1' - \lambda(a_1' + a_2' + a_3') + np_{x'x'} - \frac{p_{x'x'} + p_{y'y'} + p_{z'z'}}{3T''} + C. \quad (16)$$

Considérons maintenant un changement d'axes équivalent à une rotation quelconque du système (x', y', z') .

Désignons par ξ, η, ζ les nouveaux axes et par

$$\begin{array}{ccccccc} p_{\xi\xi}, & p_{\eta\eta}, & p_{\zeta\zeta}, & p_{\eta\xi}, & p_{\zeta\xi}, & p_{\xi\eta}, \\ \alpha_1, & \alpha_2, & \alpha_3, & \gamma_1, & \gamma_2, & \gamma_3, \end{array}$$

les valeurs correspondantes des quantités (11). Nous devrions trouver:

$$\frac{dp_{\xi\xi}}{dt} = m\alpha_1 - \lambda(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) + np_{\xi\xi} - \frac{p_{\xi\xi} + p_{\eta\eta} + p_{\zeta\zeta}}{3T''} + C. \quad (17)$$

D'autre part, si l'on désigne par l, l', l'' les cosinus directeurs de l'axe des ξ , on trouve en s'appuyant sur les équations (15) et (16):

$$\begin{aligned} \frac{dp_{\xi\xi}}{dt} &= m\alpha_1 - \lambda(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) + np_{\xi\xi} - \frac{p_{\xi\xi} + p_{\eta\eta} + p_{\zeta\zeta}}{3T''} + C - \\ &- 2\left(\mu + \frac{m}{2}\right)\{c_1'l'l'' + c_2'l''l + c_3'll'\} - \\ &- 2\left(\frac{1}{T} + n\right)\{p_{y'x'}l'l'' + p_{z'x'}l''l + p_{x'y'}ll'\}. \end{aligned}$$

Pour que la formule précédente soit identique à la formule (17), il faut et il suffit que l'on ait

$$m = -2\mu; \quad n = -\frac{1}{T}.$$

On voit donc que les formules (14) et (15) prennent finalement la forme suivante:

$$(18) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{dp_{x'x'}}{dt} = -2\mu a_1' - \lambda(a_1' + a_2' + a_3') - \\ - \frac{p_{x'x'}}{T} - \frac{p_{x'y'}}{3T'} + \frac{p_{x'z'}}{3T''} + C \\ \frac{dp_{y'z'}}{dt} = -\mu c_1' - \frac{p_{y'z'}}{T} \end{array} \right.$$

laquelle, on le vérifiera aisément, se conserve sans aucun changement quelle soit l'orientation des axes.

Nr. 4. Il nous faut revenir maintenant au système de coordonnées primitif (x, y, z) . Soient

$$\begin{aligned} x &= \alpha x' + \beta y' + \gamma z' \\ y &= \alpha_1 x' + \beta_1 y' + \gamma_1 z' \\ z &= \alpha_2 x' + \beta_2 y' + \gamma_2 z', \end{aligned}$$

les formules de transformation du système (x, y, z) au système (x', y', z') . D'après les conventions faites au Nr. 2, les coefficients dans les formules précédentes doivent être considérés comme des fonctions de la variable t' , lesquelles pour $t' = t$ prennent les valeurs définies par les équations suivantes:

$$(19) \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha = \beta_1 = \gamma_2 = 1, \\ \beta = \gamma = \gamma_1 = \alpha_1 = \alpha_2 = \beta_2 = 0. \end{array} \right.$$

D'ailleurs:

$$\begin{aligned} p_{xx} &= p_{x'x'} \alpha^2 + p_{y'y'} \beta^2 + p_{z'z'} \gamma^2 + 2p_{y'z'} \beta \gamma + 2p_{z'x'} \gamma \alpha + 2p_{x'y'} \alpha \beta \\ p_{yz} &= p_{x'x'} \alpha_1 \alpha_2 + p_{y'y'} \beta_1 \beta_2 + p_{z'z'} \gamma_1 \gamma_2 + p_{y'z'} (\beta_1 \gamma_2 + \gamma_1 \beta_2) + \\ &+ p_{z'x'} (\gamma_1 \alpha_2 + \alpha_1 \gamma_2) + p_{x'y'} (\alpha_1 \beta_2 + \beta_1 \alpha_2). \end{aligned}$$

Différentions ces formules par rapport à t' , faisons ensuite $t' = t$ et reportons-nous aux relations (9) et (19). Il viendra:

$$\begin{aligned} \frac{dp_{xx}}{dt} &= \frac{dp_{x'x'}}{dt} + 2p_{y'y'} \frac{d\beta}{dt} + 2p_{z'z'} \frac{d\gamma}{dt}, \\ \frac{dp_{yz}}{dt} &= \frac{dp_{y'z'}}{dt} + p_{y'y'} \frac{d\beta_2}{dt} + p_{z'z'} \frac{d\gamma_1}{dt} + p_{z'x'} \frac{d\alpha_1}{dt} + p_{x'y'} \frac{d\alpha_2}{dt}. \end{aligned}$$

Il résulte d'ailleurs de la nature du mouvement attribué au système (x', y', z') que l'on a :

$$\begin{aligned}\frac{d\beta_2}{dt} &= -\frac{d\gamma_1}{dt} = q_1 \\ \frac{d\gamma}{dt} &= -\frac{d\alpha_2}{dt} = q_2 \\ \frac{d\alpha_1}{dt} &= -\frac{d\beta}{dt} = q_3,\end{aligned}$$

il viendra donc :

$$\begin{aligned}\frac{dp_{xx}}{dt} &= \frac{dp_{x'x'}}{dt} + 2q_2 p_{x'x'} - 2q_3 p_{x'y'} \\ \frac{dp_{yz}}{dt} &= \frac{dp_{y'z'}}{dt} + q_1 (p_{y'y'} - p_{z'z'}) + q_3 p_{x'z'} - q_2 p_{x'y'}\end{aligned}$$

d'où, en vertu des formules (18) et des relations (9) et (10) :

$$\left. \begin{aligned}\frac{dp_{xx}}{dt} &= -2\mu a_1 - \lambda (a_1 + a_2 + a_3) - \frac{p_{xx}}{T} - \\ &\quad - \frac{p_{xx} + p_{yy} + p_{zz}}{3T'} + C + 2(q_2 p_{xx} - q_3 p_{xy}) \\ \frac{dp_{yz}}{dt} &= -\mu c_1 - \frac{p_{yz}}{T} + q_1 (p_{yy} - p_{zz}) + q_3 p_{xz} - q_2 p_{zy}.\end{aligned}\right\} \quad (20)$$

Nr. 5. Le système formé par les équations (20) et celles qui s'en déduisent par voie de permutation circulaire des lettres x, y, z et des nombres 1, 2, 3 dans les indices, ont la propriété de conserver leur forme non seulement quand on passe du système de coordonnées (x, y, z) à un autre système de coordonnées rectangulaires ayant une position quelconque par rapport au système (x, y, z) mais encore quand le nouveau système de coordonnées rectangulaires est animé d'un mouvement quelconque par rapport au système (x, y, z) . Cela résulte de la manière dont elles ont été établies et c'est ce qu'il serait aisé de vérifier au moyen d'un calcul direct. C'est là une propriété que doit avoir tout système d'équations exprimant les relations qui existent entre les forces intérieures dans une substance et les circonstances de son mouvement.

Examinons de plus près la nature des lois physiques qu'expriment les équations que nous avons obtenues.

Supposons qu'à partir d'une certaine époque t_0 tout mouvement

ultérieur du fluide et tout changement de distribution des températures dans son sein aient été supprimés. Les équations (20) et celles qui s'en déduisent par voie de permutations circulaires nous donneront:

$$(21) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{dp_{xx}}{dt} = -\frac{p_{xx}}{T} - \frac{p_m}{T'} + C \\ \frac{dp_{yy}}{dt} = -\frac{p_{yy}}{T} - \frac{p_m}{T'} + C \\ \frac{dp_{zz}}{dt} = -\frac{p_{zz}}{T} - \frac{p_m}{T'} + C \\ \frac{dp_{y^*}}{dt} = -\frac{p_{y^*}}{T} \\ \frac{dp_{x^*}}{dt} = -\frac{p_{x^*}}{T} \\ \frac{dp_{xy}}{dt} = -\frac{p_{xy}}{T} \end{array} \right.$$

en posant:

$$(22) \quad 3p_m = p_{xx} + p_{yy} + p_{zz}.$$

Désignons par $p_{xx}^{(0)}$, $p_{y^*}^{(0)}$ etc. les valeurs des quantités p_{xx} , p_{y^*} etc. à l'époque t_0 et soit

$$3p_m^{(0)} = p_{yy}^{(0)} + p_{xx}^{(0)} + p_m^{(0)}.$$

Les trois dernières équations du système (21) donnent

$$(23) \quad p_{y^*} = p_{y^*}^{(0)} e^{-\frac{t-t_0}{T}}; \quad p_{xx} = p_{xx}^{(0)} e^{-\frac{t-t_0}{T}}; \quad p_{xy} = p_{xy}^{(0)} e^{-\frac{t-t_0}{T}}$$

Ces équations montrent que l'on doit avoir:

$$(24) \quad \frac{1}{T} \geq 0$$

car autrement les quantités p_{y^*} etc. croîtraient indéfiniment à partir de l'époque t_0 ce qui évidemment est inadmissible.

Ajoutons membre à membre les trois premières équations du système (21) et posons:

$$(25) \quad \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T} + \frac{1}{T'},$$

il viendra:

$$\frac{dp_m}{dt} = -\frac{p_m}{T_1} + C. \quad (26)$$

Examinons d'abord le cas particulier

$$\frac{1}{T_1} = 0. \quad (27)$$

Nous aurions alors, en vertu de l'équation (26)

$$p_m = p_m^{(0)} e^{C(t-t_0)}.$$

Cette équation nous apprend que l'on doit avoir $C=0$ car autrement, à partir de l'époque t_0 , la quantité p_m croîtrait indéfiniment ou tendrait vers zéro suivant le signe de C ; or aucune de ces hypothèses n'est admissible.

Il résulte de là qu'il est permis de poser dans tous les cas

$$C = \left(\frac{1}{T} + \frac{1}{T'} \right) p,$$

en désignant par p une quantité finie, et que, par conséquent, les trois premières équations du système (21) peuvent, dans tous les cas, être présentées sous la forme suivante:

$$\begin{aligned} \frac{dp_{xx}}{dt} &= -\frac{p_{xx} - p}{T} - \frac{p_m - p}{T'} \\ \frac{dp_{yy}}{dt} &= -\frac{p_{yy} - p}{T} - \frac{p_m - p}{T'} \\ \frac{dp_{zz}}{dt} &= -\frac{p_{zz} - p}{T} - \frac{p_m - p}{T'}. \end{aligned}$$

L'intégration de ces équations donne:

$$\left. \begin{aligned} p_{xx} - p &= (p_m^{(0)} - p) e^{-\frac{t-t_0}{T_1}} + (p_{xx}^{(0)} - p_m^{(0)}) e^{-\frac{t-t_0}{T}} \\ p_{yy} - p &= (p_m^{(0)} - p) e^{-\frac{t-t_0}{T_1}} + (p_{yy}^{(0)} - p_m^{(0)}) e^{-\frac{t-t_0}{T}} \\ p_{zz} - p &= (p_m^{(0)} - p) e^{-\frac{t-t_0}{T_1}} + (p_{zz}^{(0)} - p_m^{(0)}) e^{-\frac{t-t_0}{T}} \end{aligned} \right\} (28)$$

Joignons à ces équations l'équation suivante:

$$p_m - p = (p_m^{(0)} - p) e^{-\frac{t-t_0}{T_1}}. \quad (29)$$

Cette équation nous apprend que l'on doit avoir

$$(30) \quad \frac{1}{T} + \frac{1}{T'} = \frac{1}{T_1} \geq 0,$$

sans quoi, à partir de l'époque t_0 , p_m croîtrait indéfiniment ce qui est impossible. Les inégalités (24) et (30) ayant lieu, il résulte des équations (28) que les quantités p_{xx} , p_{yy} et p_{zz} tendent vers une limite commune p . Il est aisé de voir quelle est la signification physique de la quantité p : c'est la pression hydrostatique du fluide (F') qui correspond à la densité ϱ et à la température τ du fluide au point auquel se rapportent les équations (23) et (28); elle satisfait donc à l'équation caractéristique

$$(31) \quad F(p, \varrho, \tau) = 0$$

du fluide considéré.

Nous pouvons résumer les résultats acquis jusqu'à présent de la manière suivante: les vues théoriques que nous avons adoptées conduisent à admettre que si, à partir d'une certaine époque t_0 , tout mouvement ultérieur du fluide et tout changement ultérieur de la distribution des températures dans son sein étaient supprimés, il se produirait, en chaque point du fluide, le phénomène suivant: les quantités p_{yz} , p_{zx} et p_{xy} tendraient vers zéro tandis que les quantités p_{xx} , p_{yy} et p_{zz} tendraient vers une limite commune p laquelle ne serait autre chose que la pression hydrostatique du fluide correspondant à la densité ϱ et à la température τ au point considéré; nous désignerons le phénomène précédent par le terme de relaxation. La marche de la relaxation serait déterminée par les quantités T et T' où, ce qui revient au même par les quantités T et T_1 , la quantité T_1 étant définie au moyen de l'équation (25); la quantité T caractériserait la loi suivant laquelle les efforts tranchants tendraient vers zéro et la quantité T_1 celle suivant laquelle la pression normale moyenne p_m tendrait vers p . Les dimensions de chacune des quantités T et T_1 étant celles d'une durée nous pouvons appeler: T — temps de la relaxation de la rigidité; T_1 — celui de la pression normale moyenne. Enfin la forme définitive des relations entre les forces intérieures et les circonstances du mouvement du fluide serait la suivante:

(32)

$$\left. \begin{aligned}
 \frac{dp_{xx}}{dt} &= -2\mu a_1 - \lambda \tilde{\omega} - \frac{p_{xx} - p}{T} - \frac{p_m - p}{T'} + 2(q_2 p_{xx} - q_3 p_{xy}) \\
 \frac{dp_{yy}}{dt} &= -2\mu a_2 - \lambda \tilde{\omega} - \frac{p_{yy} - p}{T} - \frac{p_m - p}{T'} + 2(q_3 p_{xy} - q_1 p_{yz}) \\
 \frac{dp_{zz}}{dt} &= -2\mu a_3 - \lambda \tilde{\omega} - \frac{p_{zz} - p}{T} - \frac{p_m - p}{T'} + 2(q_1 p_{yz} - q_2 p_{xz}) \\
 \frac{dp_{yz}}{dt} &= -\mu c_1 - \frac{p_{yz}}{T} + q_1(p_{yy} - p_{zz}) + q_3 p_{xx} - q_2 p_{xy} \\
 \frac{dp_{zx}}{dt} &= -\mu c_2 - \frac{p_{zx}}{T} + q_2(p_{zz} - p_{xx}) + q_1 p_{xy} - q_3 p_{yz} \\
 \frac{dp_{xy}}{dt} &= -\mu c_3 - \frac{p_{xy}}{T} + q_3(p_{xx} - p_{yy}) + q_2 p_{yz} - q_1 p_{xz},
 \end{aligned} \right\} (32)$$

où l'on a posé

$$\left. \begin{aligned}
 p_m &= \frac{p_{xx} + p_{yy} + p_{zz}}{3} \\
 \tilde{\omega} &= a_1 + a_2 + a_3.
 \end{aligned} \right\} (33)$$

Les équations (32) contiennent, comme nous l'avions annoncé, 5 fonctions de la densité ρ et de la température \tilde{t} du fluide, dépendant uniquement de la nature de celui-ci, à savoir μ , λ , T , T' et p . La quantité p , rappelons-le, est la pression hydrostatique du fluide correspondant à la densité et à la température du fluide au point (x, y, z) à l'époque t ; quand aux fonctions T et T' elles ont la signification physique déterminée plus haut et elles satisfont aux inégalités (24) et (30). Il nous reste à déterminer la signification physique des quantités λ et μ et à nous assurer s'il n'est pas possible d'indiquer des inégalités qu'elles devraient vérifier, au moins probablement, dans tous les cas. A cet effet supposons qu'à une certaine époque t , la vitesse de déformation du fluide soit assez rapide pour qu'il soit permis de négliger, dans les équations (32) les termes contenant $\frac{1}{T}$ ou $\frac{1}{T'}$ en facteur; nos équations donneraient alors pour les quantités (2) des expressions qui ne différeraient pas de celles que l'on aurait obtenues dans le cas où le fluide (F') serait remplacé par un solide isotrope et parfaitement élastique dont les propriétés élastiques seraient caractérisées, dans les notations adoptées par M. Appell¹⁾, précisément par les quantités λ et μ . Il est donc

¹⁾ Traité de Mécanique rationnelle T. III.

permis de supposer que les inégalités:

$$(34) \quad \begin{cases} \mu > 0 \\ 3\lambda + 2\mu > 0 \end{cases}$$

probables dans le cas d'un solide élastique, devront être aussi considérées comme telles dans le cas de la théorie actuelle.

A la vérité les formules déduites des formules (32) en négligeant les termes contenant en facteur $\frac{1}{T}$ ou $\frac{1}{T'}$ ne seraient pas identiques à celles que l'on obtiendrait en différenciant par rapport à t les formules classiques de la théorie de l'élasticité: elles en différencieraient par les termes en q_1, q_2, q_3 mais cela n'infirme en rien ce que nous avons dit plus haut parce que le désaccord précédent tient à ce fait que les formules classiques de la théorie de l'élasticité ne sont pas valables sous la condition unique que la déformation proprement dite soit extrêmement petite, c'est-à-dire que le rapport des distances de deux éléments matériels quelconques, infiniment voisins, avant et après la déformation, soit toujours très voisin de l'unité: il faut encore, que les changements d'orientation des éléments linéaires du corps considéré soient très petits; tout désaccord disparaît quand on remplace les formules ordinaires par des formules valables même lorsque la première des deux conditions précédentes est seule vérifiée. On trouvera dans l'excellent mémoire de MM. Eugène et François Cosserat:¹⁾ „Sur la théorie de l'Elasticité“ tous les éléments voulus pour vérifier ce que nous venons de dire.

D'après ce qui précède, l'état instantané du fluide en un point quelconque M est absolument analogue à celui qui subsisterait dans toute l'étendue d'un corps (C) élastique et isotrope, aux coefficients d'élasticité λ et μ , lequel aurait éprouvé une déformation homogène dont les composantes ε_i^* , γ_i^* ($i = 1, 2, 3$) seraient déterminées au moyen des équations suivantes:

$$(35) \quad \begin{cases} -2\mu \varepsilon_1^* - \lambda (\varepsilon_1^* + \varepsilon_2^* + \varepsilon_3^*) = p_{xx} \\ -2\mu \varepsilon_2^* - \lambda (\varepsilon_1^* + \varepsilon_2^* + \varepsilon_3^*) = p_{yy} \\ -2\mu \varepsilon_3^* - \lambda (\varepsilon_1^* + \varepsilon_2^* + \varepsilon_3^*) = p_{zz} \\ -\mu \gamma_1^* = p_{yz}; \quad -\mu \gamma_2^* = p_{zx}; \quad -\mu \gamma_3^* = p_{xy}, \end{cases}$$

¹⁾ Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse T. X, année 1896.

où les quantités $p_{xx}, \dots, p_{yz}, \dots$ auraient les valeurs qu'elles ont dans le fluide au point et à l'époque considérés.

En partant de cette définition des ε_i^* , γ_i^* ($i = 1, 2, 3$) il serait aisé de retrouver les équations (32) par la méthode suivie dans notre mémoire: „Sur une généralisation de la théorie classique de la viscosité“ et d'éviter, moyennant une légère modification du raisonnement, la difficulté signalée dans l'introduction. Mais je crois qu'il n'y a pas intérêt à développer ce point, parce que la méthode suivie plus haut fait reposer les équations en question sur des hypothèses bien moins arbitraires que celles que l'on aurait à introduire en suivant la méthode du mémoire que je viens de rappeler. Ajoutons seulement que le désaccord qu'il y a entre les équations (32) de ce mémoire et les équations (28) p. 395 du mémoire: „Sur une généralisation de la théorie classique de la viscosité“, ne tient nullement à la divergence des méthodes; la source de ce désaccord est la suivante: dans le précédent mémoire nous sommes partis des formules ordinaires de la théorie de l'élasticité et, par cela même, nous avons dû regarder les termes contenant les quantités q_1, q_2, q_3 en facteur comme négligeables.

Nr. 6. Les considérations développées au numéro précédent mettent immédiatement en évidence ce fait que les équations (32) comprennent comme cas-limite correspondant à l'hypothèse

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T'} = 0,$$

les équations différentielles que vérifient les forces intérieures d'un solide élastique isotrope dont les coefficients d'élasticité seraient λ et μ . Passons à l'examen de quelques autres cas-limites de nos équations.

Au lieu de supposer, comme tout à l'heure, que $\frac{1}{T}$ tende vers zéro, supposons que la quantité T elle-même tende vers zéro; si l'on suppose que le rapport $\frac{T}{T'}$ tende vers une limite finie quelconque et que les produits λT et μT aient zéro pour limite, les équations (32) se réduiront à la limite à un système équivalent au suivant:

$$\begin{aligned} p_{xx} &= p_{yy} = p_{zz} = p \\ p_{yz} &= p_{zx} = p_{xy} = 0, \end{aligned}$$

équations qui conviennent à un fluide parfait dénué de viscosité; si l'on suppose au contraire que les produits λT et μT tendent vers des limites non nulles l' et m le rapport $\frac{T_1}{T'}$ ayant une limite déterminée k , quelconque, le système (32) se réduira, à la limite, à un système équivalent au système suivant:

$$(36) \quad \left\{ \begin{array}{l} p_{xx} - p = -2m a_1 - l \tilde{\omega} \\ p_{yy} - p = -2m a_2 - l \tilde{\omega} \\ p_{zz} - p = -2m a_3 - l \tilde{\omega} \\ p_{yz} = -m c_1 \\ p_{zx} = -m c_2 \\ p_{xy} = -m c_3, \end{array} \right.$$

où l'on a posé, pour abrégier l'écriture:

$$l = l' - k \frac{2m + 3l'}{3(1+k)}.$$

Les équations (36) représentent les expressions classiques des forces intérieures dans un fluide visqueux.

Il y a intérêt enfin à déduire des équations (32) comme cas-limite celles qui conviennent à un fluide incompressible. Il faut à cet effet faire croître λ indéfiniment et admettre que le produit $\lambda \tilde{\omega}$ tende vers une limite déterminée φ . Si l'on pose:

$$p' = p - \frac{T T' \varphi}{T + T'},$$

on obtiendra les équations demandées sous la forme suivante:

$$(37) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{dp_{xx}}{dt} = -2\mu a_1 - \frac{p_{xx} - p'}{T} - \frac{p_m - p'}{T'} + 2(q_2 p_{xx} - q_3 p_{xy}) \\ \frac{dp_{yy}}{dt} = -2\mu a_2 - \frac{p_{yy} - p'}{T} - \frac{p_m - p'}{T'} + 2(q_3 p_{xy} - q_1 p_{yz}) \\ \frac{dp_{zz}}{dt} = -2\mu a_3 - \frac{p_{zz} - p'}{T} - \frac{p_m - p'}{T'} + 2(q_1 p_{yz} - q_2 p_{zx}) \\ \frac{dp_{yz}}{dt} = -\mu c_1 - \frac{p_{yz}}{T} + q_1 (p_{yy} - p_{zz}) + q_3 p_{xx} - q_2 p_{xy} \\ \frac{dp_{zx}}{dt} = -\mu c_2 - \frac{p_{zx}}{T} + q_2 (p_{zz} - p_{xx}) + q_1 p_{xy} - q_3 p_{yz} \\ \frac{dp_{xy}}{dt} = -\mu c_3 - \frac{p_{xy}}{T} + q_3 (p_{xx} - p_{yy}) + q_2 p_{yz} - q_1 p_{zx} \end{array} \right.$$

équations auxquelles il faudra joindre l'équation

$$\tilde{\omega} = a_1 + a_2 + a_3 = 0 \quad (38)$$

laquelle tiendra lieu ici de l'équation caractéristique (31).

Nr. 7. On obtiendra le système complet des équations du mouvement du fluide en adjoignant aux équations (32) et (31) ou, dans le cas d'un fluide incompressible, aux équations (37), 1-o les trois équations fournies par le principe de d'Alembert, 2-o l'équation de continuité, 3-o les équations qui dérivent des principes de la thermodynamique et de la théorie de la conductibilité calorifique. Il est presque superflu de dire que, dans les premières applications, on devra étudier les cas où la température et la densité du fluide varient assez peu pour qu'il soit possible de regarder les quantités λ , μ , T et T' comme constantes.

III. Application de la théorie précédente à un cas particulier.

Nr. 8. Nous nous proposons de reprendre l'étude du problème qui forme l'objet de notre mémoire: „Sur un problème d'hydrodynamique lié à un cas de double réfraction accidentelle dans les liquides et sur les considérations théoriques de M. Natanson relatives à cette question“¹⁾.

Nous nous placerons dans des conditions identiques à celles où nous nous étions placés dans le mémoire que nous venons de rappeler, nous en conserverons toutes les notations sans les définir de nouveau et, bien entendu, nous rapporterons le liquide au même système de coordonnées. La lettre φ désignant la vitesse angulaire de la particule qui se trouve à la distance r de l'axe des z on aura:

$$\left. \begin{aligned} q_1 &= q_2 = 0 \\ q_3 &= \varphi + \frac{1}{2} r \frac{d\varphi}{dr} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

D'ailleurs la troisième, la quatrième et la cinquième équation du système (32) nous donneront:

$$\left. \begin{aligned} p_{yz} &= p_{zx} = 0 \\ \frac{p_{zz} - p}{T} + \frac{p_m - p}{T'} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

¹⁾ Bulletin de l'Académie de Cracovie, Juin 1903.

Cela posé adressons-nous aux équations (19) et (20) de la page 412 du mémoire cité au début de ce chapitre et rappelons que l'on a

$$(3) \quad q = r \varphi.$$

En transformant au moyen de ces équations la première, la seconde et la sixième équation du système (32) du chapitre précédent nous arriverons à un système d'équation équivalent au système suivant:

$$(4) \quad \begin{cases} \mu r \frac{d\varphi}{dr} - \frac{1}{2}(P - H)r \frac{d\varphi}{dr} + \frac{Q}{T} = 0 \\ \frac{P - H}{2T} + Qr \frac{d\varphi}{dr} = 0 \\ \frac{P + H - 2p}{2T} + \frac{p_m - p}{T'} = 0. \end{cases}$$

D'ailleurs le principe de d'Alembert¹⁾ donne:

$$(5) \quad \begin{cases} \varphi r \varphi^2 = \frac{dP}{dr} + \frac{P - H}{r} \\ 0 = \frac{2Q}{r} + \frac{dQ}{dr}. \end{cases}$$

Les équations (4) et (5) suffisent pour calculer les quantités φ et Q , éléments au calcul desquels nous allons nous borner. La seconde des équations (5) donne:

$$(6) \quad Q = \frac{A}{r^2}$$

en désignant par A une constante arbitraire. D'autre part, en portant dans la première équation du système (5) la valeur de $P - H$ déduite de la deuxième équation du même système et en tenant compte de (6), on trouve:

$$(7) \quad AT^2 r^2 \left(\frac{d\varphi}{dr} \right)^2 + \mu T r^3 \frac{d\varphi}{dr} + A = 0.$$

L'intégration de cette équation est très aisée, on trouve:

$$(8) \quad 2T\varphi = 2 \operatorname{arctg} s - s + \frac{B}{\mu}$$

où

$$(9) \quad s = \frac{\mu r^2 - \sqrt{\mu^2 r^4 - 4A^2}}{2A},$$

¹⁾ Voir les équations (23) p. 414 du mémoire cité plus haut.

la lettre B désignant une nouvelle constante arbitraire. Dans la formule (9) le symbole

$$\sqrt{\mu^2 r^4 - 4 A^2}$$

représente un nombre positif; il doit en être ainsi pour que, comme cela doit être, la fonction φ tende vers une valeur finie lorsque A tend vers zéro. La formule (8) peut être simplifiée, sans que le degré d'exactitude du résultat en souffre. En effet nous avons établi les équations fondamentales (32) du chapitre précédent en nous plaçant dans l'hypothèse où les termes de degré supérieur au premier par rapport aux quantités p_{xx} , p_{yz} , ... sont négligeables, donc, comme on le voit en tenant compte de la formule (6), si l'on développe la formule (8) suivant les puissances de A le terme du premier degré devra seul être conservé. On verra aisément que, d'après ce que nous venons dire, la formule (8) pourra être remplacée par la formule plus simple que voici:

$$2T\varphi = \frac{A}{\mu r^2} + \frac{B}{\mu}. \quad (10)$$

Telle est la formule que nous considererons comme définitive.

Dans mon mémoire „Sur un problème d'hydrodynamique etc.“ je suis arrivé à la formule suivante (formule (27) p. 415)

$$2T\varphi = tg \left(\frac{A}{\mu r^2} + \frac{B}{\mu} \right). \quad (11)$$

Il résulte des conditions dans lesquelles j'avais établi les équations fondamentales d'où j'étais parti que la formule précédente n'est certainement applicable que dans le cas où φ est assez petit pour qu'il soit permis d'en négliger les puissances supérieures à la première. Il faut donc que l'expression

$$\frac{A}{\mu r^2} + \frac{B}{\mu} \quad (12)$$

représente, dans la formule (11), un nombre assez petit pour qu'il soit permis d'en négliger les puissances supérieures à la première. Donc, la formule (11), dans les limites de sa validité doit être considérée comme équivalente à la formule (10). En résumé le résultat que l'on obtient en partant des équations que j'avais établies dans le mémoire: „Sur une généralisation de la théorie classique de la viscosité“ et celui que donnent les équations établies dans le présent

mémoire s'accordent dans la partie commune des domaines de validité de chacune d'elles, puisque ce résultat est fourni par la formule (10) mais, dans la théorie que j'ai développée maintenant, il suffit de supposer que la constante A est très petite tandis que la théorie que j'avais développée d'abord nous obligerait à admettre en outre que B est aussi un nombre très petit.

42. M. S. ZAREMBA m. c. *Zasada ruchów względnych i równania mechaniki fizycznej. (Odpowiedź prof. Natansonowi). (Le principe des mouvements relatifs et les équations de la mécanique physique. Réponse à M. Natanson).*

J'ai démontré dans une note récente¹⁾, que les équations définitives auxquelles arrive M. Natanson dans la théorie de la viscosité²⁾, équations dont je désignerai l'ensemble par (E) et sur lesquelles sont basés tous ses travaux ultérieurs relatifs à la mécanique des fluides visqueux, sont en contradiction avec le principe „des mouvements relatifs“³⁾. M. Natanson⁴⁾ reconnaît l'exactitude du fait que j'ai mis en évidence mais:

1-o. Il croit que les équations (E) sont approximativement exactes et, pour le prouver, il s'efforce d'établir que, dans certaines conditions, très particulières d'ailleurs, bien plus particulières que celles dans lesquelles il les avait présentées d'abord, elles peuvent être considérées comme équivalentes à un autre système d'équations, système que nous désignerons par (F) et qui n'est plus en contradiction avec le principe des mouvements relatifs.

2-o. Il affirme que son travail „sur la double réfraction accidentelle dans les liquides“⁵⁾, travail dont le résultat est, de son

¹⁾ Remarques sur les travaux de M. Natanson relatifs à la théorie de la viscosité (Bulletin de l'Académie de Cracovie 1903).

²⁾ Natanson. Sur les lois de la viscosité. (Bulletin de l'Académie de Cracovie 1901).

³⁾ On trouvera l'énoncé de ce principe, tel que nous l'entendons, au Nr. 63, p. 79 du T. I du Traité de Mécanique rationnelle de M. P. Appell.

⁴⁾ Natanson. Sur l'approximation de certaines équations de la Théorie de la viscosité. (Bulletin de l'Académie de Cracovie, Mai 1903, §§ 6 et 7).

⁵⁾ Natanson. Sur l'approximation de certaines équations etc. (Bulletin de l'Académie de Cracovie, Mai, 1903, § 13).

propre aveu, inexact¹⁾), repose sur le système (F) et non pas, comme je l'ai dit dans ma note, sur le système (E).

Pour ce qui concerne le second point l'affirmation de M. Natanson est contraire au fait: son mémoire „sur la double réfraction accidentelle dans les liquides“ repose, dans toutes ses parties, sur les équations (E); le lecteur qui désirerait s'éclaircir complètement sur ce point n'aurait qu'à se reporter à mon mémoire:²⁾ „Sur un problème d'hydrodynamique lié à un cas de double réfraction accidentelle dans les liquides et sur un travail de M. Natanson relatif à cette question“, mémoire où il trouverait une analyse détaillée du travail de M. Natanson.

Passons au premier point. J'ai établi³⁾ récemment les équations qui expriment correctement l'hypothèse que M. Natanson a pris pour base de sa théorie de la viscosité. Ces équations ne sont nullement équivalentes aux équations (F) proposées par M. Natanson. Par conséquent, au point de vue de l'hypothèse qu'il a tenté de développer, il n'y aurait aucun intérêt à rechercher si les systèmes d'équations (E) et (F) peuvent ou ne peuvent pas être considérés comme équivalents approximativement dans certaines conditions. Mais la question de l'équivalence approximative des systèmes (E) et (F) offre un certain intérêt au point de vue de la méthode en mécanique physique parce qu'elle se rattache à la question d'ordre général que voici: dans quelle mesure est-il possible d'employer, en mécanique physique, des équations, où le principe des „mouvements relatifs“ n'est pas respecté? Des équations de ce genre ne peuvent jamais être rigoureusement exactes mais, en cela, elles n'auraient qu'un défaut commun à toutes les équations de la mécanique physique; les circonstances qui les rendent particulièrement suspectes, dès le premier abord, sont en réalité les suivantes:

1-o. Il ne peut exister aucun système matériel dont les lois du mouvement soient rigoureusement conformes à celles qu'expriment des équations du genre considéré. 2-o. Les résultats que l'on obtiendrait au moyen d'équations offrant la particularité en

¹⁾ Natanson. Sur l'approximation de certaines équations etc. (Bulletin de l'Académie de Cracovie, Mai 1903, note au bas de la p. 307).

²⁾ Bulletin de l'Académie de Cracovie, Juin 1903.

³⁾ Zaremba. Sur une généralisation de la théorie classique de la viscosité. (Bulletin de l'Académie de Cracovie, Juin 1903).

question dépendraient de la vitesse de translation que l'on attribuerait au système de coordonnées que l'on voudrait employer.

Ceci suggère l'idée que des équations non conformes au principe des mouvements relatifs pourraient tout au plus être utilisées dans les problèmes très particuliers où il serait possible, et cela est essentiel, de fixer à priori, sans aucune ambiguïté la vitesse de translation du système de coordonnées auquel on aurait à rapporter le système matériel.

Pour bien faire comprendre qu'il en est réellement ainsi et pour mettre en évidence les dangers auxquels on s'expose en faisant usage d'équations où le principe des mouvements relatifs n'est pas respecté, j'envisagerai un exemple particulier, exemple que cite M. Natanson croyant y trouver une confirmation de la légitimité des équations (*E*). Désignons par u, v, w les composantes parallèles aux axes de la vitesse de la particule du fluide qui, à l'époque t a x, y, z pour coordonnées et par α, β, γ et T des constantes dépendant de la nature du fluide. En partant des équations (*E*) et en supposant que les quantités u, v, w ainsi que leurs dérivées partielles sont très petites, M. Natanson arrive à l'équation suivante:¹⁾

$$(1) \quad \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - (\beta^2 - \gamma^2) \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) + \\ + T \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - \alpha^2 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) - \right. \\ \left. - (\beta^2 - \alpha^2) \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) \right\} = 0,$$

ainsi qu'aux équations analogues relatives à v et à w . Désignons d'autre part par a, b, c les coordonnées d'une particule du fluide à l'état d'équilibre et de repos par rapport au système de coordonnées (x, y, z) et par $a + \xi, b + \eta, c + \zeta$ les coordonnées de la même particule à l'état de mouvement et à l'époque t . En partant des

¹⁾ Natanson. Sur la propagation d'un petit mouvement dans un fluide visqueux. (Bulletin de l'Académie de Cracovie, Janvier 1902, équation (3) du § 6 [nous transcrivons cette équation en remplaçant les lettres a, b, c par α, β, γ , pour mettre en harmonie les notations dans lesquelles elle sera écrite avec celles dans lesquelles M. Natanson écrit une autre équation que nous nous proposons de comparer avec elle]).

équations (F) M. Natanson arrive, dans un autre travail¹⁾, à l'équation suivante:

$$(2) \quad \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} - (\beta^2 - \gamma^2) \frac{\partial}{\partial a} \left(\frac{\partial \xi}{\partial a} + \frac{\partial \eta}{\partial b} + \frac{\partial \zeta}{\partial c} \right) + \\ + T \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} - \alpha^2 \left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial a^2} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial b^2} + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial c^2} \right) - \right. \\ \left. - (\beta^2 - \alpha^2) \frac{\partial}{\partial a} \left(\frac{\partial \xi}{\partial a} + \frac{\partial \eta}{\partial b} + \frac{\partial \zeta}{\partial c} \right) \right\} = 0,$$

ainsi qu'aux deux équations analogues relatives à η et à ζ et il y voit une confirmation de l'exactitude des équations (E). En cela il se trompe: 1-o. Les deux systèmes d'équations qu'il obtient ne sont nullement mathématiquement équivalents. En effet les valeurs suivantes de u , v et w :

$$u = mt + n; \quad v = w = 0,$$

où m et n représentent des constantes fournissent un système d'intégrales de l'équation (1) et des équations analogues relatives à v et w . Or, parmi les valeurs correspondantes de ξ , η et ζ , on trouve les valeurs suivantes:

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{1}{2} mt^2 + nt + l \\ \eta &= 0 \\ \zeta &= 0, \end{aligned} \quad (3)$$

lesquelles ne satisfont pas, comme cela devrait être si les deux systèmes d'équations étaient équivalents, à l'équation (2) lorsque $m \neq 0$. J'ajoute que les équations (3) expriment une chose inadmissible. Pour mettre ce point en évidence je rappelle que l'équation (1) et les équations analogues relatives à v et w ont été établies en supposant que les forces extérieures se réduisent à des pressions sollicitant la surface limitant le fluide. D'autre part il résulte des positions relatives qu'ont les particules du fluide, dans le mouvement défini par les équations (3), que les forces sollicitant sa surface doivent se réduire à une pression normale constante. Par conséquent les forces extérieures se feraient équilibre et cependant toute la masse fluide serait animée d'un mouvement

¹⁾ Natanson. Sur l'application des équations de Lagrange dans la théorie de la viscosité. (Bulletin de l'Académie de Cracovie, Mai 1903, équation (5a) du § 9).

uniformément varié. C'est précisément la circonstance que nous voulions signaler.

2-0. Bien qu'il existe des intégrales du premier système d'équations équivalentes approximativement à certaines intégrales du second système, ces deux systèmes d'équations conduisent à des conclusions opposées en ce qui concerne certains côtés de l'aspect physique du phénomène de la propagation des petites perturbations. Montrons qu'il en est bien ainsi.

Soient $\psi(x, t)$ et $\psi_1(x, t)$ deux intégrales particulières de l'équation (1) obtenues en posant

$$v = w = 0$$

et vérifiant d'ailleurs toutes les hypothèses de M. Natanson. L'expression

$$(4) \quad u = \psi(x, t) + \psi_1(x, t),$$

représentera alors une perturbation longitudinale parallèle à l'axe des x , composée des perturbations $\psi(x, t)$ et $\psi_1(x, t)$. Quelle sera la vitesse avec laquelle se déplacera le plan contenant les particules qui, dans la perturbation (4) auront la vitesse qu'elles auraient dans le cas où la perturbation $\psi(x, t)$ existerait seule? Un plan pareil sera déterminé par l'équation:

$$(5) \quad \psi_1(x, t) = 0,$$

laquelle donne, pour la vitesse demandée $\frac{dx}{dt}$ la valeur suivante:

$$(6) \quad \frac{dx}{dt} = - \frac{\frac{\partial \psi_1}{\partial t}}{\frac{\partial \psi_1}{\partial x}}$$

où x et t doivent être considérés comme liés par l'équation (5). Cela prouve que, d'après l'équation (1), la vitesse demandée ne dépendrait que de la nature de la perturbation ψ_1 .

Quelle sera la réponse que donnera à la même question l'équation (2)? Désignons par $\varphi(a, t)$ et $\varphi_1(a, t)$ deux intégrales particulières de l'équation (2) obtenues en posant

$$\eta = \zeta = 0.$$

L'abscisse x d'une particule du fluide dans la perturbation composée des perturbations φ et φ_1 sera donnée par l'équation suivante:

$$x = a + \varphi(a, t) + \varphi_1(a, t), \quad (7)$$

d'où

$$u = \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{\partial \varphi_1}{\partial t}.$$

Il résulte de là que l'abscisse du plan (normal à l'axe des x) contenant les particules ayant la vitesse qu'elles auraient dans le cas où la perturbation φ existerait seule s'obtiendra en portant dans la formule (7) la valeur de a déduite de l'équation suivante:

$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial t} = 0. \quad (8)$$

Cette valeur de a étant portée dans l'équation (7) on aura, pour la vitesse demandée la formule suivante:

$$\frac{dx}{dt} = \left(1 + \frac{\partial \varphi}{\partial a} + \frac{\partial \varphi_1}{\partial a}\right) \frac{da}{dt} + \frac{\partial \varphi}{\partial t},$$

où l'on devra porter la valeur de $\frac{da}{dt}$ déduite de l'équation (8). On aura donc finalement:

$$\frac{dx}{dt} = - \frac{\left(1 + \frac{\partial \varphi}{\partial a} + \frac{\partial \varphi_1}{\partial a}\right) \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial t^2}}{\frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial a \partial t}} + \frac{\partial \varphi}{\partial t}, \quad (9)$$

où a et t doivent être regardés comme liés par l'équation (8). La formule (9) montre que la vitesse demandée dépend à la fois des deux perturbations. Donc, dans la question que nous nous sommes posée, les équations (1) et (2) conduisent bien à des résultats opposés. La différence numérique des résultats que nous venons de comparer sera petite mais la portée physique de la simple existence de cette différence est considérable: en effet il est aisé d'en tirer la conséquence que voici: d'après le système auquel appartient l'équation (1), un courant préexistant dans le fluide n'entraînerait pas les perturbations qui pourraient s'y produire et il les entraînerait au contraire d'après le système dont l'équation (2) fait partie. Il est à peine utile de dire que la dernière assertion seule est admissible.

L'exemple que nous venons de considérer suggère la remarque suivante: l'emploi des variables introduites en hydrodynamique par

Lagrange permet d'éviter, sans introduire aucune complication dans les équations, l'usage d'équations incompatibles avec le principe des mouvements relatifs: dès lors rien absolument ne nécessite l'introduction, en hydrodynamique, d'équations aussi défectueuses que le sont celles où le principe des mouvements relatifs n'est pas respecté.

Peut-être croira-t-on que notre critique des équations où le principe des mouvements relatifs est violé, est infirmée partiellement par ce fait qu'en acoustique on fait usage, avec succès, d'une équation qui précisément rentre dans le type de l'équation¹⁾(1). Il n'en est rien en réalité. En effet on ne considère en acoustique, quand on emploie l'équation en question, que le cas des vibrations proprement dites. En d'autres termes on suppose qu'il est possible de rapporter le fluide à un système d'axes animé d'un mouvement de translation tel que les variations des coordonnées de chaque particule soient constamment comprises entre des limites constantes et très étroites. Donc la vitesse de translation du système de coordonnées pour lequel on considère l'équation en question comme valable est parfaitement déterminée; on évite dès lors toutes les erreurs qui pourraient dériver de la comparaison des résultats obtenus en rapportant le fluide à des systèmes d'axes dont les vitesses de translation seraient différentes et on se place précisément dans le cas que nous avons dit être le seul où les équations non conformes au principe des mouvements relatifs pourraient être employées sans s'exposer à de graves erreurs. D'ailleurs tous les résultats déduits en acoustique de la façon que nous venons d'indiquer s'obtiennent aussi aisément et sous une forme plus satisfaisante en se servant d'équations du type de l'équation (2).

Il résulte des considérations précédentes que, même dans les nouvelles conditions où M. Natanson s'est placé, les équations (*E*) et (*F*) ne peuvent être considérées comme équivalentes approximativement.

Je désirerais, en terminant cette note, dissiper un malentendu que pourrait créer ce que dit M. Natanson au sujet du criterium que j'applique aux équations (*E*) au Nr. 3 de ma note citée au début. M. Natanson estime que ce criterium est „injustifiable et même erroné parce que son adoption entraînerait une conclusion

¹⁾ J'ai en vue l'équation dont on se sert ordinairement pour calculer le potentiel des vitesses.

de la nature de la proposition suivante: pour que certaines équations soient exactes approximativement il est nécessaire et suffisant qu'elles soient absolument rigoureuses¹⁾.

La circonstance qui en réalité a provoqué cette assertion de M. Natanson est la suivante: lorsque la vitesse de translation du système de coordonnées auquel on doit rapporter un système matériel dont on veut étudier le mouvement n'est pas rigoureusement déterminée à priori, il est nécessaire, d'après le criterium que j'ai indiqué, que les équations du mouvement, pour être approximativement exactes, soient rigoureusement conformes au principe des mouvements relatifs.

D'après cela l'objection de M. Natanson tombe immédiatement: en effet des équations de mouvement données peuvent non seulement n'être qu'approchées mais même elles peuvent être tout à fait inexactes sans pour cela violer forcément le principe des mouvements relatifs.

Pour établir que les équations (E) sont inadmissibles, même à titre d'équations approchées, dans des conditions aussi générales que celles dans lesquelles M. Natanson les présente, il n'était pas nécessaire de formuler la conclusion générale, énoncée plus haut, résultant de l'application du criterium que j'ai indiqué; il suffisait de prouver que les équations (E) ne satisfont pas à ce criterium et c'est précisément ce que j'ai fait dans ma note.

Nous ne nous sommes pas arrêtés à examiner d'une façon détaillée le raisonnement au moyen duquel M. Natanson cherche à établir l'équivalence approximative des systèmes (E) et (F) parce que ce raisonnement ne présente, en aucune de ses parties, les caractères d'un raisonnement mathématique rigoureux: M. Natanson aurait dû, à l'effet d'arriver à une démonstration rigoureuse, commencer par établir l'existence d'intégrales du système (E) vérifiant les conditions voulues et c'est ce qu'il n'a même pas tenté de faire.

¹⁾ Natanson. Sur l'approximation de certaines équations de la théorie de la Viscosité. (Bulletin de l'Académie de Cracovie, Mai 1903, p. 310 ad 5).

43. M. N. CYBULSKI m. t. *Przyczynek do teoryi powstawania prądów elektrycznych w tkankach zwierzęcych i roślinnych. (Ein Beitrag zur Theorie der Entstehung der elektrischen Ströme in tierischen und pflanzlichen Geweben). (Sur la théorie de l'origine des courants électriques dans les tissus des animaux et des plantes).*

Im Jahre 1898 habe ich in der Maisitzung vor den geehrten Herren den Gedanken geäußert, dass die elektrischen Erscheinungen, die wir in den pflanzlichen und tierischen Geweben beobachten können, in den in lebendigen Elementen hervortretenden Diffusions- und osmotischen Prozessen ihre Quelle haben.

Diese Prozesse verursachen, dass die Elemente der Gewebe z. B. der Muskel- oder Nervenfasern etc. die Eigenschaften einer elektromotorischen Oberfläche besitzen. Durch diesen Gedanken wollte ich ausdrücken, dass einerseits bei den fortwährend entstehenden chemischen Veränderungen der Stoffe, aus welchen das Protoplasma und die es durchdringenden Säfte gebildet sind, und dass andererseits bei der fortwährenden Veränderung der Stoffe, die sich in der die Elemente der Gewebe umgebenden Flüssigkeit befinden, Diffusions- und osmotische Prozesse entstehen müssen; da sich aber unter diesen Stoffen eine gewisse Menge der Elektrolyte in einer sehr verdünnten Lösung befindet, so müssen dieselben in gänzlicher Dissoziation sein. Selbstverständlich geben die Unterschiede der Konzentration dieser Elektrolyte in der Umgebung der Gewebe: Muskelfasern, Nerven oder überhaupt einer lebendigen tierischen oder pflanzlichen Zelle und des Protoplasmas selber elektrische Potentialdifferenzen, die bei entsprechenden Bedingungen Konzentrationsströme geben können. Direkte Untersuchungen haben schon längst bestätigt, dass diese elektrischen Erscheinungen in Geweben einen genau bestimmten Charakter und eine bestimmte Richtung besitzen, und zwar dass auf der Oberfläche eines lebendigen Elementes die Kationen und im Protoplasma die Anionen überwiegen. Wenn wir also das Innere (einen Querschnitt oder eine beschädigte Stelle) vermittels eines guten elektrischen Leiters mit der Oberfläche verbinden, erhalten wir einen Strom, welcher im Leiter immer von der Oberfläche zum Querschnitt verlaufen wird.

Wir brauchen also weder die Theorie du Bois Reymonds, noch die Alterationstheorie Hermanns, die eigentlich nichts erklärt und nur eine beobachtete Tatsache wörtlich darstellt, zu berücksichtigen.

Meine Versuche, die für die oben erwähnte Hypothese eine

Bestätigung geben sollen, bestehen aus einigen Serien. Erstens versuchte ich mir klar zu machen, was für einen Charakter die Konzentrationsströme im Momente ihrer Entstehungen besitzen. Wie bekannt ist, bildeten den Hauptbeweis für die Theorie Hermanns dessen Versuche mit dem Fallrheotom. Dieselben zeigen, dass der Muskelstrom nicht momentan seine höchste Spannung erreicht, sondern sich allmählich entwickelt. Deswegen habe ich eine Reihe von Versuchen mit dem Fallrheotom gemacht, das ich zur Untersuchung der Konzentrationsströme entsprechend eingerichtet habe. Diese Versuche haben mich überzeugt, dass die Konzentrationsströme sich in einer ganz analogen Weise wie die Muskelströme verhalten, d. h. dass das Maximum der Spannung des Stromes auch nicht momentan erscheint, sondern dass der Strom allmählich wächst und nach einer kurzen Zeit höher als am Anfange ist. In dieser Hinsicht unterscheidet sich also der Konzentrationsstrom von dem Muskelstrome gar nicht.

Da ferner die Konzentrationsströme für verschiedene Elektrolyte bekannt sind und da sie sich theoretisch berechnen lassen, so versuchte ich ein Modell eines Nerven oder Muskels darzustellen, um zu konstatieren, inwiefern die in dieser Weise erhaltenen Ströme sich von den theoretisch berechneten unterscheiden, falls sie vermittels der bis jetzt von Physiologen gebrauchten Methoden untersucht sind. Als Modell diente mir ein Froschdarm, welcher von der Schleimhaut gereinigt und im Wasser und Alkohol gewaschen war. Diesen Darm habe ich mit Gelatine gefüllt. Die Gelatine habe ich in einer Elektrolytenlösung von bekannter Konzentration im Verhältnis von 1:20 gelöst. Nachher habe ich den Darm mehrmals in eine ähnliche Gelatinelösung nur von einer anderen Konzentration desselben Elektrolyten eingetaucht, um eine mehr oder weniger dicke Schicht auch auf der Oberfläche des Darmes zu erhalten. Wenn man dabei die Geschwindigkeit der Ionen berücksichtigt und dem entsprechend auf der Oberfläche eine mehr konzentrierte und im Innern eine schwächere Elektrolytenlösung nimmt oder umgekehrt, kann man Ströme erhalten, die dem Ruhestrom der Muskeln oder Nerven analog sind, wenn man sie in derselben Weise ableitet, d. h. wenn man den Darm mit einem scharfen Messer durchschneidet und eine unpolarisierbare Elektrode an die Oberfläche und die andere an den Querschnitt legt. Die elektromotorischen Kräfte, die man für diese Konzentrationselemente gefunden hat, entsprachen

nicht den durch Berechnung gefundenen; sie waren stets niedriger und ausserdem war der Charakter dieser Ströme ein anderer, sie besaßen nämlich keineswegs die Ständigkeit, die wir bei den Muskel- oder Nervenströmen wahrnehmen. Diese Tatsache erweckte bei mir den Gedanken, dass in lebendigen Geweben ausser den Konzentrationsdifferenzen auch zwei andere Faktoren im Spiel sein können. Erstens können wir es hier mit den semipermeablen Membranen oder Substanzen zu tun haben, welche die Bedingungen der Osmose grundsätzlich verändern können; zweitens können die elektromotorischen Differenzen in den Geweben davon abhängen, dass die dissoziierten Elektrolyte sich in den Mischungen befinden, deren Hauptmasse von Nichtelektrolyten in einem besonderen physischen Zustande gebildet ist z. B. Proteinstoffe u. s. w.

Hier muss ich bemerken, dass, während sich mir in meinen Untersuchungen vom Jahre 1898 immer neue Gesichtspunkte aufdrängten, mehrere Arbeiten erschienen sind, deren Verfasser auch von demselben Standpunkte ausgegangen sind, nämlich dass die elektrischen Ströme in den Geweben nur Konzentrationsströme sind. Diese Autoren sind: Tschagowetz¹⁾, Max Ocker Blom²⁾, W. M. Strony³⁾, Bernstein⁴⁾. Die Versuche dieser Autoren wurden in einer mehr oder weniger analogen Weise durchgeführt und haben mich jedenfalls immer mehr und mehr von der Richtigkeit der oben erwähnten Hypothese überzeugt. Im allgemeinen muss ich aber sagen, dass die genannten Autoren ausser Bernstein die Tradition nicht verlassen wollen und weiter ähnlich wie Hermann die Ursache der elektromotorischen Erscheinungen auf den Querschnitt lokalisieren und dieselben als Folge des Absterbens des Gewebes betrachten. Manche, wie Tschagowetz, weisen sogar auf CO_2 als auf den Elektrolyten hin, der die Erscheinung hervorruft. Tschagowetz berechnet die elektromotorische Kraft der Muskeln theoretisch, obwohl man aus seinen Berechnungen gar nicht verstehen kann, warum der Strom diese Richtung und nicht eine andere besitzt. Die Ströme selbst halten die Autoren für reine Konzentrationströme.

Von einem viel allgemeineren Standpunkte betrachtet die Sache

¹⁾ Neurologitscheskij Wiestnik. B. I. H. 6. und Otscherk Elektritscheskich Jawlenij cet. Petersburg 1903.

²⁾ Pflügers Archiv — B. 84.

³⁾ Journal of Physiology. B. 24.

⁴⁾ Pflügers Archiv — B. 94.

Bernstein, der zum Beweise, dass die elektrischen Ströme in den Geweben Konzentrationsströme sind, den Umstand anführte, dass dieselben in einem direkten Verhältnis zu der absoluten Temperatur stehen. Er meint aber, dass gegebenen Falls auch die semipermeablen Membranen im Spiel sein können.

Ich habe in meinen Versuchen eine solche Membran aus zwei klassischen, bekannten Stoffen, nämlich aus Kupfersulfat und Ferrocyanalkali, gebildet. Wir lösen Gelatine in einer $\frac{1}{10}$ n. Lösung von CuSO_4 und in einer ebensolchen Lösung von K_4FeCy_6 . Wenn wir dann mit der in Ferrocyanalkali gelösten Gelatine den oben erwähnten Froschdarm füllen und nach dem Erstarren der Gelatine auf der Oberfläche des Darms durch Eintauchen eine mehr oder weniger dicke Schichte der in CuSO_4 gelösten Gelatine bilden, so erhalten wir, wenn wir den Strom von der Oberfläche eines solchen Darmes ableiten, gewöhnlich keine Potenzialdifferenz oder nur eine sehr unbedeutende; wenn wir aber diesen Gelatinezylinder irgendwo beschädigen oder durchschneiden, so wird der Querschnitt oder die beschädigte Stelle oder ihre Umgebung ebenso wie bei einem Muskel negativ elektrisch, während die Oberfläche positiv wird. In dieser Tatsache haben wir einen sicheren Beweis dafür, dass unter diesen Bedingungen die Längsoberfläche elektromotorisch sein kann und dass ferner neben der Längsoberfläche eine Doppelschicht der Ionen gebildet wird: positive Ionen auf der Oberfläche und negative im Inneren. Es muss nur hervorgehoben werden, dass in einem solchen Schema die elektromotorische Kraft gleich wie ihre zeitlichen Veränderungen dem Nerven gänzlich ähnlich ist.

Mehrere auf solche Weise praeparierten Därme, zusammengelegt und in Gelatine mit CuSO_4 eingetaucht, bilden einen Bündel, das seinem Baue nach noch mehr an einen Nerven erinnert. Verbinden wir jetzt den Querschnitt mit der Oberfläche, so erhalten wir einen wegen Verminderung des Widerstandes viel stärkeren Strom von derselben elektromotorischen Kraft. Nach einer gewissen Zeit wird der Strom schwächer; ein neuer Querschnitt hebt den Strom bedeutend und vergrößert die elektromotorische Kraft. In dieser Hinsicht also verhält sich auch der, von mir so genannte, *künstliche Nerv* ganz ähnlich wie ein wirklicher, obwohl in diesem Falle niemand zugeben kann, dass man es hier mit einem Absterben des Querschnittes zu tun hätte.

Die zweite Reihe der Versuche sollte in dieser Hinsicht die

Bedeutung der Nichtelektrolyte aufklären. Als Nichtelektrolyte habe ich hier in warmem Wasser gelöste und dann erstarrte Gelatine, Hühnereiweiss, destillirtes Wasser etc. benutzt. Die Versuche dieser Reihe haben uns gezeigt, dass die obengenannten Stoffe nicht nur von Einfluss sind, sondern auch über die Stärke und Richtung der Konzentrationsströme entscheiden. Obwohl ich jetzt kaum imstande bin, die Ursache dieser Tatsache zu erklären, muss ich sie dennoch angeben, weil ich sie für die Theorie der tierischen Elektrizität für sehr wichtig halte und ferner auch deswegen, weil einen analogen Versuch schon Tschagowetz angegeben hat, den er zur Erklärung der elektrischen Apparate der Fische angewandt hat. Ich muss aber bemerken, dass die Versuche von Tschagowetz im allgemeinen ziemlich primitiv ausgeführt worden sind, indem er mit Wasser gemischten Ton als Nichtelektrolyten angewendet hat. Die Anordnung meiner Versuche war folgende: Ich liess eine von oben offene und durch zwei Scheidewände geteilte Paraffinkammer anfertigen. Auf diese Weise erhielt ich in der Kammer drei Abteilungen. In den beiden inneren Scheidewänden habe ich ungefähr 0·5 cm von ihrem oberen Rande entfernt runde Öffnungen von 6—8 mm Durchmesser gemacht. Beide Öffnungen habe ich mit gewöhnlichem Filtrierpapier zugeklebt, wobei ich das Paraffin vermittels eines heissen Stäbchens erhitze, so dass das Papier vor der Öffnung nicht mit Paraffin begossen wurde; wenn wir jetzt in die zwei äusseren Abteilungen der Kammer eine Elektrolytenlösung von einer bestimmten Konzentration geben und in die mittlere eine Lösung von einer anderen Konzentration und die beiden seitlichen Kammern nach der üblichen Weise durch unpolarisirbare Elektroden mit einem Galvanometer verbinden, dann erhalten wir keinen oder fast keinen Strom. Wenn wir aber eine dieser Öffnungen in der Scheidewand ausser mit Papier noch mit Gelatine ausfüllen und erst nachher die Elektrolyten hineingiessen, und zwar in die seitlichen Abteilungen einen weniger und in die mittlere einen mehr konzentrierten, und wenn wir ferner die beiden seitlichen Abteilungen mit dem Galvanometer verbinden, so erhalten wir einen ziemlich konstanten Strom von einer verhältnismässig hohen Spannung, dessen elektromotorische Kraft bei Anwendung von Säuren oder Alkalien der theoretisch berechneten nahe steht. Nehmen wir Säuren oder Alkalien, so erhalten wir regelmässig einen Eindruck, als ob die Diffusion nur durch das Papier ginge und

die Gelatine nur als elektrischer Leiter diene. Die Richtung des Stromes hängt davon ab, welches Ion die grössere Geschwindigkeit besitzt, geben wir z. B. in die seitlichen Abteilungen $\frac{1}{1000}$ n H_2SO_4 und in die mitleren $\frac{1}{10}$ n oder $\frac{1}{100}$ n H_2SO_4 , so wird die schwächere Lösung von der Seite der Gelatine negativ. Die elektromotorische Kraft schwankt zwar je nach der Exaktheit, mit welcher der Versuch ausgeführt wurde, sie ist aber jedenfalls sehr bedeutend, z. B. beträgt sie bei Lösungen von $\frac{1}{1000}$ n und $\frac{1}{10}$ n H_2SO_4 0.1—0.06 Volt. Füllen wir die Gefässchen mit KOH oder NaOH an, und zwar das mittlere mit $\frac{1}{10}$ n, die seitlichen mit $\frac{1}{1000}$ n, so wird die schwächere Lösung von der Seite des Papiers negativ und von der der Gelatine positiv. Die elektromotorische Kraft schwankt ebenfalls; als obere Grenze habe ich 0.05 Volt erhalten. Die Lösungen der Salze aber folgen diesem Satze nicht. Die Mehrzahl der Salze, wie NaCl, ZnSO_4 , CuSO_4 und manche anderen haben den negativen Pol stets von der Seite der Gelatine, obwohl man in Hinsicht darauf, dass das negative Ion schneller ist und dass die Diffusion hauptsächlich durch das Papier geht, vermuten könnte, dass die Erscheinung einen entgegengesetzten Verlauf nehmen wird. Diese Tatsache zeigt meiner Ansicht nach, dass die Diffusion in beiden Richtungen vor sich geht und dass in der Gelatine die relative Geschwindigkeit der Ionen einer Veränderung unterliegt. Das negative Ion hat eine relativ grössere Geschwindigkeit als das positive und deswegen wird die Zelle von der Seite der Gelatine negativ.

Nehmen wir anstatt solcher drei Abtheilungen 5, 7, 9 u. s. w. und kleben wir in den unpaarigen Wänden die Öffnungen nur mit Papier zu, in den paarigen aber mit Gelatine und Papier; geben wir nachher in die unpaarigen Abteilungen schwächere Lösung und in die paarigen eine stärkere und verbinden die Gefässe an den beiden Enden des Apparates, die dieselbe Lösung enthalten, mit dem Galvanometer, so erhalten wir eine Batterie, deren elektromotorische Kraft der Summe der elektromotorischen Kräfte aller Elemente entspricht. Eine solche Batterie ist eigentlich ein Modell des elektrischen Apparates der elektrischen Fische. Die Richtung des Stromes wird dieselbe wie die eines einzelnen Elementes sein. Die Tatsache, die man hier beobachten kann, hat, wie ich das schon oben erwähnt, Tschagowetz in diesem Jahre beschrieben; er hat aber die dabei beobachteten Erscheinungen nicht zur Erklärung

der elektrischen Ströme im thierischen Organismus im allgemeinen angewandt, sondern beschränkt sich im Gegenteil nur auf die Fische. Die elektrischen Ströme in den Muskeln und Nerven erklärt er ausschliesslich nur durch die Diffusion der Kohlensäure, die in den absterbenden Teilen neben dem Querschnitte sich bilden soll.

Die Versuche reichen meiner Ansicht nach gänzlich zur Bestätigung der am Anfange angegebenen Hypothese aus. Die Quelle der elektrischen Ströme in den Geweben bilden die Diffusions- und osmotischen Strömungen der Elektrolyte und dank dem speziellen Bau und der Natur der Membranen, die das Protoplasma umhüllen, oder dank den Eigenschaften des Protoplasmas selber sind die Bedingungen zu einer solchen Verteilungen der Ionen vorhanden, dass die positiven Ionen auf der Oberfläche und die negativen im Inneren sich sammeln. Deshalb verursacht auch jede Beschädigung der Oberfläche die Entstehung eines Stromes, dessen Leitung die feuchte Oberfläche des Elementes bildet. Der zum Galvanometer abgeführte Strom bildet eine Abzweigung des Stromes, die zur Ausgleichung der Konzentrationsdifferenzen in den Elementen der Gewebe dient.

Die Ströme, die ich bei der Anwendung der Gelatine beobachtete, haben wirklich eine grosse Bedeutung für die Erklärung der elektrischen Erscheinungen in den Geweben. Sehr ähnliche erhielt ich auch, wenn die Öffnung in der Wand von einer Seite der konzentrierten Lösung mit Hühnereiweiss, Gummi arabicum oder Zuckertlösung u. d. gl. ausgefüllt wurde. Ich erhielt auch qualitativ analoge Resultate dann, wenn einerseits die Öffnung durch Filterpapier und andererseits durch eine organische Membran (Eiweissmembranen, entkalkte Eiermembranen, Froschblasen etc.) geschlossen wurde.

Zum Schluss erlaube ich mir zu bemerken, dass man in dem oben beschriebenen künstlichen Nerven elektrotonische Ströme beobachten konnte, und zwar sowohl unter dem Einflusse von konstanten wie auch gleichgerichteten unterbrochenen Strömen. Unterbrochene gleichgerichtete Ströme rufen stets Ströme in derselben Richtung hervor; dagegen rufen die alternierenden und besonders die Induktionsströme von beiden Seiten der gereizten Stelle eine positive Phase hervor. Hätte sie eine negative gegeben, so könnte das den Eindruck einer negativen Schwankung machen. Ein Kriterium können also hier nur gleichgerichtete, unterbrochene, kurzdauernde Ströme bilden, die in lebendigen Nerven immer eine

negative Schwankung ohne Rücksicht auf ihre Richtung hervorgerufen. Nur wenn die reizenden Elektroden von den ableitenden sehr wenig entfernt sind und sehr starke Ströme angewendet werden, so treten auch in den Nerven elektrotonische Ströme hervor, die sich mit den negativen Schwankungen summieren. Das erhalten wir in einem künstlichen Nerven niemals; im Gegenteil wir haben hier immer abgeleitete Ströme, welche dieselbe Richtung haben wie die reizenden. Alternierende Ströme rufen hier wahrscheinlich auch nur elektrotonische Erscheinungen hervor, die aber wegen des Übergewichtes derselben Ionen auf beiden Seiten der reizenden Elektroden auch dieselbe Phase von beiden Seiten geben, ähnlich wie es bei den toten oder vergifteten Nerven beobachtet wurde. (Boruttau, Herzen, u. a.).

Die negativen Schwankungen oder die Aktionsströme in lebendigen Nerven und Muskeln können also von zwei Ursachen abhängig sein: 1. Im tätigen Zustande entstehen neue Ionen, die in entgegengesetzter Richtung gehend die frühere elektromotorische Kraft vermindern, und 2. der tätige Zustand vermindert die Rolle der lebendigen Substanz als Nichtelektrolyten und deshalb vermindert sich die elektromotorische Kraft, was wir in meinen Kammern beobachten konnten.

44. M. LAD. SATKE O względnej wilgotności w Tarnopolu. (*Die relative Feuchtigkeit in Tarnopol*). (*De l'état hygrométrique à Tarnopol*).
Mémoire présenté par M. M. P. Rudzki m. c.

(Planche XV.)

Zur Berechnung der relativen Feuchtigkeit benutzte der Verf. die Beobachtungen von 1861 bis 1900 inklusive. Dieses Material ist nicht ohne Lücken, da die Mittel nur aus 421 Monaten gebildet wurden und 36 Monate ausgeschlossen werden mussten. Da ferner das Material von 1861 bis 1893 nicht ganz zuversichtlich ist, so beschränkte sich der Verf. bei der Berechnung der Veränderlichkeit der relativen Feuchtigkeit, sodann bei der Zusammenstellung der Minima und der Häufigkeit unter 50% nur auf die Periode von 1893 bis 1900, da seit dem 1. Oktober 1893 die Lage der Station und die Aufstellung der Instrumente eine viel freiere war als vorher.

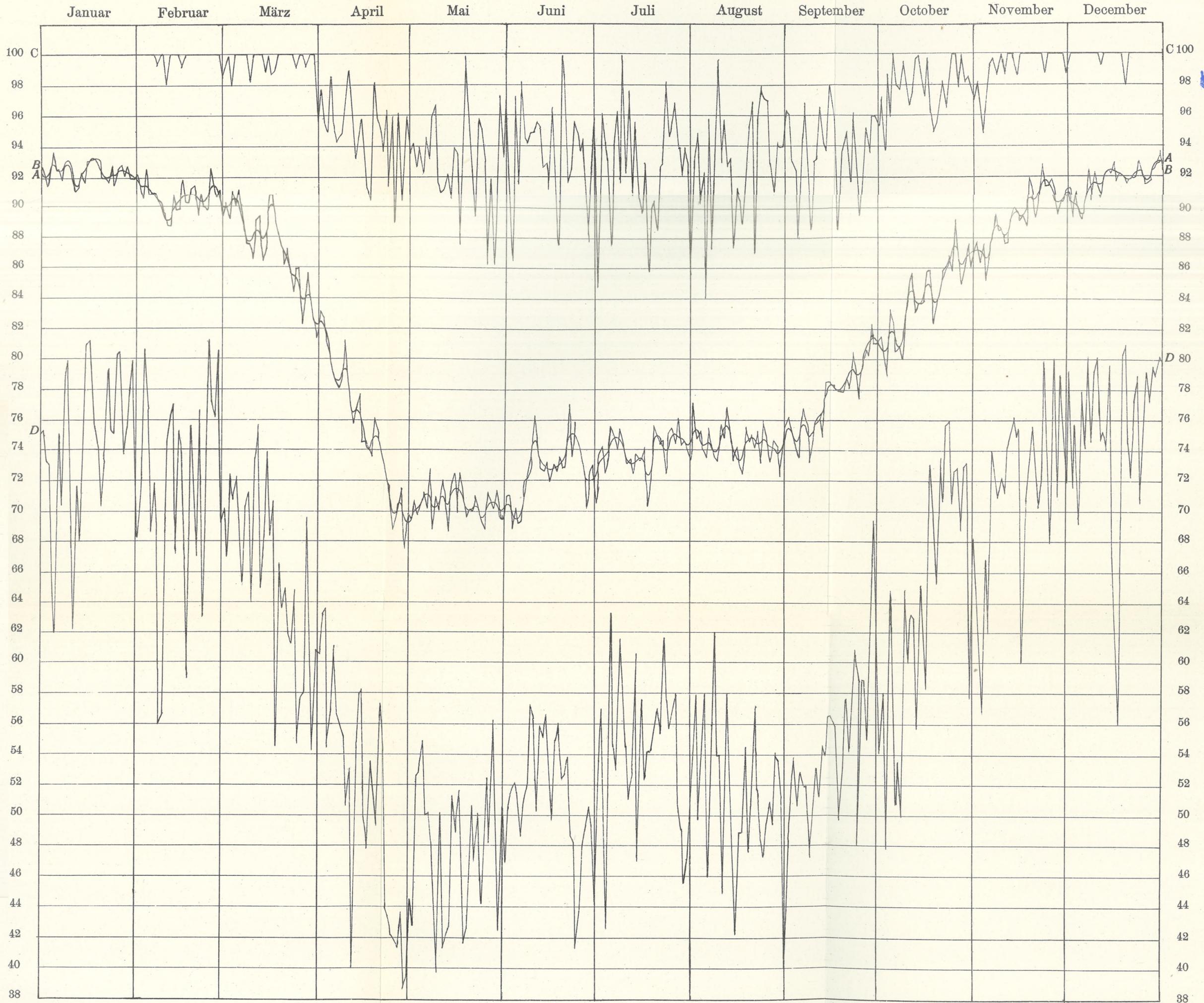
Das Jahresmittel der Feuchtigkeit beträgt 82%. Im Vergleich mit anderen, zwar etwas entfernteren Stationen (Krakau, Breslau, Warschau, Kiew, Nowa-Aleksandrya und Kalocza) scheint dieses Mittel zu hoch zu sein, es stimmt aber mit den Aufzeichnungen des Hygrometers und dem Mittel aus den letzten sieben Jahren, die am zuversichtlichsten sind. Dieses zu hohe Jahresmittel hat seine Ursache nicht in einem Beobachtungsfehler, sondern es ist eine lokale Erscheinung, und zwar ist es bedingt durch die Nähe des Tarnopoler Teiches, der sich im Westen und Nordwesten der Stadt befindet und gegen 600 m von der Station entfernt ist. Seine Ausdehnung beträgt 260 ha und mit den ihn umgebenden Sümpfen und Wiesen bis 483 ha. Dieser Teich erhöht die Feuchtigkeit von Tarnopol; dieselbe ist also nicht massgebend für Podolien, da diese gewiss in einiger Entfernung vom Serethtale um einige Prozente trockener ist als Tarnopol. Besonders feucht werden die Jahreszeiten (namentlich der Sommer), in denen die W — und NW — Winde die vorherrschenden sind, da dieselben im allgemeinen feucht sind und dazu noch über den Teich streichen, ehe sie zur Station gelangen. Die Feuchtigkeit derjenigen Winter, in denen die SE — Winde vorherrschen und der Teich zugefroren ist, wird man als massgebend für ganz Podolien ansehen können.

Was die einzelnen Monate anbelangt, so ist der Jänner mit 92·8% der feuchteste, der Mai mit 70·7% der trockenste Monat; doch ist der Sommer trockener als der Frühling. Im Juni steigt die Feuchtigkeit etwas; im Juli und August hält sie sich in gleicher Höhe, um sodann stetig bis zum Jänner zu steigen. Der jährliche Gang ist regelmässig, wie es einer kontinentalen Station entspricht. Das Maximum der Feuchtigkeit haben wir zur Zeit der niedrigsten Temperatur; während des Vorherrschens der trockenen E — und NE — Winde im April und Mai fällt die Feuchtigkeit auf ihr Minimum; hernach steigt dieselbe auch während des Temperaturmaximums, und zwar hauptsächlich unter dem Einflusse der feuchten W — und NW — Winde und der Zunahme der Niederschläge. Zugleich mit der Abnahme der Temperatur im September beginnt die Feuchtigkeit zu steigen.

Auch in Bezug auf die Minima der relativen Feuchtigkeit erweist sich der Mai als der trockenste, der Dezember jedoch als der feuchteste Monat. Die Ursache dessen, dass in dieser Zusammenstellung der Dezember und nicht der Jänner als der feuchteste Mo-

Der jährliche Gang der relativen Feuchtigkeit in Tarnopol.

Bulletin de l'Ac. des Sc. de Cracovie. 1903.



AA = ausgeglichene Mittel.
 BB = normale Mittel.
 CC = obere Grenze der Tagesmittel.
 DD = untere Grenze der Tagesmittel.

nat auftritt, liegt wohl nur darin, dass die Bewölkung des ersten Monats grösser ist als die des zweiten, was zur Folge hat, dass im Januar kleinere Minima als im Dezember vorkommen.

Berechnet man die Häufigkeit der Feuchtigkeit unter 50%, so weist der Mai die grösste Anzahl der Tage mit einer Feuchtigkeit unter 50%, der Dezember die geringste auf.

Die jährliche Periode der Feuchtigkeit wurde auch in Tagesmitteln berechnet und graphisch in der beigegebenen Tabelle dargestellt. Trotz der doppelten Ausgleichung ist der jährliche Gang noch sehr unregelmässig; doch dürfen wir zuversichtlich schliessen, dass das Maximum mit 93·2% auf den 17. und 18. Jänner entfällt, also genau auf den Tag des Temperaturminimums; das Minimum mit 69·4% auf den 30. April. Die grösste Abnahme finden wir in den ersten Apriltagen, die grösste Zunahme vom 7. bis 17. Oktober.

Das Jahresmittel der Veränderlichkeit der relativen Feuchtigkeit von Tag zu Tag beträgt 6·12%; die grösste Veränderlichkeit der relativen Feuchtigkeit finden wir im Mai, die geringste im Dezember. Die absolut grösste Veränderlichkeit trifft man im Mai 1899 an; dieselbe beträgt 11·54%. Die grösste Zunahme und Abnahme der Veränderlichkeit fällt auf den Mai; die kleinste auf den Dezember. Die maximale Zunahme mit 34·3% und 34·4% haben wir im Mai und Juli; die maximale Abnahme mit 29·7% im August. Die grösste Häufigkeit der Zunahme finden wir im März, der Abnahme im Juli; die geringste Häufigkeit der Zunahme entfällt auf den Februar, Juli und August, die der Abnahme aber auf den März. Die grösste Häufigkeit der Veränderlichkeit von 0—5% hat der Winter besonders der Jänner; im Sommer haben wir die grösste Häufigkeit von 5—10%; die grösste Anzahl aber der Veränderlichkeit von über 10% bis 45% treffen wir im April und Mai an.

Die relative Feuchtigkeit scheint von der Bewölkung am meisten abzuhängen, denn an heiteren Tagen haben wir das Maximum im Februar mit 87·6% und das Minimum im Mai mit 57·1%, an trüben aber das erste im November mit 93·2%, das zweite im April mit 85·0%. Die Differenz beträgt also an trüben nur 7·5%, an heiteren 30·5%. Das Maximum an heiteren Tagen ist kleiner als das Minimum an trüben. Die Abhängigkeit der Feuchtigkeit von der Temperatur kann man nur im Sommer nachweisen, wo dieselbe an kühlen Tagen 81·4%, an heissen 68·8% beträgt. Was die Winde

anbelangt, so sind im Winter die E—Winde feucht, die W—Winde aber trocken; im Sommer umgekehrt. Im Frühjahr und im Herbst sind die N—Winde feucht und S—Winde trocken.

44. M. K. DZIEWOŃSKI. O dekacyklenie (trójnaftylenbenzolu) nowym węglowodorze aromatycznym i czerwonym związku siarkowym, dwunafylientiofenie. (*Über Dekacyklen (Trinaphtylenbenzol), einen neuen hochmolekularen aromatischen Kohlenwasserstoff und über Dinaphtylthiophen, einen roten Thiokörper*). (*Sur un nouvel hydrocarbure aromatique: le trinaphtylènebenzène ou décacyclène et sur un dérivé du thiophène de couleur rouge: le dinaphtyléthiophène*). Mémoire présenté par M. St. Niementowski m. c.

Nach der Veröffentlichung meiner ersten Arbeit¹⁾ über die Einwirkung von Schwefel auf Acenaphten teilte Herr P. Rehländer²⁾ mit, dass er dasselbe Thema mit nahezu den gleichen Resultaten bearbeitet und als zweiten Teil seiner Inaugural-Dissertation veröffentlicht habe. Den ersten Teil seiner Dissertation „Über einige Azoline der Anissäurereihe“, der mit dem Thema des zweiten Teiles in gar keiner Beziehung steht, hat H. Rehländer in den Berichten d. D. ch. Ges.³⁾ abdrucken lassen, über den zweiten Teil ist aber weder in irgendeiner Zeitschrift noch in einem Nachschlagewerk auch nur die geringste Andeutung zu finden. Unter diesen Umständen werden die Fachgenossen es erklärlich wie verzeihlich finden, dass auch mir die Dissertation des Herrn P. Rehländer unbekannt geblieben ist.

Über einige Derivate des Dinaphtylthiophens und des Dekacyclens (Trinaphtylenbenzols).

Durch die Einwirkung von konz. Salpetersäure und Brom auf das Dinaphtylthiophen erhält man entsprechende Substitutionsprodukte desselben, die durch Oxydation in α -Nitro- oder Brom-Derivate der Naphtalsäure übergeführt werden. Diese Nitro- und Brom-naphtalsäuren erwiesen sich als vollkommen identisch mit denen, die durch Oxydation der entsprechenden Acenaphtenderi-

¹⁾ Bull. de l'Académie des sciences de Cracovie. Février 1903, S. 77.

²⁾ Berichte d. D. chem. Ges. B. XXXVI. 962.

³⁾ Berichte d. D. chem. Ges. XXXVI. 1583.

vate bekommen werden und deren Konstitution neuerdings von K. Graebe¹⁾ gründlich erforscht wurde. Es ergab sich also als sichere Tatsache, dass durch die von uns ausgeführte Einwirkung von Brom und Salpetersäure auf das Dinaphtylthiophen entsprechende Substitutionsprodukte mit den Substituenten in α -Stellung des Naphtylenringes gebildet werden.

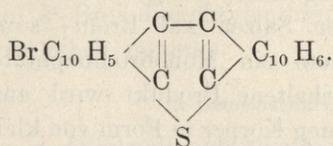
Es wurde auch die Einwirkung vom Brom, Chlor und Salpetersäure auf den gelben Kohlenwasserstoff (Dekacyclen) einem Studium unterzogen und entsprechende Derivate desselben erhalten. Die Oxydationsversuche jedoch, die zum Zweck der Ortsbestimmung der Substituenten unternommen wurden, sind bis jetzt ohne Erfolg geblieben.

(In Gemeinschaft mit Herrn Paul Bachmann).

Bromderivate des Dinaphtylthiophens.

Lässt man Brom auf eine verdünnte Lösung von Dinaphtylthiophen in Schwefelkohlenstoff einwirken, so entsteht eine Mischung des Mono- und Dibromproduktes, die sich durch Extraktion mit Chloroform bequem zerlegen lässt, indem das Monobromprodukt in Lösung geht und das Dibromprodukt als in Chloroform unlöslich im Rückstand bleibt.

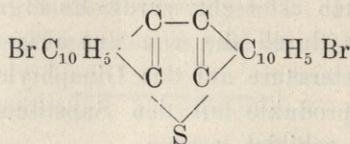
α -Bromdinaphtylthiophen $C_{24}H_{11}SBr$.



Aus der Lösung in Chloroform bekommt man einen amarant-roten Körper, der einige Mal umkristallisiert in reinem Zustande in Form von hellroten Nadelchen erscheint. Die Analyse dieses Körpers hat ergeben, dass es ein Monobromdinaphtylthiophen ist. Das Monobromdinaphtylthiophen löst sich ziemlich schwer in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, leichter in Toluol, Xylol etc. Es schmilzt bei 292°C.

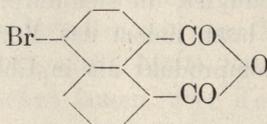
Gefunden:	Br 19.68	20.02%	S 7.75%
Ber. für $C_{24}H_{11}SBr$	„ 19.46	„	„ 7.78.

¹⁾ Ann. der Ch. 327. 1903. S. 77.

α - α -Dibromdinaphtylthiophen $C_{24}H_{10}SBr_2$ 

Nach Behandlung des ursprünglich erhaltenen Gemisches der Bromprodukte mit Chloroform bleibt das Dibromprodukt im Rückstand zurück. Durch mehrmaliges Umkristallisiren desselben aus Nitrobenzol bekommt man einen karminroten Körper in Form von glänzenden kleinen Nadeln. Derselbe schmilzt bei $362 - 463^{\circ}C$, löst sich sehr schwer in Toluol, Xylol; leicht in Nitrobenzol. Die Ergebnisse der Analyse stimmen für die Formel des Dibromdinaphtylthiophens:

Gef.	Br. 32.55	32.36%	S 6.62%
Ber. für $C_{24}H_{10}SBr_2$	„ 32.65	„	6.53

 α -Bromnaphtalsäureanhydrid.

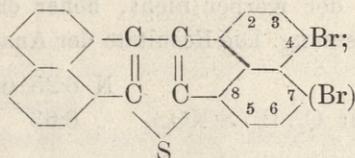
Durch Einwirkung einer essigsauren Lösung von Chromsäure oder von chromsauren Salzen auf Brom- sowie Dibromdinaphtylthiophen erhält man ein Monobromnaphtalsäureanhydrid. Das bei der Oxydation erhaltene Produkt wird aus Essigsäure umkristallisiert und stellt einen Körper in Form von kleinen, weissen Nadeln vom Schmp. $210^{\circ}C$ vor. Die Analyse ergab Zahlen, die für die Formel eines Bromnaphtalsäureanhydrids stimmen:

Gef.	Br. 29.10	29,18%	C 52.27.	52,08%
Ber. für $C_{12}H_5BrO_3$	„ 28.98	„	51.98	
			H 1.89	2,00%
			„ 1.80	

Die Eigenschaften unseres Oxydationskörpers stimmen vollkommen mit denen des Produktes überein, das von Blumenthal ¹⁾ durch Oxydation des Bromacenaphtens im J. 1874 erhalten und unrichti-

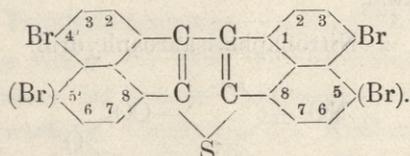
¹⁾ Ber. d. D. Chem. G. 7. 1902 [1874].

gerweise als Bromnaphthalsäure angesehen wurde. Neuerdings wurde von K. Graebe u. M. Guinsbourg ¹⁾ die α -Stellung des Bromatoms im Naphtalinkern dieser Verbindung bewiesen. Daraus ergibt sich auch die Stellung des Bromatoms in unseren Bromprodukten, die durch Oxydation in dasselbe α -Bromnaphthalsäureanhydrid übergeführt werden. Es ergibt sich nämlich für das Monobromprodukt die Formel des α -Bromdinaphtylthiophens:



für das Dibromprodukt dagegen diejenige des

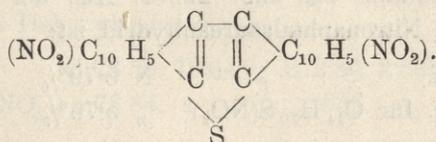
α - α -Dibromdinaphtylthiophens:



Es war unmöglich, auf dem Wege der Oxydation noch zu entscheiden, ob die Bromatome die Stellung 4 oder 5 (bezw. 4' oder 5') in Naphtylenkernen der genannten Verbindungen einnehmen, da sowohl 4- wie 5-Bromdinaphtylthiophene immer dieselbe α -Bromnaphthalsäure geben müssten.

(In Gemeinschaft mit Herrn Eligio Dotta).

α - α -Dinitrodinaphtylthiophen



Bringt man das Dinaphtylthiophen in sehr gut gekühlte, abgerauchte Salpetersäure, so entsteht ein grauviolettes Nitroprodukt, welches durch Eingießen der Nitrierungsmasse in eisgekühltes Wasser ausgeschieden wird. Wie die Analyse ergibt, stellt diese Sub-

¹⁾ Ann. der Chem. 1903. B. 327.

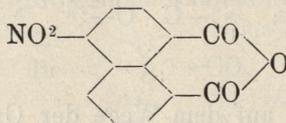
stanz ein Dinitroprodukt vor. Unsere Bemühungen, Nitrirungsbedingungen für ein Mononitroprodukt zu finden, sind bis jetzt erfolglos geblieben.

Das Dinitroprodukt ist schwer löslich im Xylol und Cumol, leichter löslich im Nitrobenzol. Aus demselben Lösungsmittel umkristallisiert stellt das Dinitrodinaphtylthiophen eine kristallinische, dunkelviolette, aus kleinen Nadeln bestehende Masse vor. Beim Erwärmen schmilzt der Körper nicht, höher erhitzt sublimiert er unter teilweiser Zersetzung. Die Resultate der Analyse waren folgende

Gef.	N	6.25	6.61%
Ber. für $C_{24}H_{10}S(NO_2)_2$	„	6.63	

Um die Stellung der beiden Nitrogruppen in den Naphtylkernen des Dinitrodinaphtylthiophens näher zu erforschen, wurde diese Verbindung der Oxydation unterworfen, wobei die α -Nitronaphtalsäure entstand.

α -Nitronaphtalsäureanhydrid.



Derselbe bildet sich, wenn man auf in kochenden Eisessig suspendiertes Dinitrodinaphtylthiophen eine essigsäure Lösung von Chromsäure so lange einwirken lässt, bis die feste Substanz vollkommen in Lösung geht. Durch Ausfällen mit Wasser bekommt man ein gelbes Produkt, welches aus Essigsäure umkristallisiert wird. Dasselbe Oxydationsprodukt in Form von orangegelben Nadeln erhalten schmilzt bei 229—222°C. Aus der Analyse ergibt sich, dass es ein Nitronaphtalsäureanhydrid ist:

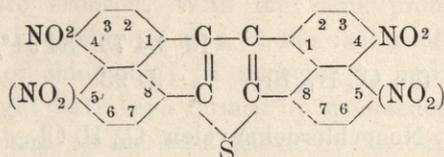
Gef.	N	5.79%
Ber. für $C_{24}H_{10}S(NO_2)_2$	„	5.76%

Dieses Nitronaphtalsäureanhydrid erwies sich identisch mit demjenigen, welches zuerst von Quincke¹⁾ entdeckt und dann von K. Graebe u. N. Briones²⁾ untersucht und als α -Nitroderivat der Naphtalsäure erklärt wurde.

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. 21. 1455.

²⁾ Ann. der Ch. 1903. Februar. 327.

Es ergibt sich also auch für unser Dinitroprodukt, welches bei der Oxydation dasselbe α -Nitronaphtalsäureanhydrid liefert, dass es ein α - α -Dinitroderivat des Dinaphtylenthioephens ist:



Es soll jedoch auch hier angedeutet werden, dass beide Nitrogruppen sowohl Stellung 4 wie 5 (bzw. 4' wie 5') der beiden Naphtylenringe einnehmen können und dadurch mehrere Isomere existieren sollten. Diese müssten natürlich durch Oxydation in dieselbe α -Nitronaphtalsäure übergeführt werden.

Trinitrodekacyclen. $C_{36}H_{15}(NO_2)_3$.

Diesen Körper haben wir beim Oxydationsversuch mittels verdünnter Salpetersäure bei höherer Temperatur und Druck erhalten. An Stelle der erwarteten Oxydation des Kohlenwasserstoffes fand hier eine Nitrierung statt. Die genannte Reaktion wird auf diese Weise ausgeführt, dass man Dekacyclen im geschlossen Rohr mit verdünnter Salpetersäure bis auf 200°C erhitzt. Das Produkt der Reaktion wird in Form von glänzenden, dunkelroten Nadelchen erhalten. Dasselbe wird durch Extraktion mit Nitrobenzol vollkommen gereinigt. Der nämliche Körper löst sich in gewöhnlichen Lösungsmitteln nur spurenweise. In Alkalien sowie in kalter konz. Schwefelsäure ist er unlöslich. Beim Erhitzen zerlegt er sich ohne zu schmelzen unter Verpuffen. Die Analyse ergab, dass es ein Trinitroderivat des Dekacyklens ist:

Gef.	C 73.59. 73.64%	H 2.80. 2.89%	N 7.25. 6.87%
Ber. für $C_{36}H_{15}(NO_2)_3$	73.84.	2.56.	7.17%

Tribromdekacyclen. $C_{36}H_{15}Br_3$.

Erhitzt man berechnete Mengen des Kohlenwasserstoffes mit Brom in Schwefelkohlenstoff bis zum Sieden des Lösungsmittels, so entsteht nach einiger Zeit eine voluminöse, amorphe, dunkelgelbe Masse, die durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol ein hellgelben, mikrokristallinen Körper ergibt, der sich als Tribromdekacy-

clen erwies. Es ist in gewöhnlichen Lösungsmitteln weniger löslich als der Kohlenwasserstoff selbst und schmilzt bei 397—400°C.

Die Resultate der Analyse beweisen, dass es ein Tribromdekokacyclen sei:

Gef.	Br 34.73; 34.94%
Ber. für $C_{36}H_{15}Br_3$	„ 34.93

Nonochlordekokacyclen. $C_{36}H_9Cl_9$.

Lässt man einen Chlorstrom so lange durch eine Suspension von Dekacyclen in Schwefelkohlenstoff laufen, bis alle Substanz in Lösung geht, so erhält man einen Körper von hohem Chlorgehalte, nämlich Nonochlordekokacyclen. Derselbe stellt eine gelbe, amorphe Masse vor, die durch fraktioniertes Ausfällen von Acetonlösung durch Wasser gereinigt wird. Auf diese Weise erhält man eine amorphe, hellgelbe Substanz, die in gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich ist und beim Erwärmen (bei 215—218°C) sich zersetzt.

Gef.	Cl 41.90. 42.04%
Ber. für $C_{36}H_9Cl_9$	„ 42.01

Unsere Versuche, die Stellung der Substituenten in den Naphtylenringen der Substitutionsprodukte des Dekacyklens (Trinaphtylenbenzols) durch Oxydation zu bestimmen, sind bis jetzt ohne Erfolg geblieben.

Freiburg (Schweiz). II chemisches Universitätslaboratorium.

45. M. L. MARCHLEWSKI m. t. *Filoerytryna, nowa pochodna chlorofilu.* (*On phylloerythrine, a new derivative of chlorophyll.*) (*Sur la phylloérythrine.*)

(Planche XVI.)

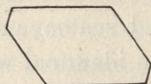
The changes undergone by chlorophyll in passing through the animal organism have been already several times the subject of more or less exhaustive studies, and the results hitherto obtained seemed to point out, that the products formed may be compared with those formed when acids act upon chlorophyll *in vitro*, viz. that the latter taken in the food by herbivora is transferred into phylloxanthin or phyllocyanin. Somewhat different results were

obtained E. Schunck¹⁾. This author isolated from faeces of a cow a substance, which he called scatoeyanin, the chloroformic solution of which showed a spectrum identical with that of phylloeyanin, but whose solutions are crimson. With the same problem I myself have been occupied, hoping to find in the faeces of herbivora reduction products of chlorophyll. I expected to find there at least urobilin which might have been formed by spontaneous oxidation of haemopyrroline, which, as has been shown by Nencki and myself²⁾, is the final reduction product of chlorophyll and its coloured derivatives. However various experiments gave a negative result in this respect, and instead I came across another body which at the first glance had much likeness to Schunck's scatoeyanin and might at first be taken for the latter, but a more minute examination pointed with certainty to the conclusion that the two substances are quite different. The comparison of the substance obtained by myself, which I propose to call phylloerythrine, with Schunck's scatoeyanin could have been carried out only on the basis of spectroscopic studies, as Schunck's substance, judging from the drawings given by this author, possesses very characteristic optical properties.

I obtained phylloerythrine in the following manner. Fresh faeces of a cow, fed on fresh grass only, was extracted in the cold with chloroform. The extract obtained possessed an olive green colour. After filtering from the undissolved substances the chloroform was distilled off. During the latter process, or after standing for some time of the residue, there were formed violet glittering crystals, which represent the new substance, phylloerythrine. In order to purify it the crystals were first treated with cold chloroform, which removes a great amount of impurities, leaving the crystals already in a comparatively pure state. In order to remove the last traces of impurities, the crystals were first boiled with alcohol in which they are scarcely soluble and then recrystallised twice from boiling chloroform. On account of the small solubility in the last named solvent the recrystallisation is done suitably in a Soxhlet extracting apparatus. The crystals obtained in this way appear, when examined through a microscope, well developed. The following forms are found most frequently:

¹⁾ Proc. of the Royal Society Vol. 69, p. 307.

²⁾ This Bull. 1901 p. 277.



In mass the crystals appear to be coloured dark brownish red violet, but single crystals observed through a magnifying glass possess a brownish colour. The solution in chloroform shows a cherry red colour and does not fluoresce. Concentrated solutions cause in the spectrum three bands, and more diluted ones four, the position of which corresponds to the following wave lengths:

Band I:	λ — 642 — 640
„ II:	λ — 606 — 581
„ III:	λ — 577 — 557
„ IV:	λ — 536 — 515

The first band is very indistinct, faint and narrow and plainly visible only in more concentrated solutions. The second and third bands unite in concentrated solutions, in more diluted the second is placed on the D line and appears broader but fainter than the third band. Lastly the fourth, behind the E line is still fainter than the second band. According to their intensities these bands may be placed therefore in the following order:

III, II, IV, I.

Scatocyanin Schunck's causes in chloroformic solutions five bands „almost identical with those of phyllocyanin“, and differs therefore very considerably from phylloerythrine.

The absorption spectrum of acetic acid solutions of phylloerythrine does not differ very considerably from that of chloroformic solutions. The first band however which appears already faint in the latter solutions is still fainter, scarcely noticeable in acetic acid solutions. The second and third bands occupy nearly the same positions in both cases, but they do not differ so markedly as regards the intensity, and the third band has a very distinct shadow on the more refrangible side. The fourth band in the green part of the spectrum differs but little from the corresponding band shown by the chloroformic solution. In wave lengths the positions of these bands may be expressed as follows:

- Band I: λ — about 640
 „ II: λ — 604 — 585
 „ III: λ — 576 — 558
 „ IV: λ — 531 — 518

Scatocyanin possesses according to Schunck a very different spectrum in acetic acid solutions. According to him the first band of scatocyanin is placed on the D line, the fourth just behind E and between them are still two, more or less well marked, bands, a spectrum distinctly different from that of phylloerythrine.

Under the influence of hydrochloric acid the spectrum and colour of an acetic acid solution of phylloerythrine undergoes a very characteristic change. The colour turns bluish violet and if sufficiently diluted, the solution causes four bands in positions which differ widely from those occupied by the original bands. In the orange we have now two narrow faint bands, behind the sodium line a broad dark band and finally in the green a badly defined faint band, The positions of these bands are:

- Band I: λ — 625 — 615
 „ II: λ — 615 — 606
 „ III: λ — 584 — 556
 „ IV: λ — about 536 the less refrangible side.

In concentrated solutions the two first bands unite into one, the second draws closer towards the Na line and the fourth appears more distinct.

Concentrated sulphuric acid dissolves phylloerythrine with a grass green colour and the solution causes several badly defined bands, except the first in the red which is well developed. In this respect phylloerythrine reminds one of scatocyanin. As regards the absorption of light of shorter wave length, I found that very dilute chloroformic solutions of phylloerythrine cause two bands, one in front of k_3 , the other behind the latter line and on diluting still more this second band in the more refrangible part disappears altogether. (Plate XVI).

The chemical properties of phylloerythrine unfortunately could not be investigated closely for want of a sufficient quantity of the substance. I have only been able to ascertain that despite its insolubility in alkalis phylloerythrine forms compounds with salts of

certain metals such as copper and zinc. We have here either a case of formation of ordinary salts or double compounds similar to those formed by phyllocyanin, which have been studied so thoroughly by E. Schunck. The acetic acid solution of phylloerythrine treated with zinc acetate turns green, red by transmitted light. In the spectrum it causes three bands:

Band I: λ — 628 — 603

„ II: λ — 575 — 559

„ III: λ — 533 — 517

An analogous compound is formed by copper acetate.

Phylloerythrine possesses also basic properties as shown by the changes caused in its spectrum by mineral acids.

Taking into account all the properties of phylloerythrine as described above, the conclusion may be drawn that this substance is related closely to phylloporphyrin, obtained from chlorophyll by the action of alkalies at high temperatures, and that therefore the change undergone by chlorophyll, when passing through the animal body, is far more energetic than was supposed hitherto to be the case. A further study of this new and interesting substance I hope to be able to undertake later on.

Faeces of cows fed on materials not containing chlorophyll do not yield phylloerythrine, a proof that the latter substance is really a derivative of chlorophyll and not of the red colouring matter of the blood.

Nakładem Akademii Umiejętności.

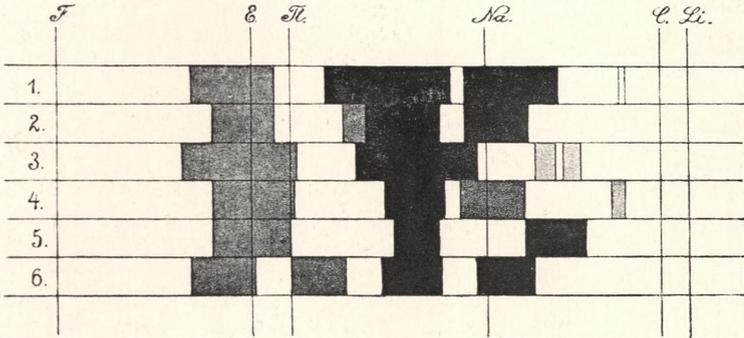
Pod redakcją

Członka delegowanego Wydziału matem.-przyr., Dra Leona Marchlewskiego.

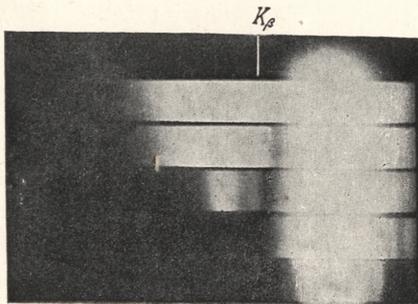
Kraków, 1903. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, pod zarządkiem J. Filipowskiego.

21 Listopada 1903.





1. Phylloerythrine in acetic acid, conc. solution
2. " " " " dil.
3. " " " " + H Cl "
4. " " chloroform
5. " zinc salt
6. Scatocyanin



L. Marchlewski.

