

BULLETIN INTERNATIONAL
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE.
CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

N° 6.

Juin

1904.

- Sommaire:** 25. M. T. GODLEWSKI. Sur la dissociation des électrolytes dans les solutions alcooliques.
26. M. L. MARCHLEWSKI. L'indité probable de la phylloerythrine et de la cholehaematin.
27. M. W. STEKLOFF. Addition au Mémoire: „Sur la théorie des séries trigonométriques“.
28. M. JEAN STACH. Sur les changements de dentitions et sur la genèse des dents molaires chez les mammifères.
29. M. ST. DROBA. Recherches sur l'infection mixte de la tuberculose pulmonaire et sur la participation des anaérobies à celle-ci.
30. M. HUGO ZAPĄŁOWICZ. Revue critique de la flore de la Galicie. II partie.

Séance du lundi 6 Juin 1904.

PRÉSIDENCE DE M. N. CYBULSKI.

25. M. T. GODLEWSKI. **O dysocjacji elektrolitów w roztworach alkoholowych.** (*Sur la dissociation des électrolytes dans les solutions alcooliques*). Mémoire présenté par M. A. Witkowski m. t.

Les recherches relatives aux propriétés physiques des solutions non-aqueuses occupent une grande partie des recherches physico-chimiques contemporaines. Le nombre de travaux relatifs à cette question est devenu, surtout pendant les dernières années, extraordinairement grand et il augmente de jour en jour. On a étudié l'état de dissociation de ces solutions à l'aide de toutes les méthodes employées dans le cas des solutions aqueuses. Mais malgré ce nombre immense de recherches, malgré la grande quantité de dissolvants et de corps dissous qu'on a étudiés, on n'a approuvé que dans quelques cas seulement la possibilité de l'application de la loi d'Ostwald aux solutions non-aqueuses. Pourtant cette loi est une des plus belles expressions et affirmations aussi bien de la théorie de dissociation électrolytique que de la loi générale de l'équilibre chimique.

Dans la grande quantité des cas de dissolutions non-aqueuses étudiées, nous n'en trouvons que quelques-uns où cette loi soit affirmée. Ces cas concernent les solutions dans l'alcool méthylique et



on les trouve parmi les expériences de M. Carrara¹⁾ et aussi dans le travail de MM. Zelinsky et Krapiwini²⁾.

Pour les recherches relatives aux solutions dans l'alcool éthylique nous ne trouvons qu'un cas, celui de l'acide trichloracétique où cette loi soit affirmée d'après les mesures de M. Wildermann³⁾. Et comme les recherches, surtout sur la conductibilité électrique des solutions alcooliques, étaient très nombreuses et qu'on ne connaissait que ce seul cas isolé, on a supposé que cette loi n'était pas applicable aux solutions alcooliques et on en tirait des conclusions quand à l'application de la théorie de la dissociation électrolytique aux solutions alcooliques. Ainsi p. e. M. Cohen⁴⁾ comme M. Lincoln⁵⁾ affirment que la loi d'Ostwald n'est pas applicable aux solutions alcooliques. Mais ils se basent sur les mesures de la conductibilité électrique des électrolytes forts qui, aussi dans les solutions aqueuses, ne suivent pas la loi d'Ostwald. La différence n'est que quantitative, mais les déviations de cette loi ne sont point du tout moins sûres dans les cas de solutions aqueuses que dans les cas de solutions dans l'alcool éthylique.

Les mesures nombreuses surtout de la conductibilité électrique des solutions dans l'alcool éthylique se rapportent presque exclusivement à la classe des électrolytes forts, principalement des sels neutres. Mais on n'a presque pas étudié la conductibilité des acides et des bases faibles organiques, qui étaient pourtant la base essentielle pour la loi d'Ostwald dans le cas des solutions aqueuses. L'exception est seulement le travail susnommé de M. Wildermann et le travail de M. Hartwig⁶⁾. Ce dernier travail traite seulement des solutions très concentrées où la loi d'Ostwald ne peut être applicable.

¹⁾ Carrara: Per la teoria della dissociazione etc. Gazz. chim. it. 1896, V. 26, p. 119.

²⁾ Zelinsky und Krapiwini: Ueber den elektrolyt. Zustand etc. Zeit. f. phys. Chem. 1896, V. 21, p. 35.

³⁾ M. Wildermann: Ueber eine weitere Methode zur Bestimmung etc. Zeit. f. phys. Chem. 1894, V. 14, p. 247.

⁴⁾ Cohen: Experimentaluntersuchung über die Dissociation gelöster Körper in Alkohol-Wassergemischen. Zeit. f. phys. Chem. 1898, V. 25, p. 5.

⁵⁾ Lincoln: Electrochemical conductivity of Non-aqueous Solutions. Journal of phys. Chem. 1899, V. III, p. 492.

⁶⁾ Hartwig: Die elektrische Leistungsfähigkeit von Lösungen etc. Wied. Annal. 1888, V. 33; p. 58.

Le but de mon travail a été d'étudier l'état de dissociation des électrolytes faibles, plus spécialement des acides organiques au sein des solutions, dont le dissolvant était l'alcool éthylique 1° absolu, 2° mélangé avec de l'eau. La méthode employée a été celle de la mesure de la conductibilité électrique.

Les matériaux et les appareils.

Puisqu'on devait étudier les électrolytes faibles dont la conductibilité électrique était très petite, il était très important d'avoir le dissolvant aussi pur que possible. J'ai procédé de la manière suivante: j'ai laissé l'alcool éthylique ordinaire à 95 (vol) % pendant quelques jours avec de la chaux; puis je l'ai distillé avec une certaine quantité de chaux fraîche. D'abord j'ai laissé ce produit distillé, qui d'après son poids spécifique était un alcool de 97—98%, avec une grande quantité de sulfate de cuivre privé d'eau de cristallisation au moins pendant 5 jours; pendant ce temps on a secoué la bouteille assez souvent. Quand une preuve de l'alcool n'entraînait plus la couleur bleue dans une portion de sulfate de cuivre frais, j'ai filtré l'alcool et je l'ai distillé encore deux ou trois fois en éloignant toujours après chaque nouveau remplissage de la cornue la première et la dernière portion distillée. L'alcool complètement absolu obtenu de cette manière, avait la conductibilité électrique $1,53 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}$.

Tous les acides employés provenaient de la fabrique de Kahlbaum à Berlin.

Par rapport à la conductibilité exceptionnellement petite des électrolytes étudiés, la forme la plus pratique des cellules électrolytiques était celle de M. Arrhenius. Les cellules avaient des électrodes larges, mutuellement très rapprochées et très faiblement platinées. J'employais trois cellules de ce type dont les capacités vérifiées plusieurs fois pendant les expériences se montaient à 0,3368, 0,02032, 0,01553. Les mesures se faisaient d'après la méthode connue de Kohlrausch à l'aide d'un pont cylindrique et téléphone.

La concentration de la première dissolution connue d'après le pesage de la quantité exigée de l'acide fut vérifiée par la titration avec une dissolution 0,031 normale d'hydrate de baryum.

La température du bain-marie fut maintenue constante à 18°C à 0.1°C près.

Les solutions dans l'alcool absolu.

Pour calculer la constante de dissociation d'après les conductibilités électriques moléculaires, il est nécessaire de connaître la valeur de la conductibilité à dilution infiniment grande, la conductibilité maxima μ_{∞} dans la solution alcoolique. Dans tous les cas où j'ai calculé la valeur absolue de cette constante, j'ai employé les nombres calculés d'après la table suivante:

Table 1.

L'auteur	V ö l l m e r ¹⁾					
Sel . . .	LiCl	NaCl	NaCH ₃ O ₂	KCH ₃ O ₂	NaJ	KJ
μ_{∞} . . .	34,2	38,3	27,8	32,9	42,0	49,0
L'auteur	Cohen ²⁾	Wildermann ³⁾	G o d l e w s k i			
Sel . . .	KJ	HCl	NaCO ₂ C ₆ H ₄ OH	NaCO ₂ CH ₂ CN		
μ_{∞} . . .	39,0	55,9	27,1	29,5		

D'après ces nombres on peut calculer les vitesses de migration des ions de ces sels dans l'alcool éthylique absolu. Comme point de départ pour ce calcul je me suis servi du nombre de transport pour le chlore trouvé par M. Campetti ⁴⁾ pour la solution alcoolique de chlorure de lithium. Ce nombre est égal à 0,71. A l'aide de ce nombre nous obtenons d'après les nombres de MM. Völlmer et Wildermann donnés par la table 1, la table pour les vitesses de migration des ions dans l'alcool, à la température 18°.

¹⁾ Völlmer: Die elektrische Leitfähigkeit von einigen Salzen etc. Wied. Annal. 1894, V. 52, p. 354.

²⁾ Cohen. Loc. cit. p. 30.

³⁾ M. Wildermann. Loc. cit. p. 242.

⁴⁾ Campetti: Sull'influenza del solvente etc. Il nuovo cimento 1894. S. III, V. 35, p. 234.

Table 2.

	Li	Na	K	Cl	J	H
u rel. v . . .	10,4	14,5	21,5	23,8	27,5	32,1

Si nous essayons maintenant, en nous servant de cette table, de calculer p. e. la vitesse d'anion de l'acide acétique de valeurs pour μ_{∞} prises des expériences de M. Völlmer (voyez la table 1) nous aurons:

v_{ac} calculé de μ_{∞} de NaCH_3O_2 se monte à 13,3
 " " " " " KCH_2O_2 " " " 11,4

Si nous posons que les valeurs de μ_{∞} données par M. Völlmer sont complètement exactes, nous devons admettre que dans le cas des solutions dans l'alcool éthylique un fait semblable à celui qui fut constaté dans l'alcool méthylique a lieu. M. Carrara ¹⁾ a trouvé dans ses recherches relatives aux solutions dans l'alcool méthylique, qu'on trouve diverses valeurs pour les vitesses de migration des mêmes ions, si on les calcule d'après les valeurs μ_{∞} des diverses électrolytes. Et puisque les propriétés des ions sont par excellence additives et que par conséquent la loi de Kohlrausch doit être applicable, M. Carrara suppose que la valeur de la conductibilité maxima obtenue par expérience ne correspond pas à l'état de la dissociation complète, mais seulement à un certain état spécial de l'équilibre ²⁾.

Si dans le cas des solutions dans l'alcool éthylique, un fait pareil a lieu, ou bien si nous avons à faire à des fautes expérimentales il est impossible d'en juger sans répéter toutes ces expériences. Pour faire voir que les fautes expérimentales même très considérables sont possibles, il suffit de se reporter à la table 1, où nous trouvons p. e. pour le iodure de potassium d'après M. Völlmer $\mu_{\infty} = 49,0$, tandis que par l'extrapolation graphique des données de M. Cohen on obtient pour le même corps $\mu_{\infty} = 39,0$.

¹⁾ Carrara. Loc. cit. p. 195.

²⁾ ... non corrisponde alla completa dissociazione della sostanza, ma ad altri equilibri speciali.

Mais quoique la différence entre les valeurs obtenues pour la vitesse de migration de l'union de l'acide acétique se soit montrée si grande, ces valeurs pourront nous servir à calculer la valeur pour μ_{∞} pour l'acide acétique, la valeur non complètement exacte mais très approximative. En prenant la moyenne de ces deux valeurs (13,3 et 11,4) et en y ajoutant la vitesse pour l'hydrogène (v. table 2), nous aurons pour l'acide acétique $\mu_{\infty} = 44,4$. Et d'après les valeurs μ_{∞} trouvées par moi pour le salicylate et cyanocétate de sodium nous aurons:

$$\begin{array}{ll} \text{pour l'acide salicylique} & \mu_{\infty} = 44,7 \\ \text{,, ,, cyanoacétique} & \mu_{\infty} = 47,1. \end{array}$$

Ces nombres pourront nous servir à calculer les constantes de dissociation des acides en question.

Pour être certain, au moins de l'ordre de grandeur des conductibilités maxima ainsi obtenues, j'ai résolu de tâcher d'arriver à cet ordre encore par une autre voie indépendante de la première. En choisissant les expériences avec des dissolutions isohydriques, j'ai voulu constater en même temps si la théorie des solutions isohydriques si bien confirmée par l'expérience dans le cas des solutions aqueuses, tient bon aussi dans le cas des solutions alcooliques.

A l'aide d'une méthode expérimentale appliquée par M. Arrhenius¹⁾ à plusieurs exemples, j'ai trouvé pour une solution alcoolique de l'acide acétique de la concentration d'environ 2,5 fois normale et de la conductibilité spécifique $\lambda = 4,11 \cdot 10^{-6}$ une dissolution isohydrique de sodium acétale. C'était la dissolution 0,000166 normale avec la conductibilité spécifique $\lambda = 4,55 \cdot 10^{-6}$ ²⁾. La conductibilité spécifique du mélange de ces deux solutions pouvait se calculer (à 3% près) dans tous les 5 cas étudiés, c'est-à-dire quand la proportion de quantités des composants mélangés se montait à 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3. D'après la théorie pour les solutions isohydriques la quantité de molécules dissociées doit être dans chaque solution la même. Pour l'acétate de sodium nous trouvons la quantité de molécules dissociées par litre $N = 0,0001636$ et pour l'acide acétique (en prenant $\mu_{\infty} = 44,4$) $N = 0,0000925$. Comme on voit

¹⁾ Arrhenius. Ueber das Leitungsvermögen von Mischungen. Wied. Annal. 1887, V. 30, p. 59.

²⁾ Cette valeur confirme la valeur μ_{∞} trouvée par M. Völlmer pour l'acétate de sodium.

ces deux valeurs diffèrent d'une manière même très considérable. Mais on ne pouvait pas exiger une meilleure concordance vu ce fait que l'équation $\alpha = \frac{\mu}{\mu_{\infty}}$, à l'aide de laquelle nous calculons le degré de dissociation, pour l'acide acétique dans la concentration environ 2,5 fois normale ne peut pas être applicable.

Ces déviations même dans le même sens apparaissent aussi dans le cas des solutions aqueuses fort concentrées¹⁾. Dans le cas présent on ne pouvait pas choisir pour l'expérience une solution d'acide acétique plus diluée à cause de l'immense différence entre les valeurs des conductibilités des acides faibles et de leurs sels dans les solutions alcooliques. Néanmoins le même ordre des valeurs pour les quantités des molécules dissociées dans ces deux solutions prouve que la théorie des solutions isohydriques peut être appliquée aussi dans le cas des solutions alcooliques. En même temps ces expériences confirment l'ordre de grandeur pour la valeur μ_{∞} calculée auparavant.

Faisons attention maintenant au fait que la conductibilité des acides organiques dans l'alcool est si petite que le degré de dissociation calculé d'après les conductibilités maxima trouvées ci-dessus ne surpasse pas la valeur 0,01 même dans le cas des solutions très diluées.

Sous ce rapport l'équation d'Ostwald

$$\frac{\left(\frac{\mu}{\mu_{\infty}}\right)^2}{\left(1 - \frac{\mu}{\mu_{\infty}}\right)v} = k \quad (1)$$

prendra la forme la plus simple

$$\frac{\mu^2}{v} = \mu_{\infty}^2 \cdot k \quad (2)$$

¹⁾ J'ai trouvé p. e. à l'aide des mesures des forces électromotrices de piles de concentration pour une solution 1. normale de chlorure du zinc $i = 2,50$, tandis que la valeur calculée d'après les conductibilités donne $i = 1,97$; dans les solutions plus diluées on a pu pourtant constater une complète concordance entre les valeurs trouvées par ces deux voies différentes. T. Godlewski: Sur la pression osmotique etc. Bull. inter. de l'Acad. des sciences de Cracovie 1902.

et l'inexactitude qui provient de cette simplification ne peut atteindre 1%. Vu la nature douteuse des valeurs μ_∞ auparavant calculées, la possibilité de l'application de cette équation simplifiée est très importante. Toutes les fautes contenues dans les valeurs μ_∞ auront de l'influence sur les valeurs absolues des constantes de dissociation, mais point du tout sur la justesse de notre affirmation relative à la possibilité de l'application de la loi d'Ostwald. Tant que nous sommes sûrs que l'ordre de grandeur de μ_3 est si considérablement plus petit que celui de μ , il nous est permis d'appliquer cette équation simplifiée. Et l'ordre de grandeur de μ_∞ dans les cas en question a été mis en évidence par les recherches relatives aux solutions isohydriques.

Les résultats expérimentaux.

Dans les tables suivantes on exprime par: v le volume (en litres) correspondant à une gramme-molécule de l'acide, μ la conductibilité moléculaire à la température 18°C, $\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}$ le degré de dissociation, k la constante de dissociation calculée par l'équation (2).

La conductibilité moléculaire était calculée d'après la conductibilité spécifique observée dont on n'a pas retranché la conductibilité de l'alcool ($1,53 \cdot 10^{-7}$).

Pour la comparaison des conductibilités dans l'alcool avec celles dans l'eau, j'ai placé dans le table le rapport $\frac{\mu(\text{H}_2\text{O})}{\mu(\text{alc.})}$ de la conductibilité dans l'eau à celle dans l'alcool pour les concentrations en question. Les conductibilités des solutions aqueuses étaient prises des expériences d'Ostwald¹⁾, exprimées dans les nouvelles unités²⁾. Comme ces données correspondent à la température 25°C je les ai réduites à la température 18°C à l'aide des coefficients de température trouvés par M. Euler³⁾ et M. Arrhenius⁴⁾. Mais puisque de tous les acides étudiés ce n'est que pour les acides salicylique et acétique que les coefficients de température étaient connus, c'est dans ces

¹⁾ Ostwald: Ueber die Affinitätsgrößen organ. Säuren. Zeit. f. phys. Chem. 1889, V. 3.

²⁾ Kohlrausch und Holborn: Leitvermögen d. Elektrolyte, p. 176.

³⁾ Euler: Ibidem, p. 198.

⁴⁾ Arrhenius: Ibidem, p. 199.

deux cas seulement que les rapports $\frac{\mu(\text{H}_2\text{O})}{\mu(\text{alc.})}$ auront des valeurs complètement exactes.

Δ donné par les dernières colonnes des tables exprime l'accroissement de la valeur de rapport considéré $\frac{\mu(\text{H}_2\text{O})}{\mu(\text{alc.})}$ dans deux concentrations consécutives.

Table 3.

L'acide salicylique ($\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH}$)

$$\mu_\infty = 44,7.$$

v	$\mu \cdot 10^3$	$\alpha \cdot 10^3$	$\frac{\mu^2}{v} \cdot 10^6$	$\frac{\mu(\text{H}_2\text{O})}{\mu(\text{alc.})}$	$-\Delta$
8	46,3	1,03	268	—	—
16	65,0	1,47	264	—	—
32	91,4	2,05	267	—	—
64	130,0	2,91	265	514	—
128	184,0	4,12	265	491	23
256	266,7	5,96	278	449	42
512	385		289	—	—
1024	578		326	—	—
∞				6,8	

La moyenne $k \mu_\infty^2 \cdot 10^6 = 266.$

$$k = 13 \cdot 10^{-8}.$$

Table 4.

L'acide cyanacétique (CH_2CNCOOH)

$$\mu_\infty = 47,1.$$

32	198	4,20	1220	444	—
64	274	5,84	1180	425	19
128	386	8,19	1160	386	39
256	543	11,53	1150	343	43
512	771	16,38	1160	287	56
1024	1095	23,25	1170	—	—
∞				6,5	

La moyenne $k \mu_\infty^2 \cdot 10^6 = 1160.$

$$k = 52 \cdot 10^{-8}.$$

Table 5.
L'acide bromoacétique (CH_2BrCOOH).

v	$\mu \cdot 10^3$	$\frac{\mu^2}{v} \cdot 10^6$	$\frac{\mu(\text{H}_2\text{O})}{\mu(\text{alc.})}$	$-\Delta$
16	73,6	338	—	—
32	103,9	337	547	—
64	145,9	333	529	18
128	206	333	497	32
256	295	339	455	42
512	428	357	—	—
1024	654	408	—	—

La moyenne $k \mu_\infty^2 \cdot 10^6 = 335$.

Table 6.
L'acide chloracétique (CH_2ClCOOH).

v	$\mu \cdot 10^3$	$\frac{\mu^2}{v} \cdot 10^6$	$\frac{\mu(\text{H}_2\text{O})}{\mu(\text{alc.})}$	$-\Delta$
8	46,3	268	—	—
16	65,5	268	675	—
32	92,2	266	655	20
64	129,3	262	626	29
128	183,0	262	589	37
256	262	268	533	56
512	387	285	—	—
1024	565	311	—	—

La moyenne $k \mu_\infty^2 \cdot 10^6 = 266$.

Table 7.
L'acide ortho-nitrobenzoïque ($\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{COOH}$).

v	$\mu \cdot 10^3$	$\frac{\mu^2}{v} \cdot 10^6$	$\frac{\mu(\text{H}_2\text{O})}{\mu(\text{alc.})}$	$-\Delta$
8	49,52	306	—	—
16	70,3	309	—	—
32	99,6	310	—	—
64	141,3	312	—	—
128	199,6	313	935	—
256	288,5	325	720	210
512	425	353	—	—
1024	633	394	—	—

La moyenne $k \mu_\infty^2 \cdot 10^6 = 310$.

Comme on voit la constance du facteur $\frac{\mu^2}{v} = \mu_\infty^2 \cdot k$ apparaît avec

une netteté que l'on pouvait à peine espérer. Il faut seulement négliger deux termes et dans le cas des acides plus faibles trois derniers termes, correspondants aux dilutions plus grandes où l'influence de la conductibilité du dissolvant (non déduite) doit faire croître la valeur de la constante. Les moyennes étaient calculées après qu'on a négligé ces deux derniers termes. Ainsi on a donné les rapports $\frac{\mu(\text{H}_2\text{O})}{\mu(\text{alc.})}$ seulement pour les concentrations dans lesquelles les conductibilités dans l'alcool ne sont pas visiblement influencées par la conductibilité du dissolvant.

L'acide acétique (CH_3COOOH).

La conductibilité du dissolvant dans les solutions d'acide acétique, même quand elles sont concentrées, est si grande par rapport à celle de cet acide, lequel est l'un des acides les plus faibles, que l'on ne pouvait pas espérer obtenir des valeurs constantes pour l'expression $\frac{\mu^2}{v}$. Pour montrer que dans ce cas aussi la loi d'Ostwald est selon toute probabilité applicable, j'ai rapproché dans la table suivante les valeurs de $\frac{\mu^2}{v}$ pour le cas où la conductibilité du dissolvant ($1.53 \cdot 10^{-7}$) fut retranchée (μ_a) et où elle ne le fut pas (μ). De cette manière nous obtenons la table suivante. λ représente la conductibilité spécifique observée.

Table 8.

$$\mu_\infty = 44,4.$$

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
v	$10^8 \cdot \lambda$	$10^3 \cdot \mu_a$	$20^3 \mu$	$10^6 \frac{\mu_a^2}{v}$	$10^6 \cdot \frac{\mu^2}{v}$	$\frac{\mu(\text{H}_2\text{O})}{\frac{\mu + \mu_a}{2}(\text{alc})}$
8	80,97	5,30	6,48	3,45	5,25	708
16	59,4	7,06	9,50	3,11	5,65	707
32	45,5	9,66	14,56	2,91	6,62	684
64	35,35	12,83	22,6	2,57	8,00	
128	38,63	17,06	36,6	2,27	10,5	
256	24,0	22,3	—	1,94	—	
512	20,8	28,2	—	1,55	—	
1024	18,7	—	—	—	—	
∞						7,8

Comme on voit d'après les colonnes 4 et 5 de cette table le facteur $\frac{\mu^2}{v}$ décroît très vite avec les dilutions croissantes si on a retranché toute la conductibilité du dissolvant (col. 4) et croît encore plus vite si on a employé toute la conductibilité spécifique observée au calcul de la conductibilité moléculaire (col. 5). Malgré cela on peut supposer que dans ce cas la constante de dissociation existe aussi. Mais pour que l'on puisse la trouver d'après ces données expérimentales il faudrait avoir la fonction qui exprimerait la dépendance de la grandeur de la conductibilité du dissolvant de la quantité de ions de l'acide dissous. Tant que cette fonction n'est pas connue on ne peut pas de cette manière, c'est à dire d'après les mesures de la conductibilité, la calculer la valeur exacte de la constante, de dissociation pour l'acide acétique.

Pour pouvoir se rendre compte de l'ordre de grandeur de cette constante, j'ai pris la moyenne des deux premiers termes des colonnes 4 et 5. Les moyennes sont en effet constantes pour les deux premières concentrations (8 et 16); la valeur de la moyenne se monte à $4,35 \cdot 10^{-6}$. Cela divisé par μ_{∞}^2 donne $k = 0,21 \cdot 10^{-8}$.

Les acides bibasiques.

Table 9.

L'acide malonique $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$.

v	$\mu \cdot 10^3$	$\frac{\mu^2}{v} \cdot 10^6$	$\frac{\mu(\text{H}_2\text{O})}{\mu(\text{alc.})}$	$-\Delta$
8	80,06	801	—	—
16	113,4	803	390	—
32	159,3	793	379	11
64	224,7	791	363	16
128	318,7	793	341	22
256	453,3	802	309	32
512	643	807	269	40
1024	923	832	—	—

La moyenne $k \mu_{\infty}^2 \cdot 10^6 = 796$.

Table 10.

L'acide ortho-phthalique $C_6H_4(COOH)_2$.

v	$\mu \cdot 10^3$	$\frac{\mu^2}{v} \cdot 10^6$	$\frac{\mu(H_2O)}{\mu(alc.)}$	$-\Delta$
16	124,0	961	—	—
32	145,8	966	—	—
64	246,0	946	292	—
128	345	932	277	15
256	490	940	256	21
512	699	977	230	26
1024	1012	999	—	—

La moyenne $k \mu_\infty \cdot 10^6 = 949$.

Résumé des résultats obtenus dans le cas des solutions alcooliques.

Comme on le voit par ces tables, la loi d'Ostwald est dans le cas de tous les acides considérés ci-dessus dans les solutions alcooliques parfaitement applicable. Les acides qu'on vient d'étudier ont été choisis tout-à-fait arbitrairement comme on voit d'ailleurs d'après leur différence chimique. On a choisi seulement les acides un peu plus forts pour pouvoir se débarrasser de l'influence de la conductibilité du dissolvant. Et parmi ces acides choisis arbitrairement je n'en ai trouvé aucun auquel la loi d'Ostwald ne fût pas applicable. Par conséquent je pense que dans les expériences de M. Wildermann¹⁾, ce n'est pas l'acide trichloracétique²⁾, mais l'acide dichloracétique, qui, probablement, ne suit pas la loi des dilutions et doit être considéré comme une exception à la règle générale.

Et ce fait que la loi en question est confirmée d'une manière si complète par les mesures de la conductibilité électrique, écarte l'objection faite plusieurs fois d'après laquelle dans les solutions alcooliques la conductibilité ne serait pas la mesure de dissociation.

Plus grave est ici l'objection relative à la grande discordance entre les valeurs pour le degré de dissociation des électrolytes forts calculé suivant deux méthodes diverses comme p. e. d'après la conductibilité et d'après le point d'ébullition. On le voit clairement

¹⁾ Wildermann. Loc. cit.³⁾

²⁾ Comme le supposa M. Cohen. Loc. cit. p. 5.

dans les tables données par M. Cohen ¹⁾, basées sur les expériences de MM. Völlmer et Wölfer. Et quoique la méthode ébullioscopique ne soit pas aussi exacte que les autres, les différences sont trop grandes. Et quoique nous ne soyons pas en état d'expliquer ces discordances, on ne peut pas oublier qu'on trouve des discordances analogues quelque part aussi dans les solutions aqueuses ²⁾. Les solutions alcooliques ne peuvent pas être considérées comme une exception sous ce rapport. L'applicabilité de la loi d'Ostwald montrerait au contraire que la théorie de la dissociation électrolytique est aussi bien applicable aux solutions alcooliques qu'aux solutions aqueuses, du moins dans le cas des électrolytes faibles.

Nous allons maintenant présenter toutes les valeurs constantes obtenues dans les expériences. Pour donner une idée seulement des expériences exemptes de toute hypothèse et de toute erreur je donne les valeurs $\mu_{\infty}^2 k$ et non les valeurs de la constante même, puisque les valeurs obtenues auparavant de μ_{∞} ne sont pas parfaitement exactes. Pour faire la comparaison avec le cas des solutions aqueuses, je donne aussi les facteurs analogues calculés pour le dernier cas d'après les nombres de M. Ostwald ³⁾. De cette manière nous obtenons la table suivante:

Voir Table 11, page 253.

On voit par cette table que l'ordre dans lequel se suivent les acides en question quant à la grandeur de l'expression $k \mu_{\infty}^2$ est complètement différent dans le cas des solutions alcooliques et dans celui des solutions aqueuses.

Considérons alors que les conductibilités maxima de tous ces acides dans les solutions aqueuses sont à peu près les mêmes, puisque les différences n'atteignent pas 3%. Par conséquent l'ordre des expressions $\mu_{\infty}^2 k$ est, pour les solutions aqueuses, le même que l'ordre des constantes. Si nous supposons que dans le cas des solutions alcooliques ait lieu un fait pareil, c'est-à-dire que les valeurs μ_{∞} ne diffèrent pas considérablement entre elles, nous aurons encore dans ce cas, pour l'ordre des constantes; l'ordre des expressions $\mu_{\infty}^2 k$.

¹⁾ Cohen. Loc. cit. p. 6. Voyer aussi Lincoln. Loc. cit.

²⁾ Kahlenberg: Theory of electrolytic dissociation. Journal of physic. chem. 1901, V. 5.

³⁾ Ostwald: Ueber die Affinitätsgrößen organischer Säuren. Zeit. f. phys. Chem. 1889, V. 3.

Table 11.

Nombre d'ordre		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Dans l'alcool éthylique (18° C)	Acide	Cyan-acétique	o-phthalique	malonique	brom-acétique	o-nitro-benzoïque	chlor-acétique	salicylique	acétique
	$10^4 \cdot k \cdot \mu_{\infty}^2$	11,6	9,49	7,96	3,35	3,10	2,66	2,66	[0,04±3]
Dans l'eau (25° C)	Acide	o-nitro-benzoïque	cyan-acétique	malonique	chlor-acétique	brom-acétique	o-phthalique	salicylique	acétique
	$k \cdot \mu_{\infty}^2$	888	538	235	231	200	172	151	2,7
	$10^3 k$	6,16	3,70	1,58	1,55	1,38	1,21	1,02	0,018
	μ_{∞}	378	386	382	386	386	378	381	388

Les différences entre les valeurs μ_∞ des acides seront naturellement plus grandes pour les solutions alcooliques que pour les solutions aqueuses puisque les vitesses des ions d'hydrogène sont relativement plus petites. Par conséquent ces différences entre les valeurs de μ_∞ peuvent changer l'ordre des acides qui diffèrent peu quant à la valeur de $\mu_\infty^2 k$; mais elles ne peuvent pas être assez grandes pour changer l'ordre de toute la table.

Il en résulte que l'ordre dans lequel se suivent les constantes de dissociation des acides est différent dans les solutions aqueuses et dans les solutions alcooliques. En d'autres termes, il n'existe pas un facteur constant et commun à tous les acides à l'aide duquel on pourrait calculer les constantes de dissociation des acides dans l'alcool d'après celles dans l'eau. Alors non seulement les forces absolues des acides (les valeurs absolues des constantes de dissociation), mais aussi les forces relatives dépendent du dissolvant¹⁾. Pour les solutions dans l'alcool et dans l'eau, ce n'est que le rapport des ordres de grandeurs des constantes qui est le même et se monte à 10^{-4} .

Quant aux cas spéciaux on peut remarquer que les deux acides bibasiques se montrèrent extraordinairement forts dans les solutions alcooliques. Le fait contraire est présenté par l'acide ortho-nitrobenzoïque qui, très fort dans l'eau, se montre très faible dans l'alcool.

On peut dire naturellement la même chose quant à la relation

¹⁾ Pour donner un aperçu des valeurs absolues des constantes de dissociation dans l'alcool éthylique, je donne la table suivante, basée sur les valeurs approximatives des μ_∞ . Pour l'acide acétique, salicylique et cyanacétique les valeurs μ_∞ ont été trouvées auparavant (Voyer p. 17). Pour l'acide chlore et bromeacétique on a admis les mêmes valeurs que pour cyanacétique, leurs valeurs de μ_∞ dans l'eau étant les mêmes. Pour les acides o-nitro-benzoïque, o-phtalique et malonique on a admis des valeurs approximatives par comparaison avec les valeurs relatives dans les solutions aqueuses. De cette manière on a admis pour l'acide malonique $\mu_\infty = 44,9$, et pour les acides o-phtalique et nitro-benzoïque $\mu_\infty = 42,9$ et l'aide de ces valeurs nous obtenons la table suivante pour les valeurs absolues des constantes dans l'alcool éthylique:

Nombre d'ordre	1	2	3	4
L'acide	Cyanacétique	o-phtalique	malonique	o-nitrobenzoïque
$10^7 k$	5,23	5,15	3,95	1,58
Nombre d'ordre	5	6	7	8
L'acide	bromeacétique	salicylique	chloracétique	acétique
$10^7 k$	1,51	1,3	1,2	0,021.

entre la conductibilité moléculaire dans les solutions alcooliques et dans les solutions aqueuses. Comme on voit par les tables 2—10 la valeur du quotient $\frac{\mu(\text{H}_2\text{O})}{\mu(\text{alc})}$ varie, dans une certaine concentration finie, pour tous les acides considérés entre $9,10^3$ et $2,10^3$. Aussi, alors et la conductibilité moléculaire électrique n'est pas une propriété additive du corps dissous et du dissolvant.

Vu le fait que la constante de dissociation est si notablement plus petite dans l'alcool que dans l'eau, l'expression $\frac{\mu(\text{H}_2\text{O})}{\mu(\text{alc})}$ considérée pour chaque acide déterminé croît toujours avec les dilutions croissantes. Elle décroît même si vite que le quotient $\frac{\mu_\infty(\text{H}_2\text{O})}{\mu_\infty(\text{alc})}$ est déjà de l'ordre de grandeur 10^{-2} par rapport à la valeur du rapport de $\frac{\mu(\text{H}_2\text{O})}{\mu(\text{alc})}$, pris pour les concentrations supérieures (Voir les tables 3 et 4).

Les solutions dans les mélanges d'alcool et d'eau.

Les mesures de la conductibilité électrique des électrolytes dans les mélanges d'alcool et d'eau ont été faites bien des fois et souvent avec une grande précision. Mais dans ce cas aussi presque toutes les mesures ont été relatives aux électrolytes forts où comme dans le cas des solutions aqueuses la concordance avec la loi de dilution n'était pas trouvée. Quant aux électrolytes faibles il y avait quelques acides organiques dont les conductibilités ont été mesurées par M. Wakemann¹⁾. D'après ces mesures la loi d'Ostwald ne leur serait pas applicable. La valeur de la constante s'abaissait avec les dilutions croissantes dans quelques cas même très considérablement. L'exactitude de ces mesures a été bien de fois critiquée²⁾, mais les mesures de la conductibilité des acides n'ont pas été faites une deuxième fois. Comme mes mesures de la conductibilité de l'acide salicylique dans les mélanges de l'alcool et de l'eau ont montré des résultats complètement contraires, j'ai résolu

¹⁾ Wakemann: Das Verhalten einiger Elektrolyte im nichthomogenem Lösungsmittel. Zeit. f. phys. Chem. 1893, V. 11, p. 49.

²⁾ Cohen. Loc. cit. p. 38. Voyez aussi Roth: Elektrisches Leitvermögen von Kaliumchlorid etc. Zeit. f. phys. Chem. 1903, V. 42, p. 209.

de répéter quelques-unes des mesures de M. Wakemann. Les résultats sont donnés ci-dessous.

La confirmation de l'applicabilité de la loi d'Ostwald au cas des mélanges présente ici de plus grandes difficultés que dans le cas des solutions alcooliques, puisque, à cause de la plus grande dissociation, l'application de la simple formule $\frac{\mu^2}{v} = \mu_{\infty}^2 k$ n'est plus admise. Il faut alors calculer les conductibilités maxima.

Quoique involontairement j'y ai procédé en général par la voie montrée par M. Wakemann¹⁾ c'est à dire en me basant sur le fait constaté par M. Lenz²⁾ que le nombre de transport pour l'iode dans la solution alcoolique aqueuse d'iodure de potassium est indépendant du pour-cent de l'alcool. Dans tous les cas (jusqu'à 40%) où les nombres de transport dans les solutions alcoolique-aqueuses étaient autrement connues je me suis basé sur ces nombres. D'après la comparaison des valeurs des vitesses des ions calculés d'après les nombres de transport directement mesurés pour le sodium (dans la solution de chlorure de sodium), et des valeurs obtenues d'après le nombre de transport constant pour l'iode (dans la solution de l'iodure de potassium) on voit que la différence n'est pas très grande. Pour calculer à l'aide de ces nombres de transport les conductibilités maxima des acides en question j'ai mesuré les conductibilités du chlorure de potassium et du sodium, d'iodure de potassium, de l'acide chlorhydrique et enfin du salicylate et du cyanacétate du sodium. Les valeurs des conductibilités maxima³⁾ de ces sels sont données par la table suivante:

¹⁾ Wakemann. Loc. cit. p. 51.

²⁾ Lenz. Mémoires de l'Acad. de St. Pétersb. Ser. VII, 1882, V. 30, p. 9.

³⁾ Les conductibilités de tous ces sels ont été mesurées dans l'espace des dilutions entre $v = 32$ et $v = 2048$. Mais les nombres obtenus dans ces cas (des sels neutres) ne se sont pas montrés complètement exacts comme j'ai pu le constater par les différences entre les mêmes mesures toujours faites deux fois. Voilà pourquoi je laisse de côté tous les nombres relatifs aux conductibilités des dilutions finies et je donne seulement la table des valeurs graphiquement extrapolées pour les conductibilités maxima. Pour la même raison je me base partout où cela est possible sur les données trouvées dans la littérature et quant à toute cette table je ne veux lui donner qu'une valeur provisoire. J'espère pouvoir donner bientôt des tables tout-à-fait exactes pour les conductibilités de ces sels dans tout l'espace des concentrations ordinairement considérées. Quant aux faits spéciaux je veux seulement remarquer que dans le cas de l'iodure de potassium j'ai trouvé une concordance assez bonne avec les nombres de M. Cohen.

Table 12.

Vol % de l'alc.	KJ	KCl	NaCl	HCl	Na ₂ C ₆ H ₄ OHCOO	NaCH ₂ CNCOO
0 ¹⁾	132,0	131,2	110,3	—	—	—
10	102	99,86 ²⁾	85,2	285,1	57,1	61,2
20	74,4 ³⁾	74,6	65,3	227,0	44,5	48,3
30	59,8	60,1	54,1	178,9	37,9	42,1
40	48,2 ³⁾	50,1	45,4	146,1	32,3	35,2
50	44,4	45,0	40,2	119,0	29,0	31,0
60	40,5 ³⁾	39,9	35,3	96,0	26,5	29,2
70	39,8	37,5	32,2	80,2	25,6	26,8
80	37,5 ³⁾	35,5	31,1	67,3	25,3	28,0
90	38,4	35,9	31,0	57,7	25,5	29,0
100	39,0 ³⁾	—	—	55,9 ⁴⁾	27,1	29,5
100 ⁵⁾	49,0	—	38,3	—	—	—

1) D'après Kohlrausch u. Holborn: Leitvermögen der Elektrolyte p. 200.

2) D'après Roth: Leitvermögen von Kaliumchlorid etc. Zeit. f. phys. Chem. 1903, V. 42, p. 219.

3) D'après Cohen: Experimentaluntersuchung über die Dissociation etc. Zeit. f. phys. Chem. 1898, V. 25, p. 30.

4) D'après Wildermann. Loc. cit.

5) D'après Völlmer. Loc. cit.

Renonçant à la discussion détaillée de ces nombres jusqu'à ce que je puisse donner une table tout-à-fait exacte, je vais seulement maintenant observer un fait. Les valeurs des conductibilités maxima de tous ces sels décroissent lorsque le pour-cent de l'alcool croît, mais vers le 80% elles passent par un minimum et après elles croissent. Cette chose ne concerne pourtant que les dilutions les plus grandes; les conductibilités moléculaires de ces sels pour les solutions plus concentrées (au-dessous de la concentration 0,01 normale) s'abaissent, quoique fort légèrement avec le pourcent croissant de l'alcool.

Le même fait dans le cas des solutions dans les mélanges de l'alcool éthylique et de l'eau fut constaté et très distinctement accentué par M. Cohen¹⁾ dans le cas de l'iodure de potassium. Dans tous ces cas la conductibilité (dans les grandes dilutions) croît quoique la constante diélectrique du dissolvant s'abaisse.

D'après la table 12 on obtient la table des vitesses des ions dans l'alcool de tous les pour-cent. Ces valeurs ont été calculées d'après le nombre de transport, dans tous les pour-cent de l'alcool constant, pour l'iode dans les solutions de l'iodure de potassium. Ce n'est que dans les colonnes 4 et 5 que les vitesses de migration du sodium et du chlore sont calculées directement d'après les nombres de transport pour le sodium donnés par M. Eisenstein²⁾ pour les solutions alcoolique-aqueuses du chlorure de sodium. Ces valeurs des vitesses du sodium et du chlore ont été employées (jusqu'à 40%) pour le calcul des vitesses d'hydrogène et des anions des acides étudiés ici. Les nombres relatés par les colonnes 7, 8, 9 sont alors plus exacts jusqu'à 40%. De cette manière on a obtenu la table 13, qui représente la dépendance de vitesses des ions du pour-cent de l'alcool:

Voir Table 13, page 259.

La formule expérimentale de M. Wakemann³⁾ se montre assez exacte comme le fait voir la table suivante. Δ signifie la différence

¹⁾ Cohen. Loc. cit. p. 31. On y trouve aussi la littérature relative aux faits analogues.

²⁾ Eisenstein: Beitrag zum Studium über den Einfluss des Lösungsmittels etc. Beiblätter zu den Annalen der Physik, 1903, V. 27, p. 858.

³⁾ Wakemann. Loc. cit. p. 53.

Table 13.

Col.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Vol% de l'alc.	J	K	Cl	Cl	Na	H	C ₆ H ₄ OHCOO	CH ₂ CNCOO	
0 ¹⁾	66,7	65,3	—	65,9	44,4	—	318	—	
10	52,0	50,0	49,86	50,5	34,7	35,3	234,6	26,5	
20	37,9	36,5	38,1	38,3	27,0	27,2	188,7	21,3	
30	30,5	29,3	30,8	31,2	22,9	23,3	147,7	19,2	
40	24,6	23,6	26,5	26	19,4	18,9	120,1	15,8	
50	22,6	21,8	23,2	—	—	17,0	95,8	14,0	
60	20,7	19,8	20,1	—	—	15,2	75,9	14,0	
70	20,3	19,5	18,0	—	—	14,2	62,2	13,8	
80	19,1	18,4	17,1	—	—	14,0	50,2	14,0	
90	19,6	18,8	17,1	—	—	13,9	40,6	15,1	
100 ²⁾	27,5(?)	21,5	23,8	—	—	14,5	32,1	15,0	

1) D'après Kohlrausch u. Holborn: Leitvermögen der Elektrolyte, p. 200.

2) D'après la tabla 2.

entre la vitesse de migration de l'ion dans l'eau et celle dans l'alcool de vol. pour-cent p .

Table 14.

Vol % de l'alc.	$10^3 \Delta$				
	$p(100-p)$.				
	J	K	Cl	Na	H
10	16	17	17	11	93
20	18	18	17	11	81
30	17	17	17	10	81
40	18	17	17	10	82
50	18	17	17	11	89

La formule n'est applicable que jusqu'à 50% d'alcool. Dans les pour-cent supérieurs elle exige que les vitesses des ions croissent et croissent aussi vite qu'elles s'abaissent auparavant, ce que l'expérience ne confirme pas.

D'ailleurs il serait encore à remarquer ici la grande diminution successive de vitesses des ions d'hydrogène. (Table 13, col. 7).

D'après les colonnes 7, 8 et 9 de la table 13 on a obtenu les valeurs pour les conductibilités maxima des acides en question qui sont présentés par la

Table 15.

Vol % de l'alc.	L'acide salicylique	cyanacétique
0 ¹⁾	303	307
10	257	261,1
20	206,2	210,0
30	162,7	166,9
40	133,0	135,9
50	107,8	109,8
60	87,2	89,9
70	73,6	76,0
80	61,5	64,0
90	52,0	55,7
100	44,7	47,1

Les constantes de dissociation des acides ont été calculées à l'aide de cette table. D'après les mesures de M. Wakemann²⁾ je n'ai ad-

¹⁾ D'après Ostwald. Loc. cit. et Euler. Loc. cit.

²⁾ Wakemann. Loc. cit. p. 54.

mis qu'une seule supposition du reste très vraisemblable, que les conductibilités maxima des acides cyanacétique et bromacétique, les mêmes dans l'eau, restent les mêmes pour tous les pour-cent de l'alcool. Pour la comparaison des conductibilités dans les mélanges d'alcool et d'eau avec les conductibilités des solutions aqueuses je donne le quotient $\frac{\mu(\text{H}_2\text{O})}{\mu(\text{ale})}$ dans le cas de l'acide acétique où les coefficients de température exacts étaient donnés.

Table 16.
L'acide salicylique.
L'eau ¹⁾.

v	μ	$10^2 \alpha$	$k \cdot 10^5$	$\frac{\mu(\text{H}_2\text{O})}{\mu(\text{ale})}$
64	67,03	22,1		
128	90,26	29,8		
256	119,8	39,5	100	—
512	154,3	50,9		
1024	190,3	62,8		

L'alcool 10%.

64	56,4	21,9	96,2	1,20
128	74,9	29,1	95,1	1,20
256	99,9	38,7	95,5	1,20
512	127	49,5	94,3	1,21
1024	157	61,2	94,0	1,21
∞	257			1,18

La moyenne $10^5 k = 95,5$.

L'alcool 20%.

64	41,86	20,6	82,5	1,60
128	56,91	27,6	82,2	1,59
256	76,23	37,0	84,7	1,57
512	97,7	47,4	83,3	1,58
1024	123,0	59,4	86,0	1,55
∞	206,2			1,48

La moyenne $k \cdot 10^5 = 83,0$.

¹⁾ D'après Ostwald. Loc. cit. et Euler. Loc. cit.

L'alcool 30%.

v	μ	$10^2 \alpha$	$k \cdot 10^5$	$\frac{\mu(\text{H}_2\text{O})}{\mu(\text{alc})}$
32	20,51	12,6	56,8	
64	28,17	17,3	56,2	2,38
128	38,61	23,7	57,8	2,34
256	51,6	31,7	57,6	2,32
512	67,36	41,5	57,4	2,29
1024	86,1	52,9	58,1	2,21
∞	162,7			1,86

La moyenne $k \cdot 10^5 = 57,2$.

L'alcool 40%.

32	12,77	9,6	31,9	—
64	17,45	13,1	31,0	3,84
128	24,24	18,2	31,8	3,72
256	32,72	24,6	31,4	3,60
512	44,11	33,1	32,1	3,50
1024	57,12	43,0	31,6	3,33
2048	72,22	54,3	31,5	—
∞	133,0			2,28

La moyenne $k \cdot 10^5 = 31,6$.

L'alcool 50%.

32	7,87	7,3	17,9	—
64	10,86	10,1	17,6	6,17
128	15,11	14,0	17,9	5,97
256	20,65	19,2	17,8	5,80
512	27,94	25,9	17,8	5,52
1024	37,6	34,9	18,3	5,06
2048	48,0	44,5	17,4	—
∞	107,8			2,81

La moyenne $k \cdot 10^5 = 17,8$.

L'alcool 60‰.

v	μ	$10^2 \alpha$	$k \cdot 10^5$	$\frac{\mu(\text{H}_2\text{O})}{\mu(\text{alc})}$
32	5,07	5,81	11,2	—
64	7,07	8,11	11,2	9,47
128	9,71	11,1	11,2	9,30
256	13,40	15,4	11,1	8,94
512	18,41	21,1	11,0	8,38
1024	24,6	28,2	10,8	7,74
2084	32,6	37,0	10,9	—
∞	87,2			3,48

La moyenne $k \cdot 10^5 = 11,0$.

L'alcool 70‰.

32	2,80	3,81	4,71	—
64	3,90	5,31	4,64	17,3
128	5,43	7,38	4,60	16,6
256	7,55	10,3	4,58	15,9
512	10,46	14,2	4,60	14,7
1024	14,06	19,1	4,41	13,7
∞	73,6			4,1

La moyenne $k \cdot 10^5 = 4,59$.

L'alcool 80‰.

32	1,458	2,37	1,80	—
64	2,047	3,33	1,79	32,8
128	2,87	4,66	1,78	31,5
256	3,98	6,47	1,75	30,1
512	5,55	9,00	1,74	27,8
1024	7,66	12,45	1,73	24,8
∞	61,5			4,9

La moyenne $k \cdot 10^5 = 1,75$.

L'alcool 90%.

ν	μ	$10^2 \alpha$	$k \cdot 10^5$	$\frac{\mu(\text{H}_2\text{O})}{\mu(\text{alc})}$
32	0,706	1,35	0,580	—
64	1,011	1,94	0,598	66,3
128	1,384	2,65	0,565	65,2
256	1,96	3,76	0,573	61,1
512	2,76	5,28	0,576	55,9
1024	3,84	7,35	0,570	49,5
∞	52,2			5,8

La moyenne $k \cdot 10^5 = 0,579$.

L'alcool 100%¹⁾

$\mu_\infty = 44,7$.

ν	μ	$10^2 \alpha$	$k \cdot 10^5$	$\frac{\mu(\text{H}_2\text{O})}{\mu(\text{alc})}$
8	0,0463	1,03		
16	0,065	1,47		
32	0,091	2,05		
64	0,130	2,91	0,013	514,3
128	0,184	4,12		490,6
256	0,267	5,96		449,2
512	0,385			
1024	0,578			
∞				6,8

La moyenne $k \cdot 10^5 = 0,013$.

Table 17.

L'acide cynacétique.

L'eau (25°C)²⁾ $\mu_\infty = 386$.

ν	μ	$10^2 \alpha$	$10^5 k$
32	112,3	29,1	
64	148,3	38,4	
128	188,0	48,7	370
256	233,5	60,5	
512	278,1	72,0	
1024	316,9	82,1	

¹⁾ D'après la table 3.²⁾ D'après Ostwald. Loc. cit. p. 178.

L'alcool 10%

$$\mu_{\infty} = 261,1.$$

v	μ	$10^2 \alpha$	$10^5 k$
32	74,6	28,6	352
64	98,4	37,7	356
128	125,7	48,1	349
256	156,0	59,7	347
512	185,7	71,1	342
1024	212,8	81,5	342

La moyenne $10^5 k = 348.$

L'alcool 20%

$$\mu_{\infty} = 210,0.$$

32	51,95	24,7	254
64	70,88	33,8	269
128	92,5	44,0	271
256	115,8	55,1	264
512	140,3	66,8	263
1024	163,6	77,9	270

La moyenne $k \cdot 10^5 = 266.$

L'alcool 30%

$$\mu_{\infty} = 166,9.$$

32	35,61	21,8	191
64	49,03	29,4	191
128	64,91	38,9	193
256	82,45	49,4	188
512	102,4	61,3	190
1024	122	73,2	195

La moyenne $k \cdot 10^5 = 191.$

L'alcool 40%

$$\mu_{\infty} = 135,9.$$

32	24,26	17,0	121
64	32,75	24,1	119
128	43,90	32,3	120
256	57,48	42,3	121
512	72,58	53,4	120
1024	88,23	64,9	117

La moyenne $k \cdot 10^5 = 120.$

L'alcool 50%

$$\mu_{\infty} = 109,8.$$

v	μ	$10^2 \alpha$	$10^5 k$
32	15,87	14,4	75,7
64	21,71	19,7	75,5
128	29,41	26,7	75,9
256	39,12	35,5	76,3
512	50,88	46,2	77,3
1024	63,75	57,8	77,6

La moyenne $k \cdot 10^5 = 76,5$.

L'alcool 60%

$$\mu_{\infty} = 89,9.$$

32	11,21	12,5	55,5
64	15,51	17,3	56,2
128	21,06	23,4	56,0
256	28,62	31,8	58,0
512	37,74	42,0	59,2
1024	47,94	53,3	59,4

La moyenne $k \cdot 10^5 = 57,3$.

L'alcool 70%

$$\mu_{\infty} = 76,0.$$

32	7,08	9,32	29,9
64	9,77	12,8	29,6
128	13,40	17,6	29,5
256	18,10	23,8	29,1
512	24,19	31,8	29,0
1024	31,37	41,1	28,0

La moyenne $k \cdot 10^5 = 29,2$.

L'alcool 80%

$$\mu_{\infty} = 64,0.$$

32	3,679	5,75	10,9
64	5,116	7,99	10,8
128	7,124	11,1	10,9
256	9,794	15,3	10,8
512	13,24	20,6	10,5
1024	17,83	27,9	10,5

La moyenne 107.

L'alcool 90%

$$\mu_{\infty} = 55,7.$$

v	μ	$10^2 \alpha$	$10^5 k$
32	1,508	2,71	2,34
64	2,183	3,92	2,50
128	3,041	5,46	2,46
256	4,22	7,58	2,43
512	5,80	10,41	2,36
1024	8,03	14,4	2,37

La moyenne 2,456.

L'alcool 100%¹⁾

$$\mu_{\infty} = 47,1.$$

32	0,198	0,420	
64	0,274	0,584	
128	0,386	0,819	0,52
256	0,543	1,153	
512	0,771	1,638	
1024	1,095	2,325	

Table 18.

L'acide bromacétique.

L'eau²⁾ (25° C).

32	73,2	18,9	
64	98,4	25,5	
128	130,4	33,7	138
256	168,4	43,6	
512	212,4	55,0	
1024	257,1	66,6	

L'alcool 10%.

32	47,9	18,3	128
64	65,0	24,8	128
128	88,5	33,9	135
256	115,1	44,1	135
512	143,5	55,0	131
1024	175	67,0	132

La moyenne $k \cdot 10^5 = 131.$

1) D'après la table 5.

2) D'après Ostwald. Loc. cit.

L'alcool 20%.

v	μ	$10^2 \alpha$	$10^5 k$
32	31,74	15,1	84,1
64	43,84	20,9	86,3
128	58,41	27,8	83,7
256	78,80	37,5	88,0
512	101,5	48,3	83,1
1024	124,0	59,1	83,2

La moyenne $k \cdot 10^5 = 84,9$.

L'alcool 30%.

32	21,22	12,7	57,9
64	29,32	17,7	59,3
128	39,96	23,9	58,9
256	53,2	32,0	58,7
512	69,4	41,6	57,7
1024	86,4	51,8	56,8

La moyenne $k \cdot 10^5 = 58,2$.

L'alcool 40%.

32	13,64	10,0	35,0
64	18,77	13,8	34,7
128	25,92	19,1	35,3
256	34,81	25,7	34,6
512	46,73	34,4	35,2
1024	61,08	44,9	35,8

La moyenne $k \cdot 10^5 = 35,1$.

L'alcool 50%.

32	8,72	7,92	21,3
64	11,95	10,8	20,6
128	16,49	15,0	20,6
256	22,34	20,3	20,1
512	30,16	27,4	20,4
1024	39,8	36,1	20,4

La moyenne $k \cdot 10^5 = 20,5$.

L'alcool 60%.

ν	μ	$10^2 \alpha$	$10^5 k$
32	5,024	5,59	10,3
64	7,00	7,79	10,3
128	9,69	10,78	10,2
256	13,40	1,49	10,2
512	18,06	2,01	9,87
1024	24,4	2,71	9,83

La moyenne $k \cdot 10^5 = 10,2$.

L'alcool 70%.

32	3,218	4,23	5,85
64	4,44	5,85	5,67
128	6,23	8,20	5,72
256	8,69	11,43	5,76
512	11,72	15,4	5,50
1024	16,26	21,4	5,69

La moyenne $k \cdot 10^5 = 5,7$.

L'alcool 80%.

32	1,533	2,40	1,84
64	2,145	3,35	1,81
128	2,92	4,56	1,71
256	4,19	6,54	1,79
512	5,80	9,07	1,77
1024	7,92	12,3	1,69

La moyenne $k \cdot 10^5 = 1,73$.

L'alcool 90%.

32	0,662	1,19	0,447
64	0,919	1,65	0,433
128	1,281	2,30	0,423
256	1,807	3,24	0,425
512	2,53	4,55	0,423
1024	3,53	6,33	0,418

La moyenne $k \cdot 10^5 = 0,428$.

L'alcool 100%¹⁾

$$\mu_{\infty} = 47,1.$$

v	μ	$10^2 \alpha$	$10^5 k$
16	0,0736	0,156	
32	0,1039	0,221	
64	0,1459	0,308	0,015
128	0,2063	0,441	
256	0,2949	0,626	
512	0,428	—	
1024	0,654	—	

La moyenne $k \cdot 10^5 = 0,015$.

Comme on voit par ces tables la concordance avec la loi Ostwald est très bonne dans tous les cas étudiés ici. Il arrive quelque fois que les variations de la constante se montent jusqu'à 6%, mais non toujours dans le même sens. J'ai employé ordinairement tour à tour cellules électrolytiques différentes, j'ai dilué les dissolutions de deux manières différentes et jamais je n'ai obtenu les valeurs de conductibilité qui entraîneraient l'abaissement évident de la constante avec les concentrations décroissantes. D'après cela il ne me reste qu'à supposer que les valeurs trop petites de la conductibilité obtenues pour les solutions les plus diluées par M. Wakemann ont été produites par quelque malheureux accident²⁾.

La loi Ostwald se montre donc même dans le cas des solutions des acides faibles dans les mélanges de l'eau et de l'alcool, parfaitement applicable. La conductibilité électrique est donc, dans ce cas, une mesure de la dissociation.

En résumant les valeurs des constantes de dissociation obtenues pour les trois acides étudiés nous avons la table suivante:

¹⁾ D'après la table 4. On a admis μ_{∞} le même que dans le cas de l'acide cyanoacétique.

²⁾ Ostwald: Ueber die Affinitätsgrößen organ. Säuren. Zeit. f. phys. Chem. V. 3, p. 174. Voyez aussi Cohen. Loc. cit. p. 38.

Table 19.

L'acide $10^5 k$.

Vol % de l'alco.	salicylique	cyanacétique	bromacétique
0	100	370	138
10	95	360	131
20	83	210	85
30	57	192	58
40	32	120	35
50	18	76,5	20,5
60	11	57,3	10,2
70	4,6	29,2	5,7
80	1,8	10,7	1,7
90	0,57	2,5	0,43
100	0,013	0,05	0,015.

Vu les erreurs contenues dans les valeurs des conductibilités maxima de ces acides, les valeurs absolues des constantes de dissociation présentées dans la table ci-dessus ne sont pas suffisamment exactes. Par conséquent, on ne pouvait pas trouver une formule d'interpolation qui présenterait la dépendance de la constante du pour-cent de l'alcool. On y peut remarquer une chose seulement. La constante décroît avec l'accroissement du pour-cent de l'alcool au commencement très lentement. Pour les dix premiers pour-cent de l'alcool elle n'est changée que de quelque pour-cent à peine. Puis elle décroît de plus en plus vite. Les dix derniers pour-cent d'alcool la changent immensément: ainsi la constante à 90% est environ 30 fois plus grande que dans l'alcool absolu. La conductibilité moléculaire de ces acides faibles se montra dans les limites des concentrations considérées environ 10 fois plus petite dans l'alcool absolu que dans l'alcool 90%. Pour les électrolytes forts, les sels neutres, l'abaissement de la dissociation dans ce dernier cas entre 80%—100% n'était que très petit; la conductibilité moléculaire de ces électrolytes s'abaissait dans les concentrations plus grandes très lentement entre 80%—100%; dans les dilutions plus grandes elle augmenta même, avec le pour-cent croissant de l'alcool. Néanmoins le degré de dissociation n'y a diminué que très peu.

L'applicabilité de la loi Ostwald pour le cas des solutions

électrolytes faibles dans les mélanges d'eau et d'alcool était énoncé par M. Cohen. Il dit ¹⁾:

„Diejenigen Substanzen, welche dem Verdünnungsgesetze in wässriger Lösung folgen, folgen demselben auch in alkoholisch-wässriger Lösung und umgekehrt“.

Vu les nombres obtenus dans mes expériences et présentés par les tables 17—19 je pourrais confirmer complètement cette thèse s'il était permis d'étendre le fait constaté pour ces trois acides étudiés à tous les électrolytes faibles. Mais je ne peux pas être d'accord ni avec la voie par laquelle M. Cohen parvient à cette thèse ni avec les conclusions que cette voie entraîne inévitablement. M. Cohen considère les relations entre les conductibilités surtout des électrolytes forts dans l'alcool et dans l'eau et il suppose que cette relation soit constante dans toutes les concentrations et reste constante même pour les conductibilités maxima. D'où il suit que le degré de dissociation calculé d'après les conductibilités est le même pour les solutions aqueuses et alcooliques, indépendant ²⁾ du pour-cent de l'alcool. Et puisque cette conclusion est incompatible avec les mesures des vitesses des réactions, M. Cohen conclut que la conductibilité n'est pas une mesure de la dissociation. Mais néanmoins le degré de dissociation, calculé d'après la conductibilité, étant le même dans la solution alcoolique que dans la solution aqueuse doit satisfaire à la loi d'Ostwald. Et par cette raison M. Cohen conclut que cette loi doit être applicable dans les solutions alcoolique-aqueuses pour toutes les substances pour lesquelles elle est applicable dans les solutions aqueuses. D'après cela la constante de dissociation calculée d'après les conductibilités devrait exister, mais elle devrait avoir toujours la même valeur indépendante ³⁾ du pour-cent de l'alcool. Et ce n'est pas le cas. Le postulat de l'indépendance de la grandeur de la constante de dissociation du pour-cent de l'alcool est incompatible non seulement avec les mesures des vitesses des réactions mais aussi avec les mesures de la conductibilité, aussi bien avec les nombres donnés ci-dessus par moi qu'avec les nombres de M. Wakemann. M. Cohen considère p. e. le cas de l'acide acétique d'après les nombres

¹⁾ Cohen: Experimentaluntersuchung über die Dissociation gelöster Körper in Alkohol-Wassergemischen. Zeit. f. phys. Chem. 1898, V. 25, p. 41.

²⁾ Jusqu'à 60%.

³⁾ Jusqu'à 60%.

de M. Wakemann. Il dit¹⁾ que la décroissance avec les dilutions croissantes de la valeur du rapport $\frac{\mu \text{ (en 50\% alc.)}}{\mu \text{ (en H}_2\text{O)}}$ fait décroître fortement la constante de dissociation dans les dilutions grandes relativement aux solutions étudiées par M. Wakemann. Et en effet la constante γ décroît parmi les dilutions 128 et 1024 de 0,00026 à 0,00016. Mais dans l'eau cette constante est 0,0018 c'est-à-dire 10 fois plus grande. Or une telle différence ne peut pas être entraînée par une faute d'expérience. Le rapport $\frac{\mu_{\infty} \text{ (alc. 50\%)}}{\mu_{\infty} \text{ (H}_2\text{O)}}$ est déjà d'un autre ordre de grandeur que le même rapport pour les concentrations finies étudiées par M. Wakemann et voilà pourquoi la constante a la valeur 10 fois plus petite dans 50% alcool que dans l'eau.

M. Cohen a constaté la constance du rapport $\frac{\mu \text{ (alc.)}}{\mu \text{ (H}_2\text{O)}}$ dans le cas des électrolytes forts. En tirant de la constance de ce rapport la conclusion que la loi Ostwald pour cette raison doit être applicable dans les solutions alcooliques pour „toutes les substances qui la suivait dans les solutions aqueuses“ M. Cohen a étendu par cela même la constance de ce rapport même aux électrolytes faibles. Or cette extension n'est pas admissible. Mais même dans le cas des électrolytes forts le rapport entre les conductibilités dans l'eau et dans l'alcool n'est pas constante, mais sa valeur décroît avec les dilutions croissantes comme le prouvent les expériences extraordinairement exactes de M. Roth²⁾. Dans ce cas la dissociation des électrolytes est aussi abaissée par l'alcool. Par conséquent le calcul des conductibilités maxima de la manière indiquée³⁾ par M. Cohen n'est point admissible.

L'acide acétique dans l'alcool amylique.

En mesurant la conductibilité électrique de l'acide acétique dans l'alcool amylique j'ai eu l'occasion de trouver un fait anormal analogue à quelques faits connus dans la littérature. La conductibilité

¹⁾ Cohen. Loc. cit. p. 37.

²⁾ Roth: Leitungsvermögen von Kaliumchlorid etc. Zeit. f. phys. Chem. 1903, V. 42, p. 219.

³⁾ Cohen. Loc. cit. p. 40.

moléculaire de l'acide acétique décroît dans un certain espace des concentrations avec les dilutions croissantes. Les faits analogues furent constatés par M. Kablukoff¹⁾ pour l'acide chlorhydrique dans l'éther éthylique et dans l'alcool isoamylique; par M. Euler²⁾ pour l'iodure et le bromure de sodium dans le benzonitrite. On trouve enfin plusieurs faits analogues parmi les nombreuses expériences de M. Lincoln³⁾. La cause qui entraîne ces déviations n'est pas connue. La plus simple explication serait dans la supposition que la force dissociante du dissolvant croisse avec la croissance de la quantité des ions du corps dissous⁴⁾.

J'ai résolu alors de mesurer les constantes diélectriques des solutions relatives. Les mesures ont été faites avec l'appareil de M. Nernst. N'ayant pas à ma disposition un condensateur de platine de la forme ordinaire, je me suis servi d'une cellule électrolytique système de M. Arrhenius. Le minimum était dans ce cas si distinct qu'on n'avait pas besoin même pour les solutions plus concentrées d'employer les tubes les plus larges de l'appareil de M. Nernst.

L'alcool amylique de la fabrique de Kahlbaum d'un poids spécifique 0,8136 (18° C) de conductibilité spécifique $50 \cdot 10^{-9}$ montrait la constante diélectrique $\epsilon = 15,91$ (18° C). Dans la table suivante λ représente la conductibilité spécifique observée, en moyenne de trois mesures indépendantes, μ la conductibilité moléculaire calculée d'après toute la valeur λ , μ_a la conductibilité moléculaire calculée après qu'on retranche toute la conductibilité du dissolvant, ϵ la constante diélectrique. Toutes les valeurs correspondent à la température de 18° C.

Voir Table 20, page 275.

On voit par cette table que la constante diélectrique décroît fortement avec les concentrations croissantes. Dans le même espace des concentrations la conductibilité moléculaire augmente. Cette anomalie de décroissance de la conductibilité moléculaire avec les dilutions croissantes, dans ce cas et probablement toutes les ano-

¹⁾ Kablukoff. Zeit. f. phys. Chem. 1889, V. 4, p. 429.

²⁾ Euler: Zusammenhang zwischen d. dissociirender Kraft etc. Zeit. f. phys. Chem. 1899, V. 28, p. 619.

³⁾ Lincoln: Electrical conductivity of Non-aqueous Solutions. Jour. of phys. Chemistry. 1899, V. III, p. 484. On y trouve aussi toute la littérature relative.

⁴⁾ Voyez aussi Euler. Loc. cit.

Table 20.

v	$\lambda \cdot 10^7$	$10^4 \mu$	$10^4 \mu_a$	ε
0,25	36,78	9,20	9,07	—
0,5	15,41	7,71	7,46	14,22
1	6,95	6,95	6,45	14,95
2	3,59	7,18	6,18	15,38
4	2,14	8,76	6,56	15,49
8	1,52	12,16	8,16	—
16	1,12	19,2	9,92	—
32	0,92	—	13,4	—
64	0,77	—	—	—
128	0,69	—	—	—
∞				15,91

maliés analogues ne se laissent donc pas expliquer de cette manière, c'est-à-dire par la supposition de l'agrandissement de la force dissociante relativement à la constante diélectrique du dissolvant par les ions du corps dissous.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici à M. le Professeur Arrhenius ma reconnaissance la plus vive aussi bien de ce qu'il a mis les ressources de son laboratoire à ma disposition que des conseils si bienveillants et si précieux qu'il a bien voulu me donner pendant ce travail.

Résumé des résultats.

Par les mesures de la conductibilité électrique on a trouvé:

1) Pour les solutions dans l'alcool éthylique absolu:

L'ordre dans lequel se suivent les acides faibles quant à la grandeur de la conductibilité moléculaire pour les dilutions finies est différent pour les solutions alcooliques et les solutions aqueuses. L'ordre de grandeur de la conductibilité dans l'alcool par rapport à celle dans l'eau était dans le cas des 8 acides étudiés de la grandeur 10^{-3} — 10^{-2} pour l'espace des dilutions entre 16 et 1024, et de la grandeur 10^{-1} pour les dilutions infiniment grandes.

La loi de dilution d'Ostwald se montra pour les 8 acides étudiés dans l'alcool absolu parfaitement applicable. L'ordre dans le-

quel se suivent les constantes de dissociation et les forces relatives des acides, est un autre dans les solutions alcooliques que dans les solutions aqueuses. En moyenne les constantes de dissociation dans l'alcool sont de l'ordre de grandeur 10^{-4} par rapport à ses valeurs dans l'eau.

2) Pour les solutions dans les mélanges de l'alcool éthylique et d'eau:

La courbe représentant la dépendance de la conductibilités maxima (et aussi de conductibilités des solutions très diluées) de sels fort dissociés du pour-cent de l'alcool passe vers le 70—80% par un minimum.

La loi de dilution d'Ostwald se montra pour tous les trois acides étudiés tout-à-fait exacte dans tous les pour-cent de l'alcool. La constante de dissociation s'abaisse avec l'accroissement du pour-cent d'alcool au commencement très lentement, puis de plus en plus vite, de sorte que entre 90 et 100% elle diminue sa valeur environ 30 fois.

3) Dans l'alcool amylique:

La conductibilité moléculaire de l'acide acétique décroît avec les dilutions croissantes jusqu'à la concentration environ 0.5 normale, où elle passe par un minimum. La constante diélectrique de ces solutions augmente toujours avec les dilutions croissantes.

Stockholms Högskolas Fysiska Institut. — Stockholm, le 29 Avril 1904.

26. M. L. MARCHLEWSKI m. t. *Przypuszczalna identyczność filoerytryny i cholehematyny. (The probability of the identity of phylloerythrine and cholehaematin). (L'identité probable de la phylloerythrine et de la cholehaematin).*

(Planche VI.)

Amongst the numerous colouring matters known to be contained in the bile cholehaematin is by no means the least interesting one, but the great difficulty in obtaining larger quantities of this body made a thorough examination of its properties an impossibility. We owe our knowledge, scant though it be, of this substance chiefly to English scientists, namely Heysius & Cambell¹⁾, Mac

¹⁾ Pflügers Archiv Bd. IV p. 540.

Munn¹⁾ and Gamgee²⁾. The three first named studied the optical properties of cholehaematin, whereas Gamgee quite conclusively showed that the fresh bile of the ox or sheep does not contain the colouring matter, but a chromogen (or chromogens) which on contact with air gives rise to the colouring matter. I am indebted to Prof. Dr. A. Gamgee F. R. S. for calling my attention to this interesting body and also for the suggestion that phylloerythrine, a substance which I isolated³⁾ from the faeces of a cow fed on grass, might possibly be identical with cholehaematin. I may be permitted to quote a passage from the letter prof. Gamgee addressed to me on the 10th of March 1904. „I have always had the conviction that cholehaematin is not a derivative of haemoglobin but of chlorophyll and now, after your work on phylloerythrine I am more persuaded than ever. It, I am sure, is a product of animal metabolic processes acting on chlorophyll, whereas it is quite possible that phylloerythrine and Schunck's scatoeyanin are products of the action of the digestive juices on chlorophyll. In the first place there is the fact that cholehaematin is only found in the bile of the herbivora and so far as I know only in the bile of the sheep and ox. The bile of the horse does not contain it, though I have never had the chance of examining the bile of horses fed entirely on grass. It would be strange if of the grass eating animals the ox and the sheep were the only creatures whose bile contained it. In the second place there is a very remarkable resemblance between the spectrum of cholehaematin and that of your new body“.

„In the third place Mac Munn who gave the name cholehaematin to the substance, because he believed it to be a derivative of haematin, found that the body when treated with sodium amalgam yielded a substance with a spectrum very closely resembling that of haematoporphyrin. In the light of your researches, it is infinitely probable that this was phylloporphyrin“.

The great resemblance of the spectra of cholehaematin and phylloerythrine referred to, is indeed a striking one as will be seen from the following measurements:

1) The spectroscope in Medicine. London 1880.

2) Die physiologische Chemie der Verdauung etc. Leipzig 1897 p. 346.

3) This Bull. 1903 p. 638.

Phylloerythrine in chloroform (Marchlewski)		Cholehaematin (Mac Munn & Gamgee)	
Band I:	$\lambda - 642 - 640$	Band I:	$\lambda - 649 - (\text{centre})$
" II:	$\lambda - 606 - 581$	" II:	$\lambda - 613 - 585$
" III:	$\lambda - 577 - 557$	" III:	$\lambda - 577.5 - 561.5$
" IV:	$\lambda - 536 - 515$	" IV:	$\lambda - 537 - 521.5$

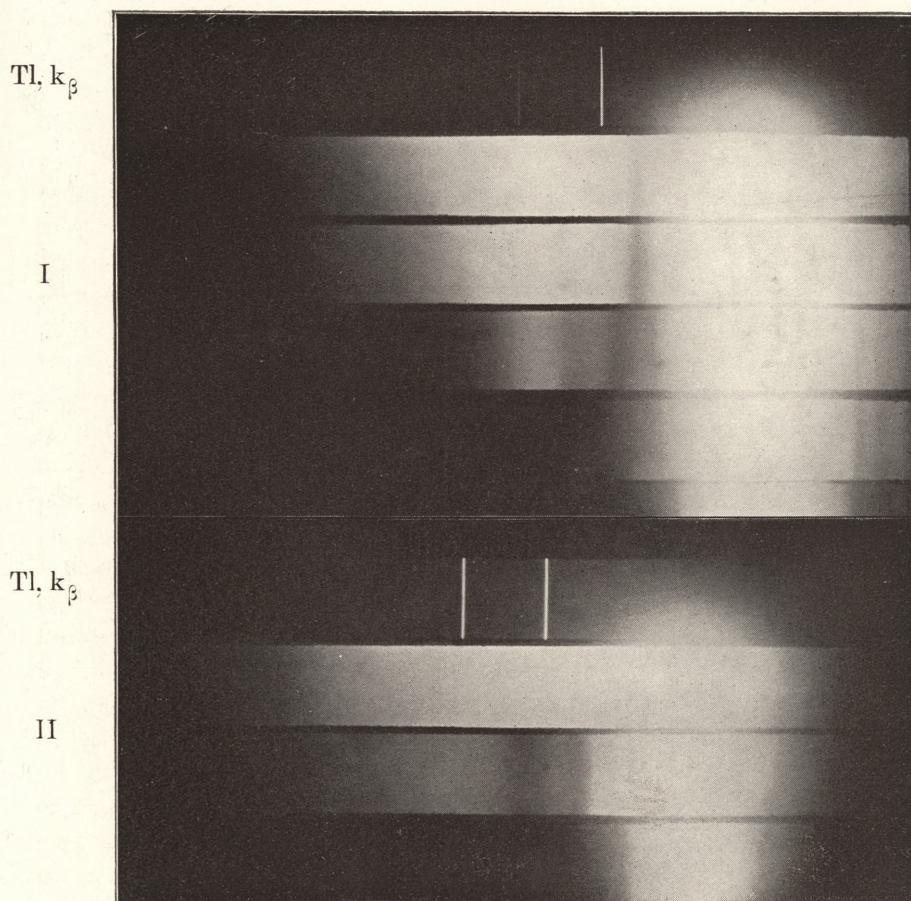
I thought it therefore worth while to compare phylloerythrine and cholehaematin by direct observation.

The contents of several gall bladders of sheep which were fed exclusively on grass, were left to stand for two days in the presence of air, a little water added and the mixture which was of an olive colour with a reddish hue examined through the spectroscope. I noticed four absorption bands. The first is very badly defined, its more refrangible edge corresponds to the wave length 635, the position of the other edge it was impossible to ascertain in consequence of a more or less continuous strong absorption of the orange and red rays. The second band is determined by the following wave lengths: $\lambda - 611 - 685.5$, the third $\lambda - 577 - 563$, the fourth $\lambda - 534.5 - 522$.

The next measurements were carried out using a chloroformic extract of the bile, which I prepared more or less according to Mac Munns perscription. The gall-bladder contents were acidulated with acetic acid, absolute alcohol added, filtered and the filtrate extracted with chloroform. The chloroformic extract possessed an olive colour with a very strongly ponounced reddish tint. A direct comparison of this solution with a chloroformic solution of phylloporphyrin containing a little chloroform, taking care that the concentrations correspond with each other as closely as possible proved that their spectra are indeed almost identical. The positions of the bands correspond to the following wave lengths:

Band I	Beginning of band λ 638	Beginning of band λ 637
" II	$\lambda - 604 - 582$	$\lambda - 603 - 580$
" III	$\lambda - 572 - 559$	$\lambda - 570 - 558$
" IV	$\lambda - 532 - 517$	$\lambda - 530 - 515$

The bands caused by the cholehaematin solution are scarcely perceptibly shifted towards the red end of the spectrum as compared with those of phylloerythrine. According to their intensities the



I. Phylloerythrine in chloroform.
II. Cholehaematin " "



bands may be placed in identical order: III, II, IV, I, the band I being the faintest. We see therefore that so far the similarity of the optical properties of both solutions is indeed remarkable. There is however also a difference in the spectra which is perhaps of not much importance. I found that the above cholehaematin solution causes in addition to the four bands mentioned, a fifth placed on the *F*-line, corresponding to the wave lengths $\lambda - 504 - 484$. Mac Munn noticed such a band in the crude bile solutions, but does not mention it as belonging to the pure cholehaematin¹⁾. It is therefore quite possible that my cholehaematin solutions were not as pure as those prepared by Mac Munn, they might for instance contain some urobilin, which causes a band in the spectral region named.

I was especially anxious to examine the absorptions caused by both colouring matter in the invisible part of the spectrum, because they are especially characteristic for all derivatives of the blood colouring matter and of chlorophyll. Phylloerythrine is characterised as I have shown by two bands, a broad and dark one in front of the k_{β} line and fainter band just behind that line. Cholehaematin causes a similar absorption, but of the two bands the darker and broader is placed behind the k_{β} line. An absolute identity is therefore also wanting in this case what may be also due to impurities contained in the crude cholehaematin solution at my disposal.

The identity of cholehaematin and phylloerythrine is according to the above results no doubt highly probable, but not absolutely certain. The irreproachable proofs can be supplied only by a comparison of the pure substances, isolated in the crystalline state. The difficulties in the preparation of pure phylloerythrine have been overcome. Not so in the case of cholehaematin. As far as I can judge a thousand of sheep biles would have to be worked up in order to isolate it in the pure state, a task which at the present time is beyond my powers. Should it at some future time be possible to surmount the difficulties and to prove that the two substances in question are really identical, there could not be any doubt that some of the chlorophyll or one of its derivatives is

¹⁾ Unfortunately, Mac Munn's original papers are not accessible to me. The above data I owe to Gamgee's excellent book mentioned before.

assimilated by the animal body and passed on, after undergoing some changes, by the portal system towards the liver and then to the gall bladder.

In view of the great difficulty in solving this question by purely chemical and physical methods, it would be worth while to attack it also by a physiological method. Wertheimers¹⁾ researches will be at this junction of considerable help. This author proved that the bile of the dog flowing from a temporary biliary fistula exhibited no absorption bands which appeared however after slowly injecting, varying quantities of sheeps bile into one of the femoral veins. This cholehaematic bile of the dog ought to be produced also by injecting a solution of phylloerythrine. Furthermore it is necessary yet to examine thoroughly the influence of various kinds of food on the nature of the bile colouring matters of herbivora.

I hope to be able to return to this subject at some future occasion. The action of reducing agents on phylloerythrine in view of the result quoted above of Mac Munn relating to cholehaematin, occupies my attention at the present moment.

27. M. W. STEKLOFF. **Addition ao Mémoire: „Sur la théorie des séries trigonométriques“.** Mémoire présenté par M. St. Zaremba m. c.

1. Dans mon Mémoire: „Sur la théorie des séries trigonométriques“ (Bulletin de l'Académie des sciences de Cracovie, novembre 1903), s'est glissée une inadvertance qui, n'ayant aucune influence sur l'exactitude des résultats, peut néanmoins donner lieu à un malentendu. Je crois de mon devoir de la corriger dans cette addition.

2. Je dis (p. 720, 721): „Or, les fonctions $F(\xi)$ et $\varphi(\xi, n)$ satisfont à toutes les conditions du lemme du numéro 2, comme nous l'avons déjà montré dans le numéro 3.

En appliquant ce lemme au cas considéré, on trouve

$$\begin{aligned} \lim_{n=\infty} \int_0^{2\pi} F(\xi) \varphi(\xi, n) d\xi &= \int_0^{2\pi} F(\xi) \lim_{n=\infty} \varphi(\xi, n) d\xi = \\ &= \int_0^{2\pi} F(\xi) \varphi_0(\xi) d\xi. \end{aligned}$$

¹⁾ Archive de Physiologie 1891. p. 724.

Bien que l'exactitude de ce résultat est hors de doute, quelques explications détaillées sont nécessaires.

Désignons par ε , ε' , ε'' , ε''' quatre quantités positives infiniment petites (voir p. 721 de mon Mémoire). On peut écrire

$$\int_0^{2\pi} F(\xi) \varphi(\xi, n) d\xi = \int_0^{x_0 - \eta - \varepsilon} + \int_{x_0 - \eta + \varepsilon'}^{x_0 + \eta - \varepsilon''} + \int_{x_0 + \eta + \varepsilon'''}^{2\pi} + \alpha,$$

où

$$\alpha = \int_{x_0 - \eta - \varepsilon}^{x_0 - \eta + \varepsilon'} + \int_{x_0 + \eta - \varepsilon''}^{x_0 + \eta + \varepsilon'''}$$

Or, quelle que soit la position du point ξ dans l'intervalle $(0, 2\pi)$, on a

$$|\varphi(\xi, n)| < A,$$

A étant un nombre fixe ne dépendant pas de n .

Soit M le maximum de $|F(\xi)|$; on trouve

$$|\alpha| < 4AM\delta = N\delta, \quad (1)$$

δ désignant le plus grand des nombres ε , ε' , ε'' , ε''' et se réduisant à zéro pour $\varepsilon = \varepsilon' = \varepsilon'' = \varepsilon''' = 0$.

Considérons l'intervalle, composé de trois intervalles particuliers

$$(0, x_0 - \eta - \varepsilon), (x_0 - \eta + \varepsilon', x_0 + \eta - \varepsilon''), (x_0 + \eta + \varepsilon''', 2\pi).$$

Les fonctions $\varphi(\xi)$ et $\varphi(\xi, n)$ satisfont, dans chacun de ces intervalles, à toutes les conditions du lemme du n° 3 (voir ce numéro).

En appliquant ce lemme au cas considéré, on trouve

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int_0^{x_0 - \eta - \varepsilon} F(\xi) \varphi(\xi, n) d\xi = \int_0^{x_0 - \eta - \varepsilon} F(\xi) \varphi_0(\xi) d\xi,$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int_{x_0 - \eta + \varepsilon'}^{x_0 + \eta - \varepsilon''} F(\xi) \varphi(\xi, n) d\xi = \int_{x_0 - \eta + \varepsilon'}^{x_0 + \eta - \varepsilon''} F(\xi) \varphi_0(\xi) d\xi,$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int_{x_0 + \eta + \varepsilon'''}^{2\pi} F(\xi) \varphi(\xi, n) d\xi = \int_{x_0 + \eta + \varepsilon'''}^{2\pi} F(\xi) \varphi_0(\xi) d\xi,$$

$\varphi_0(\xi)$ étant la fonction définie par les relations (8) du n° 3 de mon Mémoire.

Moyennant maintenant les égalités (p. 721)

$$\int_0^{x_0 - \eta - \varepsilon} F(\xi) \varphi_0(\xi) d\xi = 0, \quad \int_{x_0 + \eta + \varepsilon}^{2\pi} F(\xi) \varphi_0(\xi) d\xi = 0,$$

$$\int_{x_0 - \eta + \varepsilon'}^{x_0 + \eta - \varepsilon''} F(\xi) \varphi_0(\xi) d\xi = \pi \int_{x_0 - \eta + \varepsilon'}^{x_0 + \eta - \varepsilon''} F(\xi) d\xi,$$

on obtient l'égalité suivante

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int_0^{2\pi} F(\xi) \varphi(\xi, n) d\xi = \pi \int_{x_0 - \eta + \varepsilon'}^{x_0 + \eta - \varepsilon''} F(\xi) d\xi + \lim_{n \rightarrow \infty} \alpha,$$

ayant lieu quels petits que soient $\varepsilon, \varepsilon', \varepsilon'', \varepsilon'''$.

Supposant qu'ils tendent vers zéro et en passant à la limite, on trouve, eu égard à (1), l'égalité suivante

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int_0^{2\pi} F(\xi) \varphi(\xi, n) d\xi = \pi \int_{x_0 - \eta}^{x_0 + \eta} F(\xi) d\xi$$

et puis l'égalité (19) de mon Mémoire (p. 721).

3. Passons maintenant à la page 722 (n° 6) de ce Mémoire. Je dis: „En vertu des propriétés de la fonction $\varphi(\xi, n)$... on peut affirmer qu'il existe un nombre ν tel qu'on aura, pour $n \geq \nu$ et pour toutes les valeurs de ξ dans l'intervalle $(0, 2\pi)$,

$$|\varphi(\xi, n) - \varphi_0(\xi)| < \varepsilon,$$

ε étant un nombre positif donné à l'avance.“

Il est vrai qu'on peut raisonner, pour établir l'inégalité

$$(2) \quad \left| S_n - S \right| < \varepsilon \frac{M}{\eta},$$

comme si cette assertion était exacte, mais elle est inexacte par elle-même.

Pour éviter tout le malentendu il faut la remplacer par la suivante:

„En vertu des propriétés de la fonction $\varphi(\xi, n)$, indiquées dans le numéro 3, on peut affirmer qu'il existe un nombre ν tel qu'on aura, pour $n \geq \nu$ et pour toutes les valeurs de ξ dans l'intervalle, composé de trois intervalles particuliers

$$(0, x_0 - \eta - \varepsilon_1), (x_0 - \eta + \varepsilon_2, x_0 + \eta - \varepsilon_3), (x_0 + \eta + \varepsilon_4, 2\pi),$$

$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4$ étant des nombres positifs donnés à l'avance,

$$|\varphi(\xi, n) - \varphi_0(\xi)| < \varepsilon.$$

Remarquant que

$$\int_0^{2\pi} F(\xi) [\varphi(\xi, n) - \varphi_0(\xi)] d\xi = \int_0^{x_0 - \gamma_1 - \varepsilon_1} + \int_{x_0 - \gamma_1 + \varepsilon_2}^{x_0 + \gamma_1 - \varepsilon_3} + \int_{x_0 + \gamma_1 + \varepsilon_4}^{2\pi} + \alpha$$

et que (voir le numéro précédent)

$$|\alpha| < 2N\delta,$$

on trouve

$$|S_n - S| < \frac{\varepsilon}{2\pi\eta} \left[\int_0^{x_0 - \gamma_1 - \varepsilon_1} |F(\xi)| d\xi + \int_{x_0 - \gamma_1 + \varepsilon_2}^{x_0 + \gamma_1 - \varepsilon_3} |F(\xi)| d\xi + \int_{x_0 + \gamma_1 + \varepsilon_4}^{2\pi} |F(\xi)| d\xi \right] + \frac{2N\delta}{2\pi\eta},$$

d'où l'on tire, pour $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \varepsilon_4 = 0$, l'inégalité (2) et, puis, l'inégalité (21) du n° 6 de mon Mémoire.

4. En terminant ces remarques je profite de l'occasion pour corriger quelques fautes d'impression du Mémoire dont il s'agit:

	au lieu de	lisez
p. 721, ligne 6	$\lim_{\varepsilon'''+\gamma+\varepsilon'''} \int_0^{2\pi}$	$\lim_{\varepsilon'''+0} \int_0^{2\pi}$
" 721, " 19	$b_k \cos kx_0$	$b_k \sin kx_0$
" 740, " 2	$b'_k = \frac{1}{2} \int_{\alpha}^{\beta} \varphi(x) \cos kx dx$	$a'_k = \frac{1}{\pi} \int_{\alpha}^{\beta} \varphi(x) \cos kx dx$

Kharkow, le 24 avril 1904.

28. M. JEAN STACH. *Spostrzeżenia nad zmianą uzębienia i powstawaniem zębów trzonowych u ssawców. (Über die Entstehung des Ersatzgebisses und der Backenzähne bei den Säugetieren).* (Sur les changements de dentitions et sur la genèse des dents molaires chez les mammifères). Mémoire présenté par M. H. Hoyer m. c.

Verfasser bespricht in ausführlicher und kritischer Weise die über den Zahnwechsel und über die Entstehung der Molaren der Säugetiere veröffentlichten Theorien der verschiedenen Autoren und geht dann zu seinen eigenen Untersuchungen über. Dieselben wurden hauptsächlich an Kaninchen ausgeführt, von denen dem Verf.

eine lückenlose Serie von den frühesten Entwicklungsstadien an bis zu erwachsenen Tieren vorlag. Obwohl sich bei dieser Ordnung von Säugern die Zahnleiste abweichend von anderen Ordnungen verhält, da sie nicht die ganze Länge des Kiefers als eine kontinuierliche Epitheleinsenkung einnimmt und infolgedessen auch die Gruppierung der Zähne in den Kiefern eine andere als bei anderen Ordnungen ist, so besteht in dem Entwicklungsgange der einzelnen Zähne und Zahngruppen dennoch eine recht weitgehende Übereinstimmung. Verf. hat bei seinen Studien seine Aufmerksamkeit besonders auf das Verhalten des Endes der Zahnleiste sowie auf das Verhältnis der Zahnkeime zu der Verknöcherung der Kiefer gerichtet. Diese Studien haben den Verf. zu Ergebnissen geführt, welche nicht nur über die Entwicklung des Gebisses des Kaninchens einigen Aufschluss geben, sondern auch Schlüsse auf die Dentitionen und die Entstehung der Molaren bei Säugern überhaupt zu machen gestatten.

Die Anlage der Zahnleiste. Wie durch die Untersuchung von Röse über die Entwicklung der Zähne beim Menschen bekannt ist, legt sich die Zahnleiste bereits sehr frühzeitig an. Sie tritt anfangs in Form einer Verdickung des Epithels zu Tage, welches sich alsbald in Tiefe senkt und bei Tieren mit einem vollständigen Gebisse ununterbrochen den Kieferrändern entlang verläuft. Beim Kaninchen legt sich zwar die Zahnleiste ebenso als eine kontinuierliche Verdickung an, wenigstens im Oberkiefer, senkt sich aber nur im vorderen und hinteren Teile der Kiefer in die Tiefe ein und bildet an diesen Stellen die Anlage für die Schneidezähne resp. Prämolaren; dazwischen bleibt eine Lücke, in welcher die Zahnleiste nicht in die Tiefe wächst. Nachdem sich die Zahnleiste angelegt hat, verlängern sich auch die Kiefer in ihren hinteren Abschnitten langsam, aber beständig. Diesem Wachstum der Kiefer folgt auch die Zahnleiste. Man kann also in der Entwicklung der Zahnleiste bei Säugern zwei Perioden des Wachstums unterscheiden. Die erste würde den Zeitraum umfassen, in welchem sich die Zahnleiste fast gleichzeitig auf dem gesamten Kiefer des jungen Embryo angelegt hat und in die Tiefe gewachsen ist, der zweite den Zeitraum, in welchem die Zahnleiste langsam weiter wächst in dem Masse, wie sich der Kiefer verlängert.

Die Entwicklung der ersten Zahnreihe. Bald nachdem sich die Zahnleiste in die Tiefe gesenkt hat, tritt an derselben

eine Reihe von Vorwölbungen auf, welche sich verlängern und kolbenförmig verdicken. Es sind dies die Zahnanlagen. Dieselben legen sich gleichzeitig in der ganzen Länge der primitiven Zahnleiste an. Die Unterschiede in dem Auftreten der Zahnanlagen in dem vorderen und hinteren Abschnitte dieser primitiven Zahnleiste sind, wenn überhaupt vorhanden, sehr gering. So kann man z. B. beim 9-wöchentlichen menschlichen Embryo von 3·2 cm. Länge, wie Rüse berichtet, im Oberkiefer im ganzen 8 Vorwölbungen unterscheiden, die alle gleichzeitig entstanden sind. Sechzehn Tage später kommen bei einem Embryo von 4 cm. Länge noch 2 weitere hinzu, welche das Milchgebiss des Menschen vervollständigen. Alle diese fast gleichzeitig angelegten Zahnkeime gehören demjenigen Abschnitte der Zahnleiste an, welcher sich während der ersten Periode entwickelt hat.

Wesentlich später legen sich aus dem Endabschnitte der Zahnleiste die weiteren Zähne an. Es geschieht das erst dann, wenn die Kiefer eine entsprechende Länge erlangt haben. Wie bekannt, legt sich der 3 Molar (Weisheitszahn) erst im 5-ten Lebensjahre an und schneidet eventuell erst im 20-ten durch.

Ganz analoge Verhältnisse finden sich auch beim Kaninchen. Bei neugeborenen Tieren sind wie Fig. 1 dartut, 4 Zahnanlagen sichtbar. Die beiden ersten befinden sich auf einem fast gleichen Entwicklungsstadium sowohl hinsichtlich der Grösse der Keime wie der Dicke der Dentinschicht. Es sind dies die Milchprämolaren, welche sich sogleich nach der Einsenkung der Zahnleiste gleichzeitig entwickelt haben. Die beiden anderen Zahnkeime (der dritte und vierte der Fig. 1) unterscheiden sich sowohl von den vorhergehenden wie auch untereinander hinsichtlich ihres Entwicklungsgrades. Beim dritten beginnt das Dentin sich eben auf der Kuppe der Zahnpapille zu bilden, der vierte befindet sich noch auf dem glockenförmigen Stadium. Beide haben sich nämlich später entwickelt in dem Masse, wie sich der hintere Kieferabschnitt und mit demselben die Zahnleiste verlängert hat.

Der Unterschied in dem Entwicklungsgrade der Zahnkeime tritt noch deutlicher im Oberkiefer des neugeborenen Kaninchens zu Tage. In Fig. 6 sind 5 Zahnkeime in einem Schnitte getroffen. Drei Milchprämolaren sind hier ebenfalls gleichmässig entwickelt, da sie fast gleichzeitig angelegt wurden. Der erste Keim ist in der Abbildung kleiner und in der Entwicklung scheinbar zurück. Es

kommt dies daher, weil derselbe tangential angeschnitten ist. Auf den weiteren Schnitten der Serie hat derselbe die Grösse der anderen. Die weiteren Zahnkeime sind nur schwach entwickelt, am vierten bildet sich gerade die Falte aus, durch welche der Kaninchenzahn zweiblättrig wird, und am fünften ist nur die Zahnpapille angelegt. Der sechste Keim (für den dritten Molaren) ist noch gar nicht vorhanden. Derselbe soll sich erst aus dem verdickten Ende der Zahnleiste herausbilden, welche über dem fünften Zahnkeim sichtbar ist. In diesem Stadium ist in dem Oberkiefer noch kein Raum für ihn vorhanden, die Zahnleiste reicht bis zu seiner äussersten Grenze und die letzten Zahnkeime liegen übereinander und nehmen so viel Raum ein wie einer der Prämolaren.

Bei Tieren, die lange Kiefer besitzen, wie Hund und Schwein, tritt der Unterschied in dem Entwicklungsgrade der ersten von der vertieften Zahnleiste sich gleichzeitig ausbildenden Zahnkeime und den weiteren ebenso scharf hervor. Während die Zähne in den vorderen und mittleren Kieferabschnitten sich fast gleichzeitig anlegen und dann hervorbrechen, verspätet sich im hinteren Teile gleichfalls wie bei Kaninchen die Anlage und Ausbildung der Zähne. So bricht beim Schwein der letzte Molar erst am Ende des zweiten Jahres durch. Beim Menschen erscheint derselbe, wie oben gesagt, erst im 20-sten Jahr.

Die Zugehörigkeit der Molaren zu der Milchzahnreihe. Obgleich die Zähne im hinteren Kieferabschnitt, die als Molaren bezeichnet werden, viel später als die Milchzähne, welche in den vorderen und mittleren Kieferabschnitten sich befinden, sich anlegen und in verschiedenen Intervallen hervorbrechen, so bilden sie mit den letzteren doch eine kontinuierliche Serie von Zahnkeimen, welche sich aus der Zahnleiste in derselben ersten Reihe, wie jene entwickelt haben. Die Einheitlichkeit und Kontinuität dieser Reihe ist stets deutlich sichtbar, wenn man nur die Anlage der Zahnleiste und die Entwicklung der Zahnkeime aus derselben von genügend frühen Entwicklungsstadien an verfolgt. Die Zugehörigkeit der Molaren zu der Milchzahnreihe offenbart sich jedoch auch noch in späteren Entwicklungsstadien. Die Keime der Milchzähne bewahren noch lange ihre Verbindung mit der Zahnleiste, während das Ende derselben weiter wächst und später die Anlage der Molaren bildet, wie dies auf Fig. 6 zu sehen ist.

Die Molaren bilden also die Fortsetzung der Milchzähne, und

die Ursache, weshalb sie sich so spät entwickeln und scheinbar eine gesonderte Stellung einnehmen, ist in dem langsamen Wachstum des hinteren Kieferabschnittes und dem hierdurch an dieser Stelle beschränkten Wachstum der Zahnleiste zu suchen.

Verhalten des Kaudalendes der Zahnleiste. Beim weiteren Wachstum des hinteren Kieferabschnittes, verlängert sich auch in gleichem Masse die Zahnleiste. Ihr Kaudalende verdickt sich zur Anlage eines neuen Zahnkeimes, der sich späterhin von der Zahnleiste ablöst, während die Zahnleiste selbst über diesen Keim hinweg weiter wächst. Diesen Vorgang veranschaulicht Fig. 2 und 6, in welchen sich das verdickte kaudale Ende der Zahnleiste über die Keime der zweiten Molaren hinweg fortsetzt, um den dritten Molaren anzulegen. Bei einem sechstägigen Kaninchen sind die dritten Molaren in dem Ober- und Unterkiefer bereits angelegt, trotzdem aber wächst die Zahnleiste (Fig. 3) über diese Keime hinweg und verdickt sich, gleich als wenn noch eine weitere Zahnanlage aus ihr hervorgehen sollte. Zur Ausbildung derselben kommt es jedoch nicht, weil das Knochengewebe der Kiefer ihr entgegenwächst.

Dieses Verhalten der Zahnleiste in ihrem Kaudalabschnitte ist sehr bemerkenswert aus dem Grunde, weil sich darin ihre grosse Lebensfähigkeit dokumentiert. Infolge dieser Lebensfähigkeit könnte die Zahnleiste der Säuger eine entsprechend lange Reihe von Zähnen wie bei niederen Wirbeltieren bilden. Die Verkürzung der Kiefer, wie dies verschiedene Autoren für die Säuger annehmen, und die stärkere Ausbildung derselben haben jedoch dieser Verlängerung der Zahnleiste Schranken gesetzt. Verlängert sich der Kiefer, so wächst auch die Zahnleiste ungehindert weiter und es bildet sich aus ihr eine lange Reihe von hintereinander stehenden Zähnen.

Eine solche Verlängerung der Kiefer und zugleich der Zahnreihe nimmt der Verf. z. B. für die Delphiniden an, welche zuweilen bis 200 Zähne besitzen. Diese grosse Anzahl von Zähnen ist nicht als ererbt zu betrachten, da nach der Ansicht von Weber die Vorfahren der Zahnwale sich von anderen Säugern bezüglich der Anzahl der Zähne durchaus nicht unterschieden haben.

Ähnlich verhält sich das Wachstum der Zahnleiste beim Manatus, bei welchem in dem Kiefer jederseits 8—10 Molaren sich befinden. Nach Krauss entwickeln sich bei diesem Tiere am hinteren Ende der Zahnleiste beständig neue Zähne, doch wird durch

dieselben jene Reihe von Molaren nicht verlängert, sondern es werden durch sie die mit der Zeit ausfallenden Zähne der Reihe ersetzt in der Weise, dass die ganze Reihe sich nach vorn an die Stelle der ausgefallenen Zähne verschiebt.

Es scheint dies der gleiche Vorgang zu sein, der sich auch bei den Elephanten abspielt. Bekanntlich besteht beim Elephanten ausser zwei oberen Schneidezähnen je ein Mahlzahn in jeder Kieferhälfte. Hinter diesem bildet sich im Kiefer ein neuer Zahn aus, welcher nach seiner völligen Ausbildung auf den ersteren einen Druck ausübt, ihn schliesslich verdrängt und selbst an dessen Stelle tritt. In dieser Weise wechseln in jeder Kieferhälfte 6 Mahlzähne, von denen die drei ersten als Milchmolaren, die übrigen drei als wirkliche Molaren angesehen werden. Da dieselben jedoch stets hintereinander und nicht übereinander auftreten, so erscheint es dem Verf. angemessener, statt zwei Dentitionen anzunehmen, den Zahnwechsel durch Einwachsen der Zahnleiste in den hinteren Kieferabschnitt zu erklären, aus der nur eine Zahnreihe hervorgeht. Diese Art der Zahnbildung ist erst bei späteren Formen der Elephanten eingetreten, denn beim Dinotherium entwickelten sich die bleibenden Zähne unter den Milchzähnen.

Die Lebensfähigkeit der Zahnleiste und ihre Tendenz zur Weiterentwicklung bekundet sich übrigens auch noch beim Menschen, bei welchen zuweilen überzählige vierte Molaren auftreten.

Aus den Befunden des Verf. sowie den angeführten Beispielen geht hervor, dass die Zahnleiste der Säugtiere in hohem Grade ebenso wie bei niederen Wirbeltieren die Fähigkeit besitzt, sich über die ganzen Kiefer auszubreiten und so lange neue Zahnanlagen zu bilden, als sich in den Kiefern Raum für dieselben findet.

Verhalten des lingualen Randes der Zahnleiste. Untersucht man Kiefer von älteren Embryonen an Sagittalschnitten, so erkennt man die Zahnleiste noch in ihrer ganzen Ausdehnung, und zwar über und lingualwärts von den bereits angelegten Zahnkeimen. An Querschnitten stellt sich dieselbe in Form eines schmalen, kurzen Streifens dar, an welchem in gewissen Abständen die bereits ziemlich weit fortgeschrittenen Keime der Milchzähne herabhängen. An Schnitten von späteren Stadien erkennt man an dem lingualwärts vorgeschobenen Rande der Zahnleiste neben den An-

lagen der Milchzähne weitere kolbenförmige Vorwölbungen. Dieselben wachsen in die Tiefe, ordnen sich auf der Zungenseite entweder neben oder unter den Milchzahnanlagen an und stellen die Keime für die bleibenden Zähne dar. Doch ist hier zu bemerken, dass sich der Rand der Zahnleiste erst dann nach der Zungenseite des Kiefers verschiebt und die Keime für die bleibenden Zähne abgibt, wenn die Milchzahnanlagen bereits mit einer dünnen Dentinschicht versehen sind.

Bei Tieren, deren Kiefer wie beim Hunde lang sind und bei denen die Anzahl der Zahnkeime, die sich fast gleichzeitig in der ersten Reihe anlegen und entwickeln gross ist, können auch die Keime der zweiten Reihe in grösserer Anzahl entstehen. Sie beschränken sich jedoch nur auf denjenigen Abschnitt der Zahnleiste, welcher sich während der ersten Periode in die Tiefe gesenkt hat. Denn die hinter den Milchzähnen sich entwickelnden Molaren haben, wie Fig. 6 dartut, einen derartigen Entwicklungsgrad noch nicht erreicht, dass sich bei ihnen die Ersatzanlagen bilden könnten.

Die späte Anlage der Molaren, ihr langsames Wachstum infolge ihres komplizierten Baues verursachen, dass der Rand der Zahnleiste nicht früher über dieselben hinauswächst als bei den Zähnen im vorderen Kieferabschnitt.

Es besteht also eine gewisse Abhängigkeit zwischen den Zahnkeimen der ersten und zweiten Reihe, welche sich darin offenbart, dass die Keime der zweiten Reihe erst dann angelegt werden, wenn diejenigen der ersten Reihe bereits in der Entwicklung ziemlich weit vorgeschritten sind. Diese Beziehungen zwischen dem angelegten Keim und dem sich neu bildenden besteht übrigens, wenn auch in geringerem Grade bei niederen Wirbeltieren wie Triton und Lacerta.

Ausnahmsweise lässt sich beobachten, dass die Zahnleiste auch über die Anlagen der Molaren sich lingualwärts wendet und dort weitere Anlagen zum Ersatz der bleibenden Zähne bildet. In dieser Weise deutet der Verf. die von Leche beobachteten und beschriebenen Fälle von Keimen auf der Zungenseite der Kiefer von Scalops und Desmodus. Derartige kolbenförmige Verdickungen der Zahnleiste beobachtete Leche auch lingualwärts vom ersten Molaren bei der Hauskatze und neben dem ersten oberen Molaren vom Seehund, bei welchem der Keim sogar Glockenform besitzt.

Die Zahnleiste kann sogar mit ihrem lingualen Rande noch über die Anlage der bleibenden Zähne hinaus wachsen und Keime für weitere Zähne bilden (postpermanente Dentition nach Leche). Doch geschieht das nur in den Fällen, wenn die bleibenden Zähne sich sehr schnell ausgebildet und einen gewissen Entwicklungsgrad erreicht haben. Es sind dies verhältnismässig sehr seltene Fälle, welche Leche nur an den bereits angeführten Tieren, Scalops und Desmodus und ferner beim Igel, Kükenenthal bei Pinnipediern und Röse beim Menschen beobachtet haben. Ja es können sich aus diesen Anlagen der Zahnleiste Zähne von ganz normalem Bau und vollkommener Form herausbilden, wie Leche einen solchen bei *Erinaceus micropus* neben dem vierten bleibenden Prämolaren beobachtet hat. Auch würden hierher die von den Zahnärzten beschriebenen Fälle zu rechnen sein, in denen beim Menschen noch Ersatzzähne an Stelle der bleibenden Schneidezähne und Prämolaren auftreten.

Mit der Ausbildung der bleibenden Zahnanlagen hat sich also nach Ansicht des Verf. das Material der Zahnleiste zur Bildung von neuen weiteren Zahnkeimen auf ihrer lingualen Seite keineswegs erschöpft. Es tritt vielmehr in der Zahnleiste ähnlich wie bei Reptilien und anderen niederen Wirbeltieren die Tendenz zu Tage, nicht nur möglichst weit kaudalwärts in die Länge zu wachsen, sondern sich auch lingualwärts möglichst weit auszubreiten und viele neue Reihen mit der gleichen Anzahl von Zähnen zu bilden.

Das Wachstum des Knochengewebes in den Kiefern. Bezüglich der Frage, weshalb sich bei dieser Wachstumsfähigkeit der Zahnleiste bei Säugetieren auf ihrem lingualen Rande weder Ersatzzähne für die Molaren, noch weitere Zahnreihen neben den bleibenden Zähnen entwickeln, ist die Entwicklung und das Wachstum des Knochengewebes in den Kiefern in Betracht zu ziehen.

Das Knochengewebe beginnt sich in den Kiefern bereits frühzeitig bei Embryonen von Säugetieren zu entwickeln, und zwar in der Zeit, wenn die Zahnleiste sich vertieft. Sie erscheint im Unterkiefer als ein längs des Meckelschen Knorpels sich hinziehender Streifen. Derselbe breitet sich sehr bald nach allen Richtungen aus und nähert sich der Zahnleiste, welche inzwischen die Reihe der Milchzahnkeime hervorgebracht hat. Aber erst nachdem diese eine

gewisse Grösse erreicht haben und die Zahnleiste die Anlagen der bleibenden Zähne hervorgebracht hat, begegnen sich Zahnleiste und Knochengewebe. Dasselbe beginnt jetzt sehr stark zu wachsen, umgibt die Milchzähne samt den Anlagen der bleibenden Zähne und verbreitet sich schliesslich über den ganzen vorderen und mittleren Abschnitt des Kiefers. Die Zahnleiste wird dadurch in diesen Abschnitten gleichsam durch knöcherne Wände eingengt.

Das Wachstum des Knochengewebes im Unterkiefer veranschaulichen die der Arbeit beigelegten Figuren. Dieselben sind sämtlich mittels eines Zeichenapparates und bei derselben Vergrösserung gezeichnet und geben das Verhältnis der Zahnleiste und den aus ihr hervorgegangenen Zahnanlagen zu dem wachsenden Knochengewebe wieder, ohne jedoch auf weitere histologische Details Rücksicht zu nehmen.

Fig. 1 stellt einen Längsschnitt durch den Unterkiefer eines neugeborenen Kaninchens dar, in welchen vier in einer Reihe stehende

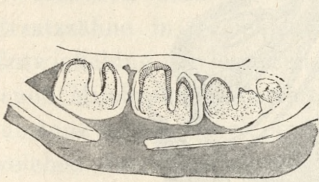


Fig. 1.

Unterkiefer eines neugeborenen Kaninchens.

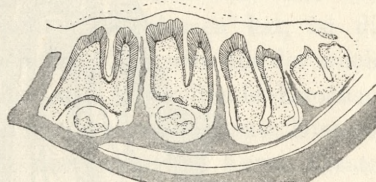


Fig. 2.

Unterkiefer eines 2 Tage alten Kaninchens.

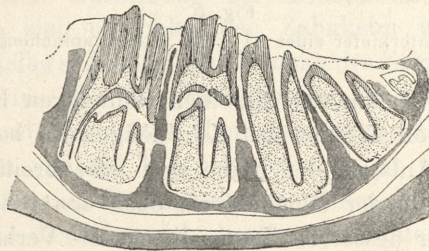


Fig. 3.

Unterkiefer eines 6 Tage alten Kaninchens.

Anlagen sichtbar sind. Die beiden ersten sind in ihrer Entwicklung bereits so weit vorgeschritten, dass sich von dem lingualen Rande der Zahnleiste die Keime für die bleibenden Zähne abzweigen

konnten. Dieselben sind in der Figur nicht sichtbar. Die beiden anderen Zahnanlagen der Reihe sind in der Entwicklung noch zurück.

Das Knochengewebe hat zu dieser Zeit bereits die ganze Basis des Unterkiefers eingenommen und dringt auch zwischen die beiden

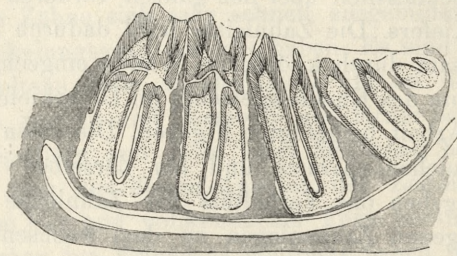


Fig. 4.

Unterkiefer eines 11 Tage alten Kaninchens.

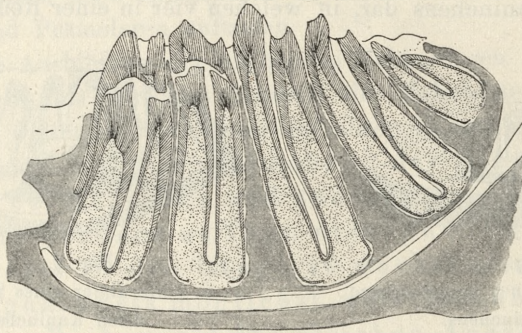


Fig. 5.

Unterkiefer eines 21 Tage alten Kaninchens.

ersten Zahnanlagen ein, um dieselben samt ihren Ersatzkeimen zu umschliessen. Auch beginnt das Knochengewebe bereits unter den anderen beiden Anlagen der Reihe sich auszubreiten, obwohl dieselben das Stadium der Glockenform eben erst passiert haben.

Im Oberkiefer desselben Tieres liegen die Verhältnisse ähnlich. Da der Kiefer jedoch etwas länger ist, so hat sich hier eine grössere Anzahl von Zahnanlagen der erste Reihe, nämlich drei, stärker entwickelt und es bildeten sich deshalb auch drei Ersatzkeime. Die beiden weiteren später gebildeten Zahnanlagen der ersten Reihe befinden sich dagegen auf einem noch sehr niedrigen Entwicklungsstadium. Die Zahnleiste ist über den Spitzen der Zähne in ihrer

ganzen Ausdehnung sichtbar und verdickt sich an ihrem kaudalen Ende.

Die Knochensubstanz verhält sich hinsichtlich ihrer Ausdehnung ganz ähnlich wie im Unterkiefer. Die drei ersten Zahnanlagen samt

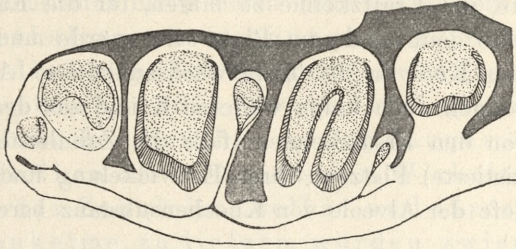


Fig. 6.

Oberkiefer eines neugeborenen Kaninchens.

Ersatzkeimen liegen bereits in tiefen knöchernen Alveolen, während der hintere Teil des Oberkiefers von Knochengewebe noch frei ist.

Dadurch dass die Knochensubstanz die Milchzähne und ihre Ersatzzähne in gemeinsamen Alveolen eingeschlossen hat, ist die Entwicklung der letzteren sehr erschwert. Einerseits übt der wachsende Milchzahn, andererseits die weiter sich ausbreitende Knochensubstanz einen Druck auf den Keim der Ersatzzähne aus. Dieselbe weichen daher nach unten aus. Wie der anfänglich kurze Ersatzkeim sich allmählich zwischen Milchzahn und Alveolenrand bis fast zur Basis der Milchzahnes verlängert, ist aus Fig. 6 zu ersehen. Derselbe wächst noch weiter unter den Milchzahn herab. Das Wachstum und die weitere Ausbildung des Milchzahnes wird durch den unter demselben sich entwickelnden Zahnkeim wesentlich beeinflusst, indem derselbe sich unter dem Drucke des Zahnkeimes schliesst und schliesslich aus dem Zahnfach herausgehoben wird.

Bei einem zwei Tage alten Kaninchen ist die Anzahl der Zähne noch unverändert, wie aus Fig. 2 zu ersehen ist, doch sind dieselben stark gewachsen, ja die beiden ersten haben ihre normale Grösse fast erreicht und befinden sich bereits im letzten Stadium ihrer Existenz. Hinter diesen beiden Zähnen sehen wir zwei weitere Zahnanlagen, welche dasjenige Stadium erreicht haben, in welchem sich aus der Zahnleiste neben den Zahnanlagen der ersten Reihe gewöhnlich die Keime für die bleibenden Zähne ablösen. Dies geschieht aber nicht und wir sehen von der Zahnleiste nur ihr verdicktes Ende über dem vierten Zahne.

Das Knochengewebe hat sich nämlich inzwischen so weit ausgebreitet und sämtliche Zahnanlagen in Alveolen, deren Wände bis fast zur Zahnspitze reichen, eingeschlossen, dass, falls der linguale Rand der Zahnleiste über diese beiden letzten Zahnanlagen hinwegwachsen könnte, um Ersatzkeime zu bilden, für die Entwicklung einer Zahnpapille dennoch kaum Platz sein würde und noch weniger ein solcher Keim in die Tiefe wachsen könnte. Aus demselben Grunde können auch keine weiteren Keime aus der Zahnleiste lingualwärts von den Ersatzkeimen (falls die Zahnleiste dort überhaupt noch existierte) Platz zu ihrer Entwicklung finden, da letztere in der Tiefe der Alveole von Knochensubstanz bereits allseitig umgeben sind.

Bei einem vier Tage alten Kaninchen erscheint der fünfte Zahn der ersten Reihe (der dritte Molar), wenn der Kiefer sich entsprechend verlängert hat. Nachdem sich dieser Keim von der Zahnleiste abgelöst hat, verschwindet die letztere keineswegs, denn wir sehen dieselbe noch bei einem 6 Tage alten Kaninchen (Fig. 3), und zwar mit bedeutend verdicktem Ende, wodurch der Anschein erweckt wird, als ob noch ein weiterer Keim entstehen sollte. Das Knochengewebe hat jedoch unterdessen sogar den noch freien Raum am hinteren Rande des Kiefers eingenommen, so dass Zahnleiste und Knochengewebe auch dort zusammentreffen. Zwar verlängert sich noch der Kiefer bei der späteren Entwicklung (Fig. 4 und 5), jedoch nur durch Apposition von Knochensubstanz, infolgedessen kann aber die Zahnleiste nicht weiter wachsen und geht schliesslich zu Grunde. Das Knochengewebe breitet sich indessen weiter aus und umfasst die Zahnanlagen, ohne dass jedoch diese ihre Lage ändern.

In der Bildung der Zahnleiste und des Knochengewebes lassen sich also zwei Phasen erkennen. In der ersten würden Zahnleiste und Knochengewebe sich neben einander ungehindert entwickeln, ohne sich anscheinend zu beeinflussen. Die Zahnleiste verhält sich in dieser Phase ähnlich wie bei niederen Wirbeltieren, indem zahlreiche Keime aus ihr entstehen, und zwar auch in ihrem vorderen Abschnitt auf der Lingualseite. In der zweiten Phase würde das Knochengewebe eine stärkere Ausbildung erfahren und die Zahnleiste und die aus ihr hervorgegangenen Zahnanlagen von dem Wachstum des Knochengewebes derartig beeinflusst werden, dass sie in

ihrer weiteren Ausbreitung stark behindert wird. Als Folgeerscheinung dieser Beeinflussung von Seiten des Knochengewebes sieht Verf. die Unterdrückung der Bildung der Ersatzzähne für die letzten Zähne der ersten Reihe, wie auch die Ausbildung des Diphyodontismus im vorderen Teile des Kiefers an.

Das verhältnismässig nur geringe Wachstum der Kiefer in die Länge bei Säugern sowie die starke Entwicklung des Knochengewebes sind diejenigen Faktoren, welche der Bezahnung der Säuger eine andere Form verleihen als bei niederen Wirbeltieren. Hinsichtlich der Zahnleiste selbst und ihrer Fähigkeit, neue Zahnkeime zu liefern, würden zwischen niederen und höheren Wirbeltieren keine Unterschiede bestehen.

Betrachtungen über den Zahnwechsel. Vergleichen wir die Bildung der Zähne bei niederen Wirbeltieren mit derjenigen bei höheren, so sehen wir, dass bei ersteren die Zähne mit nur wenigen Ausnahmen (Labirynthodontia, Theriodontia) eine einfachere Form besitzen und verhältnismässig lose befestigt sind. Sie werden leicht beschädigt und zerstört und müssen daher beständig durch neue Zähne ersetzt werden. Als Beispiel sei die Bezahnung beim Hechte (*Esox lucius*) angeführt, welche beständig geändert wird, indem an Stelle der unbrauchbar gewordenen Zähne stetig neue gebildet werden. Dieselben entwickeln sich auf der lingualen Seite der Kiefer fast unmittelbar unter dem Epithel, wachsen und rücken dabei auf den Kieferrand, wo sie in der Masse, als die auf den Kieferrändern stehenden Zähne verbraucht werden, dieselben ersetzen. Verf. sieht diesen beständigen Zahnwechsel als eine Regenerationserscheinung an, wie eine solche in dem Epithel der äusseren Haut oder der Schleimhäute vonstatten geht. Die Regenerationsfähigkeit des Zahnapparates ist keineswegs grösser als diejenige anderer Organe der niederen Tiere und unterscheidet sich auch sogar in nichts von der Regenerationsfähigkeit der anderen Organe.

Bei phylogenetisch höher stehenden Ordnungen, hat sich dieser primitive Zahnapparat mehr vervollkommenet, indem die Zahnleiste für denselben eintritt. Bei diesen Tierformen entwickelt sich während der ganzen Lebensdauer aus der Zahnleiste eine Reihe von Zähnen nach der andern. Die sich beständig bildenden Zahnreihen rücken

wie z. B. beim Triton oder der Eidechse unter dem Epithel auf den Kiefferrand und ersetzen so die unbrauchbar gewordene Reihe. Die einzelnen Zähne sind hier zwar mit den Kieferknochen verwachsen, doch ist diese Befestigung infolge des beständigen Wechsels der Zähne eine nur lose. Es hat also auch bei diesen Tieren das Epithel, welches zu einer Zahnleiste sich geordnet hat, die Fähigkeit bewahrt, Zähne zu bilden, welche sich beständig erneuern können.

Bei Säugern hat das Epithel sowohl der Haut als auch der Schleimhäute die Fähigkeit sich zu erneuern ebenfalls noch in hohem Masse bewahrt, infolgedessen tritt auch in der Zahnleiste diese Fähigkeit zu Tage, indem die Zahnleiste sich so weit als möglich kaudalwärts ausbreitet. Doch tritt bei den Säugetieren dieser Ausbreitung der Zahnleiste ein neuer Faktor entgegen, der hemmend wirkt, das ist das Knochengewebe. Unter dem Einflusse des Knochenwachstums macht sich ein Unterschied in der Gestaltung der aus der Zahnleiste sich entwickelnden Zahnkeime geltend. In dem vorderen und mittleren Theile der Kiefer entwickeln sich die Zahnkeime verhältnismässig schnell, während dieselben in dem hinteren Theile entweder noch gar nicht vorhanden sind oder eben erst angelegt werden, weil noch kein Raum vorhanden ist.

Wie bei den niederen Vertebraten gehen nun aus der Zahnleiste neue Keime in den vorderen Kieferabschnitten hervor, und zwar erst dann, wenn die Zähne der ersten Reihe bereits eine gewisse Grösse erreicht haben. Es entsteht in dieser Weise eine zweite Zahnreihe hinter der ersten, deren Aufgabe es ist, die verbrauchten Zähne der ersten Reihe ebenso wie dies bei niederen Vertebraten geschieht, zu ersetzen. Diese zweite Reihe ist jedoch nur kurz, weil die hinteren Zähne der ersten Reihe (die Molaren) sich noch auf einer so niedrigen Entwicklungsstufe befinden, dass sich Ersatzkeime auf der lingualen Seite nicht bilden können. Eine derartige Entwicklungsstufe, in welcher eine Schicht Dentin auf diesen Keimen gebildet ist, erlangen die hinteren Zähne der ersten Reihe erst ziemlich spät, wenn nämlich die Kiefer eine entsprechende Länge erreicht haben. Dann hat aber auch das Knochengewebe bereits eine solche Ausdehnung gewonnen, dass alle Zahnanlagen auch die hintersten von Knochensubstanz völlig umschlossen werden und für neue in diesem Abschnitte sich entwickelnde Zahnkeime kein Platz vorhanden ist. Die Zahnleiste hat also bei Säugetieren nur zwei Zahnreihen von verschiedener Länge hervorgebracht.

Wie bereits von verschiedenen Forschern oftmals hervorgehoben worden ist, ist der kräftige Kauapparat der Säuger unter dem Einflusse der Lebensbedingungen entstanden. Die langen, weniger wirksamen Kiefer haben sich an ihrem hinteren Ende verkürzt und zugleich verbreitet, um den Kaumuskeln mehr Raum für ihre Anheftung zu gewähren. Diesen Veränderungen haben sich auch die Zähne angepasst, indem die ursprünglich einfache Zahnpapille sich vergrössert und an ihr seitlich Falten auftreten, welche die Zahnkrone umgestalten. Statt des einfachen Kegelzahns, der seiner Form nach der ursprünglichen Form der Zahnpapille entspricht, wie eine solche in der ontogenetischen Entwicklung stets auftritt, erscheint mit der Zeit bei den Säugern ein breiter Zahn, welcher mit zahlreichen mit Schmelz bedeckten Höckern versehen ist. Die Anzahl der Höcker ist umso grösser, je näher der Zahn dem Punkte des grössten Druckes liegt. Im Zusammenhang hiermit steht auch die frühzeitige Verknöcherung der Kiefer, da für die so mächtig sich entwickelnden Zähne eine starke Befestigung derselben notwendig wird.

Alle diese Bedingungen wirken auf die Zahnleiste zurück, deren Wachstum dadurch stark eingeengt wird. Die Fähigkeit der unbegrenzten Erneuerung der Zähne, wie dieselbe bei niederen Vertebraten vorhanden ist, wird bei Säugetieren beschränkt, indem sich die Zähne nur in zwei Reihen entwickeln, welche als gleichwertig zu erachten sind zwei Reihen der niederen Wirbeltiere: die erste, längere umfasst die sogen. Milchzähne und Molaren, die zweite die sogen. bleibende Zähne.

Zum Schlusse hebt der Verf. die verdienstvollen Arbeiten Leches hervor, welcher zuerst für die Zugehörigkeit der Molaren zu der Milchzahnleiste eingetreten ist. Dagegen wendet sich der Verf. gegen die augenblicklich allgemein verbreitete Konkreszenztheorie. Dieselbe besagt, dass ein einzelner Molar durch Verwachsung von mehreren Keimen entstanden ist, die mehreren bei Säugetieren ehemals bestehenden Dentitionen angehörten. Adloff, welcher diese Theorie in neuester Zeit am eifrigsten vertritt, sagt: „Am Aufbau des ersten Dentition theilhaftig ist noch die prälaeteale Zahnserie und ebenso wird auch die permanente Dentition das Material mehrerer Reptilidentitionen in sich enthalten. Dagegen sind bei Bildung der Molaren prälaeteale, erste und zweite Dentition theilhaftig“.

Die oben angeführten Beobachtungen des Verf. deuten darauf

hin, dass sich, so zu sagen, die Tendenz geltend macht, eine zweite Zahnreihe zu bilden, welche der ersten an Länge gleich käme, da, wie dies Leche bereits beschrieben hat, zuweilen neben den Molaren Vorwölbungen auftreten, welche der zweiten Reihe zuzurechnen sind. Trotzdem unterliegen die Molaren keinerlei Veränderungen bezüglich ihres Baues. In den Molaren kann daher das Material, welches zum Aufbau der bleibenden Zähne verwendet werden könnte, nicht enthalten sein.

Der Rand der Zahnleiste wächst zuweilen lingualwärts über die Anlagen der bleibenden Zähne hinweg. Sofern also die Zahnleiste lingual von den bleibenden Zähnen noch Keime entwickeln kann, so kann auch in den Zähnen dieser Reihe das Material aller übrigen Reptiliendentitionen nicht enthalten sein, wie Adloff behauptet. Wenn wir selbst ohne jegliche Einschränkung annehmen wollten, dass die Säugetiere unmittelbar von Reptilien abstammen, welche mit der Fähigkeit begabt waren, ihre Zähne häufig zu erneuern, und dass gleichzeitig mit der Veränderung der Zahnform der Zahnwechsel nur auf drei Reihen beschränkt wurde, so könnten wir selbst dann nicht behaupten, dass die Keime dieser dritten Reihe das Material der übrigen Reptiliendentitionen enthalten, die sich nicht entwickeln. Wir würden bei einer solchen Annahme dem gleichen Irrtum unterliegen, als wenn wir behaupten wollten, dass, wenn bei einem Individuum aus dem Geschlechte der Reptilien z. B. der Eidechse während ihrer Lebenszeit sich 30 Zahnreihen gebildet und bei einem anderen derselben Art infolge einer kürzeren Lebensdauer nur 20 Reihen sich entwickelt haben, dass in den Zähnen der letzten Reihe dieses zweiten Individuums das Material der noch folgenden Reihen enthalten sei.

In dem Auftreten von mehreren Dentitionen und ihrem Wechsel ist nach der Ansicht des Verf. nicht das Bestreben zu erblicken, das gesamte scharf umgrenzte, übermittelte und angehäufte Material auf irgend eine Weise zu erschöpfen, sondern die Fähigkeit einer grösseren oder geringeren Regeneration, welche bei verschiedenen Tieren in verschiedener, aber von der Entwicklung des gesamten Organismus abhängigen Weise sich äussert.

Dementsprechend hält der Verf. die Ansicht für sehr hypothetisch, dass nämlich aus der Vereinigung des Materials der präla-

len und Milchdentition die multituberkuläre Form der Molaren entstanden sei.

Bei allen niederen Wirbeltieren kann man beobachten, dass, wenn die zweite Zahnreihe zu wachsen beginnt, die vorhergehende Reihe zu Grunde geht. In dieser Weise wechseln auch diejenigen Reihen, welche sogar aus niemals sich entwickelnden Zahnanlagen bestehen, wie z. B. nach Röse die ersten Zahnkeime beim Krokodil. Falls man also in der Bezahnung der Säugetiere eine prä-lacteale Zahnreihe annehmen will, so kann dies nach der Ansicht des Verf. nur in dem Sinne geschehen, dass man annimmt, dass diese Reihe ehemals existiert hat, aber durch die Milchzahnreihe unterdrückt worden ist, ohne letzterer jedoch das Material zu überweisen. Es wäre dies derselbe Vorgang, welcher sich auch jetzt noch zwischen Milch- und bleibenden Zähnen abspielt.

Nimmt man eine Verwachsung der Zahnanlagen an, so müsste man zugeben, dass bei Tieren, wie bei den Soriciden, welche die Zähne niemals wechseln, eine Vereinigung von drei Zahnreihen, der prä-lactealen, lactealen und bleibenden erfolgt sein müsse. Es wäre gleichfalls schwer zu erklären, worin die Vielgestaltigkeit der Zähne der Säugetiere, welche durch Verwachsung der Anlagen entstanden sind, ihren Grund hätte: warum neben den vielhöckerigen Molaren einfache kegelförmige Schneidezähne vorhanden sind.

Nach des Verf. Ansicht sind die beiden Zahnreihen der Säugetiere einfache Reihen und die Molarzähne wie überhaupt alle vielhöckerigen Zähne einfache Zähne, welche einfachen Kegelzähnen gleichwertig sind.

Aus dem Institute für vergleichende Anatomie der Jagellonischen Universität zu Krakau.

-
29. M. ST. DROBA. *Badania nad mieszanem zakażeniem w grzłnicy płuc i nad udziałem w niem beztlenowcowych drobnoustrojów. (Untersuchungen über die Mischinfektion bei Lungentuberkulose und über den Antheil anaërober Mikroorganismen an derselben).* (*Recherches sur l'infection mixte de la tuberculose pulmonaire et sur la participation des anaërobies à celle-ci*). Mémoire présenté par M. T. Browicz m. t.

Zur Lösung der Frage der Mischinfektion bei Lungentuberkulose wurden bereits die verschiedensten Untersuchungswege einge-

schlagen; am häufigsten der rein bakteriologische Weg, wobei aus dem Nachweis pathogener Mikroorganismen im Sputum, in Kavernen und andersartigen tuberkulösen Herden in den Lungen, im Blut und in der Milz von Tuberkulösen die weitgehendsten Schlüsse gezogen wurden. Durch die Untersuchungen von Orth und seinen Schülern, wie auch von Ortner, Fränkel und Troje, Sata und anderen wurde für die einschlägige Forschung ein realer Grund geschaffen, indem sich die bakteriologische Untersuchung auf eine pathologisch-anatomische Basis stützte. Die angeführten Untersuchungen befassen sich mit den verschiedenartigsten Erkrankungsherden in tuberkulösen Lungen, wobei sich die Autoren jedoch nicht nur auf eine Isolierung der Mikroorganismen beschränken, sondern auch auf Grund histologischer Präparate nachzuweisen trachten, dass die isolierten Mikroorganismen sich tatsächlich in den Geweben befinden und dass ihre Anwesenheit mit den vorgefundenen pathologischen Veränderungen in kausalem Zusammenhange steht. Der Umstand, dass trotz diesen Forschungen die Frage der Mischinfektion bei Lungentuberkulose noch offen steht, gab dem Verf. die Veranlassung zu seinen vorliegenden Studien. In dem bakteriologischen Teile seiner Arbeit lenkte Verf. vor allem sein Augenmerk auf die anaëroben Mikroorganismen, indem er durch Kulturversuche den Antheil derselben an der Mischinfektion zu bestimmen suchte. Zu dem Zwecke entnahm Verf. das Material tuberkulösen Herden in der Lunge, untersuchte dasselbe zunächst mikroskopisch und legte nachher mit demselben aërobe und anaërobe Kulturen an. Nebstdem wurde das Material einer histologischen Untersuchung unterzogen, wobei Verf. die Anwesenheit von isolierten Mikroorganismen in den Geweben kontrollierte und Beobachtungen über den ursächlichen Zusammenhang zwischen der Anwesenheit der Mikroorganismen und den vorgefundenen Veränderungen anstellte. Auf diese Weise wurden 29 Krankheitsherde in 10 Fällen untersucht. Verf. gelangt auf Grund dieser Untersuchungen zu folgenden Schlüssen:

1. Die Mischinfektion bei Lungentuberkulose ist eine häufige Erscheinung.

2. Dieselbe tritt in verschiedener Form und Intensität auf, *a*) indem sie sich nur auf die Kavernenwände beschränkt und die weiteren Lungenpartien verschont; *b*) als Komplikation schon bestehender tuberkulöser Veränderungen, wobei die Mikroorganismen, ohne an der lokalen Gewebsläsion teilzunehmen, sich nur in dem unter

dem Einflusse des Tuberkuloseerregers abgetöteten Gewebe ansiedeln und vermehren, einen rascheren Zerfall desselben verursachen und durch ihre toxischen Produkte einen schädlichen Einfluss auf das allgemeine Befinden des Organismus ausüben; c) als Komplikation schon vorher bestehender tuberkulöser Veränderungen, indem frische Veränderungen in Form einer sogenannten Mischpneumonie zustande kommen; d) als ganz frischer Process in Form der Mischpneumonie.

3. Die Flora der Mischinfektion bei Lungentuberkulose umfasst nur eine beschränkte Zahl von Arten, die sich ziemlich konstant vorfinden wie *Streptococcus pyogenes longus*, *Streptococcus lanceolatus*, *Bacillus pneumoniae Friedländeri* und seine Abarten, *Bacillus pseudodiphthericus pulmonalis*, *Streptobacillus*, *Micrococcus pyogenes aureus*, *Micrococcus tetragenus*, *Bacillus aërogenes*, *Bacterium coli immobile*, *Sarcina pulmonalis*, *Bacillus pyocyaneus*, *Bacillus pulpae pyogenes*, *Saccharomyces albicans*, *Mycelium* einer unbestimmten Gattung aus der Gruppe *Hyphomycetes*.

4. An der Mischinfektion, die in den Fällen des Verf. vorlag hatten anaerobe Mikroorganismen weder einen passiven noch aktiven Antheil.

5. Die Quelle der sekundären Infektion liegt in dem infizierten Kaverneninhalt, welcher theils unmittelbar auf die Wände, theils als Aspirationsherd in den weiteren Lungenpartien wirkt.

6. Die Infektion des Kaverneninhaltes kommt durch Einatmung infizierter Luft zustande in dem Moment, wo die Kavernen mit den Bronchien kommunizieren.

7. Ausser den Herden von *Mischpneumonie* finden sich auch Entzündungsherde vor, die theils mit Veränderungen vom Typus eines Tuberkels theils in der reinen exsudativen Form auftreten. Dieselben sind Folgeerscheinungen der Wirkung des Tuberkuloseerregers selbst.

8. In einem und demselben Falle können sich in den Lungen Herde reiner Tuberkulose neben solchen gemischter Infektion vorfinden.

9. Die Züchtung von Mikroorganismen aus einem Krankheitsherde beweist noch nicht, dass an dieser Stelle eine Mischinfektion vorliegt. Der Beweis wird erst durch Konstatierung ihrer Anwesenheit in den Geweben inmitten von entsprechenden Veränderungen erbracht.

30. M. HUGO ZAPALOWICZ m. c. Krytyczny przegląd roślinności Galicyi.
Część II. (*Revue critique de la flore de Galicie. II partie*).

L'auteur communique la suite de son travail sur la botanique; le titre adopté d'abord: „Rémarques critiques sur la flore de Galicie“ a été modifié parceque l'auteur se propose de donner une enumeration complète de la flore de Galicie.

A la suite des espèces de Graminées, on présente une quantité considerable de nouvelles variétés et formes, et même quelques nouvelles espèces et formes hybrides.

Festuca polonica m. (n. sp.) Subdense caespitsa, innovationes nonnullae repentes. Culmi 35—40 cm. alti, ex basi geniculata erecti, rigidi, trinodi, nodus supremus plus minusve in $\frac{1}{4}$ culmi situs; culmi superne in parte denudata, 7—14 cm. longa, costati, glaberrimi; vaginae usque ad basim fissae, innovationum emergidae in paucas fibras solutae, laminae emortuas retinentes; laminae juncaeae, 0.8—1.0 mm. crassae, subfirmae, nervis manifestis notatae, cum vaginis viridiglaescentes, glabrae, laeves, innovationum dimidium culmum superantes. foliorum culmeorum 4—9 cm. longae, ad basin 9 nerviae, omnes sub apice minute scabriusculae et in apice acutatae; ligulae omnes manifestiores, fere 0.5 mm. longae, plerumque glabrae, rarius obsolete ciliolatae; rachis glabra, superne cum ramulis scabriuscula; panicula 8—11 cm. longa, subdensa, firma, in statu florescente subcontracta, ad basin quandoque foliolo fulcrante lineari, ad 4 mm. longo, saepius foliolo rudimentari membranaceo instructa; rami gemini, infimi basi usque ad 1—3 mm. inter se connati, paniculam dimidiam subaequantem vel breviores; spiculae magnae, maxima in parte 7 florum et 12 mm. longae, dilute viridiglaescentes ac colore flavescente subfusae; valvae inaequales, inferior anguste lanceolata, superior lanceolata, trinervia, ambae acutae sub apice dorso a paucis setulis scabriusculae ac minutissime ciliolatae; axis punctato scabriusculus et plerumque nonnullis setulis praeditus; palea inferior 4—5.5 mm. longa, late lanceolata, sensim angustata acuminata, sub apice dorso scabriuscula et ibique latere minute hispidula; palea superior anguste oblongo lanceolata, ad 5.5 mm. longa, in floribus superioribus palea inferiore longior, breviter bidentata, dentibus obtusiusculis, versus apicem in carinis scabriuscula

et plerumque hispidula, margine involuto ciliolata, (ceterum ambae paleae sub microscopio scabro punctulatae); arista recta, 1—1.5 mm. longa; antherae fulvae, ad 3.5 mm. longae; ovarium apice semper paucis pilis rigidis instructum, caryopsis oblonga.

In Głuszków prope Horodenka Galiciae (Podoliae) austro orientalis, in planitie diluviali cum stratis gypsi tertiarium, 300 m. s. m., a Śleńdziński in duobus pulchris expemplis lecta.

Proxima *F. ochroleuca* Tinb. Lagr., incola montium d'Arbas prope Pyrenaeos orientales in Gallia, „nodo summo plerumque in medio culmo v. parum inferius sito, culmo superne dense minute puberulo, rachi scabra“, spiculis minoribus flavoviridibus, foliis angustioribus etc. et statione alpina manifeste differt. Specimina e patria non vidi.

F. polesica m. (n. sp.). Culmi stricti 35—70 cm. alti, in tota parte denudata (a medio culmi vel inferius) dense puberuli, teretes, superne obsolete striati, binodi, nodus superior prope basin infra $\frac{1}{4}$ culmi situs; vaginae scaberulae, basi tantum connatae, innovationum „emercidae persistentes laminas emortuas dejicientes“ (Hackel), non fibrosae, culmeae 9 nerviae; laminae subjuncea, 0.7—0.8 mm. crassae, rigidae, subcylindricae, non sulcatae, ubique scabrae, glauco virides, apice breviter, rarius sensim acuminatae, fere pungentes, acumine scabro; innovationum laminae dimidium culmum aequantes, nervis extrinsecus inconspicuis, nervis in laminis culmeis (in statu sicco) obsolete, in omnibus intus quinque; ligulae obsolete ciliolatae, innovationum manifeste biauriculatae; panicula plerumque 8—10 cm. longa, angusta, statu maturo contracta, subdensa, rami crassiusculi, rigidi, inferiores gemini, primario 5—10 spiculas gerente, ad $\frac{1}{3}$ paniculae pertinente vel dimidiam paniculam subaequante; rami cum ramulis ac rachi dense hispiduli et plerumque cum parte culmi proxima violacei; spiculae 4—6 florum, 6—7 mm. longae, virides vel plerumque violaceo tinctae; valvae ciliolatae valde inaequales, inferior anguste lanceolata, superior late lanceolata subito acutata, passim mucronulata, ad mediam paleam proximi floris pertinens; axis hispidulus; palea inferior summum 4 mm. longa, late lanceolata sensim angustata, glabra, versus apicem dorso scabra, lateribus minute hispidula; superior anguste lanceolata, bidentata, in carinis versus apicem scabriuscula; arista recta, 1.5 mm. longa, vel paulo brevior aut longior; antherae 2 mm. longae, ovarium glabrum, caryopsis oblonga.

Pauca exempla in Rokitno, in celebra magnis paludibus Polesia Volhyniensi sito, a Rehman lecta.

A *F. Beckeri* Hackel (et a *F. stricta* Host) differt: culmis cum rachi et ramis puberulo-hispidulis, foliis ubique scabris ac breviter acuminatis, glumis latioribus etc. Nihilominus fortasse *Festucae Beckeri* ut subspecies conjungenda. Specimina *F. Beckeri* non vidi.

F. Pietrosii m. (n. sp.). Dense caespitosa; culmus tenuis sed erectus, basi subgeniculatus, 10—16 cm. altus, laevis, superne obsolete angulatus, fere teres, ibique cum rachi ramisque hispidulus, uninodus, nodus 1.2—1.5 cm. supra basin culmi situs; vaginae integrae cum laminis dilute virides, laeves, laminae versus apicem scabriusculae, apice acutatae, nonnullae tantum fere obtusiusculae; vaginae emeridae („non aggregatae nec innovationum basin inerasantes“) dilute fusciscentes, in fibras paucas solutae, laminas emortuas retinentes; laminae capillares, 0.3—0.4 mm. crassae, subrigidae, quinquenerviae, nervis prominentibus, innovationum dimidium culmum superantes, culmeae 2—2.5 cm. longae; ligula bravissima, obsolete auriculata, glabriuscula; panicula angustissima, spiciformis, 3—3.5 cm. longa, rami spiculam solitariam vel inferiores 2 spiculas gerentes; spiculae biflorae cum rudimento tertii floris aut triflorae, ad 6 mm. longae, colore griseoviolaceo ac aureo pictae (ut tota planta non pruinosa nec glaucae); valvae pro parte inaequales (inferior 3, superior 4 mm. longa), pro parte subaequales (inferior 3.2, superior 3.5 mm. longa), a medio sensim acutatae, superior late lanceolata, trinervia, dorso versus apicem obsolete scabriuscula, margine minute ciliolata ac partim apice mucronulata; palea inferior 4—4.5 mm. longa, late lanceolata, a $\frac{2}{3}$ sensim angustata, vel uno latere sinuato acuminata et asymmetrica, apice aristata, vel bidentata et arista ex emarginatura egrediente, dentibus mucronulatis vel aristulatis (aristula circa 0.3 mm. longa), glabra, versus apicem minutissime scabra ac ciliolata, in parte superiore carinata; arista valida, scabra, 1.5—3 mm. longa; palea superior 3.5 mm. longa, manifeste bidentata, in carinis subtiliter ciliolata; antherae 1.3—1.5 mm. longae, fulvae, dimidia palea superiore breviores; ovarium glabrum; axis florum subtiliter hispidulus.

A proxima *F. frigida* subsp. *rupicaprina* Hackel differt: culmo uninodo, subangulato, ligula obsolete auriculata, spiculis non pruinosis, arista longiore etc.; a subsp. genuina Hackel culmo altiore, ligula obsolete auriculata, foliis viridibus, spiculis majoribus etc.

et ab ambabus foliis capillaribus subrigidis apice acutatis, atque antheris brevioribus.

In regione alpina montis Pietrosu (2305 m.) Alpium Rodnensium, in valle profundo versus borealem orientem sub apice montis sito, prope parvum lacum frigidum, solo calcareo, in altid. 1780 m., cum Agrostide rupestri a me lecta.

F. Porcii × *picta* m. Caespitosa, culmus 70 cm. altus, subtenuis, subrigidus, basi geniculatus, 2—3 nodus, nodus supremus in $\frac{1}{3}$ culmi situs; vaginae fere ad basin fissae, infimae innovationum squa firmes fuscae, superiores emercidae in paucas fibras solutae, laminae emortuas retinentes; laminae foliorum innovationum dimidium culmum superantes, complicatae, hic inde incospicuae apertae, virides, subjunceae, 0·6—0·8 mm. crassae, subrigidae, 10 nerviae, nervis prominentibus costatae, superne scabriusculae, apice sensim acutatae vel obtusiusculae; foliorum culmeorum laxius complicatae, 1 mm. crassae, 10 nerviae, superne scabriusculae apice obtusiusculae; ligulae innovationum rudimentares, foliorum culmeorum brevissimae, obsolete auriculatae, omnes dense ciliolatae; culmus superne obtusangulus, ibique cum rachi et ramis dense hispidulus; panicula 9 cm. longa, laxe contracta, spiculae plerumque 9 mm. longae, obscure ac intense violaceo variegatae; valvae valde inaequales, superior late lanceolata, 3 nervia, obtusiuscula; axis hispidulus; paleae inferiores 5—6 mm. longae, late lanceolatae, a $\frac{2}{3}$ sensim acutatae, bidentatae et aristatae, in parte superiore carinatae, glabrae, versus apicem minute scabriusculae ac ciliolatae, arista 1·5—2 mm. longa; antherae violaceae, 2·5 mm. longae, plus minusve dimidiam paleam superiorem, profunde bidentatam in carinis ciliolatam, aequantes; ovarium apice paucis pilis rigidis praeditum.

Forma manifeste hybrida, quoad caespitem, vaginas, staturam elatiorem etc. cum *F. Porcii*, quoad culmum in parte superiore, structuram et colorem florum etc. cum *F. picta* quadraus et in foliis characteres ambarum specierum confundens.

In regione subalpina montis Szuryn in Czarna Hora, ubi crescut ambo parentes, a me lecta.

F. gigantea × *apennina*, m., culmo foliisque et habitu toto Festucae giganteae, spiculis Festucae apenninae. Rachis praecipue superne cum ramis manifeste scabra; panicula ad 16 cm. longa, apice nutans, anguste oblonga, rami infimi 3—7 spiculas gerentes; spiculae plerumque 5 florum, ad 14 mm. longae, virides et pro parte

obsolete violaceo subfusae; valvae lanceolatae, superior aut obsolete trinervia acuta aut plerumque manifeste trinervia, longior et apice late membranaceo obtusiuscula; palea inferior anguste lanceolata, 8 mm. longa, versus apicem scabro hispidula et manifeste bidentata, palea superior anguste lanceolata et in carinis dense setuloso ciliata; arista recta, ad 4 mm. longa; axis scabro setulosus.

In regione subalpina montium Czarna Hora, in prato Wertopy, ad limitem silvae, unicum exemplum a me lectum. *F. apennina* occurrit saepe in pratis subalpinis illorum montium, *F. gigantea* (et *F. elatior*) in silvis (et pratis) vicinae regionis inferioris.

Bromus Janczewskii m. (n. sp.). Duo exempla, monoculmea, radice (videtur repente?) in Puławy, in terra Lublinensi Regni Poloniae, a cl. Berdau lecta.

Culmus 50—70 cm. altus, tenuis, substrictus, plus minusve a medio denudatus, glaber, cum foliis glaucoviridis, striatus, sub panicula scabriusculus vel fere laevis; vaginae infimae in fibras validiores solutae, proximae longe pilosae, supremae raris pilis longis tectae; folia omnia planissima, ad 3 mm. lata, subflaccida, ipso apice valde obtusa, pilis sparse tecta et subciliata, subtus et margine versus apicem scabriuscula; ligula brevissima, suprema vix 1 mm. longa, truncata, denticulato laciniata; panicula 7—10 cm. longa, angusta, contracta, stricta, fere spiciformis; rachis cum ramis scabriuscula, vel rachis inferne fere laevis; rami omnes unam spiculam gerentes, inferiores trini, duo infimi rami minores spiculis, quae 20 mm. longae sunt, breviores; spiculae 5—6 florum, versus apicem angustiores; valvae ac paleae viridiglaescentes, margine lato membranaceo alboflavescentes; valva inferior subtrinervia, 8—10 mm. longa, lanceolata, valva superior trinervia, late lanceolata, 9—11 mm. longa, ambae acutiusculae vel superior obtusa; palea inferior ad 12 mm. longa, glabra, nervis tribus prominentibus, intermediis plerumque obsoletis, dorso versus apicem scabriuscula, a $\frac{2}{3}$ sensim angustata, apice plerumque integro obtusa vel obtusiuscula; superior (intra carinas) lineari oblonga, ad 11 mm. longa, 1.5 mm. lata, in carinis subtiliter setuloso ciliata; arista recta, 2—4 mm. longa; antherae (statu maturescente) fulvae, 2.5 mm. longae; ovarium dense pilosum; axis scabriusculus.

Foliis planissimis, ipso apice valde obtusis, ligula denticulato laciniata, glaucescentia manifesta, panicula fere spiciformi, palea

superiore subtiliter ciliolata etc., et praecipue paleis inferioribus obtusis ab omni B. erecto et eius subspeciebus optime differt et formam quodammodo intermediam inter B. erectum et B. inermem constituit; valva inferiore, pro parte trinervia, sectionem Serrafacus in mentem revocat.

Nakładem Akademii Umiejętności,

Pod redakcją

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

Kraków. 1904. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, pod zarządem J. Filipowskiego.

5go Lipca 1904.



