

1480

P. G.

Zakład Ekologii
Biblioteka
P. A. M.

BULLETIN INTERNATIONAL
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE.

CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

N° 7.

Juillet

1907.

- Sommaire:** 36. MM. J. MERUNOWICZ et J. ZALESKI. Études sur les hémimes.
37. M. J. ZALESKI. Applications de la méthode des combustions élémentaires de M. Dennstedt aux analyses des dérivés de la matière colorante du sang.
38. M. W. DZIEWULSKI. Perturbations séculaires dans le mouvement de certaines petites planètes causées par la planète Mars.
39. MM. L. BRUNER et ST. TOŁŁOCZKO. Sur la vitesse de dissolution des corps solides, II partie.
40. M. L. BRUNER et Mlle J. DŁUSKA. Sur la dynamique chimique de la bromuration du toluène.
41. M. L. BRUNER. Sur la conductibilité électrique du brome et de l'iode en solution nitrobenzénique.
42. M. W. ŁOZIŃSKI. L'origine des cavités lacustres pleistocènes de la Basse Galicie.
43. M. SKRZEMIENIEWSKI. Études physiologiques sur l'*Azotobacter chroococcum* Beij.
44. M. Z. THULLIE. Sur les phénomènes du diamagnétisme et la théorie des électrons.
45. M. ST. WELECKI. Sur l'action physiologique de la glande surrénale et de l'adrénaline.
46. M. M. KOWALEWSKI. Études helminthologiques, X partie. Contribution à l'étude de deux Cestodes d'oiseaux.

Séance du lundi 8 Juillet 1907.

PRÉSIDENCE DE M. K. OLSZEWSKI.

36. MM. J. MERUNOWICZ et J. ZALESKI. **Studia nad heminami.** (*Untersuchungen über Hämine*). (*Études sur les hémimes*). Mémoire présenté par M. L. Marchlewski m. t.

Azetonhämin.

Vor einigen Jahren erhielt einer von uns (Z.) gemeinschaftlich mit Prof. M. Nencki¹⁾) kristallinisches Hämin durch Extraktion des Farbstoffes aus Blutkörperchen mittels Azeton. Diese Präparate zeigten sich in ihrer kristallinischen Gestalt nicht homogen, weshalb deren näherer Untersuchung wenig Aufmerksamkeit gewidmet wurde. Das mittels Azeton erhaltene Hämin, *Azetonhämin*, wie wir es kurz nennen werden, verhält sich in bezug auf seine Eigen-

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 30, 413.

schaften dem aus dem Blute durch Kochen mit Essigsäure erhaltenen Hämin, den s. g. Teichmann'schen Kristallen, sehr ähnlich und zeigt eine nahe Verwandtschaft mit denselben; es löst sich nämlich sehr leicht in schwachen Laugen und gibt beim Umkristallisieren, welches auf einer Lösung des Farbstoffes in ammoniakalischem Weingeist und auf Hinzufügung einer solchen Lösung bis zum Überschuß von erwärmter Essigsäure beruht¹⁾, ausschließlich homogene Teichmann'sche Kristalle. In Anbetracht der nahen Verwandtschaft des Azetonhämins mit Teichmann'schen Kristallen, welche allein, wie jetzt nicht mehr bezweifelt werden kann, von den nach verschiedenen Methoden hergestellten Häminen eine bestimmte, chemische Verbindung darbieten, haben wir uns wiederum mit der Darstellung von Hämin mittels Azeton beschäftigt. Das folgende Verfahren gab uns die besten Resultate sowohl in bezug auf die Ausbeute des kristallinen Hämins als auch auf die Reinheit des erhaltenen Produktes.

Frisches, defibriniertes Blut aus dem Schlachthause wird mit 3 Volumen Wasser verdünnt und nach einem Zusatz von entsprechender Menge Schwefelsäure durch starkes Kochen koaguliert. Was die Menge der Schwefelsäure anbetrifft, welche dem Blute hinzuzufügen ist, so mußte sie für jede Portion Blut separat bestimmt werden, wobei man besonders darauf achtete, daß nach dem Auskochen das Blut ein vollständig reines und wie Wasser farbloses Filtrat gab, d. h. daß eine möglichst vollkommene Koagulation des Eiweißes stattfand. Es scheint, daß dieser Umstand darauf günstigen Einfluß hat, daß das Azeton nachher ausschließlich reinen Farbstoff ohne Beimengung von fremden Körpern (Lecithine) extrahiert. Die Schwefelsäuremengen schwankten zwischen 30—70 cem auf 2 l Blut und 6 l Wasser. Diese Schwankungen stammten von der Ungleichmäßigkeit des vom Schlachthause erhaltenen Blutes her, welches stets in größerem oder geringerem Maße durch den Inhalt des Nahrungskanals verunreinigt war. Das geronnene, farbige Eiweiß wurde nach dem Filtrieren gepreßt und in dünnen Schichten auf Fließpapier für die Dauer eines Tages ausgebreitet. Nachher wurde es mit Weingeist begossen, dann wiederum stark gepreßt und auf Fließpapier so lange getrocknet, bis der Rückstand aus 1 l Blut nicht mehr als 350—300 g wog. Es wurden dann

¹⁾ a. a. O. S. 391.

Portionen von je 150—200 g abgewogen, auf Wasserbädern etwas erwärmt und dieses warme Produkt wurde dann mittels Azeton (250—300 ccm) extrahiert. Dem Azeton wurden vorher 6—8 ccm Schwefelsäure zugefügt, welche zur Hälfte mit Wasser verdünnt wurde, um die starke Wirkung der Schwefelsäure auf das Azeton zu schwächen. Nach kurzem, 1 Minute langem Umrühren kann mit dem Filtrieren begonnen werden und zwar zuerst durch ein Leinsäckchen, dann durch Fließpapier. Das Azeton zeichnet sich durch große Fähigkeit aus den Farbstoff zu extrahieren. Die nach dem Pressen zurückgebliebenen Körperchen haben die Gestalt von grauem, aschenähnlichem, trockenem Pulver. Das stark gefärbte Filtrat wird über dem Wasserbad in Kolben bis 40—45° erwärmt und mit 30—40 ccm Salzsäure (1:12) behandelt. In ein Becherglas abgegossen, kristallisiert diese Lösung rasch, und mit dem Erkalten der Lösung wächst die Menge der Kristalle.

Bei mikroskopischer Untersuchung erscheinen die Kristalle ganz homogen in Gestalt von dünnen, verlängerten Nadeln, mit stark ausgeprägtem Dichroismus; der Auslöschungswinkel gegen die Längsrichtung der Kristalle beträgt etwa 40°; sie sind wahrscheinlich mono- oder triklinisch. Nach längerem Stehen der Lösung erscheinen am 2.—3. Tage Teichmannsche Kristalle und Nadeln mit geradem Auslöschungswinkel, außerdem sind darin noch geringe Mengen von Verunreinigungen, hauptsächlich von Lecithinen, zu sehen, welche an ihren typischen Interferenzfiguren zu erkennen sind.

Deswegen ist das Produkt einige Stunden nach dem Umkristallisieren auf dem Filter zu sammeln, dann mit 50% Weingeist, der etwa 0.001% HCl enthält, zu waschen. Nach dem Trocknen in vacuo besitzt das Azetonhäm in seidenglänzende Bronzefarbe und läßt sich schwer pulvern. Die in vacuo getrockneten Präparate verlieren dann bei 100—110° durchschnittlich 5.7% an Gewicht. Man konnte nun unmittelbar bestätigen, daß das Häm in dabei Azeton verliert; es ist nämlich beim Erwärmen von 4 g Häm in im Destillationskölbchen bis 100° gelungen, in der Vorlage Azeton an seinem charakteristischen Geruche, dann durch die Jodoformprobe von Lieben und durch die Indigoprobe von Penzoldt nachzuweisen. Azeton läßt sich eben leicht durch Behandeln des Hämins mit schwachen Laugen abspalten; eine alkalische Häm inlösung gibt nach schwachem Ansäuern mit Schwefelsäure die Jodoformprobe im Destillat. Zugleich aber zeigt das bei 100° getrocknete und auf die-

selbe Weise behandelte Hämin kaum merkliche Spuren von Jodoform. Gleichzeitig ist zu bemerken, daß die bei 100° getrockneten Häminpräparate ihre äußere Gestalt ändern, indem sie pulverig werden, eine dunklere Farbe annehmen und ihre Bronzenuance verlieren.

Was die Analyse dieser Präparate betrifft, so beschränken wir uns nur auf Darlegung der Resultate.

Präparat A, bis zum konstanten Gewicht in vacuo getrocknet

63.27% C, 6.08% H, 5.10% Cl, 7.97% Fe.

Präparat B, getrocknet nur eben in vacuo

4.30% Cl, 7.50% Fe.

Präparat C, getrocknet bei 100—110°

5.45% Cl, 8.21% Fe.

Präparat D, getrocknet bei 100—110°

63.83% C, 5.93% H und 7.77% Fe [D]¹⁾.

Infolge großer Differenzen in den Analysenresultaten und infolge geringer Wahrscheinlichkeit, daß die aus dem Rohprodukte der ersten Kristallisation erhaltenen Häminpräparate ganz rein seien, wurde nach irgend einer Methode zum Umkristallisieren des Azetonhämins gesucht.

Es wurde ein Präparat, welches wir auf folgende Weise darstellten, näher untersucht. 1 g Hämin wird in 80 ccm 2%-igen, wässrigen Ammoniak gelöst und dann die Lösung mit 250 ccm Azeton verdünnt. Nach dem Filtrieren wird die Lösung auf 45—50° erwärmt und dann mit 15 ccm Salzsäure (1.12) behandelt. Man hält die Lösung noch einige Zeit in höherer Temperatur und danach wird sie zwecks Kristallisation an einem kalten Orte stehen gelassen. Die Kristallformen fallen sehr gut aus, sie sind aber nicht homogen und nicht denen des ersten Produktes ähnlich. Es überwiegen kleine Kristallsternchen mit geradem Auslöschungswinkel, dann lange, dünne, abgesondert liegende und nicht zu Sternchen gruppierte Nadeln, welche ebenfalls gerade Auslöschung besitzen,

¹⁾ Die mit [D] bezeichneten Analysen wurden nach der Methode von Dennstedt ausgeführt. Siehe nachstehende Arbeit.

aller Wahrscheinlichkeit nach mit den Sternchen identisch; endlich typische, ausgezeichnet geformte Teichmannsche Kristalle; gewöhnlich sind die letztgenannten von einer mehr verlängerten Form als diejenigen, welche aus Essigsäure kristallisieren; auch bei dieser Reaktion erscheinen die Teichmannschen Kristalle erst später. Wenn man nun Farbstofflösungen in Azeton bis zu höherer Temperatur erwärmt und nach Zusatz von Salzsäure das Erwärmen noch fortsetzt, so kristallisiert das Hämin fast ausschließlich in Teichmannschen Formen.

Die auf solche Weise umkristallisierten und dann in vacuo getrockneten Präparate verlieren an Gewicht bei 100—110° verhältnismäßig nicht viel, höchstens 2%. Zu den Elementaranalysen wurden nur Präparate verwendet, welche bei mikroskopischer Untersuchung als hauptsächlich aus Nadeln bestehend erschienen und verhältnismäßig eine geringe Menge von Teichmannschen Formen besaßen.

Präparat A. getrocknet bei 100—110°

0.2604 g Subst., 0.6048 g CO₂, 0.1329 H₂O
63.33% C, 5.67% H,

0.1896 g Subst., 0.4406 g CO₂, 0.1085 g H₂O, 0.0214 Fe₂O₃ [D]
63.37% C, 6.35% H, 7.90% Fe,

0.2411 g Subst., 0.5586 CO₂, 0.1199 g H₂O, 0.0269 g Fe₂O₃ [D]
63.19% C, 5.53% H, 7.81% Fe.

Von den zwei letzten Analysen wurde Bleisuperoxyd für Chlorbestimmung nach Dennstedt verarbeitet. Es wurde gefunden:

0.4134 g Subst. (0.4307 × $\frac{478}{498}$), 0.0855 g AgCl, 5.11% Cl.

Präparat B, bei 100—110° getrocknet.

0.2482 g Subst., 0.5781 g CO₂, 0.1243 g H₂O
63.51% C, 5.56% H,

0.2213 g Subst., 0.5205 g CO₂, 0.1187 g H₂O, 0.0244 g Fe₂O₃ [D]
64.13% C, 5.96% H, 7.72% Fe,

0.1749 g Subst., 0.4066 g CO₂, 0.0886 g H₂O, 0.0198 g Fe₂O₃ [D]
63.40% C, 5.63% H, 7.93% Fe.

Die beiden letzten Analysen ergaben:

0.1995 g Subst. (0.3962 × $\frac{150}{98}$), 0.0472 AgCl, 5.85% Cl.

Die Resultate der Analyse entsprechen nicht genau der jetzt für Teichmanns Kristalle angenommenen Formel $C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$, welche verlangt: 62·63% C, 4·91% H, 8·60% N und Fe und 5·45% Cl. Der zu hohe Kohlenstoff- und der zu niedrige Eisengehalt läßt sich nicht erklären. Es ist noch hinzuzufügen, daß zum zweitenmal umkristallisierte, wie auch direkt aus Blutkörperchen dargestellte Präparate beim Erwärmen mit HJ bis 140° nach der Methode von Zeisel keine Niederschläge in Silberlösungen bildeten; die Möglichkeit der Anwesenheit von mit Sauerstoff verbundenen Alkylgruppen ist also ausgeschlossen.

Gegen die Identität von Azetonhämin mit Teichmanns Hämin sprechen noch außer den oben angegebenen analytischen Daten einige Unterschiede in der Lösbarkeit beider Produkte; es wird nämlich Azeton, Chloroform und Alkohol (95%) von Teichmanns Hämin ziemlich schwach, Äther fast gar nicht gefärbt, dagegen wird sowohl das direkt aus Blutkörperchen dargestellte, als auch umkristallisierte Azetonhämin in Azeton, Chloroform und Alkohol leicht gelöst und färbt Äther ziemlich stark. Azetonhämin stünde also in der Mitte zwischen Teichmanns Hämin und den Häminestern, es löst sich in schwachen Laugen wie das erste und gleichzeitig in Azeton, Chloroform, Alkohol wie die letzteren.

Beim Umkristallisieren von Teichmanns Hämin aus Azeton wurde von uns noch ein weiteres Präparat erhalten. Bei der mikroskopischen Untersuchung zeigte das Präparat volle Ähnlichkeit mit dem Azetonhämin der zweiten Kristallisation. Die Analysen dieses Präparates gaben Resultate, welche mit der oben angegebenen Formel $C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$ besser übereinstimmen.

0·2976 g Subst. 0·6810 g CO_2 , 0·1358 g H_2O , 0·0357 g Fe_2O_3 [D]
62·38% C, 5·07% H, 8·40% Fe,

0·5304 g Subst. nach Carius gaben 0·1214 g AgCl u. 0·0632 g Fe_2O_3
5·66% Cl, 8·34% Fe.

Das untersuchte Präparat löste sich ebenfalls wie das reine Azetonhämin in Alkohol, Azeton und Chloroform.

Aus der Zusammenfassung aller dieser Untersuchungen können folgende Schlußfolgerungen gezogen werden:

a) Das direkt aus Blutkörperchen mittels Azeton dargestellte Hämin bildet — aller Wahrscheinlichkeit nach — eine molekulare Verbindung mit Azeton (1 Mol. Hämin + 1 Mol. Azeton), welches

vielleicht die Rolle des kristallisierten Azetons spielt. Dieses Azeton geht erst bei $100-110^{\circ}$ verloren und läßt sich auch durch Lösen des Farbstoffes in Laugen abspalten. Es ist uns nicht gelungen, diese Verbindung noch einmal umzukristallisieren.

b) Sowohl die obenerwähnte, wie auch die aus Azeton durch Umkristallisierung erhaltene Verbindung ist dem Teichmannschen Hämin näher verwandt als die Häminester; es läßt sich nämlich leicht nach der bei der Kristallisierung von Hämin aus Essigsäure verwendeten Methode¹⁾ dargestellte Azetonhämin in typische Teichmannsche Formen verwandeln.

Dieser Umstand hat uns eben dazu veranlaßt, daß wir die Methode der Darstellung von Azetonhämin im Anfang dieser Arbeit so ausführlich besprochen haben, eine Methode, welche in vielen Fällen das lästige und unangenehme Kochen des Blutes mit Eisessig ersetzen kann, besonders in Laboratorien, in welchen keine gute Lüftung vorhanden ist. Das mittels Azeton erhaltene Hämin kommt auch verhältnismäßig billig; es wurden nämlich aus 1 kg Azeton 4—5 g Hämin erhalten. Wenn hierzu die Kosten des Alkohols hinzugefügt werden, so stellen sich die Kosten von 1 g Hämin auf weniger als 1 Krone.

Was die Umwandlung von Azetonhämin in Teichmanns Kristalle betrifft, so ist noch hinzuzufügen, daß außer der früher beschriebenen Methode²⁾ mit gewissem Vorteil sogar folgende Änderung benutzt werden kann. Das Hämin löst sich leicht in der Kälte in 80% Azeton, welches 2% Ammoniak enthält. Auf 1 g Hämin werden 75 cem solcher Flüssigkeit verwendet; nach dem Filtrieren wird die Lösung in Essigsäure, welche bis 110° erwärmt und mit Kochsalz gesättigt wird, gegossen; es erfolgt fast augenblicklich die Kristallisation von Teichmannschen Kristallen.

Überhaupt läßt sich über die Umkristallisierung von Hämin bemerken, daß auf den günstigsten Ausfall der Resultate ein geringerer oder größerer Gehalt an zum Lösen des Hämins verwendetem Ammoniak wenig Einfluß hat. Eine wichtigere Rolle spielt dagegen erstens das quantitative Verhältnis der ammoniakalischen Mischung zur Essigsäure, welches über die Grenzen 1:4—1:6 nicht hinausgehen darf, und zweitens die Temperatur, bis zu welcher

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 30, 391.

²⁾ a. a. O.

die Säure erwärmt werden muß. Es muß nämlich die Temperatur zwischen 100° und 110° betragen; die Flüssigkeiten dürfen alsdann nach dem Mischen nicht länger erwärmt werden und müssen sich langsam abkühlen. Es muß bemerkt werden, daß das Hämin zu den Verbindungen gehört, welche sehr labil sind und unter dem Einfluß verschiedener Agentien ihren chemischen Charakter leicht ändern können. Wenn also das Hämin etwas länger in ammoniakalischer Lösung verbleibt, verliert es die Fähigkeit der Kristallisation; wenn ebenso das Teichmannsche Hämin in 10%-iger Salzsäure während 1 Stunde gekocht wird, so lassen sich die Kristalle, obwohl sie oberflächlich keine Änderung erlitten haben, ein zweites Mal nicht umkristallisieren.

Es wurden auch von neuem verschiedene Versuche unternommen, das nach dem Verfahren von Mörner bzw. Nencki-Sieber erhaltene Hämin in das Teichmannsche zu verwandeln; es wurde nur sehr feines, schwarzes, kristallinisches Pulver, welches keine regelmäßigen Formen hatte, aus Essigsäure gefällt.

Es bleibt noch ein weiterer Vorzug des Azetonhämins zu erwähnen; es kann nämlich daraus das Mesoporphyrin mit gleichem Erfolge und mit gleicher Ausbeute erhalten werden wie aus dem Teichmannschen Hämin.

Was die Darstellung von Mesoporphyrin betrifft, so ist zu den schon früher veröffentlichten Untersuchungen¹⁾ noch folgendes hinzuzufügen. Die Ausbeute von Mesoporphyrin ist um so größer, je geringere Mengen Hämin reduziert werden. Wir möchten nun folgendes Verfahren empfehlen. 2 g Hämin werden in einem kleinen Kölbchen mit 30 ccm Eisessig und 6 ccm Jodwasserstoffsäure (1. 7) behandelt; das Kölbchen wird über stark kochendem Wasserbade bis zu vollständiger Lösung des Farbstoffes gelassen, was bei öfterem Umschütteln des Kölbchens $\frac{1}{4}$ Stunde in Anspruch nimmt. Es werden dann der Lösung 3 ccm Wasser zugesetzt und dann wirft man nach und nach PH_4J in kleinen Portionen hinein. Man muß fortwährend den Inhalt des Kölbchens schütteln und dasselbe auf einem nur mäßig warmen Wasserbade erwärmen. Nach Verlauf einer Viertelstunde, wenn die Menge des hinzugefügten Phosphoniumjodids 2 bis 2.5 beträgt, wird der Inhalt des Kölbchens in 2 Wasservolumina hineingegossen und mit 60 ccm 20% Natronlauge

¹⁾ Berichte 34, 997, Zeitschr. f. physiol. Chem. 37, 54.

behandelt. Der Farbstoff schlägt sich sofort nieder. Die Aufgabe besteht nun darin, diesen Niederschlag möglichst schnell auf den Filter zu sammeln und aus der Salzsäure umzukristallisieren, da nach längerem Stehen der Niederschlag sich zersetzt und nach einigen Stunden es unmöglich ist, daraus Kristalle zu erhalten. Es ist also am besten, den Farbstoff mit Hilfe einer Saugpumpe auf einem Filter zu sammeln. Nach zweimaligem Waschen mit Wasser ist der Farbstoff in einen Kolben zu übertragen, mit $\frac{1}{2}$ Liter 1%-er Salzsäure zu behandeln und bis zum Kochen zu erwärmen; man muß dann noch 20 ccm stärkere Säure (1. 19) hinzufügen und nach dem Filtrieren die Flüssigkeit zur Kristallisierung des HCl-Mesoporphyrins zu belassen. Wenn die Flüssigkeit ein wenig abgekühlt ist, so kann man noch etwa 50 ccm starke HCl hinzufügen.

Das oben beschriebene Verfahren ergab die verhältnismäßig günstigste Ausbeute an Mesoporphyrin. Es wurden im Durchschnitt aus einer Portion von 2 g Teichmannschen Hämin 0.6 g Mesoporphyrin erhalten. Die Ausbeute bei dem Hämin von Nencki-Sieber betrug 0.4 g, bei dem Mörnerschen — 0.2 g. Azetonhämin gab, was die Ausbeute anbetrifft, identische Resultate mit dem Teichmannschen Hämin.

Bromhämin und Jodhämin.

Wenn bei der Umkristallisierung von Teichmannschen Kristallen zur Essigsäure statt Kochsalz Bromide oder Jodide hinzugefügt werden, so entsteht dann fast sofort nach dem Zufügen von farbiger, ammoniakalischer Lösung die Kristallisierung von Formen, die den Teichmannschen Kristallen sehr ähnlich sind, diese jedoch viel an Größe übertreffen. Man erhält für Hämine verhältnismäßig außerordentlich große, makroskopische bis 2 mm lange Formen. Eine nähere Untersuchung ergab, daß diese Bildungen mit den Teichmannschen Kristallen identisch sind und daß nur das Chlor in den letzteren durch Brom oder Jod ersetzt worden ist. Das kristallinische Produkt ist am besten durch Dekantation und Hinzufügung von 40% Weingeist zuerst zu reinigen, nachher auf dem Filter zu sammeln und mit ebensolchem Weingeist zu waschen. Die in vacuo über H_2SO_4 getrockneten Präparate verlieren bei 100—110° nichts mehr an Gewicht und lassen sich leicht einer Umkristallisierung unterwerfen.

Die von uns erhaltenen Präparate wurden Herrn Prof. J. Morozewicz in Krakau vorgezeigt, welcher die Güte hatte, sie kristallographisch zu untersuchen, und uns folgendes mitteilte.

„I. Das Präparat von Bromhämin ist nicht homogen, sondern besteht aus zwei optisch verschiedenen Körpern: der eine, in der Menge stark überwiegend, besteht aus dünnen nadelförmigen Kristallen, deren Länge 1·5 mm erreicht und die kristallographisch an die von Herrn Weyberg und Zemiatschinsky ¹⁾ beschriebenen Teichmannschen Formen erinnern, obwohl sie in den Details gewisse Unterschiede aufweisen. Sie sind nämlich an beiden Enden unsymmetrisch gespalten, wobei diese Spaltungen bei den weiteren Kristallisationen entweder ganz oder teilweise mit Anwachskegeln ausgefüllt wurden. Diese Anwachskegel sind viel heller, als die Kri-

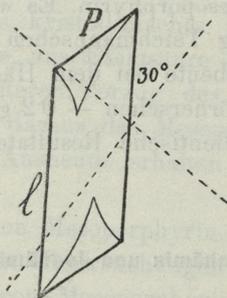


Fig. 1.

stalle selbst: An einem dünneren Kristall maß ich den Winkel $l : P = \text{ca } 120^\circ$ (siehe Fig. 1). Der Dichroismus ist sehr stark ausgeprägt: eine der durch Doppelbrechung entstehenden Wellen wird ganz absorbiert, die andere vergeht teilweise mit gelbbrauner Farbe. Der Auslöschungswinkel gegen die Kante *l* beträgt $30\text{--}37^\circ$, bzw. $60\text{--}53^\circ$. Infolge einer sehr starken Absorption des Lichtes und Dispersion ist die Ausführung von genaueren, optischen Messungen unmöglich. Die Kristalle sind daher den von Weyberg und Zemiatschinsky beschriebenen sehr ähnlich. Sie sind mono- oder triklinisch.

Mit diesen finden sich ferner, in geringen Mengen vermischt, kürzere, spindelförmige Gebilde, welche viel heller sind und beide

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 30, 394 u. f.

Strahlen, den einen von dunkelbrauner, den anderen von hellgelber Farbe, durchlassen. Die zwei optischen Hauptrichtungen fallen mit der längeren und der kürzeren Spindelachse zusammen. Es sind dies daher Kristalle von wahrscheinlich rhombischer Symmetrie.

II. Das Präparat von Jodhämin ist in reflektiertem Lichte dunkelblau, fast ganz undurchsichtig; es lassen nur die dünnsten Nadeln etwas rotes Licht durch, sie sind kristallographisch den oben genannten ähnlich, nur daß hier die Spaltungen mit Anwachskegeln nicht ausgefüllt werden.

Zwischen diesen überwiegenden, manchmal igelartige Gruppen bildenden Kristallen, welche die Hauptmasse des Präparates bilden, kommen einzelne Täfelchen, fast quadratische Formen oder etwas verlängerte Rechtecke vor; sie sind durchsichtiger und erinnern durch ihren Pleochroismus an die Biotite. Sie lassen beide Strahlen durch, den einen von dunkelbrauner, den anderen von hellgelber Farbe. Der Auslöschungswinkel ist der Diagonale des Quadrates parallel. Manchmal sind bei diesen scheinbaren Quadraten die Seitenwinkel abgeschnitten, was gleichzeitig mit ihrem optischen Verhalten auf deren rhombische Symmetrie hinweist. Ich habe den Eindruck, daß sie in naher Beziehung zu den Spindeln des ersten Präparates stehen müssen“.

Die in der Beschreibung von Prof. J. Morozewicz erwähnten, rhombischen Kristalle sind den Formen sehr ähnlich, in welchen die Häminester kristallisieren.

Das Aufsuchen von Äthoxylgruppen nach der Methode von Zeisel ergab jedoch ein negatives Resultat. Es muß allerdings bemerkt werden, daß dies nicht dieselben Präparate waren, welche von Prof. Morozewicz untersucht wurden.

Das Resultat der Elementaranalyse stellt sich, wie folgt, dar.

Bromhämin.

Präparat A, einmal in Gegenwart von Na Br umkristallisiert

0.3620 g Subst. 0.0994 Ag Br, 0.0450 g Fe_2O_3
11.69% Br, 8.70% Fe.

Präparat B, zweimal umkristallisiert

0.5536 g Subst. 0.1344 g Ag Br, 0.0636 Fe_2O_3
10.83% Br, 8.04% Fe.

Präparat C, zweimal umkristallisiert

0.4432 g Subst. 0.1180 g AgBr, 0.0523 g Fe₂O₃
11.33% Br, 8.26% Fe,

0.2448 g Subst. gaben 18.2 ccm N bei 23° und 738 mm, 8.21% N,

0.1972 g Subst. 0.4286 g CO₂, 0.0899 g H₂O, 0.0226 g Fe₂O₃ [D]
59.27% C, 5.07% H, 8.02% Fe.

Die Formel C₃₄H₃₂O₄N₄FeBr verlangt:

58.62% C, 4.60% H, 8.05% N und Fe, 11.49% Br.

Jodhämin.

Präparat A, einmal in Gegenwart von KJ umkristallisiert

0.3939 g Subst. 0.1272 g AgJ, 0.0452 g Fe₂O₃
17.45% J, 8.03% Fe.

Präparat B, einmal umkristallisiert

0.4178 g Subst. 0.1279 g AgJ, 0.0464 g Fe₂O₃
16.54% J, 7.77% Fe.

Präparat C, zweimal umkristallisiert

0.1997 g Subst. gaben 13.4 ccm N bei 23° und 743 mm, 7.71% N,

0.4398 g Subst. 0.1377 g AgJ, 0.0494 g Fe₂O₃
16.91% J, 7.86% Fe,

0.2507 g Subst. 0.5090 g CO₂, 0.1049 g H₂O, 0.0267 g Fe₂O₃ [D]
55.38% C, 4.65% H, 7.46% Fe.

Die Formel C₃₄H₃₂O₄N₄FeJ verlangt:

54.92% C, 4.31% H, 7.54% N und Fe, 17.09% J.

Verschiedenen Reagentien gegenüber verhalten sich die neuen Hämine ganz ähnlich wie das Teichmannsche Hämin, und zwar lösen sie sich sehr leicht in schwachen Laugen; Mineralsäuren wirken sogar beim Kochen auf sie, wenigstens scheinbar, nicht ein; Azeton, Chloroform und 95%-iger Alkohol färben sich von Bromhämin in demselben Grade wie Teichmanns Hämin d. i. ziemlich schwach; Jodhämin besitzt noch viel geringere Löslichkeit. Dieses letztere macht überhaupt den Eindruck einer sehr stabilen Substanz. Bei spektroskopischer Untersuchung konnten wir keinen Unterschied zwischen den drei Häminen beobachten, untersucht wurden

alkoholische Lösungen; bei Jodhämmin traten deutlich die Absorptionsbänder erst in einer Flüssigkeitsschicht von 5 cm Länge auf.

Es ist hier zu bemerken, daß die Brom oder Jod an Stelle von Chlor enthaltenden Hämine früher schon in der Literatur erwähnt wurden. So spricht W. Küster in einer seiner ersten Arbeiten¹⁾ von einem kristallinen Produkte, welches er aus Blutkörperchen mittels Äthylalkohol und Bromwasserstoffsäure erhielt. Alsdann schlägt K. Strzyżowski²⁾ vor, die Teichmannsche Reaktion auf Blutanwesenheit nicht mit Kochsalz, sondern mit Hinzufügung einiger Tropfen Jodwasserstoffsäure auszuführen und macht auf die gut bestimmte Gestalt der sich dann bildenden Kristalle aufmerksam³⁾.

Wir müssen hinzufügen, daß wir außer den zwei näher untersuchten Häminen noch eine ganze Reihe anderer Br-, resp. J-haltigen Derivate des Blutfarbstoffes erhalten haben.

Es werden nämlich durch Anwendung von Methoden, welche für Esterifikation des Hämins angegeben wurden⁴⁾ und lediglich auf Ersetzung des Kochsalzes durch Bromide oder Jodide und der Salzsäure durch HBr oder HJ beruhen, den Chlorhämestern analoge Verbindungen erhalten, welche in Laugen unlösbar sind und Brom oder Jod enthalten. Einige dieser Verbindungen kristallisieren in schönen Nadeln mit geradem Auslöschungswinkel, wie z. B. die vermutlichen Äthyl- und Amylester des Bromhämins.

Ebenso wenn man in der angegebenen Methode zur Bildung des hydrogenisierten Hämins aus Mesoporphyrin⁵⁾ Kochsalz durch Bromide oder Jodide ersetzt, so entstehen ebenfalls Kristalle vom Typus der Teichmannschen Kristalle, das vermutliche hydrogenisierte Brom-, resp. Jodhämmin.

Die analytische Bestätigung einiger dieser Verbindungen verschieben wir auf eine spätere Zeit, jetzt wollen wir jedenfalls auf die Tatsache hinweisen, daß aus Chlorhämmin das Chlor durch Brom oder Jod verdrängt wird. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist auch das Jod imstande, Brom zu verdrängen, obwohl wir diesen Versuch nicht durchgeführt haben.

¹⁾ Berichte **27**, 572.

²⁾ Therapeutische Monatsh. 1902. Sept.

³⁾ Siehe auch Hetper & Marchlewski, Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie 1903, S. 797.

⁴⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **30**, 402 u. f.

⁵⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **43**, 11.

Überhaupt ist die Existenz dieser Hämine, von welchen das Halogen sich sehr schwer abspalten läßt, noch ein Beweis mehr dafür, daß das Hämin d. h. das Chlorhämin nie als eine salzsaure Verbindung zu betrachten ist. Aller Wahrscheinlichkeit nach, wie dies bereits anderswo betont wurde¹⁾, ist das Halogen mit Eisen verbunden. Es muß noch bemerkt werden, daß das kristallinische Hämin seinem inneren, molekularen Bau nach dem Farbstoffe, welcher sich im Hämoglobin befindet, näher als das Hämatin steht, besonders wenn man das letztere durch Verseifen von kristallinischem Hämin erhält. Aus solchem Hämatin ist das Hämin nicht mehr zu erhalten. Beim Verseifen von Hämin trennt sich mit Chlor ein wenig Eisen ab, so daß es uns nicht wundern darf, daß eine amorphe Verbindung, welche fast immer noch Chlorspuren enthält, mit überdies unzureichender Eisenmenge bestimmte Resultate in Elementaranalysen nicht geben kann. Wir können also vom Hämatin nur als von einem Begriff sprechen, welcher durch die Gleichung: Hämoglobin = Globin + Hämatin, bestimmt ist; unter diesem Begriff darf jedoch keinesfalls die Verbindung verstanden werden, welche durch Verseifung von kristallinischem Hämin mit Laugen erhalten wird.

Dublany, im Juni 1907.

Chemisches Laboratorium der Landwirtschaftlichen Akademie.

-
37. M. J. ZALESKI. Zastosowania metody spalań elementarnych Dennstedta do analizy pochodnych barwika krwi. (*Anwendung der Elementarverbrennungs-Methode von Dennstedt auf Analysen von Blutfarbstoffderivaten*). (*Applications de la méthode des combustions élémentaires de M. Dennstedt aux analyses des dérivés de la matière colorante du sang*). Mémoire présenté par M. L. Marchlewski m. t.

Blutfarbstoffderivate gehören zu sehr schwer und langsam verbrennenden Körpern. Die Stickstoffbestimmungen nach der Methode von Dumas ziehen sich 6 bis 8 Stunden hinaus und auch dann wird noch im Azotometer von Zeit zu Zeit ein neues Gasbläschen frei. Wenn die Substanz nicht sehr innig mit gepulvertem Kupferoxyd vermischet worden ist, so kann man sogar nach mehrstündi-

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 43, 17.

gem Verbrennen nicht sicher sein, ob die Verbrennung vollständig erfolgt ist, und die Analysen ergeben Resultate, in denen Fehler in minus wahrscheinlich sind. Prof. Nencki glaubte¹⁾, daß sich, aller Wahrscheinlichkeit nach, beim Erhitzen von Häminverbindungen Produkte bilden, wie z. B. Paracyan, von denen der Stickstoff nur mit großer Schwierigkeit abspaltbar ist.

Bei der Analyse dieser Substanzen also versuchte ich die von Prof. M. Dennstedt angegebene Methode²⁾ anzuwenden. Anfangs befaßte ich mich mit der Verbrennung von Teichmanns Kristallen, für die gegenwärtig auf grund mehrerer Analysen die Formel $C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$ angenommen wird, der 62.63% C, 4.91% H, 8.60% N und Fe, 5.45% Cl entspricht. Die Analysen gaben folgende Resultate.

0.2347 g Subst. 0.1152 g H_2O , 0.5411 g CO_2 und 0.0279 g Fe_2O_3
5.45% H, 62.88% C und 8.32% Fe.

0.2079 g Subst. 0.0979 g H_2O , 0.4782 g CO_2 und 0.0252 g Fe_2O_3
5.23% H, 62.72% C und 8.49% Fe.

Von diesen beiden Analysen wurde Bleisuperoxyd mit reiner Lauge extrahiert und Chlor mit Silbernitrat gefällt.

0.3999 g Subst. $[0.4426 \times \frac{450}{488}]$ gaben 0.0981 g AgCl, 6.06% Cl.

0.2460 g Subst. 0.1199 g H_2O , 0.5641 g CO_2 und 0.0299 g Fe_2O_3
5.42% H, 62.55% C und 8.51% Fe.

0.2597 g Subst. 0.1199 g H_2O , 0.5922 g CO_2 und 0.0314 g Fe_2O_3
5.13% H, 62.18% C und 8.46% Fe.

Die beiden letzten Analysen ergaben:

0.4783 g Subst. $[0.5057 \times \frac{471}{488}]$. 0.1069 AgCl, 5.53% Cl.

Das Azetonhämin gab, nach beiden Methoden verbrannt, folgende Resultate³⁾.

Präparat A.

Nach Liebig: 63.33% C, 5.67% H.

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. **30**, 387.

²⁾ Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse für wissenschaftliche und technische Zwecke von M. Dennstedt. 2. Auflage. Hamburg, 1906.

³⁾ Ich beschränke mich lediglich auf Anführung der Endresultate dieser Analysen, da ausführliche Daten darüber in der vorangegangenen Arbeit angegeben sind. Siehe: Untersuchung über Hämine.

Nach Dennstedt:

$$\left. \begin{array}{l} 63.37\% \text{ C, } 6.35\% \text{ H, } 7.90\% \text{ Fe} \\ 63.19\% \text{ C, } 5.53\% \text{ H, } 7.81\% \text{ Fe} \end{array} \right\} 5.11\% \text{ Cl.}$$

Präparat B.

Nach Liebig: 63.51% C, 5.56% H.

Nach Dennstedt:

$$\left. \begin{array}{l} 64.13\% \text{ C, } 5.96\% \text{ H, } 7.72\% \text{ Fe} \\ 63.40\% \text{ C, } 5.63\% \text{ H, } 7.93\% \text{ Fe} \end{array} \right\} 5.85\% \text{ Cl.}$$

Bromhämmin von vorauszusetzender Formel $C_{34}H_{32}O_4N_4FeBr$, welche verlangt: 58.62% C, 4.60% H, 8.05% N und Fe.

Gefunden: 59.13% C, 5.07% H, 8.02% Fe.

Jodhämmin von der Formel $C_{34}H_{32}O_4N_4FeJ$.

Berechnet: 54.92% C, 4.31% H, 7.54% N und Fe.

Gefunden: 55.38% C, 4.65% H, 7.46% Fe.

Salzsaures Mesoporphyrin, für welches auf grund zahlreicher Analysen die Formel $C_{34}H_{38}O_4N_4 \cdot 2HCl$ berechnet wurde, ergab:

Berechnet: 63.65% C, 6.55% H, 11.08% Cl.

0.2808 g Subst. 0.6526 g CO_2 , 0.1677 g H_2O

63.37% C, 6.64% H.

Äthylester des Mesoporphyrins von der Formel $C_{34}H_{36}O_4N_4(C_2H_5)_2$, welche verlangt: 73.30% C, 7.39% H, ergab:

0.1968 g Subst. 0.5284 g CO_2 , 0.1347 g H_2O

73.19% C, 7.60% H.

Diese Resultate zeigen ganz deutlich, daß die Dennstedt'sche Methode auf Analysen von Blutfarbstoffderivaten anwendbar ist, wobei infolge ihrer großen Einfachheit und kurzen Dauer der Analyse im Vergleich mit der Methode von Liebig derselben der Vorzug gewährt werden muß.

Hier möchte ich einige Worte der eingeschlagenen Methode der Analyse widmen. Vor allem also muß bemerkt werden, daß die Hämine und sogar sämtliche Blutfarbstoffderivate beim Verbrennen im Sauerstoffstrom auf solche Weise zersetzt werden, daß zuerst in verhältnismäßig nicht hoher Temperatur flüchtigere Zersetzungsprodukte entweichen, teilweise sogar sublimieren, im Schiffchen aber die Hauptmenge der Substanz in Form einer zusammengebackten, nicht schmelzenden, verkohlten Masse zurückbleibt, wel-

che langsam glüht und endlich Asche, in unseren Fällen Eisenoxyd, zurtückläßt. Um reine, kohlenstofffreie Asche zu erhalten, muß man die Substanz stark und lang im Sauerstoffstrom erhitzen.

Es wurde die Methode der doppelten Sauerstoffzuführung angewendet. Da das Regulieren von zwei Gasströmen, wenn Sauerstoff in einem Gasometer sich befindet, gewisse Schwierigkeiten bieten kann, jedenfalls aber eine aufmerksamere Beaufsichtigung verlangt, so verwendete ich zwei Sauerstoffbehälter (entweder Gasometer oder zwei größere Flaschen nach dem Vorschlage Dennstedts) und selbstverständlich zwei Trockenapparate. Obwohl hierdurch die Anordnung scheinbar komplizierter wird, so gestaltet sich jedoch, meiner Meinung nach, die Arbeit viel bequemer, wenn man mit einem Hahn oder Schraubenquetschhahn den Gasstrom regulieren kann.

Da zur Erzielung einer vollständigen Verbrennung die Substanz, wie erwähnt, stark erhitzt werden muß, so trennte ich das innere Röhrechen, in welchem das Schiffchen mit der Substanz sich befindet, vom Außenrohr durch einige Platindrahtverbindungen, welche auf dem Innenrohr angebracht wurden. Hiedurch wird die gegenseitige Berührung von erwärmtem Glas und die Möglichkeit des Springens der Röhren verhindert.

Während der Analyse muß vor allem darauf geachtet werden, daß die Substanzersetzung nicht zu schnell beginnt, da alsdann die Substanz plötzlich verbrennt, aus dem Schiffchen herausgeschleudert wird und die Eisenbestimmung verloren geht. Es muß immer die Verbrennung sehr langsam begonnen werden. Die kleine Flamme eines Brenners bei unbedecktem Rohr genügt vollkommen. Die Flamme kann erst dann vergrößert, bezw. das Rohr bedeckt werden, wenn die Substanzersetzung bereits begonnen hat. Es hat sich als praktisch erwiesen, die Anwendung von 13—15 cm langen Schiffchen, in welchen die Substanz in langer, schmaler und dünner Schicht ausgebreitet werden kann. Es beginnt dann eine verhältnismäßig geringe Menge der Substanz beim Erwärmen sich zu zersetzen. Am vorderen Ende des Innenröhrechens vor dem Schiffchen lege ich ein loses Platindrahtbüschel hin, welches den Kontaktstern vor eventueller Vergiftung schützen soll, obwohl ein solcher Fall bei meinen Analysen nicht beobachtet wurde.

Am Anfang der Analyse, wenn von der Substanz flüchtige Produkte entweichen können, muß der äußere Sauerstoffstrom etwas

schneller sein, (ich bemerke, daß nie schnellere Ströme als 30 cm in der Minute angewendet wurden), der Innenstrom dagegen muß sehr langsam sein, damit man in dem Blasenähler die Bläschen möglichst leicht beobachten kann (2 Bläschen in der Sekunde). Nachdem die flüchtigen Zersetzungsprodukte entwichen sind, sobald die verkohlte Substanz im Schiffchen zu glühen beginnt, kann der äußere Strom verlangsamt, dagegen der durch das innere Rohr gehende Sauerstoffstrom beschleunigt werden. Am Ende der Analyse sind zwecks vollständiger Verbrennung der Substanz zwei Brenner mit fächerförmigen Aufsätzen zu verwenden, wobei Dächer über dem Rohr anzubringen sind. Nachdem die Substanz aufgehört hat zu glühen, so läßt man noch eine halbe Stunde lang Sauerstoff durchströmen und dabei fortwährend den das Schiffchen enthaltenden Teil des Rohres stark erwärmen, wonach die Absorptionsapparate entfernt werden können. Die ganze Analyse dauert etwa 2 Stunden.

Die Dennstedt'sche Methode bietet speziell in ihrer Anwendung auf die Analyse der Blutstoffverbindungen folgende Vorzüge.

1^o Die Analyse erfordert keine ständige Beobachtung. Wenn wir bereits wissen, wie die gegebenen Substanzen sich beim Verbrennen verhalten, so genügt es, jede Viertelstunde den Verlauf der Analyse zu beobachten, um dabei die Temperatur zu regulieren den Brenner zu versetzen, den Sauerstoffstrom zu ändern u. s. w.

2^o Bei diesen Analysen entfallen langwierige und zeitraubende Vorbereitungen, wie: Trocknen der Röhre, Erhitzen von Kupferoxyd, Zubereitung des Kaliapparates u. s. w.

3^o Das Wiegen der Absorptionsapparate ist hier bedeutend erleichtert, da bei einigen nur eine Kontrolle von bekannten Gewichten notwendig ist (Natronkalkapparat). Nach 1 $\frac{1}{2}$ -monatlicher Unterbrechung änderte sich das Gewicht des Natronkalkapparates um 0.0013 g.

Es muß endlich bemerkt werden, daß, wie im gegenwärtigen Fall bei Häminen, außer C und H auch das Eisen bestimmt werden kann. Die erhaltenen Zahlen sind etwas niedriger (um 0.2—0.3%), als die nach der Carius'schen Methode gefundenen. Diese Verringerung ist jedoch nicht bedeutend; sie ist durch die Zerstäubung der Substanz beim Verbrennen bedingt. Es können nämlich im Innenrohr, in welchem das Schiffchen sich befindet, geringe Spuren von Eisenoxyd beobachtet werden.

Außerdem kann noch, indem man Bleisuperoxyd aus zwei Ana-

lysen eines und desselben Präparates nach dem Vorschlage von Dennstedt verarbeitet, Chlor ziemlich genau bestimmt werden; obwohl die hier erhaltenen Zahlen mir zu hoch erscheinen. Jedenfalls muß man die Tatsache, daß man bei der Dennstedt'schen Methode außer C und H noch zwei Elemente — wenn auch nicht ganz exakt — bestimmen kann, auch zu ihren Vorzügen rechnen.

Überhaupt müssen viele sehr wertvolle und wichtige, auf langjähriger Erfahrung gegründete Fingerzeige hervorgehoben werden, welche Prof. Dennstedt in seiner Broschüre angibt. Mit einer Kleinigkeit jedoch könnte ich mich nicht einverstanden erklären, da es — meiner Meinung nach — besser ist, die Ränder der Verbrennungsröhren rund abzuschmelzen als mit einer Feile zu schleifen.

Dublany, im Juni 1907.

Chemisches Laboratorium der Landwirtschaftlichen Akademie.

38. M. W. DZIEWULSKI. *Wiekowe perturbacje w ruchu niektórych małych planet, spowodowane przez Marsa. (Säkulare Marsstörungen in der Bewegung der Planeten: Brucia, Ingeborg, Taurinensis, Ocllo).* (*Perturbations séculaires dans le mouvement de certaines petites planètes causées par la planète Mars*). Mémoire présenté par M. M. P. Rudzki m. c.

Einleitung.

Es ist bekannt, daß die Eros-Bahn die Mars-Bahn durchsetzt; eine Drehung der Apsiden- und der Knotenlinie genügt, um beide Bahnen zum Schnitt zu bringen. Es hat sich gezeigt¹⁾, daß die letzte derartige Epoche um das Jahr 7400 v. Chr. G. lag und die nächste um das Jahr 8800 n. Chr. G. stattfinden soll. Es ist weiter bekannt, daß die Eros-Bahn bis jetzt die einzige bekannte Bahn ist, die eine solche Lage hat. Doch entsteht eine weitere Frage, ob man nicht auch ähnliche Bahnen unter den bekannten Planetoiden finden kann, die ihrer größeren Exzentrizität wegen im Laufe der Zeit bei einer Drehung der Apsiden- und der Knotenlinie eine solche Lage einnehmen, daß die Bahnen sich endlich schneiden und durchsetzen.

¹⁾ Bull. de l'Académie des Sciences de Cracovie. Décembre 1905. S. 811—887.

Prof. Bauschinger¹⁾ hat schon auf die Möglichkeit einer Annäherung gewisser Planetoiden an die Mars-Bahn, nämlich der Planetoiden (244), (254), (270), (281), (352) aufmerksam gemacht. Es gibt aber noch andere Planetoiden, deren Bahnen im Laufe der Zeit zum Schnitt mit der Mars-Bahn kommen können.

Jeden von diesen Planetoiden werden wir besonders besprechen.

(323) Brucia.

Bei der Berechnung der Störungen kann man denselben Weg wählen, wie für den Planeten Eros. Da es sich hauptsächlich um qualitative Feststellungen handelt, kann man auf periodische Störungen verzichten und sich mit Säkularstörungen begnügen. Die Marsstörungen kann man nach der Gauß'schen Methode der Säkularstörungen berechnen, obwohl auch andere Methoden in diesem Falle anwendbar sind, da die Brucia-Bahn in der gegenwärtigen Lage sich mit der Mars-Bahn nicht durchsetzt. Es ergeben sich bekanntlich nach der Gauß-Hill'schen Methode folgende Ausdrücke für Säkularstörungen²⁾:

$$\begin{aligned} \left[\frac{de}{dt} \right]_{00} &= \frac{m'n}{1+m} \cos \varphi \cdot M_E [\sin v \cdot R_0 + (\cos v + \cos E) \cdot S_0] \\ e \left[\frac{d\chi}{dt} \right]_{00} &= \frac{m'n}{1+m} \cos \varphi \cdot M_E \left[-\cos v \cdot R_0 + \left(\frac{r}{a \cos^2 \varphi} + 1 \right) \sin v \cdot S_0 \right] \\ \left[\frac{di}{dt} \right]_{00} &= \frac{m'n}{1+m} \sec \varphi \cdot M_E [\cos u \cdot W_0] \\ \sin i \left[\frac{d\Omega}{dt} \right]_{00} &= \frac{m'n}{1+m} \sec \varphi \cdot M_E [\sin u \cdot W_0] \\ \left[\frac{d\pi}{dt} \right]_{00} &= \left[\frac{d\chi}{dt} \right]_{00} + 2 \sin^2 \frac{i}{2} \left[\frac{d\Omega}{dt} \right]_{00} \\ \left[\frac{dL}{dt} \right]_{00} &= \frac{m'n}{1+m} M_E \left[-2 \frac{r}{a} R_0 \right] + 2 \sin^2 \frac{\varphi}{2} \left[\frac{d\chi}{dt} \right]_{00} + 2 \sin^2 \frac{i}{2} \left[\frac{d\Omega}{dt} \right]_{00} \end{aligned}$$

Nach Newcomb³⁾ sind die Marselemente für die Epoche 1900.0:

¹⁾ Vierteljahrsschrift der Astronom. Gesellschaft. XXXI. 1896. S. 284.

²⁾ Astronomical Paper s. Vol. I. S. 320.

³⁾ Astronomical Papers. Vol. VI. S. 388.

$$\pi' = 334^\circ 13' 7'' \quad \varphi' = 5^\circ 20' 46''.35 \quad \Omega = 48^\circ 47' 9'' \\ i' = 1^\circ 51' 1'' \quad \lg a' = 0.18290.$$

Für Brucia¹⁾ sind sie aus den Oppositions-Ephemeriden hergeleitet. Für die Epoche und Oskulation 1892 Jan. 1.5, auf das Äquinoxtium 1900.0 reduziert, ergeben sich folgende Werte:

$$\pi = 292^\circ 35' 21'' \quad \varphi = 15^\circ 57' 36'' \quad \Omega = 97^\circ 9' 50'' \\ i = 19^\circ 20' 54'' \quad \lg a = 0.33396.$$

Alle Größen, die in der Gauß-Hill'schen Methode vorkommen, wurden ausgerechnet und in der am Schluß folgenden Tafel zusammengestellt. Obwohl die Bahn in 48 äquidistante Intervalle geteilt wurde, stellt sich die Rechnung in diesem Falle als zu sehr approximativ heraus und, wie das schon bei der Eros-Bahn zu sehen war, erweist sich die Gauß-Hill'sche Methode nicht als ganz genügend. Das gilt hauptsächlich für Reihen mit kleinen Größen von wechselnden Zeichen. Deswegen muß man die Summe $R_0 \sin v + S_0 (\cos v + \cos E)$ als ganz unsicher betrachten; es ist also die Störung in der Exzentrizität ebenfalls ganz unsicher. Die übrigen Summen aber, wie $-R_0 \cos v + S_0 \left(\frac{r}{a \cos^2 \varphi} + 1 \right) \sin v$,

$W_0 \cos u$, $W_0 \sin u$, $2 \frac{r}{a} R_0$, stimmen ziemlich gut. Wenn man für die Marsmasse nach Newcomb den Wert 1:3093500 annimmt, erhält man folgende Resultate:

$$\left[\frac{d\pi}{dt} \right] = + 0.07222 \quad \left[\frac{d\varphi}{dt} \right] = - 0.00043 \\ \left[\frac{d\Omega}{dt} \right] = - 0.14679 \quad \left[\frac{di}{dt} \right] = + 0.00780$$

und es ergibt sich für die Kontrolle:

$$\sin \varphi \cdot \frac{1}{2} A_1^{(c)} + \cos \varphi \cdot B_0^{(c)} = - 0.00013.$$

Für die drei anderen Planeten: Erde, Jupiter und Saturn wenden wir die Lagrange'sche Methode nach Charlier's²⁾ Angaben an

¹⁾ Astronom. Jahrbuch für 1908.

²⁾ Charlier. Mechanik des Himmels. Bd. I.

Nach dieser Methode muß man zuerst für die gewählte Epoche die Koeffizienten M und N und die entsprechenden Werte β und δ berechnen. Dann muß man die Ausdrücke:

$$b = \sum_{i=1}^n (o, i), \quad E_r = \sum_{i=1}^n [o, i] M_r^{(i)}, \quad F_r = \sum_{i=1}^n (o, i) N_r^{(i)}$$

bilden und dann zu den Gleichungen übergehen, die zur Berechnung der Säkularstörungen führen. Es sind die Gleichungen:

$$e \cos \pi = A \cos (bt + B) + \sum G_r \cos (s_r t + \beta_r)$$

$$e \sin \pi = A \sin (bt + B) + \sum G_r \sin (s_r t + \beta_r)$$

$$\sin i \cos \Omega = C \cos (-bt + D) + \sum H_r \cos (\sigma_r t + \delta_r)$$

$$\sin i \sin \Omega = C \sin (-bt + D) + \sum H_r \sin (\sigma_r t + \delta_r).$$

Nach diesen Formeln erhält man folgende Ausdrücke der Säkularstörungen durch die drei Planeten:

$$\left[\frac{d\pi}{dt} \right] = + 30.6540 \quad \left[\frac{d\varphi}{dt} \right] = + 0.7494$$

$$\left[\frac{d\Omega}{dt} \right] = - 29.0378 \quad \left[\frac{di}{dt} \right] = - 0.2290.$$

Wenn man nun die früher erhaltenen Marsstörungen mit den jetzt erhaltenen Störungen der drei Planeten vereinigt, so erhält man folgende Säkularstörungen:

$$\left[\frac{d\pi}{dt} \right] = + 30.72622 \quad \left[\frac{d\varphi}{dt} \right] = + 0.74897$$

$$\left[\frac{d\Omega}{dt} \right] = - 29.18459 \quad \left[\frac{di}{dt} \right] = - 0.22120.$$

Man kann hier noch eine Bemerkung hinzufügen. Da die Brucia-Bahn in ihrer gegenwärtigen Lage die Mars-Bahn nicht durchsetzt, so kann man eigentlich die Lagrange'sche Methode auch auf die Marsstörungen anwenden. Wenn man diese Rechnung durchführt, erhält man folgende Störungen der vier Planeten:

$$\left[\frac{d\pi}{dt} \right] = + 30.8086 \quad \left[\frac{d\varphi}{dt} \right] = + 0.7535$$

$$\left[\frac{d\Omega}{dt} \right] = - 29.2315 \quad \left[\frac{di}{dt} \right] = - 0.2273.$$

Diese Resultate weichen von den früher erhaltenen ein wenig ab. Doch in dem Falle, wo es sich um qualitative Resultate handelt, spielt diese Abweichung keine bedeutende Rolle, umso mehr, als die Störung in der Exzentrizität nach der Gauß-Hill'schen Methode als unsicher bezeichnet wurde. Das ist der Grund, warum wir bei den Untersuchungen der Störungen der weiter angegebenen Planeten die Lagrange'sche Methode, als die viel kürzere, anwenden.

Jetzt gehen wir zu unserer Hauptfrage über. Es handelt sich darum, wie sich die Radien-Vektoren in der Nähe des gemeinsamen Knotens verhalten, mit anderen Worten, ob man im Laufe der Zeit wegen der Säkularstörungen eine solche Epoche herausfinden kann, wo die Radien-Vektoren der zwei Planeten in der Nähe des gemeinsamen Knotens beinahe gleich sind. Dann muß selbstverständlich der Einfluß des Mars sehr stark hervortreten und die Bahn der Brucia stark ändern.

Wenn man mit i, Ω, i', Ω' die Neigung und Knotenlänge der Brucia- und der Mars-Bahn in bezug auf die Ekliptik, dann mit I die gegenseitige Neigung dieser zwei Bahnen und mit II und II' die Winkelentfernungen der zwei Perihelien vom aufsteigenden Knoten der Mars-Bahn in bezug auf die Brucia-Bahn bezeichnet, bekommt man folgende Formeln:

$$\sin I \cos (II - \omega) = - \sin i \cos i' + \cos i \sin i' \cos (\Omega' - \Omega)$$

$$\sin I \sin (II - \omega) = - \sin i' \sin (\Omega' - \Omega)$$

$$\sin I \cos (II' - \omega') = \cos i \sin i' - \sin i \cos i' \cos (\Omega' - \Omega)$$

$$\sin I \sin (II' - \omega') = - \sin i \sin (\Omega' - \Omega).$$

Aus diesen Gleichungen können wir II und II' berechnen. Da weiter π und π' also auch ω und ω' bekannt sind, kann man leicht die Länge des gemeinsamen Knotens der zwei Bahnen bestimmen. Damit findet man ohne weiteres die Anomalien und die Radien-Vektoren beider Planeten im Momente, wenn sie sich auf der Knotenlinie befinden.

Für die gegenwärtige Lage der zwei Bahnen findet man aufgrund dieser Formeln, daß die Länge des gemeinsamen Knotens (auf der Mars-Bahn ist es der aufsteigende Knoten) ungefähr 281° beträgt. Da aber das Brucia-Perihel um 293° und das Mars-Perihel um 334° liegt, so sieht man, daß in dieser Lage die Radien-Vektoren stark voneinander abweichen müssen, weil die mittlere Entfer-

nung der Brucia viel größer ist, als die des Mars, und die beider Perihelien nicht weit (in der Länge) vom gemeinsamen Knoten entfernt sind. In der Tat findet man für den gemeinsamen Knoten die Werte der Radien-Vektoren: $r_B = 1.570$, $r_M = 1.430$.

Im Laufe der Zeit verschieben sich die Bahnen, und infolgedessen verschiebt sich auch die Knotenlinie; außerdem ändern sich auch die Lagen der Perihelien. Man muß also untersuchen, wie sich die Werte der Radien-Vektoren auf der Knotenlinie infolge solcher Verschiebungen verändern und ob sie nicht im Laufe der Zeit nähere Werte erhalten. Für jede solche Epoche sind die Bahnen auf die bewegliche Ekliptik nach Oppolzers Formeln bezogen und alle entsprechenden Störungen berücksichtigt worden.

Für die Epoche $t + 10\,000$ Jahre (wo $t = 1900.0$) findet eine große Annäherung des Brucia-Perihels (160°) an den gemeinsamen Knoten (den absteigenden der Mars-Bahn) (161°) statt. In dieser Epoche liegt aber auch das Mars-Perihel (158°) in der Nähe des Knotens und deswegen sind die Radien-Vektoren ungleich, nämlich $r_B = 1.489$, $r_M = 1.368$.

Nach einigen Untersuchungen kommt man zu der Epoche $t + 18\,710$ Jahre, für die man findet:

$$\begin{array}{ll} \pi_B = 4^\circ 45' 0'' & \varphi_B = 19^\circ 51' 9'' \\ \pi_M = 315 13 40 & \varphi_M = 6 9 50 \\ \Omega_B = 211^\circ 18' 42'' & i_B = 18^\circ 37' 55'' \\ \Omega_M = 158 7 44 & i_M = 2 10 30 \end{array}$$

Die Länge des gemeinsamen Knotens (des aufsteigenden der Mars-Bahn) beträgt ungefähr 37° . Diese Lage des Knotens ist in bezug auf die Längen der Perihelien schon viel günstiger: man erhält für die Radien-Vektoren auf der gemeinsamen Knotenlinie die Werte: $r_B = 1.4833$, $r_M = 1.4829$. Man kommt also in dieser Epoche zu einem Durchschnitte der Bahnen, und selbstverständlich werden dann die Marsstörungen eine überwiegende Rolle spielen und die Brucia-Bahn stark ändern. Man könnte wohl auch die Planeten auf ihren Bahnen verfolgen und sehen, wie groß die wirkliche Annäherung sein kann, und wie sich die Störungen dann verhalten. Diese Frage ist für die Eros-Bahn¹⁾ durchstudiert worden, und man fand eine starke Umformung der Eros-Bahn. Man

¹⁾ Bulletin de l'Académie des Sciences des Cracovie, Décembre 1905, S. 847.

kann also voraussehen, daß in diesem Falle eine analoge Antwort sich ergeben wird, weshalb eine besondere Diskussion hier unterbleiben kann.

Es handelt sich noch um die Vergangenheit. Es ist schon oben erwähnt worden, daß in der gegenwärtigen Lage die Perihel-Längen der Bahnen sich voneinander nur um 42° unterscheiden. Wenn man also auch in der nächsten Vergangenheit eine Epoche finden kann, wo das Perihel der Brucia-Bahn auf die gemeinsame Knotenlinie fällt, wo also die Lage der Brucia-Bahn am günstigsten ist, ist das Perihel der Mars-Bahn nur um 45° (in der Länge) von dem Knoten entfernt. Dann ist der Radius-Vektor der Mars-Bahn auf der Knotenlinie viel kleiner als der der Brucia-Bahn, und es kann von einem Schnitte der Bahnen keine Rede sein.

Das ist die Epoche $t - 600$ Jahre, wo $r_B = 1.569$ und $r_M = 1.418$ ist,

Eine günstige Lage für die Brucia-Bahn findet man wieder in der Epoche $t - 10000$ Jahre, wo das Perihel der Brucia-Bahn sich nahe am gemeinsamen Knoten befindet. Es wiederholen sich aber in dieser Epoche analoge Verhältnisse, wie in der früher erwähnten, und man bekommt die Werte der Radien-Vektoren auf der Knotenlinie: $r_B = 1.672$, $r_M = 1.552$. Hier aber tritt ein neuer Umstand hervor. Wegen der Säkularstörungen ist die Exzentrizität der Brucia-Bahn in der Vergangenheit kleiner und bei der letzterwähnten Epoche kommt man schon zu den Grenzwerten, wo die Periheldistanz der Brucia der Apheldistanz des Mars ungefähr gleich ist.

In dieser Zeit wäre also ein Schnitt der Bahnen nur dann möglich, wenn diese zwei Punkte gleichzeitig in einem Knoten lägen, was jedoch nicht stattfindet. Aus dem Grunde kann auch, wenn sich noch in der früheren Epoche günstige Lagen der Perihelien finden ließen, von einem Schnitt der Bahnen keine Rede mehr sein, weil die Periheldistanz der Brucia-Bahn dann größer ist als die Apheldistanz der Mars-Bahn. So findet man für die Epoche $t - 23000$ Jahre die Radien-Vektoren auf der gemeinsamen Knotenlinie $r_B = 1.739$, $r_M = 1.598$.

Wir kommen also zu dem Schlusse:

Für Brucia existiert eine Epoche in der Zukunft, nämlich in 18710 Jahren, wo die Bahn zum Schnitte mit der Mars-Bahn gelangt. In der Vergangenheit gab es nur Annäherungen der beiden Bahnen, aber es hat kein Schnitt stattgefunden.

(391) Ingeborg.

Wie schon früher erwähnt wurde, wollen wir jetzt für alle vorstehenden Planeten die Säkularstörungen nach der Lagrange'schen Methode (nach Charlier) berechnen

Die auf das Äquinoktium 1900.0 reduzierten Elemente für die Epoche und Oskulation 1906 Jan. 13.0 sind ¹⁾:

$$\begin{aligned} \pi &= 145^{\circ} 1' 2'' & \varphi &= 18^{\circ} 0' 7.''6 & \Omega &= 212^{\circ} 33' 42'' \\ i &= 23^{\circ} 2' 53'' & \lg a &= 0.36544. \end{aligned}$$

Für die gegenwärtige Lage der Bahnen ist die Länge des gemeinsamen Knotens $\Omega_{IM} = 34^{\circ}$ (annähernd) und die Radien-Vektoren der zwei Bahnen betragen auf dem aufsteigenden Knoten der Mars-Bahn: $r_I = 2.137$, $r_M = 1.430$, auf dem absteigenden: $r_I = 1.707$, $r_M = 1.572$. Die Perihelien der Ingeborg und des Mars sind so gegen den Knoten gelegen, daß man einen Schnitt der Bahnen voraussehen kann, und die Werte der angegebenen Radien-Vektoren zeigen, daß dies in dem absteigenden Knoten der Mars-Bahn stattfinden muß.

Man erhält für die Säkularstörungen die Werte:

$$\begin{aligned} \left[\frac{d\pi}{dt} \right] &= + 39.1340 & \left[\frac{d\varphi}{dt} \right] &= - 0.6830 \\ \left[\frac{d\Omega}{dt} \right] &= - 37.2403 & \left[\frac{di}{dt} \right] &= + 0.9566. \end{aligned}$$

Mit diesen Werten kann man die Zukunft verfolgen und man findet leicht eine Epoche $t + 2215$ Jahre, wo die Bahnen sich schneiden.

Die Elemente für diese Epoche sind:

$$\begin{aligned} \pi_I &= 200^{\circ} 7' 55'' & \varphi_I &= 17^{\circ} 34' 35'' \\ \pi_M &= 15 1 43 & \varphi_M &= 5 27 48 \\ \Omega_I &= 221^{\circ} 5' 26'' & i_I &= 23^{\circ} 23' 36'' \\ \Omega_M &= 65 48 47 & i_M &= 1 50 33 \end{aligned}$$

Die Länge des gemeinsamen Knotens beträgt ungefähr 43° , und die Radien-Vektoren auf der Knotenlinie (für den absteigenden Knoten der Mars-Bahn) sind: $r_I = 1.6489$, $r_M = 1.6489$.

¹⁾ Astronom. Jahrbuch für 1908.

Ebenso kann man die Vergangenheit durchstudieren; für die Epoche $t - 4490$ findet man die Elemente:

$$\begin{array}{ll} \pi_I = 34^\circ 14' 38'' & \varphi_I = 18^\circ 51' 15'' \\ \pi_M = 251 \ 58 \ 2 & \varphi_M = 5 \ 6 \ 15 \\ \Omega_I = 195^\circ 46' 37'' & i_I = 22^\circ 14' 9'' \\ \Omega_M = 14 \ 37 \ 55 & i_M = 1 \ 54 \ 23 \end{array}$$

und hiermit die Länge des gemeinsamen Knotens ungefähr 16° . Dann erhält man die Radien-Vektoren auf der Knotenlinie (für den aufsteigenden Knoten der Mars-Bahn): $r_I = 1.5903$, $r_M = 1.5902$.

Wir gelangen also zu dem Schlusse:

In der Zukunft, nämlich in 2215 Jahren, werden sich die Ingeborg- und Mars-Bahn schneiden; ebenso existierte eine solche Epoche in der Vergangenheit, nämlich vor 4490 Jahren.

(512) Taurinensis.

Auf grund der Elemente¹⁾:

$$\begin{array}{lll} \pi = 246^\circ 40' 51'' & \varphi = 14^\circ 23' 28.''7 & \Omega = 107^\circ 1' 32'' \\ i = 8^\circ 40' 2'' & lga = 0.33703, & \end{array}$$

die sich auf die Epoche und Oskulation 1903 Juli 16.5 beziehen und auf das Äquinoktium 1900.0 reduziert sind, berechnet man nach der Lagrange'schen Methode folgende Werte der Säkularstörungen:

$$\begin{array}{ll} \left[\frac{d\pi}{dt} \right] = + 33.5420 & \left[\frac{d\varphi}{dt} \right] = + 0.6544 \\ \left[\frac{d\Omega}{dt} \right] = - 26.8620 & \left[\frac{di}{dt} \right] = - 0.0844. \end{array}$$

In der gegenwärtigen Lage der Bahnen ist der gemeinsame Knoten $\Omega_{TM} = 299^\circ$ (ungefähr), und die Radien-Vektoren auf demselben: $r_T = 1.768$, $r_M = 1.392$. Der gemeinsame Knoten liegt zwischen den beiden Perihelien und deren Winkelentfernungen (in der Länge) vom Knoten sind verhältnismäßig nicht groß. Das hat zur

¹⁾ Astronom. Jahrbuch für 1908.

Folge, daß im Laufe der Zeit, wenn das Perihel der Taurinensis-Bahn sich in der Nähe des Knotens befinden wird, das Mars-Perihel noch weit (in der Länge) vom gegenüberliegenden Knoten entfernt sein wird. In solcher Lage ist kein Schnitt der Bahnen möglich.

Für die Epoche $t + 3000$ Jahre (wo $\pi_T = 317^\circ$ und $\Omega_{TM} = 315^\circ$ ist) sind die Radien-Vektoren auf der Knotenlinie gleich: $r_T = 1.612$, $r_M = 1.470$.

Dann für die nächste Epoche, nämlich $t + 13000$ Jahre, wo das Taurinensis-Perihel sich wieder dem gemeinsamen Knoten sehr nahe befindet, bekommt man keine günstige Lage der Bahnen, und die Radien-Vektoren auf der Knotenlinie erhalten die Werte: $r_T = 1.547$, $r_M = 1.370$.

Erst für eine weitere Epoche $t + 23000$ Jahre, wo sich die genannte Lage des Taurinensis-Perihels wiederholt, erhält man die Werte der Radien-Vektoren: $r_T = 1.478$, $r_M = 1.419$. Diese Lage der Bahnen ergibt eine größere Annäherung, doch findet überhaupt kein Schnitt statt.

Für die Vergangenheit verhält sich die Sache ganz analog: für die Epoche $t - 7000$ Jahre findet man die Werte der Radien-Vektoren auf der Knotenlinie: $r_T = 1.680$, $r_M = 1.594$.

Man gelangt also zu folgendem Schlusse:

In gewissen Epochen kommen starke Annäherungen der zwei Bahnen vor, doch findet kein Schnitt der Bahnen statt.

(475) Ocllo.

Dieser Planet unterscheidet sich von den früheren durch seine größere mittlere Entfernung von der Sonne, und nur wegen seiner sehr großen Exzentrizität kann man von einer Annäherung an die Mars-Bahn sprechen.

Die Elemente ¹⁾ für die Epoche und Oskulation 1901 Sept. 30.5 und auf das Äquinoktium 1900.0 reduziert, haben folgende Werte:

$$\begin{aligned} \pi &= 301^\circ 29' 45'' & \varphi &= 22^\circ 19' 31'' & \Omega &= 35^\circ 48' 3'' \\ i &= 18^\circ 38' 10'' & lga &= 0.41282. \end{aligned}$$

¹⁾ Astronom. Jahrbuch für 1908.

In der gegenwärtigen Lage der Bahnen, wo die Länge des gemeinsamen Knotens ungefähr 214° beträgt, sind die Radien-Vektoren auf der Knotenlinie gleich: $r_o = 2.173$, $r_M = 1.570$.

Die Säkularstörungen haben die Werte:

$$\begin{aligned} \left[\frac{d\pi}{dt} \right] &= + 47.1380 & \left[\frac{d\varphi}{dt} \right] &= + 1.3570 \\ \left[\frac{d\Omega}{dt} \right] &= - 48.0160 & \left[\frac{di}{dt} \right] &= - 1.2117. \end{aligned}$$

In der ersten Epoche $t + 3450$ Jahre, wo das Oculo-Perihel sich nahe an der Knotenlinie befindet, liegt auch das Mars-Perihel in der Nähe der Knotenlinie, deswegen ist der Unterschied der Radien-Vektoren auf der Knotenlinie sehr groß; sie erhalten die Werte: $r_o = 1.550$, $r_M = 1.377$.

Wenn man eine weitere Epoche $t + 10000$ Jahre wählt, wo das Oculo-Perihel sich wieder der gemeinsamen Knotenlinie nähert, findet man die Werte der Radien-Vektoren auf der Knotenlinie: $r_o = 1.450$, $r_M = 1.437$.

Man findet also schon in dieser Epoche eine große Annäherung der Bahnen und bei einer weiteren Entfernung von der gegenwärtigen Epoche, nämlich in der Epoche $t + 14560$ Jahre, kommt man zu einem Schnitte der Bahnen; die Radien-Vektoren auf der Knotenlinie erhalten dann den Wert: 1.676.

Für die Vergangenheit ist die Sache schon deswegen ungünstiger, weil die Exzentrizität der Oculo-Bahn sich verringert.

Die letzte Annäherung der Bahnen findet man in der Epoche $t - 3200$, wo die Radien-Vektoren auf der Knotenlinie die Werte erhalten: $r_o = 1.655$, $r_M = 1.444$. Früher gab es auch nur Annäherungen.

Wenn man noch die neu berechneten Elemente¹⁾ von Strömgren, auf grund der Beobachtungen im Jahre 1905, berücksichtigt, erhält man folgende Werte der Säkularstörungen:

$$\begin{aligned} \left[\frac{d\pi}{dt} \right] &= + 47.1435 & \left[\frac{d\varphi}{dt} \right] &= + 1.3660 \\ \left[\frac{d\Omega}{dt} \right] &= - 48.0080 & \left[\frac{di}{dt} \right] &= - 1.2165, \end{aligned}$$

¹⁾ Astronom. Nachrichten Bd. 172. S. 191.

welche beinahe mit den früheren übereinstimmen und keinen wesentlichen Einfluß auf die Schlußresultate haben.

Man kommt also zu dem Schlusse:

In der Zukunft kann es nach einigen Annäherungen der Bahnen zum Schnitte der Bahnen (ungefähr in 14560 Jahren) kommen.

In der Vergangenheit gab es nur Annäherungen der Bahnen, es hat aber kein Schnitt stattgefunden.

1900 GA

Die Bahn dieses Planeten ist zu unsicher, da zur Zeit noch wenig Beobachtungen vorliegen; deswegen kann eigentlich von seinen Störungen keine Rede sein.

Wenn aber weitere Beobachtungen die jetzt bekannte Bahn, also die Elemente¹⁾:

$$\begin{aligned} \pi &= 196^\circ 8' 5'', & \varphi &= 16^\circ 22' 55'', & \Omega &= 97^\circ 36' 56'' \\ i &= 6^\circ 56' 23'', & \lg a &= 0.33330 \end{aligned}$$

bestätigt haben werden, dann kann man auf grund der entsprechenden Säkularstörungen:

$$\begin{aligned} \left[\frac{d\pi}{dt} \right] &= + 33.8990 & \left[\frac{d\varphi}{dt} \right] &= + 0.0880 \\ \left[\frac{d\Omega}{dt} \right] &= - 25.3334 & \left[\frac{di}{dt} \right] &= - 0.2013 \end{aligned}$$

erwarten, daß die Bahnen zum Schnitte gelangen.

So kommen für die Epoche $t + 4900$ die Bahnen zum Schnitte, und die Radien-Vektoren auf der Knotenlinie erhalten die Werte: $r = 1.5465$, $r_M = 1.5465$.

Ebenso in der Vergangenheit, in der Epoche $t - 2235$ Jahre, erhalten die Radien-Vektoren auf der Knotenlinie den Wert: 1.6571.

Man kann also folgern:

Wenn die Lage der Bahn 1900 GA der jetzt bekannten wirklich entspricht, so finden zwei Schnitte mit der Mars-Bahn statt

¹⁾ Astronom. Jahrbuch für 1908.

nämlich in der Zukunft ungefähr in der Epoche nach 4900 und in der Vergangenheit in der Epoche vor 2235 Jahren.

Ergebnis.

Stellt man diese Resultate zusammen, so findet man (vom Planeten 1900 GA wegen der Unsicherheit seiner Bahn abgesehen), daß ein Planet sich im gewissen Sinne dem Eros analog verhält. Es ist der Planet (391) Ingeborg. Zwar schneiden sich in der gegenwärtigen Lage die Bahnen dieses Planeten und des Mars nicht, doch infolge der Säkularstörungen verschiebt sich die Bahn so, daß sie in gewissen Epochen zum Schnitte mit der Marsbahn gelangen muß. Derartige letzte Epoche lag um das Jahr 2590 v. Chr., die nächste wird um das Jahr 4115 n. Chr. eintreten. In diesen Epochen werden die Marsstörungen eine außerordentliche Rolle spielen und die Bahn stark ändern.

Ferner findet man zwei Planeten: (323) Brucia und (475) Oello, wo überhaupt in gewissen Epochen starke Annäherungen stattfinden, und es können sich in entfernten Epochen in der Zukunft die Bahnen mit der Mars-Bahn schneiden; in der Vergangenheit aber fanden nur Annäherungen der Bahnen statt.

Endlich findet man, daß die Bahn des Planeten (512) Taurinensis in gewissen Epochen sich stark an die Mars-Bahn nähert, doch kommt es zum Schnitt der Bahnen nicht.

Analoge Annäherungen der Bahnen der kleinen Planeten an die Mars-Bahn kann man auch für andere Planeten voraussehen, wie z. B. für die Planeten (164), (228), (290), (413) u. s. w. Überhaupt sind diese Annäherungen nicht so stark, wie für die früher erwähnten Planeten.

TAFEL.

<i>E</i>	<i>lgr</i>	<i>v</i>	<i>A</i>	<i>lg B</i>	ϵ	<i>log g</i>	<i>h</i>	<i>l</i>	<i>G</i>
0	0.19342	0° 0' 0''	5.09615	0.40465	321° 0' 42''	8.71120	2.85120	2.23480	2.82060
7.5	0.19573	9 56 6	5.15654	0.40790	329 51 0	8.52204	2.96385	2.17304	2.94881
15	0.19990	19 48 23	5.24022	0.41196	338 39 16	8.15048	3.11113	2.10894	3.10657
22.5	0.20669	29 33 8	5.34682	0.41691	347 25 39	7.81382	3.28021	2.04646	3.27860
30	0.21584	39 7 24	5.47558	0.42286	356 20 7	6.79990	3.46316	1.99226	3.46304
37.5	0.22709	48 28 12	5.62675	0.42998	4 51 32	7.02012	3.63678	1.94982	3.65661
45	0.24007	57 33 30	5.79946	0.43832	13 28 30	7.91580	3.85890	1.92042	3.85750
52.5	0.25441	66 21 55	5.99320	0.44793	21 59 5	8.34682	4.06925	1.90380	4.06672
60	0.26973	74 52 36	6.20689	0.45877	30 21 10	8.62906	4.28640	1.90084	4.28223
67.5	0.28568	83 5 10	6.43925	0.47074	38 32 25	8.83494	4.51005	1.90905	4.50420
75	0.30190	90 59 47	6.68796	0.48361	46 30 53	8.99294	4.73985	1.92796	4.73244
82.5	0.31809	98 36 59	6.95028	0.49713	54 15 0	9.11730	4.97438	1.95574	4.96562
90	0.33396	105 57 36	7.22260	0.51097	61 43 48	9.21600	5.21242	1.99004	5.20258
97.5	0.34927	113 2 41	7.50048	0.52480	68 56 50	9.29398	5.45202	2.02881	5.44420
105	0.36382	119 53 22	7.77936	0.53831	75 54 16	9.35444	5.69023	2.06898	5.67920
112.5	0.37740	126 30 55	8.05249	0.55116	82 36 42	9.39946	5.92265	2.10969	5.91149
120	0.38990	132 56 42	8.31509	0.56311	89 5 11	9.43048	6.14656	2.14888	6.13555
127.5	0.40118	139 12 5	8.56021	0.57391	95 21 4	9.44840	6.35603	2.18403	6.34640
135	0.41112	145 18 25	8.78101	0.58382	101 25 51	9.45362	6.54558	2.21528	6.53551
142.5	0.41966	151 16 58	8.97203	0.59122	107 21 8	9.44636	6.71076	2.24112	6.70141
150	0.42672	157 9 10	9.12730	0.59744	113 8 46	9.42636	6.84613	2.26102	6.83760
157.5	0.43228	162 56 19	9.24273	0.60191	118 50 34	9.39316	6.94807	2.27451	6.94043
165	0.43625	168 39 37	9.31292	0.60462	124 28 13	9.34572	7.01150	2.28128	7.00480

172.5	0.43866	174 20 27	9.33725	0.60524	130 3 44	9.28258	7.08646	2.28064	7.08072
180	0.43946	180 0 0	9.31290	0.60405	135 39 2	9.20148	7.01888	2.27388	7.01410
187.5	0.43866	185 39 33	9.24063	0.60093	141 15 48	9.09902	6.96052	2.25996	6.95668
195	0.43625	191 20 23	9.12134	0.59587	146 56 11	8.96982	6.86154	2.23965	6.85860
202.5	0.43228	197 3 41	8.95947	0.58899	152 42 4	8.80528	6.72644	2.21288	6.72434
210	0.42672	202 50 50	8.75719	0.58026	158 35 34	8.58948	6.55692	2.18012	6.55557
217.5	0.41966	208 43 2	8.52142	0.56988	164 38 37	8.29006	6.35858	2.14268	6.35785
225	0.41112	214 41 35	8.25761	0.55794	170 53 12	7.81970	6.13682	2.10064	6.13655
232.5	0.40118	220 47 55	7.97297	0.54465	177 21 29	6.72096	5.89728	2.05554	5.89726
240	0.38990	227 3 18	7.67406	0.53024	184 5 13	7.07070	5.64512	2.00879	5.64506
247.5	0.37740	233 29 5	7.36864	0.51502	191 6 3	7.90344	5.38680	1.96169	5.38637
255	0.36382	240 6 38	7.06437	0.49935	198 25 19	8.30248	5.12757	1.91665	5.12635
262.5	0.34927	246 57 19	6.76662	0.48360	206 3 47	8.55722	4.87072	1.87575	4.86824
270	0.33396	254 2 24	6.48239	0.46826	214 1 27	8.73656	4.62052	1.84172	4.61626
277.5	0.31809	261 23 1	6.21640	0.45376	222 17 39	8.86784	4.37955	1.81670	4.37295
285	0.30190	269 0 13	5.97297	0.44053	230 50 32	8.96450	4.14896	1.80386	4.13943
292.5	0.28568	276 54 50	5.75538	0.42896	239 37 39	9.03408	3.93033	1.80490	3.91726
300	0.26973	285 7 24	5.56585	0.41928	248 35 40	9.08088	3.72440	1.82130	3.70717
307.5	0.25441	293 38 5	5.40593	0.41168	257 40 57	9.10752	3.53098	1.85480	3.50891
315	0.24007	302 26 30	5.27605	0.40609	266 49 51	9.11524	3.35154	1.90436	3.32391
322.5	0.22709	311 31 48	5.17613	0.40242	275 59 15	9.10448	3.18628	1.96970	3.15216
330	0.21584	320 52 36	5.10547	0.40045	285 6 48	9.07470	3.03807	2.04725	2.99631
337.5	0.20669	330 26 52	5.06356	0.39992	294 11 7	9.02442	2.91391	2.12950	2.86359
345	0.19990	340 11 37	5.04863	0.40056	303 11 16	8.95082	2.82602	2.20246	2.76911
352.5	0.19573	350 3 54	5.05991	0.40218	312 7 38	8.84944	2.79985	2.23991	2.74942
			168.68337	11.92072	4215 6 48		118.81942	49.38038	118.54634
			168.68509	11.92081	4035 6 46		118.82123	49.38022	118.54646

TAFEL.

E	G'	G''	θ	$lg K$	$lg L'$	$lg N$	$lg N$	$lg P$	$lg Q$	$lg V$
0	2-26345	0-00806	63° 39' 10"	0-58005	0-98600	0-95436	0-62528	0-70812	1-12806	1-12672
7-5	2-19273	0-00515	59 36 30	0-48024	0-87085	0-83149	0-50006	0-42961	0-86115	0-86032
15	2-11565	0-00215	55 37 40	0-39831	0-77360	0-72772	0-38420	0-17264	0-61934	0-61875
22-5	2-04904	0-00097	52 14 36	0-33873	0-70209	0-65045	0-31235	0-98282	0-44699	0-44685
30	1-99248	0-00009	49 20 8	0-29370	0-64736	0-59095	0-25014	0-81856	0-30162	0-30161
37-5	1-95013	0-00015	46 54 40	0-25992	0-60588	0-54566	0-20343	0-68313	0-18600	0-18598
45	1-92263	0-00111	44 54 55	0-23441	0-57431	0-51107	0-16882	0-57021	0-09343	0-09329
52-5	1-90919	0-00286	43 16 15	0-21432	0-54992	0-48428	0-14328	0-47410	0-01801	0-01766
60	1-90972	0-00520	41 56 13	0-19982	0-53115	0-46362	0-12496	0-39173	0-93639	0-93577
67-5	1-92280	0-00790	40 51 14	0-18819	0-51656	0-44753	0-11194	0-31974	0-90509	0-90420
75	1-94606	0-01068	39 57 48	0-17900	0-50497	0-43474	0-10267	0-25552	0-86135	0-86005
82-5	1-97784	0-01334	39 13 36	0-17162	0-49566	0-42446	0-09605	0-19743	0-82337	0-82200
90	2-01556	0-01568	38 36 7	0-16553	0-48795	0-41594	0-09113	0-14404	0-78955	0-78802
97-5	2-05649	0-01758	38 3 9	0-16030	0-48132	0-40880	0-08714	0-09124	0-75864	0-75698
105	2-09898	0-01897	37 34 0	0-15576	0-47557	0-40223	0-08376	0-01787	0-73026	0-72854
112-5	2-14068	0-01983	37 7 25	0-15170	0-47040	0-39652	0-08074	0-00484	0-70411	0-70239
120	2-17954	0-02015	36 42 39	0-14797	0-46567	0-39127	0-07781	0-896492	0-67980	0-67810
127-5	2-21465	0-01398	36 20 4	0-14463	0-46142	0-38656	0-07521	0-92897	0-65794	0-65631
135	2-24472	0-01937	35 59 43	0-14167	0-45763	0-38227	0-07303	0-89754	0-63874	0-63721
142-5	2-26885	0-01838	35 41 28	0-13904	0-45428	0-37865	0-07130	0-87088	0-62260	0-62118
150	2-28662	0-01707	35 25 51	0-13681	0-45144	0-37550	0-07023	0-84969	0-60974	0-60845
157-5	2-29765	0-01551	35 13 10	0-13502	0-44915	0-37297	0-07000	0-83443	0-60061	0-59945
165	2-30173	0-01375	35 3 22	0-13365	0-44741	0-37102	0-07073	0-82564	0-59550	0-59448

172:5	2-29824	0-01186	34 56 27	0-13269	0-44617	0-36965	0-07237	8-82:08	9-59429	9-59342
180	2-28857	0-00991	34 53 33	0-13229	0-44566	0-36908	0-07590	8-82780	9-59780	9-59707
187:5	2-27175	0-00795	34 53 52	0-13233	0-44572	0-36915	0-07926	8-83918	9-60551	9-60491
195	2-24864	0-00605	34 58 2	0-13291	0-44646	0-36997	0-08414	8-85766	9-61779	9-61732
202:5	2-21926	0-00428	35 5 22	0-13393	0-44776	0-37142	0-09065	8-88255	9-63114	9-63381
210	2-18419	0-00271	35 16 20	0-13547	0-44973	0-37360	0-09709	8-91384	9-65450	9-65428
217:5	2-14484	0-00143	35 31 2	0-13755	0-45238	0-37654	0-10571	8-95127	9-67884	9-67873
225	2-10142	0-00051	35 49 11	0-14014	0-45570	0-38022	0-11440	8-99418	9-70666	9-70661
232:5	2-05561	0-00004	36 11 10	0-14333	0-45976	0-38472	0-12067	9-04213	9-73774	9-73774
240	2-00895	0-00010	36 37 28	0-14720	0-46169	0-39019	0-13346	9-09181	9-77198	9-77197
247:5	1-96288	0-00076	37 8 18	0-15183	0-47057	0-39671	0-14355	9-15140	9-80890	9-80883
255	1-91991	0-00204	37 44 49	0-15743	0-47769	0-40459	0-15406	9-21179	9-84867	9-84847
262:5	1-88216	0-00394	38 28 32	0-16432	0-48642	0-41424	0-16522	9-27618	9-89173	9-89132
270	1-85235	0-00638	39 21 14	0-17288	0-49725	0-42622	0-17743	9-34490	9-93876	9-93805
277:5	1-83250	0-00920	40 24 47	0-18360	0-51077	0-44115	0-19122	9-41863	9-99069	9-98962
285	1-82559	0-01219	41 42 30	0-19733	0-52802	0-46017	0-20776	9-49984	0-04971	0-04821
292:5	1-83303	0-01506	43 16 43	0-21491	0-55003	0-48440	0-22827	9-58902	0-11803	0-11609
300	1-85604	0-01751	45 10 23	0-23759	0-57826	0-51540	0-25438	9-69046	0-19869	0-19632
307:5	1-89612	0-01925	47 27 37	0-26729	0-61496	0-55559	0-28875	9-80861	0-29679	0-29407
315	1-92209	0-02010	50 10 16	0-30609	0-66247	0-60743	0-33379	9-94772	0-41695	0-41398
322:5	2-02376	0-01994	53 23 12	0-35793	0-71763	0-67553	0-39406	0-10901	0-56825	0-56523
330	2-10782	0-01880	57 7 20	0-42741	0-80817	0-76490	0-47409	0-32364	0-75968	0-75668
337:5	2-19664	0-01632	61 14 17	0-51823	0-91464	0-87867	0-57639	0-57213	0-99561	0-99284
345	2-27355	0-01418	65 2 35	0-61912	1-03068	1-00150	0-68654	0-82810	1-24348	1-24111
352:5	2-30151	0-01117	66 14 50	0-65527	1-07171	1-01468	0-71919	0-90890	1-32287	1-32100
	49-89626	0-24276	1028 41 17	5-57254	5-64784	2-08396	4-91610	6-18072	0-80845	0-78106
	49-89835	0-24335	1028 48 16	5-57742	3-64555	2-08962	4-92951	6-19228	0-82789	0-80093

TAFEL.

E	$lg J_1$	$lg J_2$	$lg J_3$	$lg F_2$	$lg F_3$	$lg R_0$	$lg S_0$	$lg W_0$
0	0.36199	9.25869n	8.74400	9.51448	8.88285	0.58140n	9.88066n	0.04748
7.5	0.35756	9.26529n	9.13618	9.41980	8.76809	0.41075n	9.79825n	0.06056
15	0.35121	9.24358n	9.33304	9.28402	8.60011	0.27798n	9.64556n	9.97964
22.5	0.34397	9.18287n	9.45975	9.06569	8.33336	0.20693n	9.49759n	9.91767
30	0.33642	9.06194n	9.54949	8.55873	7.76383	0.15348n	9.31628n	9.85343
37.5	0.32951	8.81671n	9.61555	8.66884n	7.78444n	0.11828n	9.09029n	9.79952
45	0.32401	7.76641n	9.66447	9.11668n	8.10215n	0.09525n	8.74718n	9.75418
52.5	0.32040	8.77918	9.69999	9.33219n	8.10916n	0.08021n	7.13354n	9.71445
60	0.31890	9.10924	9.72423	9.47331n	7.78343n	0.07131n	8.63205	9.67864
67.5	0.31945	9.29157	9.73849	9.57625n	7.89545	0.06666n	8.89348	9.64431
75	0.32180	9.41204	9.74340	9.65525n	8.46558	0.06478n	9.02399	9.60898
82.5	0.32555	9.49661	9.73920	9.71743n	8.74338	0.06441n	9.10058	9.57149
90	0.33027	9.55681	9.75668	9.76678n	8.93916	0.06517n	9.14545	9.52952
97.5	0.33553	9.59887	9.70215	9.80577n	9.08513	0.06634n	9.16870	9.48136
105	0.34093	9.62653	9.66739	9.83600n	9.19785	0.06711n	9.17597	9.42563
112.5	0.34619	9.64207	9.61922	9.85851n	9.28573	0.06782n	9.17038	9.36025
120	0.35103	9.64705	9.55404	9.87402n	9.35368	0.06803n	9.15351	9.28215
127.5	0.35528	9.64232	9.46538	9.88298n	9.40469	0.06798n	9.12723	9.18724
135	0.35882	9.62829	9.34011	9.88559n	9.44061	0.06791n	9.09202	9.06703
142.5	0.36155	9.60498	9.14610	9.88196n	9.46267	0.06777n	9.04817	8.90352
150	0.36343	9.57191	8.75442	9.87196n	9.47149	0.06788n	8.99476	8.64355
157.5	0.36444	9.52812	8.46583n	9.85536n	9.46737	0.06843n	8.93039	7.92531
165	0.36458	9.47188	9.06674n	9.84161n	9.45006	0.06957n	8.85181	8.44088n

172-5	0-36386	9-40085	9-30933n	9-80007n	9-41903	0-07115n	8-75274	8-79574n
180	0-36233	9-30863	9-46156n	9-75952n	9-37313	0-07375n	8-62128	8-99374n
187-5	0-36003	9-18749	9-57039n	9-70829n	9-31034	0-07690n	8-42684	9-13229n
195	0-35702	9-01707	9-65298n	9-64369n	9-22828	0-08085n	8-05576	9-24092n
202-5	0-35338	8-73878	9-71750n	9-56142n	9-12162	0-08526n	7-62531n	9-33132n
210	0-34910	7-87852	9-76845n	9-45352n	8-98184	0-09000n	8-29863n	9-40965n
217-5	0-34471	8-56265n	9-80860n	9-30381n	8-79178	0-09482n	8-54925n	9-47944n
225	0-33993	8-88292n	9-83967n	9-06863n	8-50620	0-09959n	8-70252n	9-54235n
232-5	0-33512	9-04497n	9-86283n	8-51926n	7-89405	0-10409n	8-80801n	9-59963n
240	0-33050	9-14410n	9-87884n	8-69443	7-98992n	0-10789n	8-88241n	9-65200n
247-5	0-32634	9-20688n	9-88819n	9-11050	8-30453n	0-11083n	8-99146n	9-69951n
255	0-32287	9-24438n	9-89117n	9-31002	8-36652n	0-11299n	8-95708n	9-74263n
262-5	0-32043	9-26223n	9-88786n	9-43739	8-28880n	0-11442n	8-95761n	9-78182n
270	0-31925	9-26364n	9-87820n	9-52706	7-98123n	0-11559n	8-92758n	9-81766n
277-5	0-31957	9-25088n	9-86190n	9-59270	7-70942	0-11691n	8-85333n	9-85070n
285	0-32151	9-22624n	9-83848n	9-64103	8-36434	0-11981n	8-69871n	9-88254n
292-5	0-32507	9-19271n	9-80723n	9-67582	8-63132	0-12559n	8-29226n	9-91462n
300	0-33011	9-15497n	9-76697n	9-69922	8-79467	0-13622n	8-31702	9-94860n
307-5	0-33628	9-12008n	9-71599n	9-71254	8-90359	0-15548n	8-86034	9-98761n
315	0-34311	9-09674n	9-65161n	9-71640	8-97589	0-18731n	9-13770	0-03308n
322-5	0-34995	9-09293n	9-56934n	9-71102	9-01985	0-24074n	9-31298	0-08944n
330	0-35612	9-11143n	9-46115n	9-69613	9-03953	0-32906n	9-48924	0-15245n
337-5	0-36090	9-14746n	9-31033n	9-67099	9-03665	0-46760n	9-56701	0-20510n
345	0-36367	9-19109n	9-07133n	9-63419	9-01111	0-64691n	9-28798	0-13439n
352-5	0-36409	9-23131n	8-49388n	9-58335	8-96119	8-71724n	9-66344n	8-94704
						-37-27685	-0-24870	-2-88593
						-37-53072	-0-33789	-2-95034

TAFEL.

E	$R_0 \sin v + S_0 (\cos v + \cos E)$	$-R_0 \cos v + S_0 \left(\frac{r}{a \cos^2 \varphi} + 1 \right) \sin v$	$W_0 \cos u$	$W_0 \sin u$	$\frac{r}{2} \frac{R_0}{a}$
0	-1.51946	+3.80541	-1.07535	-0.29671	5.51813
7.5	-1.68629	2.34251	-1.03886	-0.49541	3.74588
15	-1.48568	1.51556	-0.77942	-0.55046	2.78580
22.5	-1.35838	1.12039	-0.58524	-0.58476	2.40267
30	-1.23855	0.86621	-0.41387	-0.58127	2.16965
37.5	-1.16224	0.70045	-0.27732	-0.56596	2.05324
45	-1.12038	0.57975	-0.16616	-0.54292	2.00627
52.5	-1.10337	0.47987	-0.07414	-0.51281	2.00314
60	-1.10502	0.38743	+0.00251	-0.47712	2.03286
67.5	-1.11806	0.29321	0.06324	-0.43601	2.08648
75	-1.13517	0.19165	0.11490	-0.38985	2.15650
82.5	-1.14922	0.08087	0.15188	-0.34047	2.23650
90	-1.15557	-0.03971	0.17627	-0.28895	2.32379
97.5	-1.14907	-0.16829	0.18846	-0.23719	2.41367
105	-1.12545	-0.30095	0.18945	-0.18737	2.50047
112.5	-1.08429	-0.43438	0.18048	-0.14131	2.58400
120	-1.02437	-0.56433	0.16305	-0.10042	2.66075
127.5	-0.94719	-0.68709	0.13906	-0.06595	2.73044
135	-0.85455	-0.80015	0.11015	-0.03851	2.79319
142.5	-0.74826	-0.90069	0.07793	-0.01841	2.84773
150	-0.63057	-0.98771	0.04364	-0.00568	2.89513
157.5	-0.50361	-1.06023	0.00842	-0.00024	2.93614
165	-0.36915	-1.11770	-0.02690	-0.00192	2.97093

172:5	-0.22859	-1.15898	-0.06157	-0.01060	2.99833
180	-0.08362	-1.18508	-0.09502	-0.02622	3.02193
187:5	+0.06463	-1.19412	-0.12653	-0.04878	3.03829
195	+0.21473	-1.18641	-0.15549	-0.07842	3.04907
202:5	0.36496	-1.16043	-0.18089	-0.11518	3.05220
210	0.51323	-1.11570	-0.20164	-0.15908	3.04643
217:5	0.65688	-1.05155	-0.21644	-0.21005	3.03073
225	0.79298	-0.96837	-0.22554	-0.26752	3.00457
232:5	0.91814	-0.86700	-0.22114	-0.33063	2.96714
240	1.02856	-0.74889	-0.20734	-0.39797	2.91647
247:5	1.12086	-0.61733	-0.18014	-0.46709	2.85300
255	1.19319	-0.47685	-0.13810	-0.53535	2.77894
262:5	1.24493	-0.33246	-0.08023	-0.59975	2.69625
270	1.27792	-0.18941	-0.00613	-0.65711	2.60988
277:5	1.29553	-0.05199	+0.08426	-0.70408	2.52970
285	1.30539	+0.07725	0.19013	-0.73896	2.44783
292:5	1.31576	0.19903	0.31225	-0.75987	2.38967
300	1.33682	0.31830	0.45153	-0.76508	2.36058
307:5	1.38368	0.44725	0.61241	-0.75464	2.38211
315	1.46978	0.60886	0.80028	-0.72395	2.43000
322:5	1.60255	0.87008	1.06615	-0.67001	2.72206
330	1.85257	1.29992	1.30076	-0.57094	3.25064
337:5	2.10945	2.22426	1.55511	-0.39140	4.37889
345	1.87285	4.05472	1.35869	-0.10409	6.51483
352:5	-0.01090	5.27865	-0.08811	-0.00847	7.58651
	+0.01048	+4.02380	+1.41240	-8.48587	+70.29464
	-0.17210	+4.35623	+1.31104	-8.46906	+70.66471
	-0.16162	+8.38003	+2.72344	-16.95493	+140.95935

39. M. L. BRUNER et ST. TOLŁOCZKO. O szybkości rozpuszczania się ciał stałych, część II. (*Über die Auflösungs geschwindigkeit fester Körper. Zweite Abhandlung*). (*Sur la vitesse de dissolution des corps solides, II. partie*). Mémoire présenté par M. K. Olszewski m. t.

In unserer ersten Abhandlung¹⁾ haben wir unter mannigfachen Konvektionsbedingungen die Auflösungs geschwindigkeit wenig löslicher Stoffe (wie z. B. einige organische Säuren, Gipsarten), studiert und unter anderem die Gültigkeit des von Noyes und Whitney aufgestellten und von uns auf bestimmte Oberflächen bezogenen Gesetzes

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

möglichst genau nachgewiesen²⁾.

In der jetzigen Mitteilung wollen wir über Versuche berichten, die wir über die Auflösungs geschwindigkeit leicht löslicher Stoffe angestellt haben und durch die entschieden werden sollte, ob die Noyes-Whitney'sche Gleichung der Auflösungs geschwindigkeit auch in diesen Fällen gültig ist. Dieser Nachweis erschien uns auch deshalb wichtig, weil in der Zwischenzeit eine Arbeit von J. Schürs³⁾ publiziert worden ist, in welcher der Verfasser auf grund sehr anfechtbarer Versuche zu dem Schluß gekommen ist daß die Noyes-Whitney'sche Gleichung nur ein Grenzgesetz ist, das nur für wenig lösliche Stoffe gültig sein kann. Vorläufige, eigene Versuche, die wir dann angestellt hatten, haben uns von der Unrichtigkeit dieser Behauptung Herrn J. Schürs überzeugt, und unsere diesbezüglichen Resultate haben wir auch in einer vorläufigen Mitteilung in dem Journal de Chimie Physique⁴⁾ veröffentlicht. Durch Übersiedlung eines von uns nach Lemberg wurde die Wiederaufnahme der Untersuchung auf längere Zeit verschoben und so geschah es, daß wir erst jetzt unsere ausführlicheren Versuche mitteilen können.

In der vorliegenden Abhandlung haben wir außerdem auch die Auflösungs geschwindigkeit kristallographisch verschiedener Kristall-

¹⁾ Bull. Acad. Crac. 1903, S. 555.

²⁾ Bull. Acad. a. a. O. S. 560.

³⁾ Journ. de Ch. Phys. 2, (1904), S. 245.

⁴⁾ Journ. de Chim. Phys. 3, (1905), S. 625.

flächen untersucht in der Absicht, die öfters vermuteten Unterschiede in den Auflösungsgeschwindigkeiten verschiedener Flächen, wenn solche wirklich vorhanden sind, möglichst genau festzustellen. (s. weiten unten).

I.

Die Gültigkeit der Noyes-Whitney'schen Gleichung für leicht lösliche Stoffe.

Versuchsmaterial und Versuchsmethode. Alle unsere Versuche sind mit Steinsalzkristallen ausgeführt. Dieses Versuchsobjekt bietet in mancher Hinsicht Bequemlichkeiten, wie sie sich nicht leicht bei einem anderen Stoff finden. Die Steinsalzgruben von Wieliczka liefern sehr große Kristalle (einige hundert cm^2 Flächeninhalt), die ganz rein sind und sich leicht zu jeder Gestalt bearbeiten lassen. Die Löslichkeit von NaCl ist zwischen $15-25^\circ$ von der Temperatur fast unabhängig, Temperaturschwankungen während der Versuchsdauer werden somit auf die Sättigungskonzentration C_0 keinen Einfluß haben. In diesen Temperaturgrenzen ist auch die Lösungswärme gleich Null, es kann sich also die Lösung nicht in der Nähe der sich lösenden Kristallfläche abkühlen. In der Tat hatten wir bei Verwendung der Steinsalzkristalle nicht über die von H. J. Schürr an seinen Versuchstoffen (Chromalaun, Kupfersulfat) bemängelten Übelstände zu klagen.

Die von uns früher ausgearbeiteten Methoden konnten in diesen Versuchen mit NaCl keine Anwendung finden. Wir haben deshalb eine andere Versuchsanordnung getroffen, in der auch ganz besondere Rücksicht auf die Unveränderlichkeit der Konvektionsbedingungen genommen wurde. Die maßgebende Wichtigkeit dieser Bedingungen ist in unserer früheren Abhandlung genügend hervorgehoben worden. Die von uns endlich gewählte Anordnung war die folgende:

In das Glasrohr *A* (Fig. 1) von 55 cm Länge und 3.5 cm Durchmesser ist ein halbrundes Holzstück eingeschoben, das genau die Hälfte der Röhre ausfüllt. Um das Holzstück unbeweglich zu machen, ist dasselbe durch eingegossenes Blei genügend beschwert. In der Mitte des Holzstückes befindet sich eine kleine Aushöhlung (etwa 3 cm lang, 2 cm breit), so daß das zu lösende Steinsalzkristall mit Paraffin darin befestigt werden kann (s. Fig. 2). Die freie Lösungs-

oberfläche des Kristalls ragt etwa $\frac{1}{2}$ mm über die Paraffinoberfläche hervor. Das Rohr A ist durch ein T-Stück und einen Gummischlauch mit einer das Lösungsmittel enthaltenden Mariotteschen Flasche verbunden. Das andere Ende der Röhre ist mit einem Gummipfropfen verschlossen, in dem sich das Abflußrohr befindet. Die Ausflußgeschwindigkeit, d. h. die in einer Minute ausgeflossene

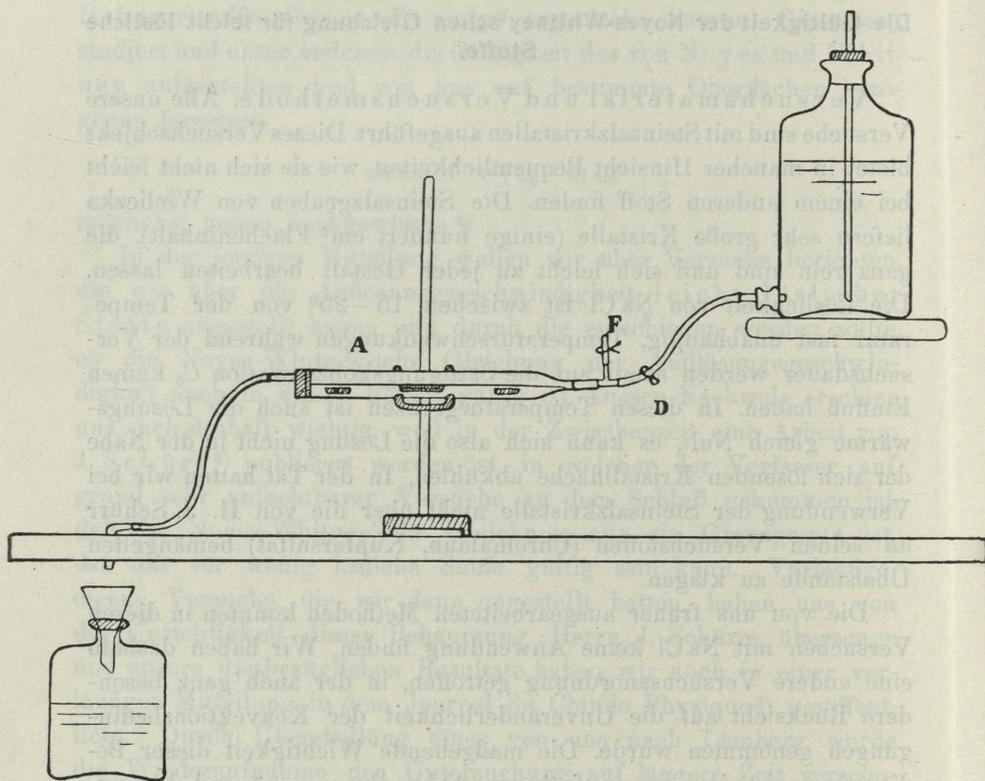


Fig. 1.

Menge kann leicht eingestellt und sicher in mannigfaltiger Weise geregelt werden (durch Verjüngung des Abflußröhrchens, durch Heben der Mariotteschen Flasche u. s. w.). Da die Zähigkeit der konzentrierten Lösungen je nach der Konzentration verschieden ist, so haben wir für jede benutzte Konzentration die Ausflußgeschwindigkeit in besonderen Vorversuchen ermittelt und eingestellt. In der Weise wurde es möglich, die Ausflußgeschwindigkeit

und also auch die Konvektion schon in den ersten Vorversuchen auf 2–3% konstant zu halten. In definitiven Versuchen konnte die Genauigkeit noch weiter gesteigert werden, wie dies z. B. aus dem folgenden Protokollauszug zu entnehmen ist:

t	$V (cm^3)$	$\frac{V}{t}$
3'	7602	2534
2'	5069	2535
3'	7620	2540
2'	5068	2534

Um den Versuch in Gang zu setzen, wird das Rohr *A* schief gestellt und durch vorsichtiges Öffnen des Quetschhahnes *D* die Lösung in das Rohr bis an den Steinsalzkristall eingelassen. Im Anfangsmoment des Versuches wird der Quetschhahn *D* ganz geöffnet und dann das Rohr *A* horizontal gestreckt. Dieser Handgriff dauert etwa 5 Sekunden. Nun läßt man das Lösungsmittel herausfließen, und etwa 10 Sekunden vor Beendigung des Versuches wird das Rohr *A* in verkehrter Richtung gesenkt (*F* und *D* nach oben). Am Ende des Versuches wird *D* geschlossen und gleichzeitig rasch *F* ganz geöffnet. Die Reste der in dem Rohr verbleibenden Substanzmengen fließen dann, je nach der Weite des Ausflußrohres, in einigen Sekunden ab. Als Endpunkt der Versuchsdauer wurde die Zeit notiert, wo die Kristalloberfläche von der bespülenden Lösung befreit war. Die benutzte Lösungsmenge (etwa 10 l) reichte bei den gewählten Ausflußgeschwindigkeiten gewöhnlich für einen 5 Minuten lang ununterbrochen dauernden Versuch. Länger auszuführende Versuche mußten aus einzelnen Teilversuchen zusammengesetzt werden, indem die ausgeflossene Lösungsmenge wieder in die Mariotte'sche Flasche nachgefüllt wurde. Bei einem ununterbrochenen Versuch von 5 Minuten Gesamtdauer betrug die Dauer des Endstadiums (Ausfluß der letzten Lösungsmengen) jedenfalls weniger als 5 Sekunden.

Sämtliche Versuche sind bei 18° C ausgeführt, da bei unserer Anordnung die Konstanterhaltung dieser Temperatur am leichtesten erreichbar ist. Die größten, beobachteten Temperaturschwankungen (das Thermometer war in die Mariotte'sche Flasche eingesenkt), betrug 0.2° C. War bei einem Teilversuch die Temperatur etwa über

18° gestiegen, so wurde die Lösung in dem folgenden Teilversuch um ebenso viel unter 18° abgekühlt.

Als Lösungsfläche wurde in diesen Versuchen die durch Spaltung zu erhaltende Würfelfläche des Steinsalzes benützt, die durch Schleifen an feinkörnigem Glaspapier fein matt abgeschliffen worden war. Eine ganz besondere Sorgfalt ist auf die Art der Befestigung des Kristalls in der Röhre zu verwenden. Auch ganz geringfügige Änderungen in dieser Beziehung, wie etwa ein größeres oder kleineres Hervorragen des Kristalls über das Niveau des Holzstückes, oder wie etwaige Unterschiede in der Bestreichung der Seitenkanten mit Paraffin, können die erhaltenen Resultate entstellen. Die Befestigungsart des Kristalls muß nach Tunlichkeit unverändert bleiben. In dieser Beziehung gingen wir bei unseren Versuchen in zweierlei Weise vor. In der einen Versuchsreihe wurde ein einziger,

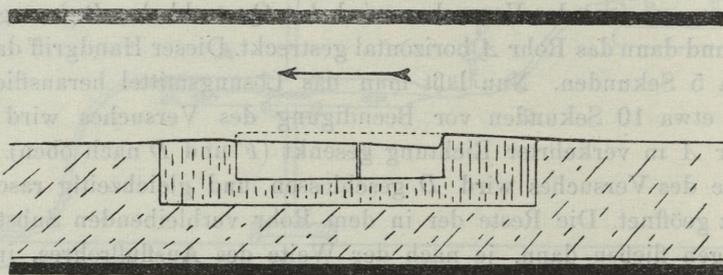


Fig. 2.

rechteckiger Kristall verwendet, der in der Mitte des Holzstückes so befestigt war, daß die kürzere Kante in der Richtung des Flüssigkeitsstromes lag. Die Kristallfläche ragte etwa 1 mm über dem einbettenden Paraffin hervor. In dieser Anordnung wird der vordere Teil des Kristalls stark durch den Lösungsvorgang in Anspruch genommen: durch die unvermeidliche Wirbelbewegung in dem Flüssigkeitsstrom bilden sich in der Kristallfläche an der vorderen Kante kleine Vertiefungen. In der anderen Versuchsreihe wurden deshalb in dem Holzstück zwei Kristalle befestigt, wie dies aus der Fig. 2 ersichtlich ist. Der vordere Kristall wirkte somit als Schutzkristall für den hinteren. Die Kristalle waren immer etwa 20 mm breit, der vordere Kristall war immer ungefähr 10 mm, der hintere ungefähr 15 mm lang. Die Ausmessungen wurden mit feinem, in

$\frac{1}{2}$ mm geteiltem Lineal vorgenommen. Die Seitenkanten waren sehr genau mit Paraffin geschützt.

Im Verlauf des Versuches blieben die Kristallflächen, besonders die des vorderen Schutzkristalls, nicht ganz eben, ohne jedoch ihre glasartige Oberflächenbeschaffenheit zu verlieren. Es waren auch keine scharf abgegrenzten Ätzfiguren wahrzunehmen. Die Oberfläche des hinteren Kristalls (II) blieb annähernd eben, und nur auf den beiden Seiten bildeten sich schmale Ränder, die etwa $\frac{1}{2}$ mm über die aufgespülte Gesamtoberfläche des Kristalls emporragten. In dem vorderen Kristall (I) bildete sich auch eine recht ausgeprägte Aushöhlung, in der unmittelbaren Nähe der vorderen Kante, wo durch Unterbrechung in der Gleichartigkeit der Bewegung in der Flüssigkeit Wirbel entstehen könnten. In der Fig. 2 bezeichnet die punktierte Linie das Profil der Kristallflächen vor, die gezogene Linie das Profil nach dem Versuche.

Die Lösungen wurden aus gesättigter Kochsalzlösung hergestellt und dann mit entsprechenden Mengen Wasser verdünnt. Somit bedeutet z. B. die Lösung $\frac{14}{16} C_0$ eine Lösung, die aus 14 Volumteilen gesättigter Lösung und 2 Volumteilen Wasser hergestellt ist. Von etwaiger geringfügigen Kontraktion wurde also hier Abstand genommen.

Die gelöste Kochsalzmenge wurde durch Wägung ermittelt: die Kristalle wurden vor und nach dem Versuch gewogen, nachdem sie aus dem Paraffin herausgenommen und von etwa anhaftenden Paraffinteilchen mit Petroleumäther befreit und im Exsikkator getrocknet worden waren.

Versuchsergebnisse. Wir lassen jetzt die Tabellen mit unseren Versuchsergebnissen folgen. In diesen bedeuten: Δt — die Versuchsdauer in Minuten; Δx — die während des Versuches aufgelöste Menge in Grammen; C_0 — die Sättigungskonzentration; c — die Konzentration der Lösung; v — die in der Zeiteinheit (1 Minute) von 1 cm^2 aufgelöste Menge, F — die sich auflösende Oberfläche in cm^2 .

TABELLE I.

Würfelfläche. $F = 1.5 \cdot 2.0 = 3.00 \text{ cm}^2$.

Ausflußgeschwindigkeit = 1380 cm^3 in einer Minute.

Lineare Strömungsgeschwindigkeit = 287 cm/min .

Δt	Δx	$v = \frac{\Delta x}{\Delta t \cdot F}$
5'	$c = \frac{4}{16} C_0$	
5	0.3165	0.0211
	0.3215	0.0214
		<hr/>
	$c = \frac{8}{16} C_0$	0.0213
10	0.4318	0.0144
10	0.4310	0.0144
		<hr/>
	$c = \frac{12}{16} C_0$	0.0144
20	0.4230	0.00705
20	0.4246	0.00708
		<hr/>
	$c = \frac{14}{16} C_0$	0.00707
30	0.3780	0.00420
30	0.3898	0.00432
		<hr/>
		0.00428

Das Verhältnis der Auflösungsgeschwindigkeiten sollte nach der Noyes-Whitney'schen Gleichung sein:

$$v_4 : v_8 : v_{12} : v_{14} = (1 - \frac{1}{4}) : (1 - \frac{1}{2}) : (1 - \frac{3}{4}) : (1 - \frac{14}{16}) = \\ = 1 : 0.667 : 0.333 : 0.167.$$

Nach der von H. J. Schürer vorgeschlagenen Beziehung:

$$\frac{dx}{dt} = k \log \frac{C_0}{c}$$

würde sich das Verhältnis herausstellen:

$$v'_4 : v'_8 : v'_{12} : v'_{14} = 1 : 0.500 : 0.280 : 0.097.$$

Während von uns tatsächlich gefunden wird:

$$0.0213 : 0.0144 : 0.00707 : 0.00428 = 1 : 0.677 : 0.333 : 0.202.$$

Die Zahlen zeigen nur deutlich, daß die Noyes-Whitney'sche Beziehung, und nicht die von H. Schürer den Tatsachen entspricht.

Zu demselben Resultat führen uns die Versuche, die nach der Methode mit zwei Kristallen angestellt worden sind.

TABELLE II.

Würfelfläche.

Ausflußgeschwindigkeit = 2533 cm³/min.

Lineare Strömungsgeschwindigkeit = 528 cm/min.

 F — Oberfläche des hinteren Kristalls (II). f — Oberfläche des vorderen Kristalls (I).

$F_1 = 15.2 \times 20.7 = 3.14$ cm ²	$f_1 = 11.0 \times 21.5 = 2.36$ cm ²
$F_2 = 15.8 \times 21.0 = 3.32$	$f_2 = 10.8 \times 21.0 = 2.27$
$F_3 = 15.7 \times 20.2 = 3.17$	$f_3 = 11.3 \times 20.1 = 2.24$
$F_4 = 15.3 \times 20.3 = 3.11$	$f_4 = 11.3 \times 20.5 = 2.29$
$F_5 = 16.1 \times 20.3 = 3.27$	$f_5 = 12.0 \times 20.1 = 2.42$
$F_6 = 15.3 \times 20.0 = 3.03$	$f_6 = 11.3 \times 20.5 = 2.32$
$F_7 = 15.9 \times 20.3 = 3.23$	$f_7 = 11.5 \times 20.3 = 2.34$

Δt	$\Delta x'$	$\Delta x''$	$v' = \frac{\Delta x'}{F \cdot \Delta t}$	$v'' = \frac{\Delta x''}{f \cdot \Delta t}$	$v''' = \frac{\Delta x' + \Delta x''}{(F+f) \Delta t}$
1. $C_{15} = \frac{15}{16} C_0$					
50.5	(F_1) 0.1890	(f_1) 0.2314	0.001192	0.001945	0.001515
60.5	(F_2) 0.2464	(f_2) 0.2580	0.001228	0.001880	0.001491
			$v_{15} = 0.001205$	0.001913	0.001503
2. $C_{14} = \frac{14}{16} C_0$					
25.2	(F_1) 0.2315	(f_1) 0.2602	0.00283	0.00437	0.00355
25.2	(F_2) 0.2263	(f_2) 0.2581	0.002715	0.00452	0.00344
30.25	(F_1) 0.2639	(f_1) 0.3183	0.002775	0.00447	0.00350
30.25	(F_2) 0.2780	(f_2) 0.3102	0.00277	0.00452	0.00348
			$v_{14} = 0.00277$	0.00447	0.00349
3. $C_{13} = \frac{13}{16} C_0$					
20.17	(F_1) 0.2612	(f_1) 0.3264	0.00413	0.00686	0.00530
20.17	(F_2) 0.2862	(f_2) 0.3165	0.00427	0.00664	0.00536
20.17	(F_2) 0.2929	(f_2) 0.3214	0.00437	0.00701	0.00546
25.2	(F_1) 0.3481	(f_1) 0.3778	0.00438	0.00637	0.00524
			$v_{13} = 0.00429$	0.00672	0.00534
4. $C_{12} = \frac{12}{16} C_0$					
19.15	(F_3) 0.3778	(f_3) 0.4061	0.00620	0.00948	0.00758
15.12	(F_1) 0.2942	(f_4) 0.3337	0.00623	0.00978	0.00756
15.12	(F_4) 0.2815	(f_4) 0.3240	0.00595	0.00937	0.00742
15.20	(F_5) 0.3141	(f_5) 0.3366	0.00632	0.00918	0.00760
			$v_{12} = 0.00617$	0.00945	0.00754

$$\Delta t \quad \Delta x' \quad \Delta x'' \quad v' = \frac{\Delta x'}{F \cdot \Delta t} \quad v'' = \frac{\Delta x''}{f \cdot \Delta t} \quad v''' = \frac{\Delta x' + \Delta x''}{(F+f) \Delta t}$$

$$5. C_{10} = {}^{10/16} C_0$$

10·09	(F_3) 0·2724	(f_3) 0·3002	0·00862	0·01345	0·01061
10·09	(F_3) 0·2773	(f_3) 0·3147	0·00875	0·01412	0·01095
10·09	(F_4) 0·2706	(f_4) 0·3250	0·00870	0·01420	0·01105
			$v_{10} = 0·00869$	0·01392	0·01087

$$6. C_8 = {}^{8/16} C_0$$

8·09	(F_5) 0·3090	(f_5) 0·3701	0·01167	0·01895	0·01475
8·09	(F_3) 0·3080	(f_3) 0·3312	0·01201	0·01840	0·01465
			$v_8 = 0·01184$	0·01867	0·01460

$$7. C_6 = {}^{6/16} C_0$$

5·04	(F_6) 0·2259	(f_6) 0·2471	0·01482	0·02115	0·01756
5·04	(F_7) 0·2375	(f_7) 0·2684	0·01460	0·02275	0·01805
5·04	(F_6) 0·2164	(f_6) 0·2463	0·01421	0·02101	0·01717
			$v_6 = 0·01421$	0·02164	0·01758

Zusammenfassung der Tabellen-Ergebnisse.

Konzentration der Lösung	C_6	C_8	C_{10}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{15}
Verhältnis der Auflösungsgeschwindigkeiten:	v_6	v_8	v_{10}	v_{12}	v_{13}	v_{14}	v_{15}
nach Noyes-Whitney	1	0·800	0·600	0·400	0·300	0·200	0·10
nach J. Schürr	1	0·707	0·480	0·294	0·212	0·130	0·066
gefunden für die Flächen F	1	0·811	0·594	0·428	0·296	0·191	0·084
„ „ „ „ f	1	0·858	0·642	0·434	0·309	0·206	0·088
„ „ „ „ $(F+f)$	1	0·832	0·617	0·440	0·304	0·198	0·085

Die oben mitgeteilten Zahlen sprechen auch unzweideutig für die Richtigkeit der Noyes-Whitney'schen Gleichung. Es muß jedoch betont werden, daß in der Lösung von der Konzentration ${}^{15/16} C_0$ eine Auflösungsgeschwindigkeit gefunden worden ist, die geringer ist, als es die Gleichung von Noyes und Whitney fordert. Die gefundene Zahl ist jedoch auch viel größer als sie nach der Schürr'schen Beziehung sein sollte und zugleich steht die Auflösungs-

geschwindigkeit v_{15} zu der Auflösungsgeschwindigkeit v_{14} nicht in dem Verhältnis 1:2, wie es ebenso nach der Noyes'schen wie nach der Schürer'schen Gleichung sein sollte. Die Erklärung für dieses etwas abweichende Verhalten dieser so stark konzentrierten Lösung dürfte wohl darin zu suchen sein, daß bei der großen Zähigkeit dieser Lösung die Konvektionsbedingungen trotz gleicher Ausflußgeschwindigkeit sich in dem Sinne größerer Diffusionsschicht verändert haben. Auch der Diffusionskoeffizient so konzentrierter Salzlösungen ist sicher von der Konzentration nicht unabhängig¹⁾. Genauere Erforschung des Einflusses dieser beiden Faktoren mag für eine spätere Untersuchung vorbehalten bleiben.

In den oben angeführten Versuchen sind meistens nur ziemlich konzentrierte Salzlösungen benutzt worden. Es konnte also noch der Zweifel bestehen, ob die logarithmische Gleichung auch für das Gebiet der verdünnteren Lösungen gültig bleibt. Es wurde also eine Versuchsreihe in den Konzentrationsgrenzen zwischen reinem Wasser und $^{14}/_{16} C_0$ ausgeführt. Da diese Versuchsreihe am Anfang unserer Untersuchung angestellt worden war, so wurde sie noch nicht in dem früher beschriebenen Rohr, sondern in weniger genauer Arbeitsweise, in einem kürzeren, 26 cm langen, nicht konisch ausgezogenen, sondern einfach beiderseits mit durchbohrtem Gummipfropfen verschlossenen Rohr. Das T-Stück wurde dann direkt in dem Gummipfropfen befestigt: sonst war die Arbeitsweise genau wie die oben beschriebene. In einem solchen kürzeren Rohr wird der Flüssigkeitsstrom rasch aus den schmalen Verbindungsröhren in das weite Versuchsrohr geführt. Es entsteht dadurch im Innern der Röhre ein stark spülender Flüssigkeitsstrom, der eine viel größere Geschwindigkeit in seiner Mitte, als an seinen Rändern hat und dessen Verlauf in der Röhre von der Adjustierung des T-Stückes wohl abhängig ist. Da diese Adjustierung schwer zu regulieren ist, so gingen wir dann zu der früher beschriebenen,

¹⁾ Nach den in den Landolt-Bornstein'schen Tabellen zitierten Angaben (3. Aufl., S. 370) läßt sich über die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten des NaCl von der Konzentration keine Entscheidung treffen. Die Angaben verschiedener Forscher widersprechen einander.

Was den Einfluß der Zähigkeit auf die Diffusionsschicht s (s. unsere erste Abhandlung) anbetrifft, so wollen wir binnen kurzem Versuche darüber anstellen, indem wir durch Glycerinzusatz die Zähigkeit der NaCl-Lösungen beliebig variieren können.

etwas veränderten Versuchsanordnung über. Trotz dieser mangelhaften Versuchsbedingungen können jedoch auch hier recht brauchbare und für die uns hier beschäftigende Frage unzweideutige Resultate erhalten werden.

TABELLE III.

Würfelfläche.

Ausflußgeschwindigkeit = 1500 cm³/mi.

Lineare Strömungsgeschwindigkeit = 313 cm/min.

$F_1 = \uparrow 2.85 \cdot 1.95 = 5.56 \text{ cm}^2.$

$F_2 = \uparrow 2.80 \cdot 1.80 = 5.04 \text{ cm}^2.$

$F_3 = \uparrow 2.80 \cdot 1.90 = 5.32 \text{ cm}^2.$

Δt	Δx	$v = \frac{\Delta x}{\Delta t \cdot F}$
	$1/\infty C_0.$	
5	(F_1) 0.1239	0.0404 (?)
5	(F_1) 0.9860	0.0366
5	(F_1) 0.9822	0.0353
7.5	(F_2) 1.2536	0.0334
5	(F_2) 0.9706	0.0385
5	(F_2) 0.9430	0.0374
		<hr/>
		0.0368
	$4/16 C_0.$	
5	(F_2) 0.6900	0.0274
5	(F_3) 0.6892	0.0259
		<hr/>
		0.0267
	$8/16 C_0.$	
10	(F_1) 0.9670	0.0172
10	(F_2) 0.7550	0.0150
10	(F_2) 0.9415	0.0187
10	(F_2) 0.9140	0.0181
		<hr/>
		0.0172
	$12/16 C_0.$	
15	(F_1) 0.6756	0.0081
20	(F_1) 0.8420	0.0083
		<hr/>
		0.0082

Δt	Δx	$v = \frac{\Delta x}{\Delta t \cdot F}$
	$^{14}/_{16} C_0$	
30	(F_2) 0.5460	0.0036
30	(F_2) 0.6690	0.0044
30	(F_3) 0.6660	0.0042
		0.0041

Konzentration der Lösungen	0	C_4	C_8	C_{12}	C_{14}
Verhältnis der Auflösungs- geschwindigkeiten:	v_0	v_4	v_8	v_{12}	v_{14}
nach Noyes-Whitney . . .	1	0.75	0.50	0.25	0.125
nach J. Schürr ¹⁾ . . .	1	0.50	0.25	0.103	0.048
Im Versuch gefunden . . .	1	0.728	0.470	0.22	0.110

Wir glauben also, unsere Versuchsergebnisse zusammenfassen zu dürfen, daß die Noyes-Whitney'sche Gleichung auch für leicht lösliche Stoffe seine Gültigkeit behält: die Auflösungsgeschwindigkeit des Salzes in seiner eigenen Lösung ist in jedem Zeitmoment dem Unterschiede zwischen der Sättigungs- und der eben bestehenden Konzentration proportional.

Die von H. Schürr vorgeschlagene Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K \log \frac{C_0}{c}$$

wird durch den Versuch nicht bestätigt: die von dem Verfasser angegebenen Resultate sind wohl auf ungenügende Beachtung der Konvektionsbedingungen zurückzuführen ²⁾.

¹⁾ Da die Gleichung von J. H. Schürr $\frac{dx}{dt} = K \log \frac{C_0}{c}$ nicht auf reines Wasser angewendet werden darf ($\log 0 = -\infty$), so wurde für die Berechnung der Verhältnisse nach der Gleichung von H. Schürr statt der Konzentration $^{0}/_{18} C_0$ die Konzentration $^{1}/_{18} C_0$ eingeführt. Setzte man eine verdünntere Lösung ein, so würde die Schürr'sche Gleichung Resultate liefern, die mit den Versuchsergebnissen noch unverträglicher sind.

²⁾ Für eine ausführliche Kritik der Arbeitsweise von H. J. Schürr s. unsere Entgegnung im Jour. de Ch. Phys. 3 (1905), 625. Wir glauben, unsere Kritik hier nicht zu wiederholen zu brauchen, weil H. J. Schürr in den zwei Jahren, die seit

Es dürfte vielleicht interessant sein, aus den oben mitgeteilten Zahlen die Konstante der Auflösungsgeschwindigkeit A und die Dicke der Diffusionschicht¹⁾ s in unseren Versuchsbedingungen, z. B. wie in der Tabelle I (lineare Strömungsgeschwindigkeit = 287 cm/min.) zu bestimmen. Aus den Versuchen mit $\frac{4}{16} C_0$, $\frac{8}{16} C_0$ und $\frac{12}{16} C_0$ durch Multiplikation der Reihe nach mit $\frac{4}{3}$, 2 und 4 erhält man die durch einen Strom reines Wasser aufgelöste Menge Δx_0

$$0.0283$$

$$0.0288$$

$$0.0284$$

$$\Delta x_0 = 0.0285$$

pro Minute, woraus sich 1.710 g NaCl pro Stunde ergibt.

Die Konstante der Auflösungsgeschwindigkeit²⁾ berechnet sich also gleich:

$$A = \frac{\Delta x_0}{C_0}$$

$$A = \frac{1.710}{0.3168} = 5.4^3).$$

Dementsprechend wird die Diffusionsschicht⁴⁾ gleich:

$$s = \frac{k}{A} = \frac{1.00}{5.4 \cdot 24} = 0.0077 \text{ cm} = 77 \mu.$$

Wenn wir die Versuche mit Steinsalz mit den an Gips angestellten vergleichen wollen, so müssen wir die aufgelösten Stoffmengen bei gleicher Diffusionsschicht ins Auge fassen. Für die Schichtdicke 77 μ finden wir (a. a. O. S. 581) durch Interpolation die Auflösungsgeschwindigkeit $\Delta x = 0.0214$ g Gips. Es wird also bei gleichen Konvektionsbedingungen (Diffusionsschicht rund 80 μ)

unserer Entgegnung verflossen sind, seinen Standpunkt weder verteidigt, noch öffentlich aufgegeben hat.

¹⁾ Für diese Bezeichnungen s. unsere frühere Abhandlung. Bull. Acad. Crac. 1903, 561.

²⁾ a. a. O. S. 570.

³⁾ Als C_0 ist offenbar die in 1 cm³ gesättigter Lösung enthaltene Menge NaCl (0.3160 g) einzusetzen.

⁴⁾ Der Wert der Diffusionskoeffizienten k für NaCl nach den wenig übereinstimmenden Angaben, die in den Landolt-Börnstein Tabellen (III. Aufl., S. 370) verzeichnet sind, wird zu 1.00 cm²/Tag bei der Temp. 18° angenommen.

in reinem Wasser während einer Stunde von 1 cm² Oberfläche weggelöst:

1.710 g NaCl

0.0214 g CaSO₄ · 2 H₂O (Alabaster).

II.

Über die Auflösungsgeschwindigkeit kristallographisch verschiedener Flächen.

Wie bekannt, bietet die Wachstumsgeschwindigkeit verschiedener kristallographischer Flächen recht bedeutende Unterschiede, die bis 300% betragen können. Diesbezügliche Untersuchungen sind von zahlreichen Forschern ausgeführt worden¹⁾. Der Vorgang der Auflösung eines Kristalls wurde meistens als eine reziproke Erscheinung seines Wachstums angesehen, und so wurde öfters die allgemeine Anschauung ausgesprochen, daß die Auflösungsgeschwindigkeit kristallographisch verschiedener Flächen auch recht verschieden sein muß. Diese Anschauung schien durch Versuche von F. Becke²⁾ bestätigt zu werden, der beim Lösen von Fluorit in Säuren und Alkalien Unterschiede in der Auflösungsgeschwindigkeit beobachtet hatten, je nachdem die Würfel-, die Oktaeder- oder die Rhombendodekaeder-Fläche die Reaktionsfläche war. Gegen die Versuche von F. Becke wurde mit Recht, wie uns scheint, von G. Wulff eingewendet, daß die Auflösung in Flüssigkeiten, die chemisch auf den Kristallstoff einwirken, noch nicht für die Auflösungsgeschwindigkeit in der eigenen Mutterlauge maßgebend sein kann. Die von G. Wulff über die Auflösungsgeschwindigkeit von verschiedenen Kristallflächen des Mohr'schen Salzes angestellten Versuche ergaben, daß ihre Auflösungsgeschwindigkeit innerhalb der (recht bedeutenden) Fehlergrenzen nicht verschieden ist. Über ähnliche Versuchsergebnisse, die die Reziprozität zwischen den Wachstums- und den Auflösungserscheinungen der Kristalle in Abrede stellen, ist in jüngster Zeit eine vorläufige Notiz von H. J. Andrejew³⁾ veröffentlicht worden. Als Ursache der gleichen Auflösungsgeschwindigkeit verschiedener kristallographischer Flächen sehen die genannten Forscher die Ätzererscheinungen an. G. Wulff, dessen

¹⁾ S. z. B. G. Wulff, Zeit. f. Kristall. **34** (1901), 449.

²⁾ Tschermak Mitteil. **11** (1890), 349.

³⁾ Z. f. Kristall. **43** (1907), 38.

Anschauung sich H. J. Andrejew anschließt, äußert sich in dieser Beziehung folgendermaßen: „Bei der Auflösung verlieren die Flächen des Kristalls den Charakter geometrischer und physikalischer Ebenen, indem sie sich mit Ätzfiguren bedecken... In einem solchen Falle darf man also nicht von der Auflösung der Kristallfläche wie von der einer Ebene sprechen. Eine mit Ätzfiguren bedeckte Kristallfläche ist eigentlich eine ganze Kombination von Flächen von verschiedenem kristallographischen Charakter. Im Resultate muß man daher für die Auflösungsgeschwindigkeiten eine Durchschnittsgröße erwarten. Selbstverständlich kann diese Mittelgröße von Fläche zu Fläche sich nicht viel unterscheiden, weshalb auch die relative Auflösungsgeschwindigkeit der Flächen fast gleich sein wird, oder jedenfalls keine solche Mannigfaltigkeit aufweisen wird, wie es bei den Wachstumsgeschwindigkeiten der Fall ist¹⁾.

Bei den von uns im ersten Teil beschriebenen Versuchen haben wir bereits bemerkt, daß dank der recht bedeutenden und konstanten Konvektionsart an den Flächen unserer Kristalle keine Ätzfiguren zu beobachten waren. Eine Veränderung des kristallographischen Charakters der Lösungsfläche ist bei uns jedenfalls nur auf die unmittelbare Nähe der vorderen Kante, wo sich die in der Fig. 2 abgebildete Aushöhlung bildet, beschränkt. Von einer durchgreifenden Veränderung der kristallographischen Orientierung der Kristallfläche kann hier nicht die Rede sein. Bei den Versuchen mit zwei nebeneinanderliegenden Kristallen, wo der erste als Schutzkristall wirkt, ist die andere Kristallfläche ihrer kristallographischen Orientierung sicher nicht beraubt, da sie sich ganz glasartig erhält und auch überhaupt der Schnittfläche parallel sehr wenig weggelöst wird. Da also für unseren Fall die von G. Wulff vorgeschlagene Erklärung nicht ganz zutreffend sein kann, so erschien es uns wichtig, die verschiedenen Flächen des Steinsalzes auf ihre Auflösungsgeschwindigkeit hin zu untersuchen. Hält man die Nernst'sche Auffassung des Lösungsvorganges aufrecht, so ist, wenn man von den Ätzfiguren absieht, die gleiche Auflösungsgeschwindigkeit verschiedener kristallographischer Flächen zu folgern, insofern die Löslichkeit verschiedener Flächen gar nicht oder nicht sehr verschieden ist, was man wohl annehmen dürfte.

Versuchsausführung und Versuchsergebnisse. Diese

¹⁾ a. a. O. S. 511.

Versuche sind entweder mit einem Versuchskristall oder, wie oben angegeben, mit zwei Lösungskristallen ausgeführt worden (Versuchsreihe B). Die Dimensionen der Kristallflächen sind wie früher in den Tabellen verzeichnet.

Als Versuchsflächen dienten neben der gewöhnlichen Würfel­fläche die Flächen des Oktaeders und des Rhombendodekaeders. Die gewünschten Kristallflächen werden mittels einer Laubsäge aus großen, reinen Steinsalzkristallen ausgeschnitten. Der Neigungswinkel der gewünschten Flächen gegen die Würfel­fläche wurde mit einem Handgoniometer gemessen, der halbe Grade sicher abzumessen gestattet. Für die Dodekaeder Fläche soll der Neigungswinkel $\alpha = 135^\circ$, für den Oktaeder $\alpha = 125^\circ$ betragen. Nachdem mit der Laubsäge die gewünschten Flächen in grober Annäherung hergestellt worden waren, wurden sie dann auf feinkörnigem Glaspapier vorsichtig weiter gleichmäßig abgeschliffen, bis sie die geforderte Neigung gegen die Würfel­fläche erhielten. Das Abschleifen der Versuchsflächen konnte so auf $\pm 0.5^\circ$ geschehen. Aus diesen größeren Platten wurden dann rechtwinklige Versuchsplatten von der üblichen Größe herausgeschnitten, und auf einer mattierten Glasplatte mit Kochsalzpulver weiter abgeschliffen. Sämtliche Versuchsflächen, die des Würfels, des Oktaeders, und des Rhombendodekaeders wurden in der oben angegebenen Weise gleich behandelt. Nach einigen Sekunden des Lösungsvorganges wurden sämtliche Flächen gleich glasspiegelnd. Die sich bildenden kleine Vertiefungen zeigten an den verschiedenen Flächen keine bemerkbaren Unterschiede.

TABELLE IV.

Ausflußgeschwindigkeit = 1450 cm³/min.

Lineare Strömungsgeschwindigkeit = 302 cm/min.

Versuchstemperatur $t^0 = 18^\circ$ C.

Δt	F	Δx	v
$c = \frac{7}{8} C_0$.			
1. Würfel­fläche.			
25.5	$15.5 \times 20.5 = 3.18 \text{ cm}^2$	0.2986	0.00369
25.5	" "	0.2758	0.00340
30.6	" "	0.3417	0.00351
			$v_7 = 0.00353$

Δt	F	Δx	v
------------	-----	------------	-----

2. Dodekaöderfläche.

25.5	$15.25 \times 20.5 = 3.13 \text{ cm}^2$	0.2851	0.00357
30.6	$15.7 \times 20.7 = 3.25$	0.3374	0.00340
			$v_7 = 0.00348$

3. Oktaöderfläche.

25.5	$15.0 \times 20.7 = 3.11 \text{ cm}^2$	0.2440	0.00307
30.6	$15.8 \times 20.8 = 3.28$	0.3715	0.00370
			$v_7 = 0.00338$

$$c = \frac{6}{8} C_0.$$

1. Würfelfläche.

12.5	$15.0 \times 20.5 = 3.08 \text{ cm}^2$	0.2693	0.00699
12.2	" 3.08 ±	0.2634	0.00701
12.2	$15.2 \times 20.0 = 3.04$	0.2522	0.00680
			$v_6 = 0.00693$

2. Dodekaöderfläche.

12.2	$15.5 \times 20.0 = 3.10 \text{ cm}^2$	0.2702	0.00714
12.2	$15.5 \times 20.3 = 3.15$	0.2694	0.00701
			$v_6 = 0.00707$

3. Oktaöderfläche.

12.2	$16.0 \times 20.7 = 3.31 \text{ cm}^2$	0.2788	0.00691
12.2	$16.0 \times 20.7 = 3.31$	0.2607	0.00646
12.2	$15.5 \times 20.7 = 3.21$	0.2533	0.00646
			$v_6 = 0.00661$

Zusammenfassung der Resultate:

	v_7	v_6	$\frac{v_6}{v_7}$
Würfelfläche . . .	0.00353	0.00693	1.97
Dodekaöderfläche . .	0.00348	0.00707	2.03
Oktaöderfläche . . .	0.00338	0.00661	1.96

TABELLE V.

Ausflußgeschwindigkeit = 1450 cm³/min.

Lineare Strömungsgeschwindigkeit = 302 cm/min.

Versuchstemperatur $t = 18^{\circ}$ C₀.

$$\Delta t \quad \Delta x' \quad \Delta x'' \quad v' = \frac{\Delta x'}{F' \cdot \Delta t} \quad v'' = \frac{\Delta x''}{F' \cdot \Delta t} \quad v''' = \frac{\Delta x' + \Delta x''}{(F' + f) \Delta t}$$

$$c = \frac{6}{8} C_0.$$

1. Würfelfläche.

$$\begin{aligned} F_1 &= 15.5 \times 20.7 = 3.21 \text{ cm}^2 & f_1 &= 10.0 \times 20.7 = 2.07 \text{ cm}^2 \\ F_2 &= 15.6 \times 20.7 = 3.23 & f_2 &= 11.0 \times 20.7 = 2.28 \\ F_3 &= 15.5 \times 20.3 = 3.14 & f_3 &= 10.7 \times 20.6 = 2.20 \end{aligned}$$

20.4	(F ₁)	0.3127	(f ₁)	0.3174	0.00178	0.00750	0.00574
20.4	(F ₂)	0.2994	(f ₂)	0.3138	0.00455	0.00688	0.00542
25.5	(F ₂)	0.3760	(f ₂)	0.4015	0.00457	0.00696	0.00554
25.5	(F ₃)	0.3593	(f ₃)	0.3863	0.00449	0.00690	0.00549
					0.00460	0.00706	0.00555

2. Dodekaöderfläche.

$$\begin{aligned} F_1 &= 15.0 \times 20.2 = 3.03 \text{ cm}^2 & f_1 &= 10.5 \times 20.7 = 2.18 \text{ cm}^2 \\ F_2 &= 15.0 \times 18.0 = 2.70 & f_2 &= 10.0 \times 18.4 = 1.84 \\ F_3 &= 15.5 \times 20.3 = 3.15 & f_3 &= 10.7 \times 20.3 = 2.17 \end{aligned}$$

25.5	(F ₁)	0.3627	(f ₁)	0.3837	0.00470	0.00693	0.00562
25.5	(F ₂)	0.3310	(f ₂)	0.3262	0.00481	0.00696	0.00567
25.5	(F ₃)	0.3642	(f ₃)	0.3718	0.00454	0.00672	0.00544
					0.00468	0.00687	0.00558

3. Oktaöderfläche.

$$\begin{aligned} F_1 &= 15.5 \times 20.25 = 3.14 \text{ cm}^2 & f_1 &= 10.2 \times 20.8 = 2.12 \text{ cm}^2 \\ F_2 &= 15.2 \times 20.25 = 3.08 & f_2 &= 10.3 \times 20.8 = 2.14 \end{aligned}$$

20.4	(F ₁)	0.3100	(f ₁)	0.3074	0.00482	0.00720	0.00573
26.5	(F ₁)	0.3881	(f ₁)	0.3633	0.00465	0.00646	0.00543
25.5	(F ₂)	0.3591	(f ₂)	0.3616	0.00459	0.00663	0.00544
					0.00469	0.00676	0.00553

1) Die F bezeichnen die Fläche des hinteren, f — die Fläche des vorderen Kristalls (Schutzkristall).

Zusammenfassung der Resultate:

	v'	v''	v'''
Würfelfläche . . .	0·00460	0·00706	0·00555
Dodekaëderfläche .	0·00468	0·00687	0·00558
Oktaëderfläche . .	0·00469	0·00676	0·00553

In der Versuchsreihe mit einem Kristall macht sich besonders zwischen der Würfel- und der Oktaëderfläche ein kleiner Unterschied bemerkbar. Er liegt noch jedenfalls in den Fehlergrenzen, und sieht man sich die einzelnen Werte für die Oktaëderfläche an, so bemerkt man, daß sie etwas weniger gut untereinander stimmen, als die Werte für die übrigen Flächen. Dagegen zeigen die Versuchsergebnisse, die sich auf die zweite, geschützte Kristallfläche beziehen, (Tabelle V) deutlich, daß bei der getroffenen Anordnung keine Unterschiede in der Auflösungsgeschwindigkeit dieser drei Flächen bestehen. Die gefundenen Werte für v' stimmen bis auf 2% genau.

Im Gegensatz zu den Wachstumserscheinungen und im Einklange mit der Nernst'schen Theorie des Auflösungsvorganges ist die Auflösungsgeschwindigkeit der Kristallflächen des regulären Steinsalzes von ihrer kristallographischen Orientierung unabhängig. Wir glauben dieselbe Unabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit auch an Kristallen anderer Systeme wiederzufinden.

Die entsprechenden Versuche mit den verschiedenen Kristallflächen der Gipskristalle und anderer Substanzen beabsichtigen wir binnen kurzer Zeit weiter zu führen.

Lemberg }
 Krakau } Zweites chemisches Universitäts-Laboratorium.

40. M. L. BRUNER et Mlle J. DEUSKA. **Studyum dynamiczne nad bromowaniem toluolu.** (*Chemische Dynamik der Bromierung des Toluols*). (*Sur la dynamique chimique de la bromuration du toluène*). Mémoire présenté par M. K. Olszewski m. t.

Einleitung. Versuchsmethoden und Materialien. I. Einfluß der Brom-Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit. II. Einfluß der Temperatur auf die Bromierungsgeschwindigkeit und die Verteilung des Broms auf Kern- und Seiten-substitution. III. Bromierung mit Jod als Überträger. IV. Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Nebenreaktionen. V. Einfluß des Lösungsmittels auf die Photobromierung des Toluols. Zusammenfassung.

Einleitung.

Vor etwa fünf Jahren hat einer von uns Versuche veröffentlicht, in denen versucht wurde, die bei der Bromierung des Benzols mit spielenden Faktoren (Einfluß der Verdünnung, Wirkungsart der Bromüberträger) nach den Prinzipien der chemischen Kinetik zahlenmäßig auszudrücken¹⁾. Kinetische Untersuchungen im Gebiete der Halogensubstitution in organischen Stoffen sind dann ziemlich zahlreich von anderen Forschern ausgeführt worden²⁾.

In der vorliegenden Arbeit soll der zeitliche Verlauf der Einwirkung von Brom auf Toluol und zwar mit Rücksicht auf die Geschwindigkeit des Vorganges wie auf die Bildung der Isomere untersucht werden. In beiden Beziehungen bildet die Bromierung des Toluols ein sehr ansprechendes Versuchsobjekt. Wie bekannt, wird das Toluol viel leichter als Benzol von Brom angegriffen; es bietet sich somit die Möglichkeit, auch ohne Katalysatoren den Reaktionsverlauf und zwar in weiten Temperaturgrenzen zu studieren. Bei Bromierung im Toluolüberschuß bilden sich drei Substitutionsprodukte: das Benzylbromid $C_6H_5CH_2Br$ und o. und p. Bromtoluol $C_6H_4BrCH_3$; der Reaktionsverlauf stellt somit einen typischen Fall von Nebenreaktionen dar, deren unabhängiger Verlauf noch sehr wenig studiert worden ist³⁾.

Was die Verteilung der Reaktion auf die Isomere anbetrifft, so ist durch die synthetischen Untersuchungen von Beilstein und

¹⁾ Zeit. phys. Ch. **41** (1902), S. 513.

²⁾ Siehe hierzu die Untersuchungen H. Goldschmidts. Z. phys. Ch. **48** (1904). S. 448.

³⁾ Siehe Ostwald. Lehrbuch der allgemeinen Chemie **2**, 2. S. 250.

J. Schramm bekannt geworden, daß Temperaturerhöhung und Lichtwirkung der Bildung von Seitenkettensubstitution behilflich sind, Temperaturerniedrigung und die Bromüberträger dagegen die Kernsubstitution befördern. Kinetische Messungen ebenso wie genaue Angaben über die relative Menge der Isomeren unter verschiedenen Versuchsbedingungen sind nicht angestellt worden. Aus den qualitativen Angaben ließ sich jedoch folgern, daß der Temperaturkoeffizient der Reaktion der Benzylbromid-Bildung viel größer sein muß, als der der Kernsubstitution. Es konnte sogar die Möglichkeit vorhanden sein, daß der Temperaturkoeffizient der Kernsubstitution ≤ 1 würde, was in theoretischer Hinsicht sehr bemerkenswert wäre (s. weiter unten).

In der vorliegenden Untersuchung haben wir uns, was die Bildung von Isomeren anbetrifft, nur auf zahlenmäßige Ermittlung des Verhältnisses zwischen den Produkten der Kern- und Seitenkettensubstitution beschränkt, ohne das Verhältnis von o. und p. Bromtoluol zu bestimmen. Dies geschah aus dem Grunde, weil 1) für Untersuchungen über die Menge der ortho- und para-Substitutionsprodukte sich leicht geeignetere Beispiele finden lassen, indem die Ermittlung nicht durch die Existenz eines dritten Isomers erschwert wird¹⁾, 2) weil es an einer einfachen und raschen Methode zur Trennung des o. und p. Bromtoluols fehlte und unsere vorläufigen, dahin zielenden Versuche für die Möglichkeit der Ausarbeitung einer solchen nicht viel versprechend waren. Präparative Erfahrungen ließen auch erwarten, daß die Mengen dieser beiden Isomere (beim Bromieren ohne Überträger) nicht sehr verschieden sind und auch von der Temperatur des Versuches nicht stark beeinflußt werden²⁾. Es erschien also nicht lohnend, unnütz Zeit auf Erforschung dieses Verhältnisses zu verschwenden, während umgekehrt der so kraß ausgesprochene Unterschied zwischen Kern- und Seitenkettensubstitution der Forschung manche recht interessante Frage zur Lösung stellte³⁾.

¹⁾ Vgl. hierzu die interessanten Untersuchungen von A. F. Hollemann, *Rec. des tr. ch. d. Pays Bas*, passim.

²⁾ Privatmitteilung von Prof. Dr. J. Schramm.

³⁾ Durch die eben publizierte Untersuchung von H. F. Laan (*Rec. d. tr. chim. d. Pays Bas*, 26 (1907), S. 1) sind unsere Vermutungen bestätigt worden. H. F. Laan ist es mit großer Ausdauer und Geschicklichkeit gelungen, eine analytische Methode zur Bestimmung der o. und p. Bromtoluole im Reaktionsgemisch ausfindig

Versuchsmethode und Materialien. Da wir Versuche in einem großen Temperaturintervall anzustellen hatten und bei niederen Temperaturen die Versuche langsam verlaufen, bei höherer Temperatur aber das Brom eine bedeutende Dampfspannung besitzt und dazu das Benzylbromid auch leicht flüchtig ist, so haben wir uns nach einigen mißlungenen Versuchen in Druckgefäßen (offene Gefäße sind hier nicht anzuraten) entschlossen, in früherer Weise¹⁾ in zugeschmolzenen Röhren zu arbeiten, da nur diese allein uns die volle Sicherheit gegen jeden Stoffverlust bieten. Das Brom wurde in kleinen Glaskügelchen abgewogen, in Probierröhren von passender Größe gebracht, die zu bromierenden Stoffe, eventuell Gemische aus einer Bürette volumetrisch in die Probierröhren abgemessen, das Bromkügelchen mit einem dünnen Glasstab zerdrückt, wonach die Probierröhren rasch zugeschmolzen wurden. Da die Bromierung des Toluols sehr lichtempfindlich ist und zuerst der Bromierungsvorgang in Dunkelheit untersucht sein sollte, so wurde auf Lichtabschluß sorgfältig Rücksicht genommen. Die Probierröhren wurden mit schwarzer oder tiefbrauner Farbe angestrichen, um während der Füllung und der Zuschmelzens der Röhren das Licht abzuhalten. Auch wurden diese Operationen vorzugsweise in Abendstunden oder in verfinstertem Zimmer vorgenommen. Die zugeschmolzenen Probierröhren wurden dann in verschlossene Blechdosen gebracht und in diesen in den Thermostat eingesenkt. Nach entsprechenden Zeitintervallen wurden die Probierröhren aus dem Thermostat herausgeholt, bei den Versuchsreihen bei höherer Temperatur die Reaktion durch rasches Abkühlen der Röhren praktisch zum Stillstand gebracht, die Röhren dann geöffnet und der Inhalt rasch in eine KJ-Lösung in Erlenmeyer'schen Kolben entleert. Nach tüchtigem Durchschütteln wurde das ausgeschiedene Jod mit $\frac{2}{10}$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und $\frac{1}{10}$ n. Jod titriert. Der Bromverlust gibt das Maß für das Fortschreiten der Gesamtreaktion.

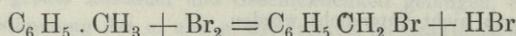
Bestimmung des Benzylbromids. Um das gebildete Benzylbromid zu bestimmen, wurde in folgender Weise verfahren. Nach beendeter Titration des ausgeschiedenen Jods wurde das in zwei

zu machen, doch lohnen die von ihm erzielten Resultate keineswegs die darauf verwendete Mühe. Die Temperaturänderungen verschieben das Verhältnis zwischen o. und p. Bromtoluol nur sehr wenig (a. a. O. S. 37). Der Konzentrationseinfluß ist von H. F. Laan nicht untersucht worden.

¹⁾ Zeit. phys. Ch. 41 (1902), S. 514.

Schichten geteilte Gemisch (wässrige Salzlösung, feuchter Toluol mit Bromierungsprodukten) in einen feinen Scheidetrichter gebracht, die wässrige Schicht abgelassen und die übrig bleibende organische Schicht mit Wasser, das vorher mit benzylbromidhaltigem Toluol ausgeschüttelt war, dreimal ausgewaschen, um das Toluol von anhaftender Bromwasserstoffsäure zu befreien. Das Durchschütteln darf nicht sehr energisch sein, was auch unnütz wäre, weil doch der Bromwasserstoff ungemein leichter in Wasser, als in Toluol löslich ist. Das letzte Auswaschen wurde mit kaltem, reinem Wasser ausgeführt. Nach solchem dreimaligen Ausschütteln war HBr so weit entfernt, daß in der wässrigen Schicht mit AgNO_3 keine Trübung und nur selten nach einigen Minuten eine feine Opaleszenz zu bemerken war. Die Toluolschicht wurde dann in einen Erlenmeyr'schen Kolben abgelassen, der Scheidetrichter mit Alkohol ausgespült und das in Lösung vorhandene Benzylbromid mit alkoholischen AgNO_3 gefällt, indem nach AgNO_3 -Zusatz noch reiner, über AgNO_3 destillierter Alkohol zugesetzt worden ist, bis das Analysegemisch zu einer homogenen Lösung geworden. Die Fällung wurde unter Rückflußkühler bei Siedehitze ausgeführt, wobei die Kernsubstitutionsprodukte unangegriffen bleiben. Das Silberbromid wurde entweder gravimetrisch bestimmt, oder es wurde ein abgemessenes Volumen einer titrierten alkoholischen ca $\frac{2}{10}$ n. AgNO_3 -Lösung zugesetzt und das unverbrauchte AgNO_3 mit ca $\frac{1}{10}$ n. KCNS nach Volbard rücktitriert. Soll das Benzylbromid richtig und rasch gefällt werden, so ist ein Überschuß (bis 50%) des AgNO_3 förderlich. Das Silberbromid fiel immer als reiner, hellgelber Niederschlag nieder.

Das Auswaschen der Toluolschicht muß sofort nach beendeter Titration vorgenommen und rasch durchgeführt werden: bei geschickter Handhabung läßt sich die ganze Operation in etwa $\frac{1}{2}$ Stunde zu Ende führen; läßt man die toluolische Benzylbromid-Lösung in Berührung mit Wasser lange (2—3 Tage) stehen, so erhält man falsche Resultate, wahrscheinlich weil das Benzylbromid von Wasser merklich zersetzt wird. In der angegebenen Weise aber gehen keine nennenswerten Mengen Benzylbromid verloren, auch werden die kernsubstituierten Produkte nicht angegriffen. Nach der Gleichung:



entsprechen einem Mol Benzylbromid 2 Grammatome Brom, einem Mol Benzylbromid entspricht weiter ein Mol AgBr. Um also aus dem Gewicht des gefällten Bromsilbers das in der Seitenkettenreaktion verschwundene Brom zu bestimmen, muß man das Gewicht des Bromsilbers g mit dem Faktor $\frac{\text{Br}_2}{\text{AgBr}} = 0.851$ multiplizieren.

Beleganalysen. Das benutzte Benzylbromid wurde nach Schramm durch Eintropfen von Brom in Toluol in Sonnenlicht dargestellt. Obgleich ein großer Überschuß von Toluol verwendet wurde, so ließ sich nach dem Auswaschen mit Na_2CO_3 , Trocknen und Fraktionieren keine gute Ausbeute an dem bei 197° siedenden Benzylbromid erzielen. Es bilden sich hier (s. v. Laan a. a. O.) Nebenprodukte, deren Menge von der Reaktionsgeschwindigkeit abhängt. Zu den Analysen wurde nur die Fraktion, die zwischen $196-197^\circ$ überging, benutzt.

Analyse von reinem $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$. In Kügelchen abgewogene Mengen des Präparates wurden mit Alkohol versetzt, titriertes AgNO_3 zugesetzt und 20 Minuten zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten mit KCNS rücktitriert ($1 \text{ cm}^3 \text{ AgNO}_3 = 2.11 \text{ cm}^3 \text{ KCNS}$; $1 \text{ cm}^3 \text{ KCNS} = 0.00701 \text{ g Br.}$).

Abgewogen: $0.232 \text{ C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ verbrauchten $7.5 \text{ cm}^3 \text{ AgNO}_3$ u. $0.60 \text{ cm}^3 \text{ KCNS}$;
gefunden $0.2289 \text{ C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br} = 98.3 \%$.

Abgewogen: $0.2951 \text{ C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ verbrauchten $9.00 \text{ cm}^3 \text{ AgNO}_3$ u. $0.12 \text{ cm}^3 \text{ KCNS}$;
gefunden $0.2830 \text{ C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br} = 96.0\%$.

Analyse von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ in toluolischer Lösung bei Gegenwart von Kern-Bromtoluolen. Abgewogene Mengen des Präparates wurden mit etwa 10 cm^3 Toluol und einigen Tropfen der kernsubstituierten Produkte versetzt und dann nach Zusatz von Alkohol wie früher mit AgNO_3 und KCNS titriert.

Abgewogen: $0.1930 \text{ C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ verbrauchten $7.00 \text{ cm}^3 \text{ AgNO}_3$ u. $2.00 \text{ cm}^3 \text{ KCNS}$;
gefunden $0.1913 \text{ g} = 99.0\%$.

Abgewogen: $0.1448 \text{ C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ verbrauchten $5.0 \text{ cm}^3 \text{ AgNO}_3$ u. $1.30 \text{ cm}^3 \text{ KCNS}$;
gefunden $0.1386 \text{ g} = 95.9\%$.

Es werden also die kernsubstituierten Produkte nicht angegriffen. Daß auch das Auswaschen des Reaktionsproduktes ohne nennenswerte Verluste auszuführen ist, läßt sich aus den unten folgenden Analysen entnehmen.

Da das Auswaschen des Toluolreaktionsgemisches ohne Schwierigkeit vor sich geht, da sich die beiden Schichten leicht trennen lassen, so wurde sogleich mit den Auswaschversuchen in Tetrachlorkohlenstoff und Nitrobenzol-haltigen Reaktionsgemischen begonnen. Die kinetische Untersuchung der Reaktion in diesen Lösungsmitteln ist im IV. Teil beschrieben. Das Auswaschen gestattet sich hier viel schwieriger, da die $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ -haltige Schicht schwerer ist und zuerst abgelassen werden muß. An der Oberfläche der wässrigen Schicht wird aber auch ein Teil der organischen Stoffe durch Kapillar-Erscheinungen zurückgehalten: ein genaues Trennen der organischen Schicht von der wässrigen erfordert Mühe und Sorgfalt.

Die abgewogenen Proben waren jetzt mit 10 cm³ Mischung ($\frac{3}{4}$ Vol. C₆H₅NO₃ oder CCl₄ + $\frac{1}{4}$ Vol. C₇H₈) versetzt, eine KJ-Lösung zugesetzt, dann bis zur Entfernung des zugesetzten Halogensalzes ausgewaschen, und wie früher mit AgNO₃ gefällt und mit KCNS rücktitriert.

Versuche in nitrobenzolischer Lösung:

Abgewogen: 0·363 C₆H₅CH₂Br verbrauchten 12·00 cm³ AgNO₃ u. 1·60 cm³ KCNS;
gefunden 0·353 C₇H₇Br = 97·2%.

Abgewogen: 0·277 C₆H₅CH₂Br verbrauchten 9·00 cm³ AgNO₃ u. 0·73 cm³ KCNS;
gefunden 0·273 C₇H₇Br = 98·7%.

Abgewogen: 0·1862 C₆H₅CH₂Br verbrauchten 6·50 cm³ AgNO₃ u. 1·30 cm³ KCNS;
gefunden 0·1855 C₇H₇Br = 99·5%.

Versuche in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung:

Abgewogen: 0·449 C₆H₅CH₂Br verbrauchten 15·0 cm³ AgNO₃ u. 3·1 cm³ KCNS;
gefunden 0·4265 C₇H₇Br = 95·0%.

Zieht man in Betracht, daß das von uns dargestellte Präparat 97·1-prozentig war, so kommt man zu dem Schluß, daß das hier zur Trennung der Halogensalze von der Lösung des Benzylbromids eingeschlagene Verfahren das Benzylbromid mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 3\%$ zu bestimmen gestattet. Die Unsicherheit in den angegebenen Grenzen ist jedoch nicht durch die kernsubstituierten Produkte verursacht, sondern durch die mechanischen Trennungsoperationen.

Die Genauigkeit der Bestimmung der Isomere konnte noch weiter getrieben werden, falls man sich entschließen wollte, spezielle, dahin zielende Versuche mit größeren Stoffmengen anzustellen. Wir zogen es jedoch vor, das Benzylbromid in jeder einzelnen Portion zu bestimmen, um uns von etwaiger Änderung seines Prozentsatzes während des Reaktionsverlaufes zu überzeugen. Die Nichtbeachtung dieser Änderungen hatte ja doch in höchst schädlicher Weise die Resultate des H. A. F. Laan (a. a. O.) beeinträchtigt.

Beschaffung von Materialien. Reines Toluol (von G. Kahlbaum und teilweise von E. Merck) wurde längere Zeit über Natrium stehen gelassen und dann über demselben zweimal destilliert. Der bei weitem größte Anteil des Toluols ging dann konstant bei 110·5° glatt über. Diese Menge wurde dann über Natrium aufbewahrt und zu unseren Versuchen verwendet.

Das Brom (Brom „Kahlbaum“) wurde zweimal aus einer Kältemischung umkristallisiert und das zweimal umkristallisierte Produkt (dessen Menge etwa $\frac{1}{4}$ der angewandten Menge betrug) für die Versuche verwendet¹⁾. In dem Brom ließ sich weder Jod, noch Chlor nachweisen.

Die zu einigen Versuchsreihen verwendeten Tetrachlorkohlenstoff

¹⁾ Z. f. phys. Ch. **41** (1902), 514. Bull. Inter. Acad. **1901**. S. 23.

und Nitrobenzol wurden mit CaCl_2 getrocknet und zweimal überdestilliert.

I.

Einfluß der Konzentration auf die Bromierungsgeschwindigkeit.

In der früheren Abhandlung über die Bromierung des Benzols¹⁾ wurde der Bromierungsvorgang meistens in konzentrierten Lösungen untersucht, indem hauptsächlich Lösungen von der Zusammensetzung $1 \text{ Br}_2 + 3 \text{ C}_6 \text{ H}_6$ und $1 \text{ Br}_2 + 5 \text{ C}_6 \text{ H}_6$ zur Anwendung kamen. Da jedoch das Toluol viel leichter angegriffen wird, so liegt in der präparativen Praxis, deren Gesichtspunkt wir nicht aus dem Auge verlieren wollten, kein Grund mehr vor, mit so konzentrierten Lösungen zu arbeiten, in denen doch zu erwarten ist, daß die Gleichungen der chemischen Kinetik nur sehr unvollkommen erfüllt werden können. Vielmehr wird auch in der Praxis, wenn die Bildung monosubstituierter Produkte angestrebt wird, die Bromierung des Toluols in verdünnter Lösung vorgenommen: das Brom wird tropfenweise dem Toluol zugesetzt. Für die Anwendung kinetischer Gleichungen ist genügende Verdünnung die notwendige Voraussetzung.

Um die hier obwaltenden Verhältnisse näher kennen zu lernen, ist eine Versuchsreihe bei 25° (im Thermostat nach Ostwald) ausgeführt mit den Mischungen in folgenden molekularen Verdünnungen:

$1 \text{ Br}_2 + 5 \text{ C}_7 \text{ H}_8$; da das spez. Gewicht des Toluols = 0.87; es kommt also

	auf 1 g Br_2	—	$3.305 \text{ cm}^3 \text{ C}_7 \text{ H}_8$,		
$1 \text{ Br}_2 + 10 \text{ C}_7 \text{ H}_8$	"	—	6.61	"	"
$1 \text{ Br}_2 + 15 \text{ C}_7 \text{ H}_8$	"	—	9.91	"	"
$1 \text{ Br}_2 + 25 \text{ C}_7 \text{ H}_8$	"	—	16.52	"	"
$1 \text{ Br}_2 + 40 \text{ C}_7 \text{ H}_8$	"	—	26.44	"	"
$1 \text{ Br}_2 + 100 \text{ C}_7 \text{ H}_8$	"	—	66.10	"	"

In den unten angegebenen Tabellen bedeuten:

t — die Zeitdauer in Tagen.

a — das Gewicht des abgewogenen Broms.

x — die zur Zeit t umgesetzte Brommenge in Grammen.

¹⁾ Z. f. phys. Ch. I. c. Bull. Intern. Acad. I. c.

$x^0/0$ — dieselbe Menge in Prozenten ausgedrückt ($x^0/0 = \frac{x}{a} \cdot 100$).

$\frac{x_2}{x}$ — den Bruchteil des in der Seitenkettenreaktion verbrauchten Broms.

K — die Geschwindigkeitskonstante nach der monomolekularen Gleichung:

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} = \frac{1}{t} \log \frac{100}{100-x^0/0}$$

TABELLE I.

t	a	x	$x^0/0$	x_2/x	K
1 Br ₂ + 5 C ₇ H ₈ .					
$\frac{1}{6}$	1.070	0.426	39.8	keine sicher	1.32
$\frac{1}{4}$	0.958	0.394	41.1	nachweisbaren	0.92
$\frac{1}{3}$	0.885	0.387	43.8	Mengen von	
$\frac{2}{3}$	1.010	0.618	61.2	Benzylbromid	
1	0.959	0.615	64.1		
$\frac{5}{3}$	1.021	0.735	72.5		0.45
3	1.258	1.085	86.1	0.027	0.286
1 Br ₂ + 10 C ₇ H ₈ .					
$\frac{1}{3}$	0.932	0.180	19.3		0.291
$\frac{5}{3}$	0.877	0.296	33.8	0.04	0.287
$\frac{15}{13}$	0.841	0.339	40.4		0.240
$\frac{4}{3}$	0.901	0.395	43.8		0.187
2	0.798	0.463	58.0		0.188
$\frac{8}{3}$	0.937	0.604	64.4		0.169
$\frac{14}{3}$	1.394	1.048	75.2	0.068	0.130
7	1.124	0.898	79.9		0.100
16	1.710	1.691	98.8	0.104	0.120(?)
1 Br ₂ + 15 C ₇ H ₈ .					
$\frac{2}{3}$	0.827	0.161	19.5		0.142
1	0.959	0.258	26.9		0.136
2	0.741	0.309	41.7	0.091	0.117
$\frac{8}{3}$	1.114	0.548	49.2		0.111
3	0.791	0.429	53.0		0.109
$\frac{19}{6}$	0.608	0.347	57.0	0.099	0.114
$\frac{49}{12}$	1.018	0.668	65.5	0.135	0.113
$\frac{23}{4}$	1.201	0.839	69.9	0.165	0.090
$\frac{187}{24}$	1.072	0.782	73.2	0.162	0.073
13.2	1.433	1.309	92.8	0.205	0.086
18	1.870	1.760	94.1	0.244	0.069

t	a	x	$x^0/0$	x_2/x	K
1 Br ₂ + 25 C ₇ H ₈ .					
1	0.915	0.177	19.4	0.236	0.0915
¹³ / ₈	0.954	0.260	27.3		0.085
⁹ / ₄	0.794	0.232	29.2	0.239	0.0667
³⁵ / ₁₂	0.876	0.298	34.0		0.0620
⁷ / ₂	0.846	0.318	37.6		0.0586
³⁵ / ₆	0.690	0.382	55.4	0.298	0.0600
7	1.150	0.680	59.1		0.0554
9	1.156	0.843	72.8	0.300	0.0627
⁵³ / ₄	1.081	0.924	85.4	0.346	0.0632
17	1.233	1.1131	90.2	0.363	0.0592
					0.0602

t	a	x	$x^0/0$	x_2/x	K	k_1	k_2
1 Br ₂ + 40 C ₇ H ₈ .							
⁸ / ₈	0.830	0.219	26.4	0.400	0.0500		
5	0.876	0.387	44.5	0.458	0.0511		
¹⁷ / ₃	0.781	0.407	52.1	0.419	0.0565		
¹⁷ / ₂	0.769	0.492	64.0	0.450	0.0522		
11	0.839	0.612	73.8	0.447	0.0532		
¹⁰¹ / ₈	0.802	0.663	82.6	0.496	0.0608		
¹⁸⁷ / ₁₂	0.787	0.694	88.2	0.440	0.0600		
¹⁰⁵ / ₄	0.923	0.897	97.1	0.535 (?)	0.0586		
			0.456	0.0553	0.0301	0.0252	

1 Br ₂ + 100 C ₇ H ₈ .							
3	0.480	0.1544	32.1		0.05603		
⁵⁹ / ₁₂	1.486	0.6510	43.8		0.0509		
6	1.306	0.722	55.3		0.0582		
11	1.577	1.199	76.1	0.424	0.0565		
					0.0554		

Überblicken wir die in den Tabellen verzeichneten Resultate, so sehen wir, daß der Bromierungsvorgang, wie vorausszusehen war, in genügender Verdünnung von etwa 1 Br₂ + 30 C₇ H₈ (die Zahlen für 1 Br₂ + 25 C₇ H₈ zeigen in den Anfangsstadien einen noch deutlich absteigenden Gang) bis 1 Br₂ + 100 C₇ H₈, also von einer in bezug auf Brom etwa $\frac{1}{4}$ mol. Lösung an, monomolekular verläuft. Das wird bewiesen erstens durch die Konstanz der nach mo-

nomolekularer Gleichung berechneten Konstanten, die keinen Gang dann mehr aufweisen. ebenso wie zweitens durch die Unabhängigkeit des Prozentumsatzes von der Zeitdauer der Einwirkung.

Rechnet man aus den Zahlen für die Gemische $1 \text{ Br}_2 + 40 \text{ C}_7 \text{ H}_8$ und $1 \text{ Br}_2 + 100 \text{ C}_7 \text{ H}_8$ die Zeitdauer, die bis 50% ev. 75% Umsatz verstreichen muß, so erhält man das folgende Ergebnis, das deutlich den monomolekularen Charakter der Reaktion hervortreten läßt:

Zeitdauer bis:		
Umsatz	50%	75%
$1 \text{ Br}_2 + 40 \text{ C}_7 \text{ H}_8$.	5.49	11.22
$1 \text{ Br}_2 + 100 \text{ C}_7 \text{ H}_8$	5.51	10.74
Verhältnis . . .	1.00	1.05

In konzentrierter Lösung entspricht der Verlauf, der sich auch nicht mit einer bimolekularen Gleichung deckt, einer katalytisch stark verzögerten Reaktion. Wir werden wohl nicht fehlgehen, wenn wir diese Hemmung der Einwirkung des HBr zuschreiben, der dann einen Teil des Broms als HBr_3 bindet, analog wie es von S. Bugarszky¹⁾ und Th. Richards²⁾ auch in verdünnten, wässrigen und alkoholischen Lösungen gefunden worden ist. Da uns über den Zustand des HBr in toluolischer Lösung ebenso wie über dessen Löslichkeit nichts bekannt ist, so würde eine genauere Verfolgung der Hemmung der Bromierung in konzentrierten Lösungen sehr viele und verschiedenartige Bestimmungen erheischen, zumal, wie bereits bemerkt, die Untersuchung der konzentrierten Lösungen keineswegs in diesem Falle ein besonderes Interesse erweckt. Jedenfalls ist es für uns auch weiterhin wichtig und genügend, daß in verdünnteren Lösungen das HBr keineswegs auf die Reaktion hemmend wirkt, wohl auch deshalb, weil in verdünnten Lösungen das HBr_3 total dissoziiert ist nach dem Schema $\text{HBr}_3 \rightleftharpoons \text{HBr} + \text{Br}_2$.

Was die Verteilung des Broms auf Kern- und Seitenkettensubstitution betrifft, so ist die wichtige Tatsache mit Nachdruck zu

¹⁾ Z. f. phys. Ch. 38 (1901), 561.

²⁾ Z. f. phys. Ch. 41 (1902), 544.

betonen, daß diese auch von der Konzentration beeinflußt wird und zwar so, daß in verdünnter Lösung die Benzylbromid-Bildung zunimmt. Dementsprechend wird besonders bei den konzentrierten Gemischen die Menge des Benzylbromids verschieden gefunden, je nachdem man die Reaktion vollständig ablaufen läßt, oder dieselbe früher oder später abbricht ¹⁾. Bei Gemischen von der Zusammensetzung $1 \text{ Br}_2 + 40 \text{ C}_7 \text{ H}_8$ und mehr Toluol machte sich dieser Einfluß nur wenig geltend, und wird verschwindend, wenn man von den Endzahlen, die bei totaler Bromierung ($x\% > 95$) gefunden worden, absieht. Man kann also bei diesen Verdünnungen annehmen, daß in den Bromierungsgrenzen $x\%$ zwischen 0—90% das Verhältnis zwischen dem gebildeten Benzylbromid und den kernsubstituierten Produkten konstant ist. Dies gibt uns die Möglichkeit, nach den bekannten kinetischen Gleichungen für Nebenreaktionen aus dem Koeffizienten K der Gesamtreaktion die Geschwindigkeitskonstanten beider Teilreaktionen (Seitenreaktion und Kernreaktion) zu berechnen.

Wir haben deshalb unsere weiteren Versuche in dem Gemisch $1 \text{ Br}_2 + 40 \text{ C}_7 \text{ H}_8$ ausgeführt. Wir haben auch in fast allen Fällen auch Kontrollversuche mit dem Gemisch $1 \text{ Br}_2 + 100 \text{ C}_7 \text{ H}_8$ angestellt, um uns von der Zulässigkeit der Anwendung der monomolekularen Gleichung zu vergewissern

II.

Einfluß der Temperatur auf die Bromierungsgeschwindigkeit und die Verteilung des Broms auf Kern- und Seitensubstitution.

Die Versuche sind in den Temperaturen: 0° , 10° , 25° , 35° , 45° , 58.5° und teilweise auch 74° ausgeführt worden. Die Versuche bei 0° , die sich über eine zweimonatliche Dauer erstreckten, sind während der Winterjahreszeit in der Weise angestellt worden, daß die Blechdosen mit den Probierröhren in ein großes (10 l fassendes) Gefäß mit Wasser und Eis gebracht wurden und immer dafür gesorgt wurde, daß sich in dem Gefäß schmelzendes Eis befinde. Es ist jedoch bei so langer Dauer der Versuche schwer durchführbar,

¹⁾ Durch das Nichtbeachten dieser Tatsache sind die mühevollen Bestimmungen F. H. van Laans ihrer Allgemeinheit beraubt und stellen nur Zufallszahlen dar, die nur für die genannte Konzentration bei totalem Ablauf der Reaktion gelten. Zu allgemeinen Schlüssen sind sie nicht zu verwenden.

bei dem beschränkten Raum und der ungenügenden Apparatur, die uns zu Gebote standen, die Temperatur 0° ohne Schwankungen einzuhalten. Die Schwankungen mögen bis 1° – 1.5° betragen haben. Die Versuche bei 10° sind in dem tief gelegenen Keller des mineralogischen Instituts der Universität ausgeführt, den uns der Direktor dieses Instituts, Prof. J. Morozewicz, gütigst zur Verfügung stellte, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren Dank auszusprechen nicht versäumen wollen. Die Temperaturschwankungen in dem sonst während unserer Versuche ganz unbenützten Keller betragen etwa 0.1° . Für die Temperaturen 25° , 35° , 45° wurde der gewöhnliche Thermostat nach Ostwald gebraucht. Für die Versuche bei 58.5° und 74° wurde ein doppelwandiger Thermostat mit Siedeflüssigkeit (bei 58.5° — Chloroform, bei 74° — Tetrachlorkohlenstoff) benutzt, der sehr einfach während mehrerer Stunden die Temperatur auf $\pm 0.3^{\circ}$ konstant zu erhalten gestattet. Mit Ausnahme der Orientierungsversuche bei 74° sind alle Versuche in der früher beschriebenen Weise in zuge-schmolzenen Probierröhren ausgeführt. Es konnte hier ein Zweifel bestehen, ob nicht erhebliche Fehler dadurch verursacht werden, daß in den Thermostaten das Reaktionsgemisch von Zimmertemperatur eingetaucht wird. Vorwärmung des Toluols wäre unratsam gewesen, weil dadurch während des Zuschmelzens erhebliche Brom-Mengen verdampfen würden. Doch haben besondere Versuche gezeigt, daß z. B. in dem Thermostaten von 45° bereits nach drei Minuten das Toluol in der Probierröhre die Thermostaten-Temperatur annahm. Im Vergleich mit der so viel längeren Reaktionsdauer kann die so kurze Vorwärmungsdauer keine Entstellung der Resultate verursachen. Die Versuche bei 74° sind in einem Apparat, wie er von J. H. van't Hoff in den „Studien zur chemischen Dynamik“ beschrieben ist¹⁾, angestellt. Nachdem das Toluol auf 74° angewärmt worden war, wurde die entsprechende Brommenge aus einer 1 cm^3 Pipette (in $\frac{1}{50}\text{ cm}^3$ geteilt) eingelassen, und das Verschlüßrohr sofort eingesetzt. Durch tieferes Eintauchen des Schlußrohres sind dann Proben in abgewogene Wagegläschen mit KJ-Lösung aufgenommen, die Wagegläschen wieder gewogen, und die ausgeschiedene Jodmenge mit $\frac{2}{50}\text{ n. Na}_2\text{SO}_3$ titriert. Wegen der großen Geschwindigkeit der Reaktion bei 74° haben diese Messungen nur einen orientierenden Charakter.

¹⁾ Van't Hoff-Cohen. Studien z. Chem. Dynamik.

In den untenstehenden Tabellen ist die Bedeutung der Zeichen die gleiche wie früher; nur gemäß den allgemeinen Gleichungen (1) und (2):

$$-\frac{dx}{dt} = K(a-x) = (k_1 + k_2)(a-x)$$

$$K = k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} \quad (1)$$

und

$$\frac{k_1}{k_1 + k_2} = \frac{x_1}{x}; \quad \frac{k_2}{k_1 + k_2} = \frac{x_2}{x}$$

$$k_1 = K \cdot \frac{x_1}{x} = \frac{K(1-x_2)}{x}; \quad k_2 = \frac{Kx_2}{x} \quad (2)$$

bedeutet k_1 die Geschwindigkeitskonstante der Kernsubstitution, k_2 — die der Seitenkettensubstitution.

TABELLE II.

t	a	x	$x^0/0$	x_2/x	K	k_1	k_2
Temperatur 0°							
1 Br ₂ + 40 C ₇ H ₈ .							
20	0.746	0.107	14.3		0.0034		
30	1.188	0.330	27.7		0.0047		
30	0.954	0.200	31.5		0.0054		
40	1.294	0.513	39.7	0.075	0.0055		
60	1.056	0.440	41.6	0.100	0.0039		
				0.087	0.0046	0.00420	0.00040
Temperatur 10.0°							
1 Br ₂ + 40 C ₇ H ₈ .							
7	1.258	0.285	22.7	0.154	0.0159		
12	0.808	0.246	30.3	0.183	0.0130		
19	1.125	0.474	42.1	0.195	0.0125		
28	0.996	0.490	49.2	0.189	0.0105		
50	1.025	0.720	70.2	0.174	0.0105		
				0.180			
				Konstante bei 50% ₀ Umsatz =	0.0105	0.0086	0.0019
				Totales Mittel =	0.0125	0.0103	0.0022
1 Br ₂ + 100 C ₇ H ₈ .							
48	0.855	0.359	58.0	0.202	0.0083		

t	α	x	$x^0/0$	x_2/x	K	k_1	k_2
Temperatur 25·0°							
1 Br ₂ + 40 C ₇ H ₈ .							
Die Einzeldaten siehe Tabelle I.							
				0·456	0·0553	0·0301	0·0252
1 Br ₂ + 100 C ₇ H ₈ .							
Die Einzeldaten siehe Tabelle I.							
					0·0554		

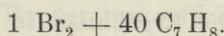
Temperatur 35·0°							
1 Br ₂ + 40 C ₇ H ₈ .							
1	0·436	0·113	25·9	0·638	0·1302		
2	0·941	0·441	47·9	0·724	0·1417		
3	0·931	0·568	61·0	0·700	0·1396		
5	1·115	0·948	85·0		0·1648		
8	1·363	1·292	94·8	0·681	0·1603		
				0·674	0·1463	0·0470	0·0993
Temperatur 35·0°							
1 Br ₂ + 100 C ₇ H ₈ .							
$\frac{5}{8}$	0·425	0·1854	43·7	0·730	0·1497		
4	0·396	0·287	72·6	0·697	0·1410		
				0·71	0·1453	0·042	0·103

Temperatur 45·0°							
1 Br ₂ + 40 C ₇ H ₈ .							
$\frac{1}{8}$	0·454	0·140	30·7	0·855	0·477		
$\frac{5}{8}$	0·559	0·249	44·5	0·862	0·408		
1	0·548	0·365	66·6	0·866	0·476		
$\frac{13}{8}$	0·609	0·516	84·7	0·897	0·501		
2	0·701	0·654	93·3	0·919	0·586		
				0·870 ¹⁾	0·465 ¹⁾	0·061	0·404

¹⁾ Zum Mittelwert ist der letzte Versuch ($t = 2$) nicht miteingerechnet, weil die Zahlen beim Ablauf der Reaktion einen bereits deutlich aufsteigenden Gang zeigten und der letzte Versuch bereits sehr weit verlaufen war.

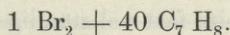
t	α	x	$x^0/0$	x_2/x	K	k_1	k_2
1 Br ₂ + 100 C ₇ H ₈ .							
13/48	0.469	0.199	42.5	0.860	0.886		
1/3	0.462	0.213	46.1		0.804		
2/3	0.498	0.380	76.4		0.939		
7/8	0.581	0.483	83.2	0.952	0.886		
					0.879		

Temperatur 58.5°



1/16	0.634	0.161	25.4		2.033		
7/48	0.698	0.360	51.7	0.919	2.167		
1/4	0.449	0.327	72.8	0.922	2.262		
5/12	0.762	0.694	91.1	0.941	2.520		
	Mittel bei 50% Umsatz			0.919	2.16	0.17	1.99
	Totales Mittel			0.930	2.24	0.157	2.08

Temperatur 74°



Zuerst wurden auch bei dieser Temperatur einige Versuche in der früheren Weise in zugeschmolzenen Röhren (ohne Vorwärmung) angestellt:

0.669 Br, nach 5 Stunden ist das Brom vollständig verschwunden. Ausbeute an Benzylbromid 99.5%.

0.501 Br, nach 1 1/2 Stunden vollständig bromiert.

0.573 Br, nach 1 Stunde bis auf Spuren bromiert (übriggebliebenes Brom = 0.003 gr).

Diese beiden letzten Proben zusammen ergaben analytisch eine Ausbeute an Benzylbromid = 97.4%.

Zieht man in Betracht, daß während der Erwärmung im Thermostaten, die sich bei dieser kurzen Versuchsdauer bemerkbar machen muß, das Brom auch teilweise kernsubstituierend wirken mußte, so kann man sicher folgern, daß bei 74°, in der angegebenen Konzentration (40 C₇ H₈) die Gesamtmenge des Broms in der Seitenkette substituiert wird.

Nun wurde in dem Apparate nach van't Hoff versucht, auch bei dieser Temperatur die Geschwindigkeitskonstante zu bestimmen. Zu dem vorgewärmten Toluol wurde aus einer Kapillarpipette Brom zugesetzt (etwa 1 gr auf 40 C₇ H₈), und durch Eindrücken des Schlußrohres wurden die Proben entnommen. Die Anfangskonzentration ist nach 1 Minute empirisch bestimmt. Die angeführten Zahlen geben den Titer pro 1 gr des Reaktionsgemisches an.

t (in Minuten)	$\text{cm}^3 \text{ } \frac{2}{50} \text{ n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$K = k_2 = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$
0	10.3	
7	9.16	0.0073
16	7.69	0.0079
25	6.27	0.0085
		0.0080 = 11.5 Tagkonstanten.

In einem anderen Versuche wurden aber etwa viermal größere Zahlen beobachtet, so daß jedenfalls gefolgert werden kann, daß die $K = k_2$ bei 74° etwa 20–40 beträgt. Wegen der großen Dampfspannung der beiden Stoffe bei dieser Temperatur lohnte es sich nicht, die Versuche weiter zu führen.

Betrachten wir nun die Ergebnisse in den Tabellen, so sehen wir, daß auch bei der angewandten Verdünnung die Reaktion nicht bei jeder Temperatur ohne kinetische Störung verläuft. Dies zeigen sehr deutlich die Versuche bei 10° , bei denen eine sehr gute Temperaturkonstanz zu erreichen war. Die Konstanten haben einen absteigenden Gang, ähnlich wie er schon auch bei 25° bei konzentrierteren Lösungen beobachtet wurde (s. Tab. I). Die Ursachen sind wohl auch hier wie dort in einer Hemmung durch HBr zu suchen. Die Tribromwasserstoffsäure ist wohl bei niedrigerer Temperatur noch in solchen Konzentrationen existenzfähig, in denen sie bei höherer Temperatur bereits fast vollständig dissoziiert ist. Die Hemmung bezieht sich in gleicher Weise auf Kern- und Seitensubstitution, wie dies aus der Konstanz des x_2/x zu ersehen ist. Daß es sich doch um monomolekulare Reaktion handelt, beweist der Versuch mit $100 \text{ C}_7\text{H}_8$, der zu einer Konstante 0.0083 führte. Vergleicht man diese Zahl mit der Konstante, die mit $40 \text{ C}_7\text{H}_8$ bei gleichem Bromumsatz beobachtet worden ist ($K = 0.0105$), so beträgt der Unterschied nur 20%, während die Konzentrationen um 250% verschieden sind.

Ganz regelmäßig nach monomolekularem Typus verläuft die Reaktion bei 25° und 35° : die Konstanz der K , wie die Unabhängigkeit des prozentuellen Umsatzes von der Konzentration, sind dafür hinreichende Beweise.

Bei höherer Temperatur tritt eine Störung ein, welche der bei niederen Temperaturen erfolgenden, bereits oben besprochenen gerade entgegengesetzt ist. Bei 45° und noch deutlicher bei 58° haben die Zahlen einen stark aufsteigenden Gang; bei 45° ist auch die Reaktionsgeschwindigkeit in verdünnteren Lösun-

gen größer als in konzentrierteren. Besonders diese letzte Erscheinung ist sehr interessant und würde eine eingehende Untersuchung lohnen, denn sie ist mit der reinen Fassung des Massenwirkungsgesetzes unvereinbar und — falls man die durch die Dampfphase bewirkten Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit, was sehr wahrscheinlich ist, vernachlässigt, — deutet darauf hin, daß an der Reaktion gewisse, durch Dissoziation der Anfangsstoffe entstandene Produkte beteiligt sind ¹⁾. Da dieser Teil unserer Untersuchung der Bestimmung der Temperaturkoeffizienten beider Teilreaktionen gelten sollte, so haben wir die Störungen, die ein besonderes Gebiet darstellen würden, hier nicht weiter verfolgt.

Wir wollen nun die Temperaturkoeffizienten berechnen. Für die Temperaturen 25° und 35° können wir dies ungehindert tun; bei Temperaturen, wo Störungen vorliegen, suchten wir diese auf die Weise zu umgehen, daß wir die Konstanten bei gleichem Bromumsatz, und zwar = 50% Br, als Vergleichskonstanten nehmen. So werden solche Zahlen miteinander verglichen, denen ein gleicher HBr-Druck in Röhren entspricht ²⁾.

TABELLE III a.

Temperaturkoeffizienten der beiden Nebenreaktionen.

Temperaturgrenzen	$\frac{k_1(t+10)}{k_1(t)}$	$\frac{k_2(t+10)}{k_2(t)}$
0—10	ca 2·0	ca 4·8
10—25	2·30	5·6
25—35	1·57	3·93
35—45	1·30	4·05
45—58·5	2·15	3·26

Wird zur Bestimmung der Temperaturkoeffizienten das reine arithmetische Mittel der Versuchsdaten herangezogen, so erhält man die untenstehende Tabelle III b, in der dieselbe Gesetzmäßigkeit, nur in unwesentlichen Zügen verschoben, hervortritt.

¹⁾ Vgl. hierzu H. Goldschmidt, Ber. Ber. 30 (1897), S. 680.

²⁾ Eine Extrapolation auf die Anfangsgeschwindigkeit, die theoretisch richtiger wäre, konnte hier nicht durchgeführt werden, denn bei der Versuchsanordnung müssen sich auf Anfangsstadien die spärlichsten Daten beziehen.

TABELLE III b.

Temperaturkoeffizienten der beiden Nebenreaktionen.

Temperaturgrenzen	$\frac{k_1(t+10)}{k_1(t)}$	$\frac{k_2(t+10)}{k_2(t)}$
0—10	ca 2·5	ca 5·5
10—25	2·0½	5·08
25—35	1·57	3·93
35—45	1·30	4·05
45—58·5	2·01	3·36

Aus den beiden Zusammenstellungen läßt sich folgern, daß die Benzylbromidbildung einen abnorm hohen Temperaturkoeffizienten

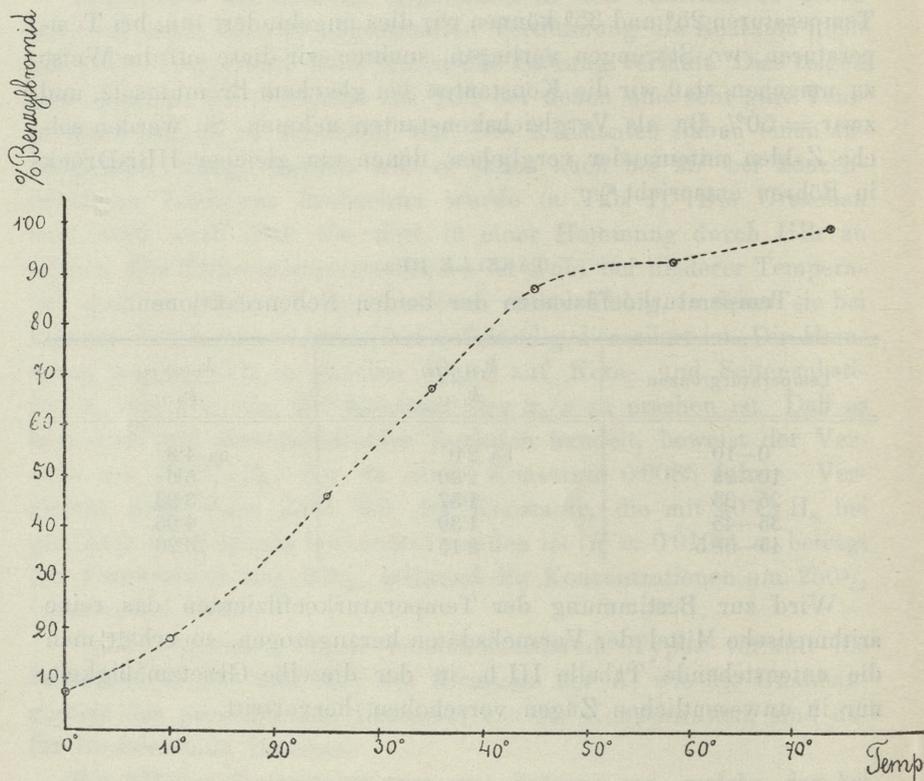


Fig. 1.

hat, der in dem am sicherstem und einwandfrei erforschten Temperaturgebiet (25—45°) rund 4·0 beträgt. Derartige große Tempe-

raturkoeffizienten einfacher Reaktionen sind, so weit uns bekannt, bis jetzt nur bei sehr niederen Temperaturen beobachtet worden ¹⁾. Die Kernsubstitution dagegen hat einen auffallend kleinen Temperaturkoeffizienten, und die Verschiedenheit der beiden Reaktionen in dieser Beziehung vergrößert die Ausbeuten an Benzylbromid bei hoher Temperatur. Das prozentuelle Verhältnis dieser Ausbeuten ist in der Fig. 1 graphisch dargestellt. Wie ersichtlich, verläuft die Kurve anfangs der Temperatur nahezu proportional, um dann von etwa

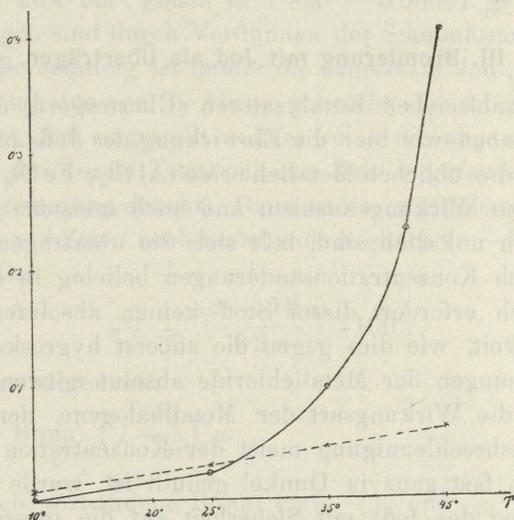


Fig. 2.

45° Grad an sich in viel langsamerem Tempo der Ausbeute von 100% zu nähern. Diese Verzögerung des Aufsteigens dürfte indessen kaum auf Versuchsfehler zurückgeführt werden. Zwar machen sich die unvermeidlichen Analysenschwankungen besonders in der Nähe der Grenzausbeuten 0% und 100% empfindlich fühlbar; würde man jedoch die Kurve über 45° in früherer Richtung ziehen, so müßte man die 100% Ausbeute schon bei etwa 52–54° Grad erwarten. Daß aber eine solche Ausbeute an $C_6H_5CH_2Br$ auch bei 58.5° noch nicht erzielt wird, zeigen die beststimmenden und sehr sorgfältig ausgeführten Analysen dieser Versuche.

Fig. 2 stellt die beobachteten Geschwindigkeitskoeffizienten k_1

¹⁾ I. Płotnikow, Zeit. f. phys. Ch. 53 (1905), 605.

und k_2 in dem best untersuchten Gebiete zwischen 10° und 45° dar: die punktierte Linie gibt die k_1 -Werte, die gezogene die k_2 -Werte an.

Die wahrscheinliche Deutung des ausgesprochen kleinen Temperaturkoeffizienten der Kernreaktion wird weiter unten folgen (S. 718), nachdem dieselbe Erscheinung, die in noch höherem Grade (Temperaturkoeffizient = 1.0 bis 1.2) für die durch Jodzusatz katalysierte Kernsubstitution auftritt, erörtert werden wird.

III. Bromierung mit Jod als Überträger.

Von den zahlreichen Katalysatoren (Überträgern) der Halogensubstitution haben wir hier die Einwirkung des Jods näher studiert.

Während die üblichen Metallchloride (AlCl_3 , FeCl_3 , AlBr_3) eine sehr energische Wirkung ausüben und auch meistens in dem Reaktionsgemisch unlöslich sind, läßt sich die übertragende Wirkung des Jods durch Konzentrationsänderungen beliebig in seiner Stärke variieren, auch erfordert dieser Stoff keinen absoluten Ausschluß von Feuchtigkeit, wie dies gegen die äußerst hygroskopischen, organischen Lösungen der Metallchloride absolut notwendig ist.

Während die Wirkungsart der Metallhalogene, deren katalytische Reaktionsbeschleunigung meist der Konzentration proportional erfolgt¹⁾, noch fast ganz in Dunkel gehüllt ist, wurde die übertragende Wirkung des Jods mit Sicherheit auf die intermediäre Bildung des Bromjods zurückgeführt²⁾ und man fand, daß diese Katalyse ein eigentümliches, interessantes Gesetz befolgt, indem der Koeffizient der katalytischen Reaktion dem Quadrat der JBr -Konzentration proportional ist³⁾.

¹⁾ S. z. B. H. Goldschmidt. Zeit. f. phys. Ch. **48** (1904), 424.

²⁾ L. Bruner. Bull. Intern. Acad. **1902**, S. 181; Zeit. f. phys. Ch. **41** (1902), S. 513.

³⁾ Auf diese Regelmäßigkeit habe ich bereits in meiner ersten Mitteilung (Bull. Intern. Acad. **1900**, S. 37) hingewiesen. Indem ich bei meiner ausgedehnten, zusammenfassenden Arbeit (Zeit. f. phys. Ch. **41** (1902), S. 513) eine andere, weniger zweckmäßige Berechnungsart angewendet habe, wurde ich freundlich von Prof. W. Lash Miller (Toronto) darauf aufmerksam gemacht, daß sich in meinen neuen Resultaten diese quadratische Beziehung wiederfinden läßt. Ein analoges Gesetz bei der Chlorsubstitution bei JCl -Gegenwart wurde dann von A. Slator gefunden. In den oben angeführten Versuchen schließe ich mich der Berechnungsart des letzteren an.

Die unten in Tabellen verzeichneten Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß ebenso wie früher nicht fertiges Bromjod, sondern eine toluolische Jodlösung benützt wurde. Als Stammlösung wurde eine solche benützt, daß 10% des gesamten Broms als Bromjod gebunden und (teilweise) für die Bromierung unwirksam gemacht wurde. Da die Jodwirkung in der Verdünnung $1 \text{ Br}_2 + 40 \text{ C}_7\text{H}_8$ (26.4 cm^3) untersucht wurde, so muß die Stammjodlösung (10% Jod genannt) in $26.4 \text{ cm}^3 = \frac{127}{80} \cdot 0.100 \text{ gr}$ Jod enthalten, also 0.1586 gr in 26.4 cm^3 , gleich in $1 \text{ cm}^3 = 0.00601 \text{ gr}$ Jod. Die anderen Lösungen sind durch Verdünnen der Stammlösung dargestellt.

Bei der Berechnung ist immer die zugesetzte Jod-, eventuell die gebildete Bromjodmenge in Abzug gebracht. Es sei z. B. ein Versuch mit 10% Jod angestellt und es sei a die abgewogene Menge Brom und z die durch Titration zur Zeit t gefundene Halogenmenge (in Brom ausgedrückt). Dann ist das verfügbare Brom gleich $0.9 a$ und das zur Zeit t noch bestehende x gleich $(z - 0.2 a)$; in Prozenten also ist

$$x\% = \frac{(z - 0.2 a)}{0.9 a} \cdot 100.$$

Es ist also allgemein:

das freie Brom: $\left(1 - \frac{1}{n}\right) a$

x das noch vorhandene Brom: $\left(z - \frac{2}{n} a\right)$, und

$$x\% = \frac{\left(z - \frac{2}{n} a\right)}{\left(1 - \frac{1}{n} a\right)} \cdot 100,$$

wo n der Reihe nach 10, 20, 40, 100 bedeutet. In der Weise sind aus den Titrationen die Zahlenreihen unter x und $x\%$ berechnet.

Da die Reaktion auch merklich ohne Katalysatoren-Zugabe fortschreiten kann, so darf der Gesamtverlauf, wenn das Koexistenzprinzip der Reaktionen giltig ist, durch die Gleichung dargestellt werden:

$$-\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x) + k_2 (a-x) + k'_1 (a-x)$$

$$K' = k_1 + k_2 + k'_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x},$$

wo k_1 und k_2 die frühere Bedeutung haben, k'_1 aber die Geschwindigkeitskonstante der katalysierten Kernsubstitution bezeichnet. Um das k'_1 allein zu erhalten, muß man von dem mit Jodzusatz beobachteten K' das ohne Jodzusatz früher bestimmte K abziehen: in der Weise sind die Zahlen sub k'_1 berechnet. Zwar wird durch Jodzusatz auch die absolute Konzentration des Broms verändert, indem sie *in maximo* um 10% verringert wird, doch wurde bei den Temperaturen 25° und 35° sicher bewiesen, daß die Reaktion ohne Störung, unabhängig von der Konzentration, richtig monomolekular verläuft. Auch bei 35° und 45° sind Versuche nur mit 1% und 2.5% Jod angestellt, so daß die Konzentration hier nur ganz unwesentlich verändert wird. Bei 0° hat das Abziehen der unkatalysierten Reaktion nur den Wert einer kleinen Korrektur.

Das k_2 ist in der früher angegebenen Weise durch Benzylbromid-Bestimmung berechnet worden, indem $k_2 = K' \cdot \frac{x_2}{x}$ ist.

TABELLE IV.

t	a	x	$x^0/0$	x_2/x	K'	k_2	k'_1
Temperatur 0° ¹⁾							
1 Br ₂ + 40 C ₇ H ₈							
pro 1 gr Brom — 0.1586 gr Jod (10% Jod).							
1/8	0.6350	0.281	49.3	0.00	2.36		2.36
1/4	0.900	0.567	70.00	0.00	2.09		2.09
5/12	1.048	0.815	86.5	0.00	2.087		2.08
							2.14
pro 1 gr Brom — 0.0793 gr Jod (5% Jod).							
1	0.746	0.480	67.8	0.00	0.492		0.487
43/24	0.702	0.551	82.5	0.00	0.423		0.419
							0.453
Extrapoliert auf 50° Umsatz = 0.554							
pro 1 gr Brom — 0.01586 gr Jod (1% Jod).							
8/8	0.607	0.113	18.8	0.00	0.0339		
6	0.721	0.232	32.4	0.00	0.0282		
8	0.903	0.371	41.7	0.00	0.0292		
16	1.326	0.808	63.9	0.00	0.0277		
					0.0292		0.0246
Mittel bei 50% Umsatz = 0.0284							
							0.0238

¹⁾ Bei diesen Versuchen bei 0° war die Jodlösung zuvor sorgfältig auf 0° abgekühlt.

t	α	x	$x^0/0$	x_2/x	K'	k_2	k_1'
Temperatur 25°							
1 Br ₂ + 40 C ₇ H ₈							
10% Jod ²⁾ .							
⁵ / ₉₆	0·871	0·349	44·5		4·90		
⁹ / ₉₆	0·863	0·463	59·6		4·20		
¹ / ₄	0·829	0·647	86·7		3·50		
¹⁷ / ₂₄	0·9715	0·8726	99·8	0·012 (?)	3·81		
Totales Mittel =						4·10	4·05
Mittel bei 50% Umsatz =						4·54	4·49
5% Jod.							
¹ / ₄	0·967	0·454	49·4		1·18		
⁵ / ₆	1·1350	0·902	83·7		0·945		
²⁹ / ₂₄	1·098	1·005	90·05	0·04 (?)	0·829		
Totales Mittel =						0·985	0·930
Mittel bei 50% Umsatz =						1·180	0·125
2·5% Jod.							
¹⁷ / ₂₄	0·5970	0·227	39·0	0·10	0·304		
¹³ / ₁₂	0·796	0·392	50·6	0·083	0·2827		
2	0·8430	0·575	69·9		0·2607		
¹⁵ / ₄	1·0320	0·891	88·6	0·116	0·248		
0·103 Tot. Mitt. =						0·274	0·0282
Mittel bei 50% Umsatz =						0·283	0·0292
1% Jod.							
2	0·911	0·318	35·2	0·287	0·0942		
4	0·828	0·442	53·9	0·281	0·0841		
5	0·977	0·656	63·7	0·310	0·0880		
6	0·948	0·665	70·8	0·292	0·0891		
9	0·989	0·820	84·0	0·309	0·0884		
0·295						0·0887	0·0262
							0·0334

²⁾ Nach $t = \frac{7}{4}$ wurde in einem Versuch mit 1·2775 Brom noch nach Abzug des Jods 0·1107 gr Brom gefunden. Da mit Jod 0·1277 Brom als Bromjod verbunden sein sollten, so beweist der Versuch, daß im Laufe eines Tages nach dem Verbrauche des freien Broms (denn bei $t = \frac{3}{4}$ war, wie aus den Tabellen ersichtlich, das freie Brom verschwunden) nur etwa 15% Brom des Bromjods eingewirkt haben. Die relative Beständigkeit des Bromjods in den zu bromierenden Lösungen wird hiermit auf neue bestätigt.

t	a	x	$x^0/0$	x_2/x	K'	k_2	k_1'
Temperatur 35°							
1 Br ₂ + 40 C ₇ H ₈							
2·5% Jod.							
$\frac{2}{3}$	0·665	0·406	62·6	0·176	0·639		
1	0·578	0·401	72·3	0·187	0·558		
				0·181	0·598	0·109	0·452
1% Jod.							
1	0·419	0·167	40·3	0·342(?)	0·224		
2	0·314	0·200	64·4	0·423	0·224		
3	0·443	0·373	85·1	0·460(?)	0·2756		
				0·410	0·241	0·0984	0·095

Temperatur 45°							
1 Br ₂ + 40 C ₇ H ₈							
2·5% Jod.							
$\frac{7}{24}$	0·543	0·291	55·0	0·390	1·19		
$\frac{2}{3}$	0·727	0·566	79·7	0·372	1·04		
				0·381	0·115	0·422	0·650
1% Jod.							
$\frac{1}{4}$	1·237	0·414	33·8		0·716		
$\frac{1}{2}$	0·465	0·433	50·6	0·602	0·613(?)		
$\frac{7}{8}$	0·717	0·539	76·0	0·710	0·709		
1	0·544	0·432	80·2	0·698	0·703		
				0·670	0·685	0·460	0·220

Betrachtet man die Zahlenresultate, so kommt man zu folgenden Schlüssen:

Bei großen Jodmengen zeigen die Zahlen auch bei 25°, wo sie ohne Jodzusatz sicher konstant waren, einen deutlich absteigenden Gang¹⁾. Die Erscheinung ist bei 2·5% nur wenig störend, bei 1% Jod ist sie bereits verschwunden, indem die Zahlen unregelmäßig und unbedeutend um einen Mittelwert schwanken. Die Erscheinung ist sicher mit der Dissoziation des Bromjods in Lösung in Beziehung zu bringen.

¹⁾ Ganz dieselbe Erscheinungen zeigen die von A. Slator bei der Chlorierung des Benzols in Gegenwart von JCl ermittelten Zahlen. (Z. f. phys. Ch. 45 (1903), 513).

Die Kern- und die Seitensubstitution sind unabhängig verlaufende Nebenreaktionen; mit wachsender Jodkonzentration überwiegt die Kernsubstitution immer stärker¹⁾. Berechnet man die k_2 -Werte aus den unkatalysierten Versuchen und den mit Jodzusatz ausgeführten, so bekommt man Zahlen, die miteinander in der Fehlergrenze übereinstimmen und sich desto mehr einander nähern, je günstiger die Versuchs- und Analysenbedingungen sind (mittlere Versuchstemperatur, nicht zu kleine x_2/x -Werte. S. unten die fettgedruckten Zahlen).

TABELLE V.

Temperatur	°/o Jodbromid	k_2 ohne Jodzusatz	k_2 mit Jodzusatz
25	1°/o	0 0252	0 0262
25	2 5°/o	0 0252	0 0292
35	1°/o	0 0993	0 0984
35	2 5°/o	0 0993	0 109
45	1°/o	0 404	0 460
45	2 5°/o	0 404	0 422

In Anbetracht der zahlreichen Analysenschwierigkeiten, wie der Störungen des monomolekularen Verlaufes, deren rechnerische Eliminierung, je nachdem weniger oder weiter bromierte Analysenproben vorliegen, verschieden ausfallen muß, kann die Übereinstimmung sicher als genügend betrachtet werden.

Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von

¹⁾ Es mag hervorgehoben werden, daß A. Slator in seiner öfters zitierten Untersuchung gefunden hat, daß die Verteilung des Chlors in der Substitutions- und Additionsreaktion unabhängig von der Konzentration des JCl sein soll. In der Arbeit sind keine eingehenden Protokolle der entsprechenden Versuche verzeichnet; jedentalls hat das Resultat etwas befremdliches und es schiene uns voreilig zu folgern, daß die beiden Reaktionen gekoppelt sein sollten. Denn ebenso wie die Seitenkettenbromierung ist auch die Chloraddition sehr lichtempfindlich, was auf einen von dem der Kernsubstitution verschiedenen Reaktionsmechanismus hindeutet.

Sollte sich der Slator'sche Befund bestätigen, so würde die Hexachloraddition sich den beiden o- und p-Kernbromierungen analog verhalten, denn nach den Resultaten H. F. Laans ist das Verhältnis dieser beiden Isomere von der Temperatur und auch von den verschiedenen Katalysatoren ($SbBr_3$, $FeBr_3$) fast gar nicht beeinflusst.

der Bromjodkonzentration. Aus den oben mitgeteilten Zahlen kann man nun die Abhängigkeit der k_1' -Werte von der Jodkonzentration untersuchen, um festzustellen, ob und inwieweit sich die früher ausgesprochene Gesetzmäßigkeit, die Proportionalität dieser Werte mit dem Quadrat der Bromjodkonzentration, hier wiederfindet. Wo die Zahlen einen Gang zeigen, wurden als Vergleichszahlen die auf 50% Umsatz interpolierten Werte benutzt.

TABELLE VI.

Jodkonzentrationen	1%	2.5%	25%	10%
Verhältnis der Quadrate der JBr-Konzentration	1	6.25	25	100
Verhältnis der k_1' -Werte bei 0°	1		24.2	99.1
„ 25°	1	6.8	34	135
„ 35°	1	4.7		
„ 45°	1	2.95		

Bei 0° und auch bei 25°, besonders bei nicht allzu weit liegenden Jodkonzentrationen (1—3%) ist das quadratische Gesetz sicher erfüllt. Bei größeren Konzentrationen zeigt sich die Wirkung ein wenig zu stark, bei 5% JBr einer Potenz 2.16, bei 10% JBr einer Potenz 2.30 entsprechend. Bei höheren Temperaturen dagegen versagt das Gesetz förmlich. Über die Ursachen dieser Erscheinung müssen weitere Versuche Auskunft bringen. Wahrscheinlich darf man von etwa 35° nicht mehr das JBr als zur Bromierung unwirksam ansehen: es werden dadurch eben die Konstanten nicht ganz richtig berechnet, und die zugesetzte Bromjodkonzentration wird zu hoch angerechnet, indem nur das nichtdissoziierte Bromjod wirklich katalysierend wirkt. Versuche über die Dissoziation des Bromjods in Lösungen bei verschiedener Temperatur werden darüber Klarheit verschaffen können.

Wirkungsgrad des Jodzusatzes. Es ist interessant, aus den oben mitgeteilten Zahlen festzustellen, wie sich bei gleicher Bromjodkonzentration die Geschwindigkeitskonstante k_1' der katalysierten zu der Geschwindigkeitskonstante k_1 der unkatalysier-

ten Kernsubstitution verhält. Das geht aus der untenstehenden Tabelle hervor.

TABELLE VII.

Wirkungsgrad des Jodzusatzes $\frac{k_1'}{k'}$ für $1 \text{ Br}_2 + 40 \text{ C}_7 \text{ H}_8$.

Temperatur	1% JBr	2.5% JBr
0°	5.7	
25°	1.1	7.6
35°	2.1	9.8
45°	3.6	10.7

Die gleiche Katalysatorkonzentration hat also bei verschiedenen Temperaturen keineswegs die gleiche Wirkung. Auffallend ist, daß der Wirkungsgrad durch ein Minimum geht, um bei höheren Temperaturen wieder zuzunehmen, trotzdem die angeblichen Bromjodkonzentrationen bei diesen Temperaturen sicher zu hoch geschätzt werden.

Temperaturkoeffizient der katalysierten Reaktion. Wir wollen denselben nur für die beiden Temperaturen 0° und 25° berechnen, bei denen das quadratische Gesetz gültig ist, denn nur bei diesen Temperaturen eigentlich dürfen wir die angegebenen Bromjodkonzentrationen den Angaben nach als gleich zu betrachten.

TABELLE VIII.

Bromjodkonzentrationen	$\frac{k_1'_{(t+10)}}{k_1'_{(t)}}$ zwischen 0°—25°
1%	1.02
5%	1.31
10%	1.29

Der Temperaturkoeffizient ist auffallend klein, noch kleiner, als er für die unkatalysierte Kernsubstitution (s. S. 710) gefunden worden ist. Dieselbe Erscheinung tritt auch bei der Chlorierung des Benzols ein, da A. Slator für diese Reaktion bei Gegenwart von JCl bei kleinen Katalysatorkonzentrationen den Temperaturkoeffizienten 1.05 gefunden hatte (zwischen 15° und 25°).

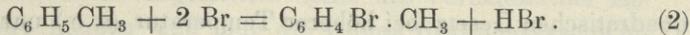
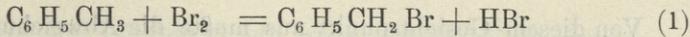
Theoretische Deutung der Ergebnisse. Bevor wir zu den weiter angeführten Versuchen über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Bromierung und Photobromierung übergehen (die zur Kontrolle unserer Anschauungen angestellt wurden), wollen wir hier einige theoretische Bemerkungen über die in unserem Falle vermutliche Ursache der Isomerenbildung und der hierbei beobachteten Gesetzmäßigkeiten anknüpfen.

Die Hauptverschiedenheit der beiden Reaktionen ist ja zuerst die Verschiedenheit ihrer Temperaturkoeffizienten, die die Verteilung bei verschiedenen Temperaturen regelt. Überblickt man die z. B. von van't Hoff gegebene Zusammenstellung der bisher ermittelten Temperaturkoeffizienten der verschiedenen Reaktionen, so fällt es in die Augen, daß dieselben im allgemeinen desto höher sind, je kompliziertere Stoffe an der Reaktion teilnehmen, indem die größten Werte (6—7) bei den Enzymen beobachtet worden sind. Die kleinsten dagegen (1·2—1·3) sind bei der (zwar bei höherer Temperatur untersuchten) Dissoziation des Arsen- und Phosphor-Wasserstoffes beobachtet worden, wo wir durch den monomolekularen Verlauf der Reaktion gezwungen sind anzunehmen, daß die Spaltung anfangs in freie Atome vor sich geht¹⁾.

Zieht man dieses in Betracht zusammen mit der später noch zu erwähnenden Tatsache, daß elektrolytisch dargestellte Halogene, wo wir sie *in statu nascendi* anzunehmen pflegen, auch in siedendem Toluol nur kernsubstituierte Produkte bilden, so erscheint die Idee als sehr plausibel, daß die Kernsubstitution durch andere chemische Individuen als die Seitensubstitution verursacht wird. Die außerordentliche photochemische Empfindlichkeit der Seitensubstitution und die Unbeeinflussbarkeit der Kernsubstitution durch Licht wären auch als Stütze wie die oben ausgesprochene Hypothese anzuführen. Als einfachste derartige Deutung wäre die Formulierung, wonach die Seitensubstitution durch die vorwiegende Brommolekel Br_2 , die Kernsubstitution dagegen durch die zwar in sehr geringer Konzentration befindlichen, doch viel reaktionsfähigeren, freien Br -Atome besorgt wird²⁾. Die Formulierung der beiden Reaktionen würde sich dann ergeben:

¹⁾ Es mag hier erwähnt werden, daß subatomare (radioaktive) Umwandlungen von der Temperatur ja schon gänzlich unbeeinflusst bleiben.

²⁾ Vgl. hierzu L. Bruner. Bull. Inter. Acad. 1902, S. 181. Zeit. ph. Ch. 41 (1902), S. 524.



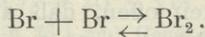
Die beiden Gleichungen ergeben in bezug auf die mit der Zeit abnehmende Bromkonzentration dieselbe monomolekulare Gleichung, sofern man annimmt, wie das durch Molekulargewichtsbestimmungen öfters nachgewiesen ist, daß das meiste Brom als Br_2 vorliegt und nur sehr wenig in Atome dissoziiert ist¹⁾.

Denn nach dem Schema

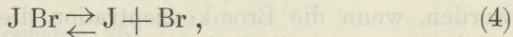


ist das $[\text{Br}]^2$ proportional $[\text{Br}_2]$, die durch Titration gemessene oder die zuerst gewogene Brommenge gibt aber die Konzentration $[\text{Br}_2]$ an.

Unsere Formulierung steht also im Einklang mit dem ohne Katalysatorzusatz als monomolekular erkannten Reaktionsverlauf. Wird Jod (Bromjod) zugesetzt, so wird die Konzentration der Br-Atome nicht nur durch das Gleichgewicht



sondern auch durch die Dissoziation des Bromjods geregelt:



dann ist aber die $[\text{Br}]$ -Konzentration der Konzentration des $[\text{JBr}]$ proportional. Da das Gleichgewicht der Bromatome zugleich in bezug auf die Gleichung (3) und (4) erfüllt sein muß, so wird sich der Verbrauch der Bromatome nach der Gleichung (2) in Übereinstimmung mit den oben gesammelten Versuchstatsachen folgendermaßen herausstellen²⁾:

$$-\frac{d[\text{Brom}]}{dt} = k_1 [\text{Br}]^2 = k_1 [\text{Br}_2]$$

und bei Jodzusatz:

$$= k_1 [\text{Br}_2] + k_1' [\text{Br}_2] [\text{JBr}]^2.$$

¹⁾ Vgl. L. Bruner. Zeit. phys. Ch. 41 (1901), 524 und A. Slator a. a. O. S. 553.

²⁾ In seiner öfters hier zitierten Arbeit betont richtig A. Slator im Anschluß an die Betrachtungen von Prof. R. Luther, daß mit den kinetisch gefundenen Gesetzmäßigkeiten verschiedene Reaktionsformulierungen vereinbar sind. Es wäre jedoch unrichtig, sich deshalb einer Deutung und Formulierung der Reaktionen zu enthalten, zumal wenn auch anderweitige Gründe vorliegen, die als Stützen für etwaige Formulierung angeführt werden können.

Von diesem Gesichtspunkt aus mußte die Abweichung von dem quadratischen Gesetz bei höherer Temperatur (s. o.) nur eine scheinbare sein, verursacht durch die unbekanntes und bei der Rechnung unberücksichtigten Dissoziationsverhältnisse des Jodbromids.

Welcher Art die Bromatome sein, die wir uns hier durch Dissoziation der Brom-Molekel und des Bromjods als entstehend denken, wird durch die weiter angegebenen Versuche näher erörtert. Diese Versuche deuten darauf hin, daß wir sie wahrscheinlich als Ionen aufzufassen haben ¹⁾.

IV.

Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Nebenreaktionen.

Die unten angeführten Versuche sind durch folgende Überlegungen veranlaßt worden. Nachdem der Einfluß der Bromkonzentration auf die Benzylbromid-Bildung nachgewiesen worden ist, blieb immer noch die Möglichkeit offen, daß auch das molare Verhältnis zwischen Brom und Toluol maßgebend ist. Es erschien also die Untersuchung angezeigt, welche Ausbeuten an $C_6H_5CH_2Br$ erzielt werden, wenn die Bromkonzentration die gleiche bleibt wie in den Versuchen $1 Br_2 + 40 C_7H_8$ (also 1 gr Brom in 26.4 cm³ Gemisch), das Verhältnis aber von Brom zu Toluol anders wird, etwa 1 Br_2 auf 10 C_7H_8 . Es sind also Versuche angestellt mit Gemischen, die aus 25 Volumprozenten Toluol und 75 Volumprozenten des Verdünnungsmittels zusammengesetzt worden sind, und von dem Gemisch wurde immer 26.4 cm³ auf 1 gr Brom zugesetzt.

Was die Wahl der Lösungsmittel betrifft, so wurden Tetrachlorkohlenstoff und Nitrobenzol benutzt. Außer der absoluten Widerstandsfähigkeit dieser Stoffe gegen den Angriff von Brom wurden für diese Wahl folgende Momente maßgebend. Es wurde bereits die Hypothese erwähnt, wonach die Isomerenbildung auf Unterschiede in der Wirkung der Brom-Molekel und Brom-Atome (Jonen?) geschoben worden ist. Es konnte also erwartet werden, daß ähnlich wie die Isomerenverteilung durch Anwesenheit der Überträger zu gunsten der Kernsubstitution verändert wird, dies auch durch Änderung des Lösungsmittels erzielt werden konnte.

¹⁾ L. Bruner. Über die elektrolytische Leitfähigkeit vom Brom und Jod. Bull. Inter. 1907. S. 731.

In nicht ionisierenden Lösungsmitteln sollte das Verhältnis der Isomere unverändert bleiben und nur die beiden Reaktionsgeschwindigkeiten in Betrag der Verminderung der aktiven Menge des Toluols vermindert werden; ionisierende Lösungsmittel sollten dagegen die Kernsubstitution fördern und überhaupt die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen. Nun ist CCl_4 ein träges, isolierendes Lösungsmittel, Nitrobenzol dagegen ein unter den organischen Stoffen typischer, starker Jonisator.

Der Versuch hat unsere Vermutung vollauf bestätigt. Im Nitrobenzol wird das Benzylbromid nun in äußerst geringer Menge gebildet; auch der Reaktionsverlauf weist interessante Störungen (katalytische Hemmungen) hin. Wir lassen zuerst die Versuchsergebnisse folgen.

Versuche in Tetrachlorkohlenstoff.

TABELLE IX.
75 Vol. % CCl_4 + 25% Vol. C_7H_8
1 gr Br_2 in 26.4 cm^3 Gemisch.

t	a	x	$x^0/0$	x_2/x	K_{CCl_4}
Temperatur 25°					
21	1.484	0.625	42.1		0.0113
36	1.031	0.624	60.5		0.0112
				0.40 ¹⁾	0.0112
Temperatur 35°					
¹⁴ / ₃	0.267	0.069	25.7		0.0276(?)
6	0.303	0.105	34.8		0.0309
11	1.420	0.884	61.6	0.66	0.0378
				0.66 ²⁾	0.0321
Temperatur 45°					
3	0.357	0.195	54.5	0.86	0.114
6	0.890	0.716	80.4	0.894	0.118
				0.877	0.116

1) Beide Versuche wurden bei der vorzüglichen Konstanz der K -Werte zusammen auf $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ analysiert.

2) Ein Versuch mit 1.403 gr Br die bis auf 3% verbraucht worden sind, weshalb der Versuch bei der Berechnung der Konstante nicht mitberücksichtigt worden ist, ergab für $x_2/x = 0.72$. Die ersten Versuche mit kleinen Brommengen sind für die schwierige $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ -Bestimmung unbrauchbar.

Vergleicht man die Zahlen mit den Angaben der Tabelle, so sieht man, daß die Verteilung des Broms auf die beiden Nebenreaktionen unverändert geblieben ist¹⁾.

Durch Division der früheren K -Werte durch die neuen Konstanten K_{CCl_4} erhalten wir:

Temperatur	$\frac{K}{K_{CCl_4}}$
25°	4.9
35°	4.56
45°	4.0

Die Geschwindigkeitskonstante ist also (bei höherer Temperatur ganz genau) im Verhältnis zu der Toluolkonzentration gesunken, die in dem verwendeten Gemisch viermal kleiner als in reinem Toluol ist. Man darf also folgern, daß beide Nebenreaktionen mit einer der Toluolkonzentration proportionalen Geschwindigkeit verlaufen. Ein ähnliches Resultat wurde von A. Slator bei der Chlorierung des Benzols in CCl_4 gefunden, jedoch nur bei verdünnter Benzol-Lösung (10—20 Volumprozent C_6H_6). Wird etwa 50% C_6H_6 + 50% CCl_4 mit reinem Benzol verglichen, so sinkt die Konstante um das vierfache, obgleich die Benzolkonzentration nur auf das doppelte vermindert worden ist. Im Benzol geht also die Reaktion durch Einfluß des Mediums schneller als in CCl_4 vor sich. Beim Toluol ist dieser Unterschied nicht mehr vorhanden, indem die Proportionalität mit der aktiven Toluolmasse zwischen 100% und 25% Vol. bestehen bleibt. Während Benzol ein rein aromatisches, in diesem Falle reaktionbeschleunigendes Medium ist, ist Toluol durch Einführung der Methylgruppe auch in dieser Beziehung bereits viel ähnlicher den dem Methantypus gehörenden Stoffen²⁾.

¹⁾ Ebenso verhält es sich bei der Chlorierung des Benzols in CCl_4 . S. A. Slator, l. c. S. 529.

²⁾ Daß in aromatischen Kohlenwasserstoffen Reaktionen rascher verlaufen, als in denen der Fettreihe, wird wohl eine allgemeine Gesetzmäßigkeit sein. Daß Benzol durch Alkyl-Substitution ein für Reaktionen trägeres Medium wird, ist auch in anderen Fällen beobachtet worden. Vgl. z. B. Nernst, Theor. Ch., II. Aufl., S. 535.

Versuche in Nitrobenzol.

Die Bedeutung der Zeichen ist die gleiche, wie oben angegeben. K''_{NO_2} bezeichnet die Konstante der bimolekularen Gleichung = $\frac{x}{a(a-x)t}$; K'''_{NO_2} die Konstante der trimolekularen Gleichung = $\frac{1}{t} \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2}$; a wurde immer gleich 100 gesetzt.

TABELLE X.

75 Vol. % $C_6H_5NO_2$ + 25% Vol. C_7H_8 .

t	a	x	$x^0/0$	x_2/x	K_{NO_2}	K''_{NO_2}	K'''_{NO_2}
Temperatur 25°							
pro 1 gr Br_2 — 26.4 cm ³ Gem.							
$\frac{1}{15}$	0.376	0.186	49.9		4.8	0.16	0.0024
$\frac{1}{8}$	0.407	0.249	61.3		3.30	0.126	0.0022
$\frac{1}{4}$	0.430	0.295	68.5		2.01	0.086	0.0019
$\frac{2}{3}$	0.869	0.686	78.9		1.01	0.071	0.0016
1	0.925	0.771	83.4		0.81	0.050	0.0016
2*	0.403	0.352	87.3		0.45	0.035	0.0015
$\frac{17}{8}$ *	1.080	0.956	88.5		0.44	0.034	0.0009
3	0.552	0.495	89.7		0.33	0.029	0.0016
0.013 ²⁾							
pro 1 gr Br_2 — 66.1 cm ³ Gem.							
$\frac{1}{8}$	0.513	0.173	33.7		1.43	0.0405	0.00048
$\frac{7}{12}$	0.526	0.281	53.4		0.57	0.0195	0.00029
$\frac{8}{3}$	0.601	0.444	74.0		0.22	0.0010	0.00048

Temperatur 35°

pro 1 gr Br_2 — 26.4 cm³ Gem.

$\frac{1}{12}$	0.243	0.157	64.8		5.44	0.220	0.0042
$\frac{1}{6}$	0.256	0.199	77.8		3.93	0.211	0.0054
$\frac{1}{4}$	0.375	0.293	78.3		2.65	0.144	0.0036
$\frac{5}{6}$	1.140	1.015	89.1	0.029	1.15	0.098	0.0049

²⁾ Die beiden mit einem Stern bezeichneten Versuche ($x=87.3$ und 88.5%) wurden zusammen analysiert, nachdem qualitative Proben gezeigt hatten, daß Benzylbromid gar nicht oder verschwindend wenig gebildet wird.

t	a	x	$x^0/0$	x_2/x	K_{NO_2}	K''_{NO_2}	K'''_{NO_2}
pro 1 gr Br ₂ — 66.1 cm ³ Gem.							
$\frac{5}{24}$	0.413	0.247	59.9		1.91	0.072	0.0072
$\frac{1}{3}$	0.549	0.331	60.3		1.20	0.046	0.0058
$\frac{19}{24}$	0.398	0.282	71.0		0.68	0.037	0.0016
1	0.412	0.318	77.1		0.64	0.034	0.0008

Temperatur 45°

pro 1 gr Br ₂ — 26.4 cm ³ Gem.							
$\frac{1}{24}$	0.508	0.330	64.4		24	0.44	0.0084
$\frac{5}{48}$	0.751	0.567	75.4		5.85	0.29	0.0072
$\frac{1}{4}$	0.471	0.392	83.2	0.114	3.10	0.19	0.0064

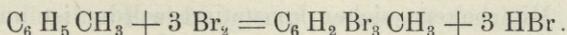
pro 1 gr Br ₂ — 66.1 cm ³ Gem.							
$\frac{1}{8}$	0.379	0.207	54.7		2.75		
$\frac{2}{3}$	0.396	0.332	83.9	0.17(?)	0.79		

Temperatur 74°

pro 1 gr Br ₂ — 26.4 cm ³ Gem.							
$\frac{1}{24}$	0.570	0.463	81.2	0.189	18		

Bei der Betrachtung der oben verzeichneten Ergebnisse macht sich der bedeutende, die Benzylbromid-Bildung hemmende Einfluß des C₆H₅NO₂ auf den ersten Blick bemerkbar. Bei 25° und 35° kann überhaupt die Bildung des C₆H₅CH₂Br sogar nicht mehr mit Sicherheit nachgewiesen werden. Bei 74°, wo in toluolischer Lösung die Ausbeute an Benzylbromid 100% beträgt, sinkt sie in Nitrobenzol auf etwa 19%. Zugleich verändert die Reaktion vollständig ihren Verlauf. Die monomolekularen Konstanten sinken um das zehnfache, auch bleibt der in Reaktion getretene Betrag nicht mehr von der Konzentration unabhängig. Rechnet man die Zahlen durch, so erhält man — mit Ausnahme der ersten Reaktionsstadien — annähernd auf trimolekulare Reaktion stimmende Konstanten. Auch verhalten sich die Zeiten des gleichen Prozentumsatzes ungefähr wie die Quadrate der Konzentrationen. Wir haben deshalb anfangs die Vermutung gehabt, ob hier nicht ein ähnlicher Fall wie bei der Phenolbromierung vorliege, die, wie bekannt, in wässriger Lösung Tribromphenol, in organischen Lösungsmittel dagegen (CS₂, CH₃COOH) —

monosubstituierte Produkte liefert. Die Reaktion konnte dann trimolekular sein, nach dem Schema:



Es wurde deshalb ein Versuch mit größerer Menge ausgeführt, und zwar wurden etwa 16.5 gr Brom (5.2 cm³ Brom) zu 430 cm³ der Nitrobenzol-Toluol-Mischung zugesetzt und das Gemisch in zugeschmolzener Kolbe bei 25° etwa zwei Tage lang bromiert. Nachdem der Hauptanteil des Nitrobenzols mit Wasserdampf abgetrieben worden war (kein Brom in der organischen Phase des Destillats nachweisbar!), wurde das übrig bleibende Reaktionsgemisch direkt fraktioniert. Bei 170°—190° ging die Hauptmenge der Bromsubstitutionsprodukte ein zwischen 190° und 210°, stark mit Bromprodukten verunreinigtes Nitrobenzol über; in der Fraktion aber, die höher als 210° destillierte, ebenso wie in den kleinen Überresten im Destillierkolben, war kein Brom mehr nachzuweisen. Da die höher bromierten Produkte feste, sehr hoch (wohl nicht unzersetzt) siedende Stoffe sind, so hätten sie, falls sie sich wirklich gebildet hatten, in dem Destillierkolben bleiben müssen und sich aus dem Rückstand extrahieren lassen. Da jedoch darin kein Brom vorhanden war, so ist also die Bildung trisubstituierter Produkte ausgeschlossen.

Die Ursache des eigentümlichen Reaktionsverlaufes in Nitrobenzol ist wohl darin zu suchen, daß in diesem Lösungsmittel das HBr bedeutend löslicher ist und mit dem vorhandenen Brom Tribromwasserstoff bildet, analog wie es beim Bromierungsvorgang in wässriger Lösung der Fall ist, welcher unter ähnlicher Reaktionshemmung erfolgt¹⁾. Beim Öffnen der Röhren bemerkten wir immer, daß der Dampfdruck des HBr über Nitrobenzol viel geringer ist, als über reinem Toluol: gasförmiger Bromwasserstoff entweicht nur in ganz geringer Menge. Orientierende Versuche, die wir über die Löslichkeit des HBr in C₆H₅NO₂ angestellt haben, zeigten uns auch, daß HBr darin merklich löslich ist und daß die Löslichkeit durch Bromgegenwart erhöht wird²⁾. Es mag auch hier erinnert

¹⁾ Th. Richards. Zeit. phys. Ch. **41** (1902), 544; St. Bugarszky. Zeit. phys. Ch. **38** (1901), 561.

²⁾ Bei diesen Versuchen wurde gasförmiger HBr direkt durch einige mit C₆H₅NO₂ und mit nitrobenzolischem Bromlösungen beschickte Versuchsflaschen durchgeleitet.

werden, daß für das Jod und die Jodide die Bildung analoger Polyhalogensalze in nitrobenzolischer Lösung von H. Dawson und seinen Mitarbeitern sicher konstatiert worden ist und daß sich dabei sogar Enneajodide nach der Formel MJ_9 bilden¹⁾. Da analoge Versuche über Polybromide nicht vorliegen und auch die Dissoziationsverhältnisse dieser Produkte unbekannt sind, so können eingehendere Rechnungen über die angeführten Zahlen erst bei weiteren, diesbezüglichen Untersuchungen aufgenommen werden.

Neben dem gestörten Reaktionsverlauf bildet das stark ausgeprägte Vorwalten der kernsubstituierten Produkte die zweite Eigentümlichkeit der Reaktion in Nitrobenzol. Es darf wohl diese Erscheinung damit in Zusammenhang gebracht werden, daß das Brom und *a fortiori* die Polybromwasserstoffsäure in Nitrobenzol in Ionen gespalten werden²⁾. Wenn auch die stark wechselseitig beeinflussten Ionen, wie z. B. die Chlor- oder Brom-Anionen der Chlor- und Bromwasserstoffsäure keine direkte, chlorierende Wirkung ausüben, so erscheint es doch wohl plausibel, daß die durch zuerst auftretende Neutralisation der elektrischen Ladungen entstehenden freien Halogenatome vorzugsweise die Kernsubstitution bedingen. Es mag hier auf die wichtige von J. B. Cohen und seinen Mitarbeitern³⁾ beobachtete Tatsache hingewiesen werden, wonach elektrolytisch an der Kohle-Anode entwickeltes Chlor auch in siedendem Toluol ausschließlich kernsubstituierte Produkte bildet. Die entstandenen freien Halogenatome zeigen sich der Seitensubstitution unfähig.

V.

Einfluß des Lösungsmittels auf die Photobromierung des Toluols.

Wie bekannt, ist die Bromierung des Toluols äußerst lichtempfindlich, indem bei Belichtung ausschließlich Benzyl- und in konzentrierterer Lösung wohl auch Benzalbromid entsteht⁴⁾. Nachdem

¹⁾ Proc. Chem. Soc. **18** (1902), 69. Journ. Ch. Soc. **81**, 524. Proc. Ch. Soc. **20** (1904), 126. Referate. Chem. Zentral. **1902**, I, 1039, 1313; **1904**, II, 176.

²⁾ Über die elektrolytische Dissoziation des Broms siehe die folgende Mitteilung.

³⁾ Jour. Ch. Soc. **87** (1905), S. 1034. Chem. Zentral. **1905**, II, 672.

⁴⁾ J. Schramm. Rozpr. Akad. Um. **16** (1886), 12. Ber. Ber. **18** (1885), 607, auch F. H. v. der Laan. a. a. O. S. 15.

im vorstehenden Abschnitt gezeigt worden ist, daß dissoziierendes Lösungsmittel die Seitenkettensubstitution vereitelt, so erschien es interessant, dieselbe Beziehung auch eventuell für die Photobromierung nachzuweisen: zugleich wurde es hier wegen der großen Reaktionsgeschwindigkeit im Lichte möglich, auch solche Lösungsmittel zu untersuchen, die gegen einen längeren Angriff des Broms sich als nicht widerstandsfähig erweisen und bei höherer Temperatur nicht angewandt werden können.

Da wir über keine Mittel zur quantitativen, photochemischen Forschung verfügten, so konnten wir unseren Versuchen nur einen qualitativen, orientierenden Charakter geben: nichtdestoweniger geht aus den Versuchen vollkommen klar hervor, daß in allen ionisierenden Lösungsmitteln die Photobromierung außerordentlich viel langsamer erfolgt als in isolierenden Lösungsmitteln von gesättigtem Kohlenwasserstofftypus. Die gewöhnliche Reihenfolge der Reaktionsgeschwindigkeiten in der Abhängigkeit vom Medium¹⁾ ist hier gerade umgekehrt gewendet.

Versuchsausführung. In möglichst verfinstertem Zimmer wurden in gut gereinigte Probierröhren von mittlerer Größe 9 cm³ des betreffenden Lösungsmittels eingefüllt. Andererseits wurde 3·64 gr Brom in 24·0 cm³ eines auf 0° abgekühlten Toluols gelöst (um dem vorzeitigen Angriff von Brom vorzubeugen) und von dieser Mischung, die dem Molarverhältnis 1 Br₂ + 10 C₇H₈ entspricht, mit einer Pipette immer 3·0 cm³ zu den Probierröhren zugesetzt. Das Reaktionsgemisch war also immer 75% Vol. Lösungsmittel + 25% Vol. Toluol und die Bromkonzentration war 1 gr Brom auf 26·4 cm³ Gemisch. Nachdem alle Probierröhren mit dem bromhaltigen Toluol versetzt und durchgerührt waren, wurden sie alle in demselben Eprouvetten-Stativ möglichst rasch an ein in der Mittagszeit eben hell von der Sonne belichtetes Fenster gebracht. Es wurde nun die zur Entfärbung der Gemische, also zum Verschwinden des Broms nötige Zeit notiert. Obgleich die Zahlen nicht absolut streng vergleichbar sind, weil ja die Helligkeit der Bestrahlung sich mit der Zeit ändert, so weisen sie doch so enorme Unterschiede auf, daß die gesuchte Regelmäßigkeit deutlich hervortritt.

¹⁾ Vgl. z. B. Nernst. Theor. Ch. II. Aufl., S. 535.

TABELLE XI.

0.46 gr Brom in 12.0 cm³ Reaktionsgemisch.

Zusammensetzung des Gemisches	Entfärbung	Bemerkungen
25% C ₇ H ₈ . 75% CCl ₄	fast momentan	In den ersten vier Lösungsmitteln ist die Entfärbung jedenfalls in wenigen Sekunden beendet. Doch läßt sich sicher konstatieren, daß sie in Benzol etwas mehr Zeit beansprucht.
75% CS ₂	fast momentan	
75% C ₃ HCl ₃	fast momentan	
75% C ₆ H ₆	nach 5—6 Sekunden	
Reines Toluol	nach 2—3 Sekunden	
25% C ₇ H ₈ . 75% C ₆ H ₅ NO ₂	nach 3—4 Stunden	Im Nitrobenzol kann die Entfärbung nicht sicher konstatiert werden, weil das Reaktionsgemisch einen blassen, braunen Ton annimmt. Doch sind die Unterschiede der Zeitdauer so enorm, daß die Reihenfolge der Lösungsmittel sicher ermittelt ist.
75% C ₅ H ₁₁ OH	nach 6 Stunden	
75% CH ₃ .COOC ₂ H ₅	in einem Tage nicht zu entfärben	
75% CH ₃ COOH		

Da die nitrobenzolitische Lösung während 3—4 Stunden auch in Dunkelheit weitgehend kernbromiert wird, so wurde behufs Feststellung, ob etwa in diesem Lösungsmittel nicht die Kernsubstitution photochemisch beeinflußt wird, die nitrobenzolitische Probe auf Benzylbromid analysiert. Von 0.46 gr Brom wurde zu Benzylbromidbildung 0.312 gr Brom verbraucht. Es wird also auch hier die Seitensubstitution photochemisch beeinflußt. Wegen der großen Geschwindigkeit der Kernreaktion in Nitrobenzol kann offenbar die Ausbeute des Benzylbromids nicht 100% betragen; in unserem Versuch belief sie sich auf 70%.

Im Falle des Nitrobenzols konnte man noch an eine — wohl unwahrscheinliche — rein optische Schutzwirkung dieses nichtfarblosen Stoffes gegen die chemisch wirksamen Strahlen des Sonnenlichtes denken. Es wurde deshalb ein Versuch so ausgeführt, daß eine Probierröhre mit Brom in reinem Toluol in ein großes Becherglas mit Nitrobenzol gesetzt wurde und dann der Sonnenbelichtung unterworfen. Das Brom verschwand augenblicklich: von einer optischen Schirmwirkung kann also hier nicht die Rede sein.

Die genaue quantitative Untersuchung der Photobromierung des Toluols, und zwar zuerst mit Rücksicht auf den Einfluß des Lösungsmittels, soll in nächster Zukunft fortgesetzt werden, sobald ich über die nötigen Mittel verfügen werde.

Aber schon aus den oben angeführten Versuchen läßt sich wohl schließen, daß der Zustand des Broms in dem zuletzt genannten Lösungsmittel ein anderer sein muß als in den Lösungsmitteln vom Kohlenwasserstofftypus. Die Feststellung dieses Unterschiedes muß außer kinetischen Beobachtungen mit anderen physikalischen Methoden versucht werden. Von den Voraussetzungen ausgehend, daß hier möglicherweise eine Jonisation des Broms vorliege, wurden von einem von uns zur Zeit orientierende Versuche über die elektrolytische Leitfähigkeit nitrobenzolischer Bromlösungen angestellt, die in der Tat das Resultat ergaben, daß in diesen Lösungen Brom (und auch Jod) sich deutlich als Elektrolyt verhält. Die Resultate dieser Versuche sind in einer besonderen Mitteilung wiedergegeben ¹⁾.

Zusammenfassung.

1. Die Bromierung des Toluols wurde in genügender Verdünnung als monomolekulare Reaktion erkannt; die beiden Nebenreaktionen: Kern- und Seitensubstitution sind unabhängige, nicht gekoppelte Reaktionen.

2. Es wurde die Verteilung des Broms auf beide Nebenreaktionen zwischen 0° und 74° bestimmt und das Verhältnis von einer bestimmten Verdünnung aus von der Konzentration unabhängig gefunden. Es konnten dadurch die Temperaturkoeffizienten der beiden Nebenreaktionen berechnet werden. Die Kernsubstitution hat einen kleinen Temperaturkoeffizienten, der in dem am genauesten untersuchten Temperaturgebiete (10°—35°) nur 1·3 bis 1·5 beträgt, also zu den kleinsten unter den bekannten gehört. Die Seitensubstitution hat einen Temperaturkoeffizienten, der meist über 4·0 beträgt.

3. Der Einfluß des Jods (des Jodbromids) auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Bromverteilung wurde untersucht. Die Kernsubstitution wird durch Bromjod beschleunigt und zwar ist die Geschwindigkeit der katalysierten Reaktion dem Quadrat der Bromjod-Konzentration proportional. Je niedriger die Temperaturen,

¹⁾ Bull. Inter. Acad. 1907, S. 731.

in desto weiteren Konzentrationsgrenzen ist das Gesetz gültig. Bei Temperaturen von etwa 35° versagt es förmlich. Die Gründe dafür werden diskutiert. Der Temperaturkoeffizient der katalysierten Reaktion ist auffallend klein: 1.0 bis 1.2.

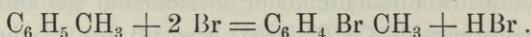
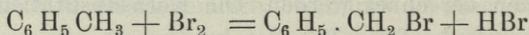
4. In Tetrachlorkohlenstoff-Lösung bleibt der monomolekulare Reaktionstypus wie auch die Verteilung des Broms bei allen untersuchten Temperaturen (25°—45°) erhalten. Die Geschwindigkeitsverminderung ist der Verminderung der Toluolkonzentration sehr annähernd proportional.

In Nitrobenzol ist der Reaktionsverlauf total verändert, indem die Reaktion wohl durch entstehendes HBr stark gehemmt wird. Die Ausbeute an Benzylbromid ist auffallend vermindert. Nitrobenzol befördert also die Kernsubstitution, ähnlich wie es die Überträger tun.

5. Die seitensubstituierende Photobromierung des Toluols wird auch durch den Einfluß des Mediums stark beeinflußt. Träge, assoziierende Lösungsmittel sind der Photobromierung günstig, dissoziierende Medien, wie $C_6H_5NO_2$, Amylalkohol, Essigsäure wirken auf dieselbe in höchstem Grade hemmend. Optische Schutzwirkung ist dabei ausgeschlossen.

6. Aus allen angeführten Versuchen ist der Zusammenhang zwischen dem Reaktionsverlaufe und der (elektrolytischen) Dissoziation des einwirkenden Broms, eventuell Bromjods klar ersichtlich.

Die beobachteten Tatsachen lassen sich mit einer Formulierung in Einklang bringen, wonach die Seitensubstitution durch Brommolekel (Br_2), die Kern-Substitution durch Brom-Atome (Jonen) (Br) zustande kommt, gemäß den Formeln:



41. M. L. BRUNER. **O elektrolitycznym przewodnictwie bromu i jodu w nitrobenzolu.** (*Über die elektrolytische Leitfähigkeit von Brom und Jod in Nitrobenzollösungen*). (*Sur la conductibilité électrique du brome et de l'iode en solution nitrobenzénique*). Mémoire présenté par M. K. Olszewski m. t.

Die Eigentümlichkeiten, die der Bromierungsvorgang des Toluols in Nitrobenzollösungen aufweist, worüber an anderer Stelle ausführlich mitgeteilt worden ist, haben mich auf die Idee gebracht, eine Dissoziation dieses Halogens in diesem Lösungsmittel zu vermuten, und deshalb habe ich zuerst einige orientierende Versuche über die elektrolytische Leitfähigkeit einiger Brom- und Jod-Lösungen in organischen Lösungsmitteln aufgestellt. Über eine geringe, elektrische Leitfähigkeit der Halogene in Schwefeldioxyd hat bereits vor vier Jahren P. Walden in seiner Untersuchung über „abnorme Elektrolyte“ berichtet¹⁾, doch ist, so viel mir bekannt, seit jener Zeit das Problem nicht weiter gefördert worden.

Die Versuche sind in einem gewöhnlichen Elektrolytgefäß von der Arrhenius'schen Form ausgeführt worden; es wurden blanke Platinelektroden benutzt; der Siemens'sche Widerstandskasten faßte insgesamt 1000 Ohm. Die Minimum-Einstellung konnte immer mit größter Schärfe bewerkstelligt werden. Angaben über die Beschaffung der Halogene wie der organischen Lösungsmittel finden sich in der Abhandlung über die Bromierung des Toluols (s. oben).

Die Versuche mit Brom wurden in der Weise ausgeführt, daß in das Gefäß 10 cm³ C₆H₅NO₂ gebracht und dann ein gewogenes, zugeschmolzenes Glaskügelchen mit Brom in dem Gefäß zerdrückt wurde. Der Widerstand wurde sofort abgelesen und dann die Lösung entweder sofort verdünnt oder über eine längere Zeitdauer (mit oder ohne Elektroden bewahrt) von Zeit zu Zeit gemessen, um die Veränderungen der Leitfähigkeit zu beobachten.

Aus diesen vorläufigen Versuchen, deren Einzelergebnisse weiter unten mitgeteilt werden, ergibt sich das allgemeine Resultat, daß die Halogene in Nitrobenzol eine ausgeprägte, elektrolytische Leitfähigkeit besitzen, in Tetrachlorkohlenstoff und Toluol aber nicht.

Um zuerst über die noch nicht aufgeklärte Veränderlichkeit der

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Ch. 43 (1903), 385.

Leitfähigkeitswerte mit der Zeit Aufschluß zu geben, sei zunächst ein Versuchsprotokoll angeführt; in diesem Versuch ist nach jeder Verdünnung die Lösung eine längere Zeitdauer beobachtet worden. In der Tabelle sind nur die Widerstandswerte angegeben.

TABELLE I.

Temper. = 20° C. Kapazität des Gefäßes = 0.1273.

Beobachtungszeit	Widerstand
6° 50'	in reinem Nitrobenzol mit dem Widerstandskasten von 1000 Ohm nicht zu bestimmen. Einstellung 1—2 mm auf der Meßbrücke
6° 55'	Ausgangslösung: 0.453 g Br ₂ in 10 cm ³ C ₆ H ₆ NO ₂ $\varphi = 3.70 \cdot 10^3$
7° 25'	702 687
7° 30'	$\varphi = 7.40 \cdot 10^3$
8° 00'	740 690
8° 05'	$\varphi = 14.8 \cdot 10^3$
8° 09'	760 713
8° 10'	$\varphi = 29.6 \cdot 10^3$
8° 55'	920 685
am nächsten Tage (im Elektrolyt-Gefäß aufbewahrt)	697

Die Veränderung der Leitfähigkeit (die auch von P. Walden in SO₂ beobachtet und nicht eliminiert werden konnte) macht sich also besonders bei verdünnteren Lösungen geltend, doch ist sie nicht so bedeutend, um die Messungen verhindern zu können. Um die Λ -Werte zu bestimmen, wurde also in der Weise vorgegangen, daß die Verdünnungen und die Messungen möglichst rasch nacheinander ausgeführt wurden. Untenstehende Tabelle gibt die Resultate wieder; die ganze Meßreihe wurde in einer halben Stunde ausgeführt.

TABELLE II.

Temper. = 20° C. Kapazität des Gefäßes = 0·1273.

Beobachtungszeit	Verdünnung φ (pro Mol. Br ₂) in cem ³	Widerstand	$\Lambda = \kappa \varphi$
4° 05'	∞	unbestimmbar	
4° 07'	3·46 · 10 ⁸	716	0·61
4° 11'		719	
4° 12'	6·92 · 10 ³	713	1·23
4° 15'		796	
4° 17'	13·84 · 10 ³	808	2·08
4° 19'		788	
4° 20'	27·7 · 10 ³	1015	3·46
4° 22'		979	
4° 23'	55·4 · 10 ³	1208	5·55
4° 26'		1195	
4° 28'	110·8 · 10 ³	1508	9·31
		1462	
4° 30'	221·6 · 10 ³	2013	14·3
		2012	
4° 32'	443 · 10 ³	9115 (!)	6·2 (!)
		8010 (!)	

Ein anderer Versuch mit Brom in C₆H₅NO₂ wurde in der Weise angestellt, daß durch Zufügen einer sehr kleinen Brommenge (im Glaskügelchen) von Anfang an eine verdünnte Lösung hergestellt und deren Veränderung mit der Zeit untersucht wurde.

TABELLE II a.

Temper. = 20° C. Kapazität des Gefäßes = 0·1273.

12° 25'	32·3 · 10 ³	1074	3·84
12° 30'		882	
1° 00'		789	
1° 30'		736	

Interpoliert man aus den Werten der Tabelle II den Wert Λ für die Verdünnung $\varphi = 32.3 \cdot 10^3$, so erhält man $\Lambda = 3.79$, also in genauer Übereinstimmung mit dem ohne vorangehende Verdünnung direkt beobachteten Werte 3.84. Die rasch beobachteten Zahlen dürfen also wohl für richtig angesehen werden.

Um die Schwankungen einzuschränken, wurde auch eine Versuchsreihe bei niedrigerer Temperatur, und zwar bei 7° ausgeführt. Das zum Verdünnen zu verwendende Nitrobenzol wurde auch sorgfältig in dem Kühlbade auf 7° abgekühlt.

TABELLE III.

Temper. 7° C. Kapazität des Gefäßes 0.1273.

Beobachtungszeit	Verdünnung φ (pro Mol. Br ₂) in cm ³	Widerstand	$\Lambda = x\varphi$
5° 45'	∞	unbestimmbar; Einstellung 0—1	
6° 55'	$3.42 \cdot 10^3$	865	0.50
6° 10'		865	
6° 20'	$6.84 \cdot 10^3$	880	0.99
6° 35'		880	
6° 40'	$13.7 \cdot 10^3$	855 (?)	1.98
6° 45'		885	
7° 00'		868	
7° 20'	$27.4 \cdot 10^3$	881	3.97
7° 25'	$54.8 \cdot 10^3$	1052	6.58
7° 27'		988	
7° 40'		893	
8° 15'		862	
8° 35'	$109.6 \cdot 10^3$	1674	8.18

Brom in Tetrachlorkohlenstoff ergab keine Leitfähigkeit.

Versuche mit Jod. Obgleich schon eine chemische, substituierende Wirkung des Broms auf das so widerstandsfähige Nitrobenzol bei der kurzen Versuchsdauer ausgeschlossen erscheint, wurden noch einige parallele Versuchsreihen mit nitrobenzolischen Jod-

Lösungen ausgeführt. Da das Jod sich zwar beträchtlich aber langsam in Nitrobenzol auflöst, so konnte eine bestimmte Jodlösung nicht erst im Elektrolytgefäß hergestellt werden, sondern es wurden diese Lösungen vorerst in einer größeren Quantität vorbereitet. Das Jod wurde in heißem Nitrobenzol aufgelöst, 24 Stunden lang stehen gelassen, und diese Lösung gelangte nun zur Untersuchung. Der Jodgehalt der Lösung wurde titrimetrisch bestimmt.

TABELLE IV.

Temper. 20° C. Kapazität des Gefäßes 0·1273.

Beobachtungszeit	Verdünnung φ in cm^3 pro 1 Mol. J_2	Widerstand	$\Lambda = \kappa \varphi$
1° 00'	5·15 · 10 ³	2380	0·28
4° 15'		2214	
		2253	
4° 20'	10·3 · 10 ³	2855	0·46
21'		2765	
22'		2729	
5° 30'		2561	
5° 31'	20·6 · 10 ³	3177	0·82
32'		3104	
33'		3048	
45'		2817	
6° 10'		2800	
7° 40'	2665	0·98	
am nächsten Tage, nachdem die Lösung in zugeschlif- fenem Wagegläs- chen aufbewahrt worden ist			
1° 00'		2232	1·28
5° 00'		2038	

Ich lasse jetzt eine Versuchsreihe mit rasch nacheinander durchgeführten Verdünnungen folgen. Die Anfangslösung von der Konzentration $\varphi = 5·15 · 10^3 \text{ cm}^3$ ist die früher erwähnte Lösung, sie war in dieser Versuchsserie bereits drei Tage alt.

TABELLE V.

Temper. 20° C. Kapazität des Gefäßes 0·1273.

Beobachtungszeit	Verdünnung φ in cm ³	Widerstand (Ohm)	$\Lambda = \kappa \varphi$
5° 35'	5·15 · 10 ³	2090	0·31
5° 40' 42'	10·3 · 10 ³	2925 2776	0·447
5° 45' 46'	20·6 · 10 ³	3210 3097	0·82
5° 50' 51'	41·2 · 10 ³	3964 3545	1·32
5° 54' 56'	82·4 · 10 ³	4725 4185	2·21
5° 59' 6° 05' 6° 15' 7° 15'	164·8 · 10 ³	5766 5100 4450 3862	3·6
am nächsten Tage 11° 00' 8° 15'		3222 2972	
am folgenden Tage 4° 00'		2882	7·2

Es sei noch eine Versuchsserie mitgeteilt, in der die Lösungen aller Verdünnungen nicht in dem Elektrolytgefäß selbst, sondern in kleinen, zugeschliffenen Wagegläschen vorbereitet und in passenden Zeiträumen nacheinander untersucht wurden. In der untenstehenden Tabelle sind für jede Verdünnung in der Spalte unter Widerstand immer drei Zahlen angegeben: die erste bezieht sich auf die Messung die nach einem Tag nach der Herstellung, die zweite — die nach drei Tagen, die dritte — die nach fünf Tagen ausgeführt worden ist.

TABELLE VI.

Temper. 20° C. Kapazität des Gefäßes 01273.

Verdünnung φ in cm ³ pro Mol. J ₂	Widerstand	$\Lambda = \kappa \varphi$
13.3 · 10 ³	2400	0.69
	2258	
	2130	
26.6 · 10 ³	2530	1.34
	2372	
	2326	
53.2 · 10 ³	2530	2.68
	2408	
	2385	
106.4 · 10 ³	2740	4.93
	2521	
	2434	
212.8 · 10 ³	3170	8.42
	2882	
	2700	
425.6 · 10 ³	3975	13.6
	3720	
	3533	
851 · 10 ³	6400	17.0
	5817	
	5710	

Jod in Toluollösung (eine alte etwa 10% Jodlösung erwies sich als nicht leitend.

Faßt man die mitgeteilten Ergebnisse zusammen, so darf man sicher behaupten, daß den beiden Halogenen eine beträchtliche, elektrische Leitfähigkeit in Nitrobenzollösung zukommt. Sie ist zeitlichen Veränderungen unterworfen, die noch aufgeklärt werden müssen. Es scheint mir jedoch unrichtig zu sein, dieselben in diesem Fall auf eine Substitution in Lösungsmittel legen zu wollen, denn dann sollte man eine stärkere Veränderlichkeit gerade in stärker konzentrierten Lösungen finden, während das umgekehrte der Fall ist. Auffallend ist das starke Anwachsen der Λ -Werte für

konzentrierte Lösungen, indem bis zu einer gewissen Konzentrationsgrenze der Widerstand von der Konzentration fast unabhängig erscheint.

Die Versuche werden fortgesetzt und unter präziseren Bedingungen auch auf das JBr ausgedehnt, und sind hier vorläufigerweise wegen ihres Zusammenhanges mit den kinetischen Eigentümlichkeiten der Bromierung in Nitrobenzollösung mitgeteilt worden.

Krakau, Zweites Chem. Lab. der Jagell. Univ.

42. M. W. ŁOZIŃSKI. Powstanie jeziorok dyluwialnych na niżu galicyjskim. (*Die diluviale Seenbildung im nordgalizischen Tieflande*). (*L'origine des cavités lacustres pleistocènes de la Basse-Galicie*). Mémoire présenté par M. J. Niedźwiedzki m. t.

An einigen Stellen des nordgalizischen Tieflandes, vornehmlich bei Bełzec, in der Gegend von Szkło und Jaworów, bei Borowa Góra (Bzk. Cieszanów) und um Grodzisko (Bzk. Łańcut), gibt es Scharen zahlloser Bodendepressionen, von denen nur ein geringer Teil noch eine offene Wasserfläche zeigt, während die meisten bereits vertorft sind. Die morphologische Durchmusterung zeigt, daß eine Bodendepression entweder von einer Terrainkante scharf umgrenzt ist und sich dadurch von ihrer Umgebung abhebt, oder ihre Böschungen die unmittelbare Fortsetzung der welligen Oberfläche des Tieflandes darstellen. Das Vorhandensein oder Fehlen der Kante ist ein primäres, genetisches Merkmal, nach dem zwei folgende Typen von Bodendepressionen unterschieden werden können.

1. Bodenpressionen mit ausgesprochener Kante (mit Abschnittsprofil). Sie sind in der Regel sehr klein und genau trichterförmig mit rundlichem Umriß. Die Böschungen sind steil und von allen Seiten gleichmäßig geneigt. (Fig. 1).

2. Bodenpressionen ohne Abschnittsprofil unterscheiden sich von dem ersten Typus durch größere Dimensionen. Ihr Umriß kann sowohl rundlich wie auch elliptisch, sichelförmig oder ganz unregelmäßig sein. Die Böschungen sind weniger steil und in der Regel nicht gleichmäßig geneigt. (Fig. 2 und 3).

Der erste Typus entspricht den Söllen (Pfuhlen) des norddeutschen Flachlandes, der zweite ist den Grundmoränenseen von Wahn-

schaffe, ganz besonders aber den Beckenseen von Keilhack unterzuordnen. Beide Typen sind regellos nebeneinander an den Gehängen der Bodenwellen¹⁾ zerstreut und kommen mitten in reinem Sande oder stark sandigem Geschiebelehm vor. Ihr massenhaftes Auftreten zeichnet diejenigen Gegenden des Tieflandes aus, wo die Oberfläche des nordischen Diluviums stärker kuptiert ist. Die unzähligen, wassergefüllten oder vertorfte Einsenkungen sind auch in anthropo-



Fig. 1. Ein Soll W von Belzec, rechts von der Straße nach Narol
(nach einer phot. Aufn. d. Verf.).

geographischer Hinsicht nicht ohne Belang, indem sie — wie im baltischen Höhenrücken²⁾ — die Zersplitterung der Ansiedlungen auf sog. Ausbaue zur Folge haben.

¹⁾ Sie fehlen dagegen auf dem breiten, versumpften Boden der Täler, woraus erhellt, daß die Tätigkeit der fluvioglazialen Gewässer, die doch an den Talsohlen am stärksten sein mußte, die Bildung von Einsenkungen ausschloß. Der kleine, mit stark H_2S -haltigem Wasser gefüllte See („Sina woda“) am Boden des breiten Tales bei Szko ist ein Flußsee im Sinne von Geinitz (Die Seen, Moore und Flußläufe Mecklenburgs, S. 5).

²⁾ Keilhack, Der baltische Höhenrücken in Hinterpommern und Ostpreußen. Jahrb. kgl. Preuß. geol. Landesanstalt für 1889, S. 187.

Die unruhige Landschaft des Tieflandes entspricht einer Stillstandslage des im Rückzuge begriffenen Eisrandes und wurde hauptsächlich durch zahllose kleine Oszillationen des hin- und herpendelnden Eisrandes hervorgebracht, wogegen fluvioglaziale Agentien erst in zweiter Linie zur Geltung kamen. Die Bodendepressionen vom zweiten Typus (ohne Abschnittsprofil) entstanden gleichzeitig und in derselben Weise, wie die Oberflächengestaltung ihrer Umgebung. Soweit die letztere ein Werk der diluvialen Eisbedeckung

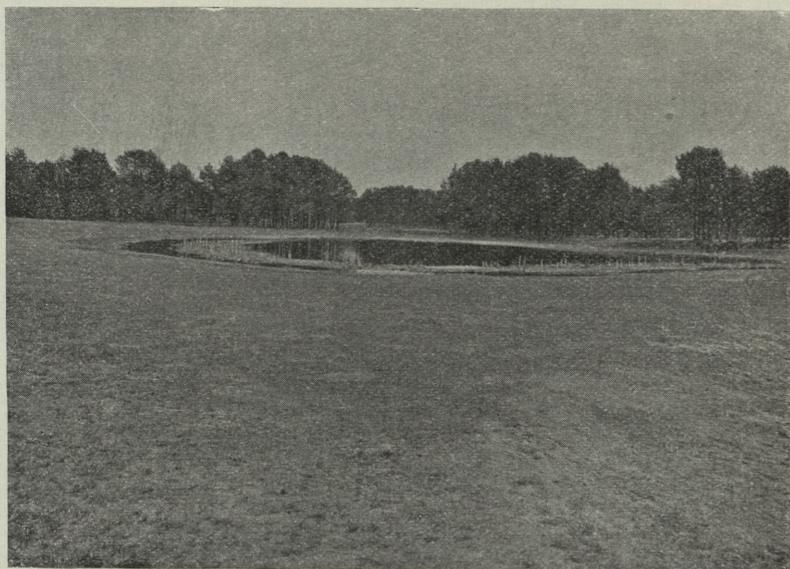


Fig. 2. Ein Weiher vom zweiten Typus, SEE von Borowa Góra bei Lubaczów (nach einer phot. Aufn. d. Verf.).

ist, muß auch die Entstehung der Einsenkungen vom zweiten Typus auf die ungleichmäßige glaziale Akkumulation zurückgeführt werden, die eine unruhige, kurzweilige Oberfläche hinterließ.

Wo der Eisrand sich ohne längeren Stillstand zurückgezogen hat, treten die Einsenkungen vom zweiten Typus nur sporadisch auf (z. B. „Nowe Błoto“ bei Oleszyce). War dagegen der Eisrand einige Zeit stationär, so kam die Unebenheit der glazialen Aufschüttung viel schärfer zum Ausdruck und es bildeten sich Schwärme von Bodendepressionen. Die Weihergruppe um Grodzisko fällt mit dem Stillstande des Eisrandes zusammen, der die Entstehung des

breiten, fluvioglazialen Tales des außerkarpatischen Wisłoklaufes veranlaßte.

Für die Entstehung der Bodeneinsenkungen vom ersten Typus ist ihre Begrenzung durch eine deutliche Terrainkante maßgebend deren Vorhandensein darauf hindeutet, daß sie nicht streng gleichzeitig mit der Oberflächengestaltung, sondern etwas später gebildet wurden. Ihre ausgesprochene Karstform, die lebhaft an die trichterförmigen Erdfälle in den pokutischen Gipslagern erinnert, kann



Fig. 3. Der „Krumme See“, N von Steni bei Szkló
(nach einer phot. Aufn. d. Verf.).

nur durch Vorgänge im Innern der diluvialen Gebilde erklärt werden. Unter solchen verdient das nachträgliche Abschmelzen von toten Eispartien und das darauffolgende Nachsinken der Glazialablagerungen an erster Stelle gewürdigt zu werden. Zu gunsten dieser Erklärungsweise mag angeführt werden, daß zahllose Einsenkungen gerade inmitten der jugendlichen Moränen der Gletscher Muir¹⁾ und Malaspina²⁾ in Alaska beobachtet wurden, wo totes Eis in

¹⁾ Wright, *The Ice Age in North America*. New York 1889, S. 53.

²⁾ Russell, *Second Expedition to Mount St. Elias*. 13. Annual Report Un. States Geol. Survey, 1891—92, S. 60.

bedeutender Ausdehnung bekannt ist. Das Ablösen von toten Eismassen konnte nur während eines Stillstandes des Eisrandes stattfinden und infolgedessen ist auch der erste Typus der Einsenkungen auf diejenigen Gegenden des Tieflandes beschränkt, wo der Eisrand einige Zeit stationär war. Die Entstehung durch das Abschmelzen toten Eises steht im besten Einklange mit der hypsometrischen Verteilung der Einsenkungen, die in stark überwiegender Mehrzahl nicht auf dem Scheitel, sondern an den Abhängen der Bodenwellen ge-

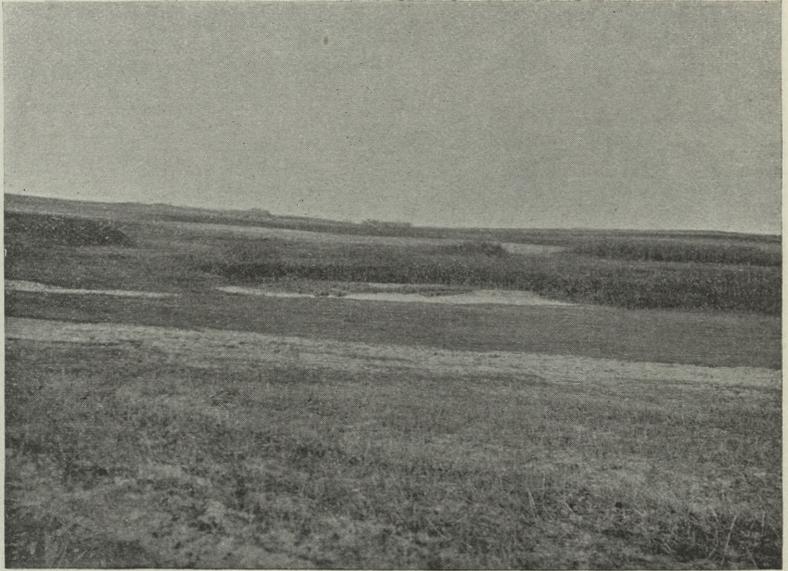


Fig. 4. Ein Weiher, größtenteils mit Schilf bewachsen, SEE von Jazów Stary bei Jaworów (nach einer phot. Aufn. d. Verf.).

schart sind. Denn über den Gehängen besaß die Eisdecke selbstverständlich eine größere Mächtigkeit und schmolz langsamer ab wodurch die beste Gelegenheit zur Bildung toter Eismassen gegeben war.

In manchen Fällen mögen Einsenkungen auch dadurch entstanden sein, daß das vorrückende Eis — wie im südlichen Schweden —, in älteren Gesteinen Becken ausräumte, in welche später die während des Eisrückzuges abgelagerten Diluvialbildungen nachsanken. Je nach der Mächtigkeit der glazialen Aufschüttung und der Größe der in ihrem Liegenden ausgeräumten Becken konnten dabei Ein-

senkungen ebensogut vom ersten, wie auch vom zweiten Typus geschaffen werden. Für die Möglichkeit, daß auf diese Weise Boden-depressionen sich bilden konnten, spricht der Umstand, daß viele von ihnen unweit vom östlichen oder vom westlichen Rande des Lemberg-Tomaszower Rückens geschart sind. Die beiden Ränder sind aber durch Dislokationslinien bestimmt, in deren Nachbarschaft eine stärkere Zerklüftung der Gesteine und daher auch eine be-



Fig. 5. Vertorfte Seebecken mit einer „Blänk“ in der Mitte, SE von Szkło, links von der Straße nach Janów (nach einer phot. Aufn. d. Verf.).

sondere Neigung zur Ausräumung von Becken durch den Eisschub vorauszusetzen ist.

Zur jüngeren Diluvialzeit war die Oberfläche des nordgalizischen Tieflandes ein Schauplatz der Deflation. Es ist höchst wahrscheinlich, daß die bodengestaltende Tätigkeit des Windes noch neue Bodendepressionen hervorzubringen vermochte, wenigstens aber dann und wann die schon damals bestehenden umgestaltete.

Die Bildung der Bodendepressionen im nordgalizischen Tieflande war kein einheitlicher, vielmehr aber ein komplizierter Vorgang, an dem sich wahrscheinlich alle im vorhergehenden gewürdigten Faktoren beteiligt haben. Am Ausgange der Diluvialzeit waren die

Bodendepressionen fertig und traten das postdiluviale Entwicklungsstadium an, welches bereits soweit vorgeschritten ist, daß die meisten von ihnen der Vertorfung anheimfielen und nur verhältnismäßig wenige noch von Weihern eingenommen werden. Ursprünglich aber war in allen Einsenkungen eine offene Wasserfläche vorhanden und zu jener Zeit blieb die Gegend von Szkło an Seen-

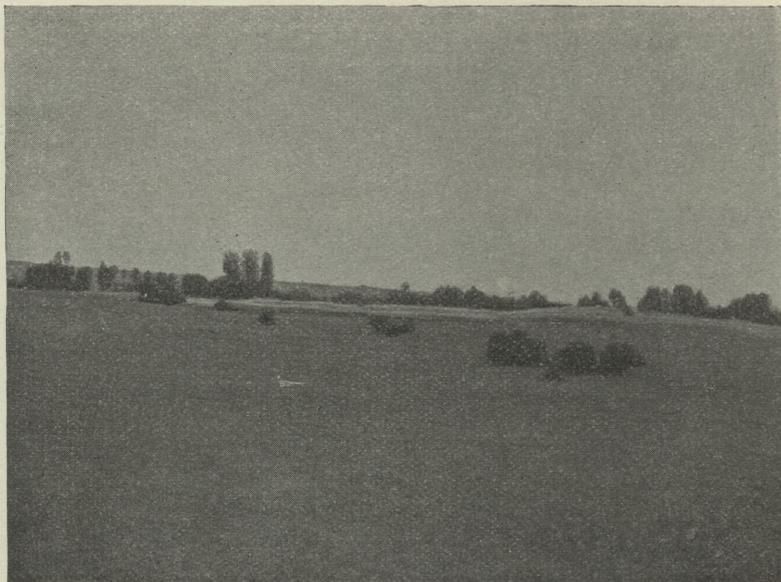


Fig. 6. Ehemaliges Seebecken, vollständig verwachsen in Kasznowczy bei Szkło (nach einer phot. Aufn. d. Verf.).

reichtum gewiß nicht weit hinter der gegenwärtigen Landschaft in Mecklenburg zurück.

Da die Einsenkungen inmitten reinen Sandes oder stark sandiger und ebenfalls permeabler Diluvialablagerungen auftreten, die das atmosphärische Wasser schnell aufsaugen, hat ihre ursprüngliche Form durch die Abspülung keine merklichen Veränderungen erfahren. Dadurch ist die auffallende Frische der meisten Einsenkungen zu erklären. Die Hauptrolle fiel der Vegetation zu, welche, von den Ufern der Weiher gegen ihre Mitte zu vorrückend, aus den meisten Bodendepressionen das offene Wasser allmählich verdrängt oder auf eine kleine Blänk reduziert hat (Fig. 4—6). Die

postdiluviale Vertorfung einer jeden Einsenkung läßt drei Etappen erkennen und zwar:

1) See, 2) Flachmoor (eventuell noch mit einer Blänk in der Mitte), 3) Wiese.

In der heutigen Landschaft sind die genannten Hauptstadien in allen möglichen Übergängen vertreten. Nachdem die Vertorfung schon bis zur trockenen Wiese vorgeschritten ist, wie es zunächst in der Randzone einer versumpften Einsenkung der Fall ist, bemächtigt sich sofort der Ackerbau des fruchtbaren Bodens und durch den Pflug erhalten die letzten Reste ehemaliger Seen eckige Umrisse.

Mitunter konnte ein nur oberflächlich verwachsenes Wasserbecken durch Zuschüttung mit Flugsand in ein Wasserkissen im Sinne von Ochsenius¹⁾ verwandelt werden. Bei übermäßiger Belastung würde die Decke eines solchen Wasserkissens zusammenbrechen und könnte dadurch ein neues, sozusagen regeneriertes Wasserbecken entstehen. Nur auf diese Weise läßt sich die plötzliche Bildung von Wasserbecken erklären. In der Tat liegen Nachrichten über katastrophenartige Seebildung infolge von Einstürzen²⁾ nur aus solchen Gegenden des nordgalizischen Tieflandes vor, wo der Flugsand heutzutage seine Beweglichkeit nicht eingebüßt hat.

Ein großer Teil der Weiher im nordgalizischen Tieflande sind Blindseen, die keinen sichtbaren Zufluß oder Abfluß besitzen. Neben geschlossenen Bodendepressionen sind aber ebensogut solche vorhanden, die durch einen Wasserfaden entwässert werden, dessen versumpftes Bett sich wie ein grünes Band windet. Mitunter kann eine kleine Wasserader auch einige Einsenkungen miteinander verbinden. In den Weihern tritt das Grundwasser zutage, das im obersten Teile des Diluviums aufgespeichert wird und auf impermeablen Diluvialablagerungen oder auf miozänen Tonen zusitzt. Mit den Schwankungen des Grundwasserniveaus verschiebt sich auch der Wasserspiegel der Weiher. Sie nehmen in niederschlagsreichen Jahresperioden an Umfang zu, um während längerer Dürre zusammenzuschrumpfen oder sogar gänzlich auszutrocknen.

¹⁾ Zeitschr. f. prakt. Geol., 1899, S. 421.

²⁾ Atlas geologiczny Galicyi, Heft X, Teil 2, S. 124. Hilber, Geolog. Aufnahmen am Jarosław und Leżajsk. Verhandl. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1882, S. 246.

Lemberg, im Juni 1907.

43. M. S. KRZEMIENIEWSKI. *Badania fizyologiczne nad Azotobakter chroococcum Beij.* (*Physiologische Untersuchungen über Azotobacter chroococcum Beij.*) (*Études physiologiques sur l'Azotobacter chroococcum Beij.*). Mémoire présenté par M. E. Godlewski m. t.

In einer früheren, gemeinsam mit meiner Frau unternommenen Arbeit wurden die Resultate von einigen Versuchen mit Reinkulturen des Azotobacters mitgeteilt, welche beständig sehr geringe N-Gewinne zeigten. Infolgedessen entschloß ich mich, eine umfangreichere Untersuchung über das Verhalten des Azotobacters überhaupt vorzunehmen, um, wenn es gelingen sollte, die Bedingungen zu finden, unter welchen er seine Tätigkeit energischer entwickelt, die seine Entwicklung begleitenden, chemischen Vorgänge klarzustellen. Bevor ich aber eine ausführliche Zusammenstellung meiner diesbezüglichen Resultate gebe, möchte ich hier nur kurz die wichtigsten, die physiologische Natur des Gegenstandes betreffenden Ergebnisse anführen.

1. Das Maximum des N-Gewinnes erzielt man in mit frischer Erde geimpften Nährlösungen; die Analyse der Gase in Apparaten zeigt, daß die ermittelten N-Mengen in der Nährlösung wirklich aus der Luft stammen. Gleichzeitig bemerkt man neben CO_2 noch Wasserstoffausscheidung. Bei einem Versuche mit 100 ccm 2% Mannitnährlösung, welche mit 10 g Erde geimpft war, wurden binnen 38 Tagen 13.6 ccm des freien N gebunden. Die Gasanalyse zeigte in der Luft eine Abnahme des N um 12.1 ccm. Die Bakterien verbrauchten dabei 889 ccm O_2 und schieden neben 956 ccm CO_2 noch 120 ccm H aus.

2. In den Reinkulturen des Azotobacters bleiben die N-Gewinne ungeachtet des ansehnlichen Sauerstoffverbrauches sehr gering und es wird nur CO_2 ausgeatmet. So z. B. wurden in 100 ccm Mannitnährlösung binnen 51 Tagen beim Verbrauch von 945 ccm O_2 und beim Ausscheiden von 908 ccm CO_2 kaum 0.95 ccm N gebunden.

3. Bei der Impfung der Nährlösung mit Azotobakter und mit pasteurisierter Erde bekommt man in der Kultur ebenso ausnehmliche N-Gewinne. Ebengleiche N-Bindung findet statt, wenn man mit Azotobakter ein wenig sterilisierte Erde in die Nährlösung bringt. Im ersteren Falle beobachtet man Wasserstoffausscheidung, im letzteren bleibt sie aus. In 150 ccm Mannitnährlösung hat Azotobakter bei Anwesenheit von pasteurisierter Erde binnen 25 Tagen

10 ccm N gebunden, dabei wurden 428 ccm O₂ verbraucht und 526 ccm CO₂ mit 8·26 ccm H ausgeschieden; mit sterilisierter Erde bei gleichen übrigen Bedingungen verbrauchte er 835 ccm O₂ und schied 718 ccm CO₂ aus. Der N-Gewinn betrug 6·5 ccm.

4. Die N-freie Nährlösung, geimpft mit der Rohkultur von Azotobakter aus der Kahmhaut, die auf einer Nährlösung mit frischer Erde gebildet wurde, zeigte auch eine deutliche Ansammlung von N, wenn auch in geringerem Grade als die Nährlösung, welche die Erde neben Azotobakter in reinem Zustande oder mit anderen Bakterien vermischt, noch enthält. Binnen 19 Tagen wurden in 100 ccm Mannitnährlösung, welche mit Rohkultur von Azotobakter geimpft war, 3·8 ccm N bei Verbrauch von 349 ccm O₂ und bei Ausscheidung von 366 ccm CO₂ und 4 ccm H gebunden.

Diese Ergebnisse zeigen die sehr große Bedeutung des Erdezusatzes für die Bindung des Stickstoffes durch Mikroorganismen und stehen ganz mit den Versuchen von Beijerinck im Einklang. Jedoch meine Versuche zeigen außerdem, daß auch die Reinkulturen von Azotobakter sehr erhebliche N-Mengen assimilieren können, jedoch nur dann, wenn man kleine Quantitäten von Erde der Nährlösung zusetzt, Beijerinck hat auf grund seiner Versuche die N-Bindungsfähigkeit des Azotobakters in Abrede gestellt. Und in der Tat zeigten seine Versuche mit Reinkulturen von Azotobakter keine nennenswerten N-Gewinne. Beijerinck gibt leider die Daten nur über vier solche Versuche an, von welchen nur ein einziger mit Erdezusatz ausgeführt wurde.

Meine weiteren Versuche zeigten, daß der wässerige Bodenauszug, welchen man im Autoklave bei 120° C bekommt, in keinem Falle die N-Bindungsfähigkeit des Azotobakters erhöht, daß aber die natürlichen Humusstoffe, sei es in Form von löslichen, oder gar in Form von unlöslichen Salzen wirklich denselben Einfluß wie Erdezusatz auf die Reinkultur von Azotobakter ausüben und zwar geradeso in Glukose wie auch in Mannitnährlösung.

Binnen 7 Tagen hat Azotobakter in 150 ccm Mannitnährlösung bei Zusatz von ein wenig humussaurem Kalium 8·8 ccm N-Assimilation. Binnen 10 Tagen in 100 ccm Glukosenährlösung betrug der N-Gewinn 7·8 ccm. Die N-Gewinne in Reinkulturen von Azotobakter sind bei konstanter Menge von humussauren Salzen von der Menge der Glukose in der Nährlösung abhängig und umgekehrt. Das ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

Kolben mit 200 ccm Nährlösung, welche 4 g Glukose enthält. Versuchsdauer 10 Tage		Kolben mit 200 ccm Nährlösung, welche 3 ccm humussaures Natrium enthält. Versuchsdauer 13 Tage	
Menge des humussauren Kaliums	Stickstoff- Gewinn	Menge der Glukose	Stickstoff- Gewinn
0 ccm	1.4 mg	0 g	0.3 mg
"	1.9 "	"	0.2 "
1 ccm	4.0 "	0.5 g	5.3 "
"	3.9 "	"	4.6 "
5 ccm	10.9 "	1.0 g	6.9 "
"	10.1 "	"	8.2 "
10 ccm	12.3 "	2.0 g	13.1 "
"	13.4 "	"	12.6 "
		3.0 g	12.9 "
		"	14.9 "
		3.0 g (ohne Humus)	1.1 "
		" "	1.6 "

Diese Wirkung von humussauren Salzen ist mir bis jetzt nicht ganz klar.

Endlich möchte ich noch einige Beobachtungen über die Atmung des Azotobaktters mitteilen:

1. Das Verhältnis $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$ ist mit wenigen Ausnahmen fast = 1. Wenn die Kulturflüssigkeit Glukose enthält, da wird dieses Verhältnis ein wenig > 1 , wenn aber Mannit verbraucht wird, dann ist $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2} < 1$.

2. Azotobakter ist ein ausgesprochener Aërob und zeigt schon eine merkliche Herabsetzung der Atmungsintensität, bevor der Sauerstoffgehalt der Luft auf $\frac{1}{2}$ herabsinkt.

3. Seine intramolekulare Atmung verläuft so schwach, daß sogar mehrtägiges Verweilen in sauerstofffreier Luft nicht genügt, um durch weiter ausgeatmete CO_2 das Verhältnis $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$ merklich zu erhöhen. Wenn man aus dem Apparate mit der Reinkultur des Azotobaktters, welcher in vollster Entwicklung begriffen war (täglich

licher Verbrauch von Sauerstoff — 150 ccm), die Luft auspumpte, dann betrug die ausgeschiedene CO_2 in folgenden 19 Tagen nach dem Auspumpen nur 11 ccm.

4. In der Nährlösung mit der Reinkultur von Azotobakter wird keine Säure und kein Alkohol gebildet und sein gasförmiges Produkt besteht nur in Kohlensäure. Infolgedessen kann man mit vollster Sicherheit behaupten, daß die Resultate der Arbeit von J. Stoklasa über die chemischen Vorgänge bei der Assimilation des elementaren Stickstoffes durch Azotobakter (Ber. d. deutsch. Bot. Ges. 1906) keinen Wert haben.

Durch Gefälligkeit des Herrn Professors Beijerinck, welcher auf die Bitte Herrn Prof. Godlewskis die Güte hatte, seine Azotobakter- und Radiobakter-Kulturen unserem Institute zu schicken, war ich in der Lage, die Identität des von uns gezüchteten Azotobakters mit den Original-Kulturen Beijerincks festzustellen. Die Versuche mit diesem Azotobakter zeigten auch erheblich größere N-Gewinne bei Anwesenheit von Humussubstanzen. Auch teilte Prof. Beijerinck, welchem wir unsere Kulturen geschickt hatten, in einem Briefe an Prof. Godlewski mit, daß ihm unsere Kulturen nach einer flüchtigen Durchmusterung mit den seinigen identisch zu sein scheinen. Für die so bereitwillige Zusendung seiner Kulturen unserem Institute sind wir Prof. Beijerinck zum großen Dank verpflichtet.

Aus dem Agrikulturchemischen Institute der Universität Krakau.

44. M. Z. THULLIE. *Zjawiska diamagnetyzmu a teoria elektronów. (Die Erscheinungen des Diamagnetismus und die Elektronentheorie). (Sur les phénomènes du diamagnétisme et la théorie des électrons).* Mémoire présenté par M. L. Natanson m. t.

Die magnetischen Eigenschaften der Körper, welche von Ampère und Weber durch die Theorie der Elementarströme erklärt wurden, boten noch unlängst für die Elektronentheorie ein schwer zu lösendes Problem dar. Unter Annahme einer Bewegung der Elektronen auf geschlossenen Bahnen um den Massenmittelpunkt eines Elektronensystems kamen W. Voigt und J. J. Thomson¹⁾

¹⁾ W. Voigt, Annalen der Physik, 1902, IV. 9, S. 115. J. J. Thomson, Phil. Mag. B. VI. 1903, S. 673.

zu der Einsicht, die magnetischen Erscheinungen seien ohne die Annahme eines während der fortschreitenden Bewegung wirkenden Widerstandes mit der Elektronentheorie nicht vereinbar. Das erste positive Ergebnis zu gunsten dieser Theorie erhielt P. Langevin²⁾, welcher bei Berücksichtigung der mit der Entstehung eines magnetischen Feldes verbundenen Induktion nach anderer Methode und in exakterer Weise als die erwähnten Gelehrten diese Erscheinungen zu erklären vermochte. Seiner Ansicht nach erfährt ein System von Elektronen, welche in geschlossenen Bahnen widerstandslos kreisen, bei der Entstehung des Magnetfeldes stets eine diamagnetische Erregung, ein dem wirkenden Felde entgegengerichtetes Moment; nur in gewissen Fällen, wenn es sich nämlich um ein System starr miteinander verbundener Elektronen von asymmetrischem Bau handelt, hat das Gesamtmoment, das sich nach der Relaxationszeit herstellt, eine mit dem äußeren Felde übereinstimmende Richtung, was einer paramagnetischen Polarisierung entspricht.

Aus etwas abweichenden Prämissen zieht W. Voigt seine Folgerungen, er geht nämlich von der Annahme aus, daß die Bewegung der Elektronen unter Einfluß einer der Entfernung vom Massenmittelpunkt proportionellen Kraft vor sich geht, ferner von der wenig berechtigten Annahme, daß die Entstehungsdauer τ des Feldes im Vergleiche mit der Umlaufzeit des Elektrons verschwindend klein sei. Voigt bestimmt zuerst mittels der Maxwell'schen Feldgleichungen die Größe der während der Entstehung des Feldes wirkenden, veränderlichen Kraftvektoren, nämlich der elektrischen Kraft $X' Y' Z'$ und der magnetischen R' . Unter Annahme einer entsprechenden Polarisierung der elektromagnetischen Welle erhält er:

$Y' = R' = \varphi \left(t - \frac{x}{\omega} \right)$, und nimmt hierin für Y' ein lineares Wachstum mit der Zeit an, was zur Folge hätte, daß eine konstante, elektrische Kraft nach der Herstellung des Feldes (für $t - \frac{x}{\omega} > \tau$,

$Y' = R$) verbleiben müßte. Das aber bliebe — wie Voigt meint — ohne Einfluß auf die magnetische Erregung und ließe sich in jedem Falle durch eine Zusammensetzung von zwei aufeinanderfolgenden, in entgegengesetzten Richtungen fortschreitenden, elektromagneti-

²⁾ P. Langevin, Annales de chimie et de physique 1905, 8. Série 5. tome.

schen Wellen von der halben Intensität vermeiden. Voigt berechnet sodann die bei der Entstehung des Feldes stattfindende Veränderung der Bewegungsgröße des Elektrons, wobei er die Abhängigkeit der magnetischen Kraft von der Lage des Elektrons nicht in Betracht zieht; die so erhaltenen Endwerte der Geschwindigkeitskomponenten setzt er in den entsprechenden Ausdruck für das in die Richtung der Z -Achse fallende magnetische Moment ein, wobei er infolge der Annahme, die Zeit τ sei verschwindend klein im Vergleich mit der Umlaufszeit, den Einfluß der Feldentstehung auf die Veränderung der Koordinaten vernachlässigt und aus eben erwähnten Gründen, die schließlich übrig bleibende, elektrische Kraft unberücksichtigt läßt. Indem Voigt diese Ergebnisse für sämtliche im gegebenen Volumenelement betrachteten Elektronen erweitert und alle möglichen, jedem Elektron zufallenden Phasen berücksichtigt, erhält er für das schließliche, durchschnittliche Gesamtmoment den Wert Null.

Wegen des Widerspruchs zwischen den Resultaten jener Arbeiten wäre es interessant zu erforschen, welches Resultat die Einführung der oben erwähnten Modifikationen in die Betrachtungen von Voigt und Thomson ergeben würde, nämlich

- 1) die Annahme, daß die Zeit τ eine Größe derselben Ordnung sei wie die Elektronenumlaufszeit,
- 2) eine exaktere Durchführung der Rechnung.

Diese sollen den Gegenstand der vorliegenden Arbeit bilden, wobei ich mich aber auf die von dem erstgenannten der beiden Gelehrten gewählte Behandlungsweise beschränke.

Um den Einfluß der Entstehung des Magnetfeldes auf den Verlauf der Erscheinung genau berücksichtigen zu können, ziehen wir der Reihe nach vier Stadien in Betracht:

- 1) die anfängliche Bewegung des Elektrons unter ausschließlicher Einwirkung der quasi elastischen Kräfte (wir lassen mit Voigt u. a. den Reibungswiderstand außer acht),
- 2) die Bewegung des Elektrons während der Entstehung des Magnetfeldes unter der Annahme einer Fortpflanzung der elektromagnetischen Welle in der Richtung der wachsenden X -Koordinaten,
- 3) die Superposition einer in entgegengesetzter Richtung fortschreitenden Welle, mit gleichgerichteter, magnetischer Kraft, aber entgegengesetzter, elektrischer Kraft; darum schließlich:

4) die Bewegung des Elektrons im konstanten, magnetischen Felde bei $\mathcal{R} = 2R = \text{constans}$ und $Y = 0$ (mit \mathcal{R} bezeichnen wir die veränderliche, magnetische Kraft).

Was das erste Stadium anbetrifft, nehmen wir der Allgemeinheit halber eine elliptische Elektronenbewegung an; wenn wir die Z -Axe des rechtwinkligen (und zwar rechthändigen) Koordinatensystems in die Feldrichtung hineinlegen, dann reduziert sich die durch das Feld bewirkte Erregung ausschließlich auf die Projektionen jener Bahnen auf die durch den Massenmittelpunkt des betrachteten Elektronensystems gelegene $X Y$ Ebene.

Die Elektronenbewegung stellt sich dann in der folgenden, einfachsten Form dar:

$$\begin{aligned}x_0 &= a \cos (pt + \varepsilon) \\y_0 &= b \sin (pt + \varepsilon'),\end{aligned}$$

daher genügen x_0 und y_0 den Differentialgleichungen:

$$(1) \quad \begin{aligned}m \frac{d^2 x}{dt^2} + kx &= 0 \\m \frac{d^2 y}{dt^2} + ky &= 0\end{aligned} \quad \left(\text{also } p = \sqrt{\frac{k}{m}} \right).$$

Im zweiten Stadium wirken auf die Bewegung des Elektrons außer den elastischen Kräften noch veränderliche Vektoren der elektrischen und der magnetischen Kraft ein, beide abhängig von Ort und Zeit, verbunden miteinander durch die Maxwell'schen Gleichungen:

$$-\omega \frac{\partial Y}{\partial x} = \frac{\partial R}{\partial t} \quad \text{und} \quad -\omega \frac{\partial R}{\partial x} = \frac{\partial Y}{\partial t}.$$

Beide Größen sind — wie daraus zu ersehen ist — Funktionen des Argumentes $\left(t - \frac{x}{\omega}\right)$ und zwar dieselben Funktionen, wenn man für einen der beiden Vektoren ein lineares Wachstum mit der Zeit annimmt. Dann ist $Y = \mathcal{R} = \frac{R}{v} \left(t - \frac{x}{\omega}\right)$, wobei beide Gleichungen Maxwells erfüllt sind.

Die Bewegungsgleichungen des Elektrons nehmen somit folgende Form an:

$$\begin{aligned}
 m \frac{d^2 x}{dt^2} + kx &= \frac{Re t dy}{\omega \tau dt} - \frac{Re x dy}{\tau \omega^2 dt} \\
 m \frac{d^2 y}{dt^2} + ky &= \frac{Re t}{\tau} \left(1 - \frac{1}{\omega} \frac{dx}{dt} \right) - \frac{Re x}{\omega \tau} \left(1 - \frac{1}{\omega} \frac{dx}{dt} \right).
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

Diese Gleichungen lösen wir mittels der Methode der sukzessiven Annäherung (Beschränkung auf die erste Annäherung) d. h. indem wir in den Ausdrücken der rechten Seite der Gl. 2) die aus dem Vorhandensein des Feldes resultierenden Korrekturen vernachlässigen d. h.:

$$\begin{aligned}
 \frac{dx}{dt} &= \frac{dx_0}{dt} = -a p \sin(pt + \varepsilon) \\
 \frac{dy}{dt} &= \frac{dy_0}{dt} = b p \cos(pt + \varepsilon').
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

Bezeichnen wir die Koordinaten, welche den Gleichungen 1) genügen, mit dem Zeichen 0 und die dem Einfluß des Feldes entstammenden Korrektionsglieder mit dem Zeichen 1, so haben wir im ganzen:

$$\begin{aligned}
 x_0 + x_1 &= x \\
 y_0 + y_1 &= y
 \end{aligned}$$

Somit gestalten sich die Gleichungen wie folgt:

$$\begin{aligned}
 m \frac{d^2 x_1}{dt^2} + kx_1 &= \frac{b Re p t}{\omega \tau} \cos(pt + \varepsilon') - \\
 &\quad - \frac{Re a b p}{\omega^2 \tau} \cos(pt + \varepsilon) \cos(pt + \varepsilon') \\
 m \frac{d^2 y_1}{dt^2} + ky_1 &= \frac{Re t}{\tau} + \frac{a Re p t}{\omega \tau} \sin(pt + \varepsilon) + \\
 &\quad + \frac{a Re}{\omega \tau} \left[-\frac{ap}{\omega} \sin(pt + \varepsilon) \cos(pt + \varepsilon) - \cos(pt + \varepsilon) \right]
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

mit den Anfangsbedingungen:

$$\begin{aligned}
 x_1 &= 0 & y_1 &= 0 \\
 \frac{dx_1}{dt} &= 0 & \frac{dy_1}{dt} &= 0
 \end{aligned}$$

bei Beginn der Entstehung des Feldes.

Eine regelmäßige Auflösung obiger Gleichungen bietet bedeutende Schwierigkeiten dar, deshalb werden wir uns einer Hilfsfunktion bedienen, welche die Differentialgleichung erfüllt:

$$\frac{d^2z}{dt^2} + Mz = 0, \text{ wobei } M = \frac{k}{m}, \text{ also } z = c \cos(pt + \gamma).$$

Führen wir die Differentialgleichung für x in die Form:

$\frac{d^2x}{dt^2} + Mx = f(t)$ über, multiplizieren wir obige Gleichung mit x und subtrahieren von der letzteren, die wir mit z multipliziert haben, so erhalten wir:

$$\begin{aligned} z \frac{d^2x}{dt^2} - x \frac{d^2z}{dt^2} &= z f(t), \text{ also} \\ z \frac{dx}{dt} - x \frac{dz}{dt} &= \int z f(t) dt + P \\ \frac{d}{dt} \left(\frac{x}{z} \right) &= \frac{1}{z^2} \left[P + \int z f(t) dt \right] \\ (5) \quad x &= z \left\{ N + \int \frac{dt}{z^2} \left[P + \int z f(t) dt \right] \right\} \end{aligned}$$

Wird pt mit φ bezeichnet, so resultiert für $f(t)$:

$$\begin{aligned} f(t) &= f_1(t) - f_2(t), \quad \text{wo } f_1(t) = \frac{Re t}{m \omega \tau} \cos(pt + \varepsilon') \\ f_2(t) &= \frac{Re a b p}{m \omega^2 \tau} \cos(pt + \varepsilon) \cos(pt + \varepsilon'). \end{aligned}$$

Die Integration des ersten Theiles des Integrals (5) ergibt:

$$\begin{aligned} x^1 &= \frac{b \Pi}{2 p^2 \tau} \left\{ \cos \varepsilon' \left[\left(\varphi^2 - \frac{1}{2} \right) \sin \varphi + \varphi \cos \varphi \right] - \right. \\ &\quad \left. - \sin \varepsilon' \cdot \varphi \left[\sin \varphi - \varphi \cos \varphi \right] \right\}, \end{aligned}$$

wo zur Abkürzung gesetzt wurde: $\Pi = \frac{Re}{2 m \omega}$.

Vom zweiten Teile tritt hinzu:

$$\begin{aligned} x^1 &= - \frac{D}{3 p^2} \left[\cos \varepsilon \cos \varepsilon' (1 + \sin^2 \varphi) + \sin(\varepsilon + \varepsilon') \sin \varphi \cos \varphi + \right. \\ &\quad \left. + \sin \varepsilon \sin \varepsilon' (1 + \cos^2 \varphi) \right] \\ D &= \frac{Re a b p}{m \omega^2 \tau} \end{aligned}$$

Wenn wir die oben angegebenen Anfangsbedingungen in Betracht ziehen, erhalten wir

$$\begin{aligned}
 c N &= \frac{D}{3p^2} \left[\cos(\varepsilon - \varepsilon') + \sin \varepsilon \sin \varepsilon' \right] \\
 \frac{P}{cp} &= -\frac{b \Pi}{4p^2 \tau} \cos \varepsilon' + \frac{D}{3p^3} \sin(\varepsilon + \varepsilon'), \text{ also:} \\
 x_1 &= \frac{b \Pi}{2p^2 \tau} \left\{ \cos \varepsilon' \left[(\varphi^2 - 1) \sin \varphi + \varphi \cos \varphi \right] - \right. \\
 &\quad \left. - \sin \varepsilon' \varphi (\sin \varphi - \varphi \cos \varphi) \right\} \quad (6) \\
 &+ \frac{D}{3p^2} \left\{ \left[\cos(\varepsilon - \varepsilon') + \sin \varepsilon \cdot \sin \varepsilon' \right] \cos \varphi + \sin(\varepsilon + \varepsilon') \sin \varphi - \right. \\
 &\quad - \cos \varepsilon \cdot \cos \varepsilon' (1 + \sin^2 \varphi) - \sin(\varepsilon + \varepsilon') \sin \varphi \cos \varphi - \\
 &\quad \left. - \sin \varepsilon \cdot \sin \varepsilon' (1 + \cos^2 \varphi) \right\}.
 \end{aligned}$$

Nun setzen wir $f(t)$ durch die entsprechende Funktion $g(t)$ und finden in analoger Weise und bei Berücksichtigung derselben Anfangsbedingungen: (indem wir $\frac{a Re}{4k\tau\omega} = A$, $\frac{Re}{pk\tau} = B$ setzen)

$$\begin{aligned}
 y_1 &= B(\varphi - \sin \varphi) + A \left[\cos \varepsilon \cdot \varphi (\sin \varphi - \varphi \cos \varphi) + \right. \\
 &\quad \left. + \sin \varepsilon (\varphi^2 \sin \varphi - \sin \varphi + \varphi \cos \varphi) \right] \\
 &- \frac{a^2 Re}{m p^2 \omega \tau} \left[-\cos 2\varepsilon \frac{\sin \varphi \cos \varphi}{3} + \frac{\sin 2\varepsilon}{3} \left(\frac{1}{2} - \cos^2 \varphi \right) + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{\sin 2\varepsilon \cdot \cos \varphi}{6} + \frac{\cos 2\varepsilon \cdot \sin \varphi}{3} \right] \quad (7) \\
 &- \frac{a^2 Re}{2m p^2 \omega \tau} \left[\varphi \sin(\varphi + \varepsilon) - \sin \varepsilon \cdot \sin \varphi \right].
 \end{aligned}$$

Wenden wir uns jetzt dem dritten Stadium zu. Nachdem der Vektor \mathcal{R} in der Zeit τ den Wert R erhalten, wächst er weiter bis zum Werte $2R$ nach einer linearen Funktion: $\mathcal{R} = R + \frac{R}{\tau} \left(t + \frac{x}{\omega} \right) =$
 $= R \left(1 + \frac{t}{\tau} \right) + \frac{R x}{\tau \omega}$, der elektrische Vektor dagegen nimmt während der Zeit von τ bis 2τ ab, bis er endlich für 2τ den Wert $= 0$ annimmt, nämlich:

$$Y = R - \frac{R}{\tau} \left(t + \frac{x}{\omega} \right) = R \left(1 - \frac{t}{\tau} \right) - \frac{\mathcal{R} x}{\tau \omega}.$$

Dem entsprechen die Bewegungsgleichungen (nach Änderung des Zeichens $+ Y$ in $- Y$):

$$\begin{aligned}
 \frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{k}{m} x &= \frac{Re b p}{m \omega} \left(1 + \frac{t}{\tau} \right) \cos(\varphi + \varepsilon') + \\
 &\quad + \frac{Re a b p}{m \tau \omega^2} \cos(\varphi + \varepsilon) \cos(\varphi + \varepsilon') \\
 (8) \quad \frac{d^2 y}{dt^2} + \frac{k}{m} y &= \frac{Re}{m \omega} \left[-\omega + a p \sin(\varphi + \varepsilon) \right] + \\
 &\quad + \frac{Re \varphi}{m p \tau \omega} \left(a p \sin(\varphi + \varepsilon) + \omega \right) \\
 &\quad + \frac{Re a^2 p}{m \omega^2 \tau} \sin(\varphi + \varepsilon) \cos(\varphi + \varepsilon) + \frac{a Re}{m \omega \tau} \cos(p t + \varepsilon)
 \end{aligned}$$

Nach Durchführung der Integration der ersten Gleichung (in derselben Weise wie bei der Gleichung (2)), erhalten wir:

$$\begin{aligned}
 x_2 &= c N \cos \varphi + \frac{P}{c p} \sin \varphi + \frac{b p Re}{2 k \omega} \cos \varepsilon' \left[\varphi \sin \varphi + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{2 p \tau} \left(\varphi^2 \sin \varphi + \varphi \cos \varphi - \frac{\sin \varphi}{2} \right) \right] \\
 &\quad - \frac{b Re}{2 m p \omega} \sin \varepsilon' \left[-\varphi \cos \varphi + \frac{\sin \varphi}{2} + \frac{1}{2 p \tau} \left(\varphi \sin \varphi - \varphi^2 \cos \varphi \right) \right] \\
 &\quad + \frac{D}{3 p^2} \left[\cos \varepsilon \cos \varepsilon' (l + \sin^2 \varphi) + \sin(\varepsilon + \varepsilon') \sin \varphi \cos \varphi + \right. \\
 &\quad \left. + \sin \varepsilon \cdot \sin \varepsilon' (1 + \cos^2 \varphi) \right].
 \end{aligned}$$

Die Konstanten N und P werden nach den folgenden Anfangsbedingungen bestimmt:

$\varphi = p\tau$; $x_2 = 0$; $\frac{dx_2}{d\varphi} = 0$; daraus finden wir:

$$\frac{P}{c p} = \frac{G + \Gamma}{p}, \quad c N = \frac{H + \Lambda}{p}. \quad \text{Hier ist:}$$

$$G = -(L_1 + L_2) p \sin p\tau - (M_1 + M_2) \cos p\tau$$

$$H = -(L_1 + L_2) p \cos p\tau + (M_1 + M_2) \sin p\tau$$

$$L_1 = \frac{b \Pi}{p} \left[p\tau \sin p\tau + \frac{1}{2 p \tau} \left(p^2 \tau^2 \sin p\tau + p\tau \cos p\tau - \frac{\sin p\tau}{2} \right) \right] \cos \varepsilon'$$

$$L_2 = \frac{b \Pi}{p} \left[p\tau \cos p\tau - \frac{\sin p\tau}{2} - \frac{1}{2 p \tau} \left(p\tau \sin p\tau - p^2 \tau^2 \cos p\tau \right) \right] \sin \varepsilon'$$

$$M_1 = b\Pi \left[\sin p\tau + p\tau \cos p\tau + \frac{1}{2p\tau} \left(p\tau \sin p\tau + p^2\tau^2 \cos p\tau + \frac{\cos p\tau}{2} \right) \right] \cos \varepsilon'$$

$$M_2 = b\Pi \left[\frac{\cos p\tau}{2} - p\tau \sin p\tau - \frac{1}{2p\tau} \left(\sin p\tau - p\tau \cos p\tau + p^2\tau^2 \sin p\tau \right) \right] \sin \varepsilon'$$

$$\Gamma = -\frac{D}{3p} \sin p\tau \left[\cos \varepsilon \cdot \cos \varepsilon' (1 + \sin^2 p\tau) + \sin (\varepsilon + \varepsilon') \sin p\tau \cos p\tau + \sin \varepsilon \cdot \sin \varepsilon' (1 + \cos^2 p\tau) \right] - \frac{D}{3p} \sin (2p\tau + \varepsilon + \varepsilon') \cos p\tau$$

$$\Lambda = -\frac{D}{3p} \cos p\tau \left[\cos \varepsilon \cdot \cos \varepsilon' (1 + \sin^2 p\tau) + \sin (\varepsilon + \varepsilon') \sin p\tau \cos p\tau + \sin \varepsilon \cdot \sin \varepsilon' (1 + \cos^2 p\tau) \right] + \frac{D}{3p} \sin (2p\tau + \varepsilon + \varepsilon') \sin p\tau.$$

In derselben Weise finden wir den Wert für y_2

$$\begin{aligned} y_2 = & (H' + \Lambda') \cos \varphi + (G' + \Gamma') \sin \varphi + \\ & + \frac{Re}{k\omega} \left[-\omega - \frac{ap \cos \varepsilon}{4} (2\varphi \cos \varphi - \sin \varphi) + \frac{ap \sin \varepsilon}{2} \varphi \sin \varphi \right] + \\ & + \frac{Re}{ptk\omega} \left[\frac{ap \cos \varepsilon}{4} (\varphi \sin \varphi - \varphi^2 \cos \varphi) + \frac{ap \sin \varepsilon}{4} (\varphi^2 \sin \varphi + \right. \\ & \left. + \varphi \cos \varphi - \frac{\sin \varphi}{2}) + \varphi \omega \right] - \frac{a^2 Re}{6mp\omega^2\tau} \sin 2(\varphi + \varepsilon) + \\ & + \frac{a Re}{2mp^2\omega\tau} \varphi \sin (\varphi + \varepsilon), \end{aligned}$$

wobei:

$$G' = -(U_1 + U_2) \sin p\tau - (W_1 + W_2) \cos p\tau$$

$$H' = -(U_1 + U_2) \cos p\tau + (W_1 + W_2) \sin p\tau,$$

hier ist:

$$U_1 = \frac{Re}{k\omega} \left[-\frac{ap \cos \varepsilon}{2} (2p\tau \cos p\tau - \sin p\tau) + \frac{ap \sin \varepsilon}{2} p\tau \cdot \sin p\tau \right]$$

$$\begin{aligned} U_2 = & \frac{Re}{ptk\omega} \left[\frac{ap \cos \varepsilon}{4} (p\tau \sin p\tau - p^2\tau^2 \cos p\tau) + \right. \\ & \left. + \frac{ap \sin \varepsilon}{4} (p^2\tau^2 \sin p\tau + p\tau \cos p\tau - \frac{\sin p\tau}{2}) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
W_1 &= \frac{Re}{k \omega} \left[-\frac{ap \cos \varepsilon}{2} (\cos p\tau - 2 p\tau \sin p\tau) + \right. \\
&\quad \left. + \frac{ap \sin \varepsilon}{4} (\sin p\tau + p\tau \cos p\tau) \right] \\
W_2 &= \frac{Re}{p\tau k \omega} \left[\frac{ap \cos \varepsilon}{4} (-p\tau \cos p\tau + \sin p\tau + p^2 \tau^2 \sin p\tau) + \right. \\
&\quad \left. + \frac{ap \sin \varepsilon}{4} (p\tau \sin p\tau + p^2 \tau^2 \cos p\tau + \frac{\cos p\tau}{2}) \right] \\
I'' &= \frac{a^2 Re}{6 mp \omega^2 \tau} \left[\sin 2(p\tau + \varepsilon) \sin p\tau + 2 \cos p\tau \cos 2(p\tau + \varepsilon) \right] - \\
&\quad - \frac{a Re}{2 mp^2 \omega \tau} \left[p\tau \cos \varepsilon + \cos p\tau \sin(p\tau + \varepsilon) \right] \\
A' &= \frac{a^2 Re}{6 mp \omega^2 \tau} \left[\sin 2(p\tau + \varepsilon) \cos p\tau - 2 \cos 2(p\tau + \varepsilon) \sin p\tau \right] - \\
&\quad - \frac{a Re}{2 mp^2 \omega \tau} \left[p\tau \sin \varepsilon - \sin p\tau \sin(p\tau + \varepsilon) \right].
\end{aligned}$$

Endlich beschäftigen wir uns mit der Betrachtung der Elektronenbewegung im vierten Stadium, d. h. bei der konstanten Feldintensität für $\mathcal{R} = 2R = \text{constans}$ $Y = 0$. Dann verschwinden alle elektrischen Kräfte, und wir erhalten für die Bewegungsgleichungen:

$$\begin{aligned}
(9) \quad m \frac{d^2 x}{dt^2} + kx &= \frac{2 Re}{\omega} \frac{dy}{dt} \\
m \frac{d^2 y}{dt^2} + ky &= -\frac{2 Re}{\omega} \frac{dx}{dt}
\end{aligned}$$

mit den Auflösungen

$$\begin{aligned}
(10) \quad x &= a_1 \cos(p_1 t + \alpha_1) + a_2 \cos(p_2 t + \alpha_2) \\
y &= a_1 \sin(p_1 t + \alpha_1) - a_2 \sin(p_2 t + \alpha_2).
\end{aligned}$$

In diesen Ausdrücken für x und y bedeuten $a_1 a_2 \alpha_1 \alpha_2 p_1 p_2$ konstante Größen, deren Werte sich aus der Gestalt der Gleichungen und den Anfangsbedingungen herleiten lassen. Es ist leicht festzustellen, daß

$$\begin{aligned}
p_1 &= \sqrt{p^2 + II'^2} - II' = p - II' & II' &= \frac{Re}{m \omega}, \\
p_2 &= \sqrt{p^2 + II'^2} + II' = p + II'
\end{aligned}$$

wenn man (ähnlich wie Voigt) die den Faktor R in höheren Potenzen enthaltenden Glieder als unendlich klein betrachtet. Die Kon-

stanten $a_1 a_2 \alpha_1 \alpha_2$ kann man aus folgenden Anfangsbedingungen herleiten:

$$\begin{aligned} x_{t=2\tau} &= (x_0 + x_1 + x_2)_{t=2\tau} = K \\ y_{t=2\tau} &= (y_0 + y_1 + y_2)_{t=2\tau} = L \\ \frac{dx}{dt}_{t=2\tau} &= \left(\frac{dx_0}{dt} + \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} \right)_{t=2\tau} = M \\ \frac{dy}{dt}_{t=2\tau} &= \left(\frac{dy_0}{dt} + \frac{dy_1}{dt} + \frac{dy_2}{dt} \right)_{t=2\tau} = N. \end{aligned}$$

Indem wir dies mit den Auflösungen (10) vergleichen, können wir diese Bedingungen durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$\begin{aligned} a_1 \cos \beta_1 + \cos \beta_2 &= K \\ a_1 \sin \beta_1 - \sin \beta_2 &= L \\ -a_1 p_1 \sin \beta_1 - a_2 p_2 \sin \beta_2 &= M \\ a_1 p_1 \cos \beta_1 - a_2 p_2 \cos \beta_2 &= N. \end{aligned} \quad (11)$$

Aus diesen Gleichungen können wir $a_1 a_2 \beta_1$ und β_2 ableiten, es handelt sich jedoch hauptsächlich um die beiden ersten Konstanten.

Wenn wir die eine von ihnen eliminieren und die Relationen: $p_1 = p - II'$ $p_2 = p + II'$ in Betracht ziehen, erhalten wir nachstehendes System von Gleichungen:

$$\begin{aligned} 2 p a_1 \sin \beta_1 &= L p_2 - M \\ 2 p a_1 \cos \beta_1 &= K p_2 + N \\ 2 p a_2 \cos \beta_2 &= K p_1 - N \\ -2 p a_2 \sin \beta_2 &= L p_1 + M \\ \operatorname{tg} \beta_1 &= \frac{L p_2 - M}{K p_2 + N} & \operatorname{tg} \beta_2 &= \frac{L p_1 + M}{N - K p_1} \\ a_1 &= \frac{\sqrt{L^2 p_1^2 - 2 L M p_2 + M^2 + K^2 p_1^2 + 2 K N p_2 + N^2}}{2 p} \\ a_2 &= \frac{\sqrt{L^2 p_1^2 + 2 L M p_1 + M^2 + K^2 p_1^2 - 2 K N p_1 + N^2}}{2 p} \end{aligned}$$

Das resultierende Gesamtmoment stellt sich in der Gestalt dar:

$$M_R = \frac{e}{2} \left(p_1 a_1^2 - p_2 a_2^2 \right)^{1)}; \text{ dabei bezeichnet der Strich symbolisch den Mittelwert dieses Ausdruckes für verschiedene Elektroden (für alle möglichen Werte von } \epsilon \text{)}$$

¹⁾ Voigt a. a. O. Gl. (10) und (30).

$$= \frac{p_1 a_1^2 - p_2 a_2^2 = L^2 p_1 p_2 (p_2 - p_1) - 4LM p_1 p_2 (M^2 + N^2)(p_2 - p_1) + K p_1 p_2 (p_2 - p_1) + 4KN p_1 p_2}{4 p^2}$$

Indem wir p_1 und p_2 durch p und Π' ausdrücken und höhere Potenzen von Π' vernachlässigen, resultiert:

$$(12) \quad p_1 a_1^2 - p_2 a_2^2 = \frac{\Pi'}{2} \left(L^2 + K^2 - \frac{M^2 + N^2}{p^2} \right) + KN - LM.$$

Nachdem wir somit den allgemeinen Ausdruck für das Moment abgeleitet haben, gehen wir zur speziellen Berechnung im gegebenen Falle über. Um die Rechnung zu erleichtern, trennen wir jede Größe in zwei Glieder nach demselben Prinzip, wie bei der Integration der Integrale (5), folglich:

$$\begin{aligned} K &= K' + K'' & M &= M' + M'' \\ L &= L' + L'' & N &= N' + N'' \quad \text{so} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K' &= a \cos(2p\tau + \varepsilon) + \frac{b\Pi}{p} \left\{ \cos \varepsilon' \left[\frac{9}{2} p\tau \sin p\tau - \frac{3}{4} \frac{\sin 2p\tau}{p\tau} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{5}{2} \cos 2p\tau - 1 \right] + \sin \varepsilon' \left(\frac{9p\tau \cos 2p\tau}{2} - \frac{5}{2} \sin 2p\tau - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{\cos 2p\tau}{4p\tau} + \frac{1}{4p\tau} \right) \right\} \\ L' &= b \sin(2p\tau + \varepsilon') + B(2p\tau - \sin 2p\tau) + \\ &\quad + \frac{b\Pi}{p} \left\{ \cos \varepsilon \left(\frac{5}{2} \sin 2p\tau - \frac{9}{2} p\tau \cos 2p\tau + \frac{\cos 2p\tau}{4p\tau} - \frac{1}{4p\tau} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \sin \varepsilon \left(\frac{9}{2} p\tau \sin 2p\tau + \frac{5}{2} \cos 2p\tau - \frac{3}{4} \frac{\sin 2p\tau}{p\tau} - 1 \right) \right\} + \frac{Re}{k} \\ M' &= -ap \sin(2p\tau + \varepsilon) + b\Pi \left\{ \cos \varepsilon' \left(\frac{5}{2} \sin 2p\tau + \frac{9}{2} \cos 2p\tau + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{\cos 2p\tau}{4p\tau} - \frac{1}{4p\tau} \right) + \sin \varepsilon' \left(\frac{5}{2} \cos 2p\tau - \frac{9}{2} p\tau \sin 2p\tau - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{3}{4} \frac{\sin 2p\tau}{p\tau} - 1 \right) \right\} \\ N' &= bp \cos(2p\tau + \varepsilon') + Bp(1 - \cos 2p\tau) + \frac{Re}{\tau k} + \\ &\quad + a\Pi \left\{ \cos \varepsilon \left[\frac{9}{2} p\tau \sin 2p\tau - \frac{5}{2} \cos 2p\tau + \frac{3}{4} \frac{\sin 2p\tau}{p\tau} + 1 \right] + \right. \\ &\quad \left. + \sin \varepsilon \left[\frac{5}{2} \sin 2p\tau + \frac{9}{2} p\tau \cos 2p\tau + \frac{\cos 2p\tau}{4p\tau} - \frac{1}{4p\tau} \right] \right\} \end{aligned}$$

(Die Werte $K'' L''$ u. s. w. werden wir später finden).

Stellen wir $K' L' M'$ und N' der Übersichtlichkeit wegen in der Form dar:

$$K' = a \cos(2 p \tau + \varepsilon) + \frac{b \Pi}{p} \cos \varepsilon' \cdot k_1 + \frac{b \Pi}{p} \sin \varepsilon' \cdot k_2$$

$$L' = b \sin(2 p \tau + \varepsilon') + \frac{a \Pi}{p} \cos \varepsilon \cdot l_1 + \frac{a \Pi}{p} \sin \varepsilon \cdot l_2 + \\ + B(2 p \tau - \sin 2 p \tau) - \frac{Re}{k}$$

$$\frac{M'}{p} = -a \sin(2 p \tau + \varepsilon) + \frac{b \Pi}{p} \cos \varepsilon' \cdot m_1 + \frac{b \Pi}{p} \sin \varepsilon' \cdot m_2$$

$$\frac{N'}{p} = b \cos(2 p \tau + \varepsilon') - B \cos 2 p \tau + \frac{a \Pi}{p} \cos \varepsilon \cdot n_1 + \frac{a \Pi}{p} \sin \varepsilon \cdot n_2 ;$$

dabei ist ersichtlich:

$$k_1 = l_2 \quad m_1 = n_2 \quad n_2 - l_1 = 9 p \tau \cos 2 p \tau \\ k_2 = -l_1 \quad m_2 = -n_2 \quad k_2 - m_1 = 9 p \tau \sin 2 p \tau.$$

Bei der Momentberechnung nach der Gleichung (12) ist leicht vorauszusehen, daß in dem in der Parenthese stehenden, dem ersten Teile der rechten Seite angehörenden Ausdruck alle Glieder mit Ausnahme von $a^2 \cos^2(2 p \tau + \varepsilon)$, $b^2 \sin^2(2 p \tau + \varepsilon')$, $a^2 \sin^2(2 p \tau + \varepsilon)$ und $b^2 \cos^2(2 p \tau + \varepsilon')$ mit dem Faktor Π in der ersten oder zweiten Potenz behaftet sein werden. Da sich jedoch nach der Multiplizierung mit $\frac{\Pi}{2}$ der Exponent um eins vergrößert, können wir alle diese Glieder weglassen, wodurch vom ersten Teile nur die Summe folgender Ausdrücke bleibt: (es handelt sich hier nur um $K' \dots$ u. s. w.)

$$a^2 \cos^2(2 p \tau + \varepsilon) + b^2 \sin^2(2 p \tau + \varepsilon') - a^2 \sin^2(2 p \tau + \varepsilon) - \\ - b^2 \cos^2(2 p \tau + \varepsilon') = a^2 \cos^2(2 p \tau + \varepsilon) - b^2 \cos^2(2 p \tau + \varepsilon'). \quad (13)$$

Nun ist noch der zweite Teil der Gleichung (12) nämlich $K' N' - L' N'$ zu berechnen.

Bei der Summierung spezieller, verschiedene ε enthaltender Ausdrücke werden alle Glieder, in denen die Funktionen $\cos(2 p \tau + \varepsilon)$, $\cos \varepsilon$, $\sin \varepsilon$, $\sin(2 p \tau + \varepsilon)$ $\sin 2 \varepsilon$ und ε' in der ersten Potenz vorkommen, wegfallen — es bleiben daher nur deren zweite Potenzen

übrig. Darauf gestützt finden wir $\sum \frac{K' N'}{p}$ und $\sum \frac{L' M'}{p}$ und dann

$$\begin{aligned} & \sum \frac{K' N' - K' M'}{p} \\ & \sum \frac{K' N'}{p} = ab \cos(2p\tau + \varepsilon) \cos(2p\tau + \varepsilon') + \frac{b^2 \Pi}{p} (\cos 2p\tau \Sigma \cos^2 \varepsilon' k_1 - \\ & \quad - \sin 2p\tau \Sigma \sin^2 \varepsilon' k_2) + \frac{a^2 \Pi}{p} (\cos 2p\tau \Sigma \cos^2 \varepsilon n_1 - \sin 2p\tau \Sigma \sin^2 \varepsilon n_2) \\ & \sum \frac{L' M'}{p} = -ab \sin(2p\tau + \varepsilon) \sin(2p\tau + \varepsilon') + \\ & \quad + \frac{b^2 \Pi}{p} \left[\sin 2p\tau \Sigma \cos^2 \varepsilon' m_1 + \cos 2p\tau \Sigma \sin^2 \varepsilon' m_2 \right] - \\ & \quad - \frac{a^2 \Pi}{p} \left[\sin 2p\tau \Sigma \cos^2 \varepsilon l_1 + \cos 2p\tau \Sigma \sin^2 \varepsilon l_2 \right] \\ & \sum \frac{K' N' - L' M'}{p} = ab \cos(\varepsilon - \varepsilon') + \frac{b^2 \Pi}{p} \left[\Sigma \cos^2 \varepsilon' (\cos 2p\tau \cdot k_1 - \right. \\ & \quad \left. - \sin 2p\tau \cdot m_1) - \Sigma \sin^2 \varepsilon' (\sin 2p\tau \cdot k_2 + \cos 2p\tau \cdot m_2) \right] + \\ & \quad + \frac{a^2 \Pi}{p} \left[-\Sigma \cos^2 \varepsilon (\sin 2p\tau \cdot k_2 + \cos 2p\tau \cdot m_2) + \right. \\ & \quad \left. + \Sigma \sin^2 \varepsilon (\cos 2p\tau \cdot k_1 - \sin 2p\tau \cdot m_1) \right]. \end{aligned}$$

Die Werte der Ausdrücke $\cos 2p\tau \cdot k_1 - \sin 2p\tau \cdot m_1$ und $\sin 2p\tau \cdot k_2 + \cos 2p\tau \cdot m_2$ sind, wie man sich leicht überzeugen kann, einander gleich $= \varrho$, wobei

$$\varrho = \frac{5}{2} \cos 4p\tau - \frac{\sin 4p\tau}{2p\tau} - \cos 2p\tau + \frac{\sin 2p\tau}{4p\tau},$$

folglich ist

$$\sum \frac{K' N' - L' M'}{p} = ab \cos(\varepsilon - \varepsilon') + \frac{\varrho \Pi}{p} \left[b^2 \Sigma \cos 2\varepsilon' - a^2 \Sigma \cos 2\varepsilon \right],$$

das letzte Glied kann jedoch $= 0$ gesetzt werden, und zwar aus zwei Gründen: erstens ist nach obiger Beweisführung $\Sigma \cos 2\varepsilon = 0$, zweitens haben wir für verschwindend kleine τ :

$$\varrho = \frac{5}{2} - 2 - 1 + \frac{1}{2} = 0,$$

wir bemerken jedoch, daß bisher nirgends eine Bestimmung betreffs der Größe der Zeit τ gemacht wurde; im allgemeinen aber soll diese Zeit als unendlich klein von derselben Größenordnung, wie die Umlaufsdauer des Elektrons angenommen werden.

Beschränken wir uns also auf das erste Argument, so resultiert schließlich:

$$\Sigma (K' N' - L' M') = \frac{2}{e} M_0 = a b p \cos (\varepsilon - \varepsilon').$$

Nun verbleibt noch die Berechnung des zweiten Teils der Gleichung (12), welcher $K'' L'' M'' N''$ und Produkte beider Größen enthält. Es ist leicht zu sehen, daß

$$\Sigma (K N - L M) + \frac{\Pi}{2} \left(L^2 + K^2 - \frac{M^2 + N^2}{p^2} \right) = \Sigma (K' N' - L' M') + \\ + N' K'' + K' N'' - M' L'' - L' M'' + \Sigma \frac{\Pi}{2} \left(L'^2 + K'^2 - \frac{M'^2 + N'^2}{p^2} \right),$$

denn es ist schon im vorhinein ersichtlich, daß alle $K'' L''$ u. s. w. den Faktor Π besitzen werden. Es ist also noch der Gesamtdruck: $N' K'' + K' N'' - M' L'' - L' M''$ (14) herzuleiten, vor allem also die Werte von $K'' L'' M'' N''$. Es sind:

$$K'' = \frac{D}{3p^2} \left\{ [\cos (\varepsilon - \varepsilon') + \sin \varepsilon \cdot \sin \varepsilon'] \cos 2 p \tau + \sin (\varepsilon + \varepsilon') \sin 2 p \tau - \right. \\ \left. - \sin p \tau \cdot \sin (2 p \tau + \varepsilon + \varepsilon') - \cos p \tau [\cos \varepsilon \cdot \cos \varepsilon' (1 + \sin^2 p \tau) + \right. \\ \left. + \sin (\varepsilon + \varepsilon') \sin p \tau \cos p \tau + \sin \varepsilon \cdot \sin \varepsilon' (1 + \cos^2 p \tau)] \right\}$$

$$L'' = \frac{a^2 \Pi}{3 p \omega \tau} \left[\sin 2 (p \tau + \varepsilon) \cos p \tau + 2 \cos 2 (p \tau + \varepsilon) \sin p \tau - \right. \\ \left. - \sin 2 \varepsilon \cdot \cos 2 p \tau - 2 \cos 2 \varepsilon \cdot \sin 2 p \tau \right] + \\ + \frac{a \Pi}{p^2 \tau} \left[- p \tau \sin (2 p \tau + \varepsilon) - \sin (p \tau + \varepsilon) \sin p \tau + \sin \varepsilon \cdot \sin 2 p \tau \right]$$

$$M'' = \frac{D}{3p} \left\{ \sin (\varepsilon + \varepsilon') \cos 2 p \tau - \left[\cos (\varepsilon - \varepsilon') + \sin \varepsilon \cdot \sin \varepsilon' \right] \sin 2 p \tau + \right. \\ \left. + \sin p \tau \left[\cos \varepsilon \cdot \cos \varepsilon' (1 + \sin^2 p \tau) + \sin (\varepsilon + \varepsilon') \sin p \tau \cdot \cos p \tau + \right. \right. \\ \left. \left. + \sin \varepsilon \cdot \sin \varepsilon' (1 + \cos^2 p \tau) \right] - \cos p \tau \sin (2 p \tau + \varepsilon + \varepsilon') \right\}$$

$$N'' = \frac{a^2 \Pi}{3 p \omega \tau} \left[-\sin 2(p\tau + \varepsilon) \sin p\tau + 2 \cos^2(p\tau + \varepsilon) \cos p\tau + \right. \\ \left. + \sin 2\varepsilon \cdot \sin 2p\tau - 2 \cos 2\varepsilon \cdot \cos 2p\tau \right] + \\ + \frac{a \Pi}{p\tau} \left[-p\tau \cos(2p\tau + \varepsilon) + \sin \varepsilon \cdot \cos 2p\tau - \sin(p\tau + \varepsilon) \cos p\tau \right].$$

Bei den entsprechenden Multiplikationen genügt es statt K' | $a \cos(2p\tau + \varepsilon)$ zu nehmen, statt L' | $b \sin(2p\tau + \varepsilon')$ u. s. w., denn die anderen, mit dem Faktor Π versehenen Summanden bilden dann eine Reihe von Ausdrücken mit dem Faktor Π^2 .

Nach der Bildung der Produkte der Gleichung (14) erhalten wir somit endlich den Zusatz:

$$= -a^2 \Pi + \frac{a Re b^2}{3 m \omega \tau} \left\{ \cos^2 \varepsilon' \cdot \cos \varepsilon + \sin(2p\tau + \varepsilon + \varepsilon') \sin(p\tau + \varepsilon') - \right. \\ \left. - \cos(p\tau + \varepsilon') \left[\cos \varepsilon \cdot \cos \varepsilon' (1 + \sin^2 p\tau) + \sin(\varepsilon + \varepsilon') \sin p\tau \cdot \cos p\tau + \right. \right. \\ (14) \left. \left. \sin \varepsilon \cdot \sin \varepsilon' (1 + \cos^2 p\tau) \right] \right\} + \frac{a^3 Re}{3 m \omega^2 \tau} (\cos^3(p\tau + \varepsilon) - \cos^3 \varepsilon) + \\ + \frac{a^2 Re}{2 m p \omega \tau} \left[-\frac{\sin 2(p\tau + \varepsilon)}{2} + \frac{\sin 2\varepsilon}{2} \right].$$

Nachdem wir dies für alle möglichen ε summieren, verbleibt nur das erste Glied $-a^2 \Pi$. Vom obigen Teil verschwindet auf dieselbe Weise der durch die Gleichung (13) bestimmte Ausdruck.

Im ganzen erhalten wir also:

$$M_R = \frac{e}{2} (p_1 a_1^2 - p_2 a_2^2) = \frac{a b p e \cos \delta}{2} - \frac{a^2 \Pi e}{2}.$$

Die Größe $a b p \cos \delta$ (wo $\delta = \varepsilon - \varepsilon'$ gesetzt wurde) stellt uns die ursprüngliche in der XY -Ebene betrachtete Flächengeschwindigkeit der Elektronen vor, welche die Bahnen von Projektionsellipsen durchlaufen, deren Achsen a und b um den Winkel δ gegen xy -Achsen geneigt sind. Die Verminderung des Momentes, welche von einem Elektron herrührt, dessen Bahn in der Projektion auf die zur Feldrichtung senkrechte XY Ebene sich als Ellipse darstellt, hängt also nur von der Dimension der Ellipse in der Richtung x ab, d. h. in der Richtung der Wellenfortpflanzung. Sie beträgt nämlich $-\frac{\bar{a}^2 \Pi}{2} e$.

Um dieses Ergebnis mit dem von Langevin zu vergleichen, muß man den durchschnittlichen Wert \bar{a}^2 für die in allen möglichen Richtungen umlaufenden Elektronen bilden.

Wenn wir die wirklichen Bahnen der Elektronen als ungefähr kreisförmig annehmen, können wir den durchschnittlichen Wert von a^2 auf folgende Weise finden:

Es bilde die Normale zur Bahnebene den Winkel φ mit der X -Achse; dann wird die Projektion der Bahn auf die XY -Ebene eine Ellipse (oder eine Gerade), deren Größe a beträgt: $a = R \sin \varphi$ (wobei R dem wirklichen Kreisradius gleich ist), $\varphi \dots \varphi + d\varphi$ entspricht eine dem Flächenelement $2\pi \sin \varphi d\varphi$ proportionale Zahl der Bahnen (bei gleichmäßiger Verteilung der Normalen nach allen Richtungen).

Im ganzen also beträgt der Mittelwert

$$\bar{a}^2 = R^2 \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} 2\pi \sin^3 \varphi d\varphi}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} 2\pi \sin \varphi d\varphi} = R^2 \left(1 - \frac{1}{3}\right) = \frac{2}{3} R^2;$$

daraus resultiert durchschnittlich die Veränderung des Moments $-\frac{R^2 \Pi e}{3}$ (selbstverständlich muß man für Bahnen von verschiedenem R den Mittelwert von R^2 bilden).

Langevin dagegen erhielt die Gesamtabnahme des Moments: $\frac{\bar{r}^2 \Pi e}{2}$, wo \bar{r}^2 aus dem der Z -Achse entsprechenden Flächenmomente hervorgeht, also das durchschnittliche Quadrat der Projektion des Radius R auf die XY Ebene vorstellt.

Diese Größe finden wir leicht für ein Elektron, welches sich gleichmäßig rund um einen Kreis bewegt, dessen Normale mit der Z -Achse den Winkel ψ einschließt. Die Projektion dieser Bahn stellt sich als eine Ellipse mit den Achsen R und $R \cos \psi$ dar und die Bewegung des Elektrons wird durch folgende Gleichung bestimmt:

$$\begin{aligned}\xi &= R \cos p\tau \\ \eta &= R \sin p\tau \cos \psi\end{aligned}$$

[hier bilden ξ und η ein Hilfssystem von Koordinaten in den Richtungen der Ellipsenachsen].

Der Mittelwert während eines Umlaufs ist

$$\begin{aligned}\bar{r}^2 &= \frac{p}{2\pi} \int_0^{t=2\pi} (\xi^2 + \eta^2) dt = \frac{R^2}{2\pi} \int_0^{2\pi} (\cos^2 \chi + \sin^2 \chi \cos^2 \psi) d\chi = \\ &= \frac{R^2}{2} (1 + \cos^2 \psi).\end{aligned}$$

Jetzt handelt es sich noch um die Berechnung der Mittelwerte dieses Ausdrucks für alle möglichen Neigungen ψ zur Z-Achse.

Wir erhalten auf dieselbe Weise wie vorher:

$$\bar{r}^2 = 2\pi R^2 \frac{\int \sin \psi d\psi \frac{1 + \cos^2 \psi}{2}}{\int 2\pi \sin \psi d\psi} = \frac{R^2}{2} \left[1 + \frac{1}{3} \right] = \frac{2R^2}{3},$$

also ein mit dem vorigen identisches Ergebnis.

Die von uns und von Langevin berechneten Werte der durchschnittlichen Momentsveränderung sind also identisch für Elektronen, welche in allen möglichen Richtungen im Raume fast kreisförmige Bahnen, beschreiben.

Unsere Betrachtung bestätigt also das allgemeine Ergebnis von Langevin, wenigstens unter der speziellen Annahme über die Entstehung des magnetischen Feldes, die wir hier in Übereinstimmung mit Voigt betrachteten, und unter Annahme der Bewegung unter Einwirkung einer elastischen Zentralkraft. In Übereinstimmung mit Langevin schließen wir also, das die durchschnittliche Polarisierung solcher Elektronen diamagnetisch ist.

Der Übersichtlichkeit halber stellen wir alle von den Voigt'schen abweichenden Annahmen, die uns zu diesem Resultat geführt haben, nochmals zusammen.

Vor allem nahmen wir die Dauer der Entstehung des Feldes: 2τ als unendlich klein von derselben Größenordnung an, wie die Umlaufszeit des Elektrons, was den Einfluß der Entstehung des Feldes nicht nur auf die Geschwindigkeit, sondern auch auf die Lage des Elektrons zur Folge hatte. Dann berücksichtigten wir den Einfluß der örtlichen Veränderlichkeit der elektrischen Kraft auf den Verlauf der Erscheinung, ein Einfluß, der sich durchaus nicht als unbedeutend erwiesen hat — wie Voigt es glaubte — sondern im Gegenteil für das schließliche Ergebnis ganz wesentlich ist. Davon

überzeugen wir uns, wenn wir den Verlauf der Deduktionen aufmerksam verfolgen.

Gestützt auf die hiebei gemachten Bemerkungen sind wir zu folgender Behauptung berechtigt:

Die Veränderung des magnetischen Gesamtmomentes wird ausschließlich durch die Abhängigkeit der elektrischen Kraftkomponenten Y von der Lage der Elektronen im Magnetfelde bewirkt oder, was auf eins herauskommt, von der zur Ankunft der elektromagnetischen Welle an deren augenblicklichen Aufenthaltsort nötigen Zeit — denn das erhaltene Endresultat geht, wie man sich leicht überzeugen kann, ausschließlich aus dem Bestandteile der elektrischen Kraft $\frac{Rx}{r\omega}$ hervor; dagegen bleibt die Veränderung des Vektors Y mit der Zeit (abhängig von der Zeit), für einen gegebenen Ort betrachtet, und die Veränderung des magnetischen Vektors ohne irgend welchen Einfluß.

Unser Ergebnis stimmt mit dem von Langevin erhaltenen ganz überein. Mit ihm können wir also sagen:

1) Die Elektronentheorie dient zur einfachsten Erklärung der magnetischen Eigenschaften der Körper.

2) Die von dieser Theorie angenommene, kreisförmige Zentralbewegung der Elektronen um den Massenmittelpunkt des Systems bildet eine Art von Ampère'schen Molekularströmen.

3) Die allgemeine magnetische Körpereigenschaft ist der Diamagnetismus.

Auf die Theorie des Paramagnetismus gehen wir auf dieser Stelle nicht näher ein.

Zum Schlusse erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. M. Smoluchowski für Seine wohlwollenden Anregungen, sowie auch für die zahlreichen, bereitwilligen Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Tarnopol, im April 1907.

45. M. ST. WELECKI. Przyczynek do znajomości fizyologicznego działania nadnercza i adrenaliny. (*Beitrag zur Kenntnis der physiologischen Funktion der Nebenniere und des Adrenalins*). (*Sur l'action physiologique de la glande surrénale et de l'adrénaline*). Mémoire présenté par M. N. Cybulski m. t.

Brown, Sequard, Langlois und andere Forscher, welche die Unentbehrlichkeit der Nebenniere für die organische Funktion nachgewiesen haben, glaubten deren Aufgabe im lebenden Organismus in der Zerstörung oder Neutralisierung der im Blute angesammelten Gifte zu finden.

Die ersten Untersuchungen, durch welche die Klärung dieser Frage außerordentlich gefördert wurde, waren die von Cybulski und Szymonowicz, ferner die von Oliver und Schäfer beschriebenen. Die genannten Verfasser suchten die Funktion der Nebenniere zu erforschen, indem sie bei Hunden einmal das Organ nur auf einer, oder auf beiden Seiten exstirpierten und die Folgeerscheinungen beobachteten, dann normalen Tieren oder solchen ohne Nebennieren wässerige und alkoholische Nebennierenextrakte von Ochs, Kalb, Hund, Kaninchen, Taube und Frosch injizierten.

Doppelseitige Exstirpation war stets tödlich, einseitige rief keine besonderen Erscheinungen hervor. Die Exstirpation beider Nebennieren verursacht eine bedeutende Herabsetzung des Blutdruckes, der Puls wird kleiner. Die in die Venen eingeführten Nebennierenextrakte (nur die des Markes waren wirksam) rufen vor allem eine bedeutende Blutdrucksteigerung und Verlangsamung und Steigerung der Herzaktion hervor. Extrakte anderer Organe zeigten diese Wirkung nicht. Dieselben Erscheinungen, nur in geringerem Grade, verursacht das aus den Nebennierenvenen ausströmende Blut, wie es Cybulski zuerst festgestellt hat. Auf grund dieser Beobachtung kommen die Verfasser zu der Überzeugung, daß die Nebenniere ein für das Leben unumgänglich notwendiges Organ ist, daß sie eine Drüse mit innerer Sekretion ist, die eine Substanz produziert und ins Blut einführt, welche die Tätigkeit der vasomotorischen Zentren, des N. vagus und der beschleunigenden Nerven, so wie der Atmungszentren und aller Wahrscheinlichkeit nach der den Muskeltonus beherrschenden Zentren stetig unterhält. Diese Deduktionen wurden durch Versuche von Hans Strehl und Otto Weiss bestätigt, die ebenfalls feststellen, daß die Entfernung beider Nebennieren auf Hunde, Katzen, Kaninchen, Meerschweinchen, Ratten,

Mäuse und Frösche tödlich wirkte. Es wurde ferner bestätigt, was schon früher Cybulski bewiesen hatte, daß das Aufhören des Zuflusses von blutdrucksteigernder Substanz das Sinken des arteriellen Druckes nach der Exstirpation der Nebennieren bewirkt, da die Durchschneidung oder Unterbindung einer Nebennierenvene ganz ähnlich auf den Blutdruck nach der Exstirpation der zweiten Nebenniere, wie die Entfernung dieser Organe wirkt. Die Abklemmung der Vene der einen Nebenniere bewirkt das Sinken des Blutdruckes, wenn die andere exstirpiert ist. Ferner stellten sie durch Vergleich der Wirksamkeit des Nebennieren-Venenblutes mit der der Nebennierenextrakte fest, daß ein Kaninchen von $1\frac{1}{2}$ kg Gewicht in einem Tage so viel blutdrucksteigernde Substanz produzieren kann, als in 0.3734 gr Nebennierensubstanz enthalten ist. Oliver und Schäfer halten die Nebenniere ähnlich wie Cybulski und Szymonowicz für eine Drüse von innerer Sekretion. Was aber die Wirksamkeit der Nebenniere betrifft, so glauben sie, ihr Produkt, das sich in voller Wirksamkeit in der Marksubstanz der Nebenniere befindet, beeinflusse die Muskeln im allgemeinen und besonders die des Herzens und der Gefäße, deren Tonus es direkt verstärkt. Nach ihrer Entfernung wird der Muskeltonus herabgesetzt. Diese Publikationen haben eine ganze Reihe von Arbeiten hervorgerufen, von denen einige die zentrale Wirkung des Nebennierenextraktes, andere die periphere Wirkung zu beweisen scheinen.

E. von Cyon kommt auf grund längerer Untersuchung über die Wirkung der Nebennierenextrakte zu folgenden Schlüssen: Die Druckerhöhung, welche durch die intravenöse Einspritzung des Nebennierenextraktes hervorgerufen wird, beruht auf einer Erregung des ganzen vasokonstriktorischen Nervensystems, sowohl der Hirnzentra als des in den Gefäßen gelegenen, ganglionösen Apparates. Auf die Herzvagi und die Depressoren wirken die Nebennierenextrakte lähmend; während der maximalen Wirkung der Nebennierenextrakte bleibt die elektrische Reizung der Depressoren ohne jeden Erfolg. Dagegen erzeugen die Nebennierenextrakte eine sehr heftige Erregung der zentralen und der peripheren Enden der nn accellarantes. Die vorübergehende Verlangsamung der Herzschläge hängt nach Cyon nicht von einer direkten Erregung der Vaguszentren ab: sie wird durch die momentane Erregung der Hypophyse, als Folge der plötzlichen Drucksteigerung in der Schädelhöhle erzeugt.

Dabei muß aber bemerkt werden, daß die Verlangsamung der Herzschläge nur dann zu sehen ist, wenn die nn. vagi nicht geschädigt worden sind. Haben wir dagegen die nn. vagi durchschnitten, so tritt keine Verlangsamung ein. Die Verlangsamung der Herzschläge wird, wie wir daraus ersehen, nicht nur allein durch die Hypophyse hervorgerufen, sondern dies geschieht, wenn auch die Hypophyse einen Einfluß auf die Verlangsamung der Herzschläge hat, vermittels der nervi vagi.

De Dominicis spricht sich für die zentrale Wirkung des Nebennierensekretes aus, da er die Beobachtung gemacht hat, daß die der doppelseitigen Nebennierenexstirpation folgenden Symptome gänzlich den Eindruck des Shocks machen und durch vorhergehende Durchschneidung des Dorsalmarkes oder Atropineinspritzung beträchtlich hinausgeschoben werden. Dies verträgt sich nach ihm nicht mit der Auffassung einer durch die Exstirpation bedingten Autointoxikation, sondern, da sich auch aus dem Bau der Nebennieren, deren Charakter als Nervenplexus schließen läßt, sollen alle diese Erscheinungen durch Shock, Nervenlähmung hervorgerufen werden.

Andererseits beschrieb man eine ganze Reihe von Versuchen, welche die periphere Wirkung der Nebennierenextrakte zu beweisen schienen. Biedl vermochte nämlich bei Kaninchen und Hunden, bei denen Medulla oblongata durchschnitten und das ganze Rückenmark exstirpiert war, durch Injektion von Nebennierenextrakt den Kreislauf zu einem arteriellen Blutdruck von zirka 90—160 mm Hg. zu beleben und die Tiere so über eine Stunde am Leben zu erhalten.

Zu ähnlichen Schlüssen kommt auch Gottlieb.

Es gibt auch viele Autoren, welche die antitoxische Wirkung des Nebennierensekretes beschreiben.

Gourfein hat beobachtet, daß das Tier, bei dem die Nebennieren beiderseits exstirpiert worden sind, abmagert, und dann, wenn sein Gewicht mehr als um die Hälfte abgenommen hat, stirbt. Diese Folge schreibt er einer chemischen Wirkung der Nebenniere zu, indem sie eine oder mehrere im Blute angesammelten, toxischen Substanzen neutralisiert. Der Tod nach der Exstirpation der Nebenniere wird also durch eine Autointoxikation erzeugt.

Nach Dubois besteht die Hauptfunktion der Nebennieren darin, die von der Muskel- und Nerventätigkeit herrührenden, regressiven Stoffwechselprodukte zu zerstören. Sie scheinen keine besonders

dazu geeigneten Substanzen in den Blutstrom zu sezernieren, sondern ihr Zellprotoplasma scheint eine diastatische Wirkung auf sie auszuüben.

Ähnliches beschreiben Langlois und Charrin, die durch Injizieren von Pyocyaneus und Diphtheriegift eine zwei- bis dreifache Hypertrophie der Nebennieren erzeugten.

Zu anderen Resultaten kommt aber Boinett, der den Einfluß der Entfernung beider Nebennieren und der Ermüdung auf die toxische Wirkung des Neurins studierte. Es ergab sich aus seinen Versuchen als auch aus der direkten Einwirkung des Nebennierenextraktes auf Neurin *in vitro*, daß der antitoxische Einfluß der Nebenniere auf Neurin ein äußerst beschränkter ist. Das Neurin scheint hauptsächlich von den Nieren ausgeschieden zu werden.

So zeigt schon die genannte Literatur, daß den Nebennieren verschiedene Funktionen zugeschrieben werden.

Anfangs erschien eine gänzliche Klärung der Frage nach der Wirksamkeit der Substanz der Nebenniere fast unmöglich, da ihre Eigenschaften sehr wenig bekannt waren und da man die wirksame Substanz der Nebenniere nur in Extrakten hatte, aber nicht feststellen konnte, in wie starker Lösung sie sich im Extrakte befindet. Einige Eigenschaften der wirksamen Substanz der Nebenniere waren schon von den Forschern, die zuerst an der Klärung der Funktion der Nebenniere arbeiteten, beschrieben. Cybulski stellte fest, daß sie in Wasser, in Glycerin, in 1% Salzsäure und Schwefelsäure löslich ist, daß sie durch tierische Membranen dialysiert, was auf ihren kristalloiden Charakter hinweist.

Unabhängig von den Physiologen prüften auch die Chemiker den Bau der wirksamen Substanz der Nebenniere. Von größter Wichtigkeit waren die Arbeiten von Aldrich, Takamine und Poehl, welche diese Substanz, das Adrenalin, in reinem Zustande erhalten haben. Da nun jetzt die dem Tiere einzuführende Adrenalinmenge genau bestimmt werden kann, ist die Beobachtung der durch dieselben verursachten Wirkungen möglich geworden.

Vor Beginn meiner Versuche, welche einen Beitrag zur Klärung der Frage bringen sollten, ob Adrenalin auf vasomotorische Zentren oder nur auf die Gefäße wirkt, wollte ich die Folgeerscheinungen nach Einführung von minimalen und größeren Dosen von Adrenalin beobachten, um feststellen zu können, welchen Einfluß die Größe der Adrenalingaben auf die Qualität der folgenden Reaktion hat.

Zu diesen Versuchen habe ich das Adrenalin von Parke-Davis und Prof. Poehl aus Petersburg verwendet, von dem mir der letztere ein genügendes Quantum zur Verfügung gütigst geschickt hat.

Tafel I.

Gewicht des Hundes 10·070.

Normaler Blutdruck	N. Herz- tätigkeit	Dose des Adrenalins auf 1 kg des Tieres	Blutdruck nach Sekunden			Herz- tätigkeit
			5''	20''	40''	
120 mmg Hg	150	0·00004 mgr der wirks. Subst.	126	129	120	138
146	172	0·0004 mgr der wirks. Subst.	162	164	160	156
124	204	0·002 mgr der wirks. Subst.	202	208	202	120

Diese Versuche beweisen, daß die Menge des eingeführten Adrenalins und die Intensität der sich in der Tätigkeit der Gefäße und des Herzens äußernden Reaktion in inniger Beziehung zueinander stehen.

Die erste Blutdrucksteigerung und Verlangsamung der Herz-tätigkeit entsteht nach Einführung von 0·00004 mgr der wirksamen Substanz auf 1 Kilogramm des Tieres.

Die Blutdrucksteigerung ist schon nach 5 Sekunden deutlich zu sehen, erreicht den Höhepunkt nach 20 Sekunden, worauf die Gefäße gleich zu ihrem normalen Tonus zurückkehren. Größere Adrenalindosen führen eine stärkere Reaktion herbei.

Infolgedessen stellte ich die nächsten Versuche so an, daß ich immer zuerst die kleinste, bei dem Tiere wirkende Adrenalindose zu finden suchte, und ihre Wirkung bei dem gesunden Tiere und bei dem Tiere, dem ich das verlängerte Mark oder dieses samt dem Rückenmarke extirpiert hatte, beobachtete.

Versuch II.

Gewicht des Hundes: 10·30 kg.

Die erste Blutdrucksteigerung und Verlangsamung der Herz-tätigkeit tritt nach Einführung von 0·00002 mgr Adrenalin auf

1 kg des Tieres ein, niemals später als nach 5 Sekunden. Nach der Durchschneidung des verlängerten Markes sinkt der Blutdruck tief. Die gleiche Gabe von Adrenalin ruft jetzt eine ganz andere Reaktion hervor.

Die Blutdrucksteigerung tritt nicht früher als nach 20 Sekunden ein, sie erreicht niemals diese Höhe wie beim gesunden Tiere. Den Höhepunkt erreicht der Blutdruck sehr langsam und sinkt auch langsam.

Diese Unterschiede in der Reaktion auf die Einführung von Adrenalin beim gesunden Tiere und beim Tiere mit durchschnittlichem, verlängertem Mark weisen auf dessen Bedeutung für die Blutdrucksteigerung.

Tafel II.

Gewicht des Hundes 6 kg, beide Nn. vagi durchschnitten, das Tier wurde kurarisiert.

Normaler Blutdruck	Herztätigkeit	Adrenalin-gabe auf 1 kg	Blutdruck nach					Herztätigkeit
			10''	15''	25''	40''	1:30''	
190 mm kg	180	0·00017 mgr der wirks. Subst.	202	210	190	sinkt		190
194	190	0·00024 mgr der wirks. Subst.	208	212	210	sinkt		200
170	230	0·0017 mgr der wirks. Subst.	186	212	230	sinkt		230
medulla oblongata und spinalis wurden exstirpiert.								
10	210	0·00024 mgr	10	10	9	8	9	200
10	170	0·00048 mgr	3	8	9	9	—	160
6	130	0·024 mgr	6	8	22	32	22	180

Diese Versuche, wie auch viele andere ähnliche zeigen, daß nach der Exstirpation des verlängerten und des Rückenmarkes eine ganze Reihe von qualitativen und quantitativen Unterschieden in

der Reaktion der Gefäße und des Herzens auf die Einführung von Adrenalin hervortritt. Der Blutdruck steigt nach der genannten Operation viel später und nicht so hoch wie beim gesunden Tiere; von größter Wichtigkeit ist aber der Umstand, daß mit der Blutdrucksteigerung nach der Exstirpation der vasomotorischen Zentren gleichmäßig die Verbesserung der Herztätigkeit geht.

Nach einer Reihe von Versuchen erlaube ich mir folgende Schlüsse zu stellen:

1) Das innere Sekret der Nebenniere wirkt in erster Linie auf vasomotorische Zentren im verlängerten und im Rückenmarke erregend.

2) Die geringe Blutdrucksteigerung, die man nach der Exstirpation des verlängerten und des Rückenmarkes noch hervorrufen kann, hängt aller Wahrscheinlichkeit nach nicht von der erregenden Wirkung des Adrenalins auf die Muskulatur der Gefäße ab, sondern von der Erregung entweder der in der Gefäßwand existierenden, vasomotorischen Zentren, oder der Nervenendigungen in der Gefäßwand, und auch von der Herztätigkeit, die sich stets gleichmäßig mit der Blutdrucksteigerung nach der Einführung des Adrenalins verbessert.

Aus dem Physiologischen Institut der Jagellonischen Universität. Direktor: Prof. Dr. Cybulski.

46. M. M. KOWALEWSKI. *Study helminologiczne, część X. Przyczynek do bliższej znajomości dwóch ptasich tasiemców. (Études helminthologiques, A partie. Contribution à l'étude de deux Cestodes d'oiseaux).* Mémoire présenté par M. A. Wierzejski m. c.

(Planche XX).

Aploparaxis penetrans Clerc 1902. Les spécimens de cette espèce, trouvés par l'auteur dans l'intestin de *Limnocryptes gallinula* Kaup., étaient beaucoup plus jeunes que ceux qui avaient servi à Clerc (1 et 2) pour sa description. Les spécimens en question ont conservé en conséquence ses ventouses et son rostre tout à fait bien développés. L'auteur décrit d'une manière détaillée le scolex (Fig. 1, 2, 3, 4) et les organes internes (Fig. 5, 6), en les représentant sur des tableaux. Ceux-ci sont si clairs, qu'ils donnent une idée suffisante des divers détails de ces organes et qu'il n'y a pas besoin de les expliquer plus près dans ce court résumé.

Hymenolepis compressa Linton 1892. Chez cette espèce l'auteur constate l'existence de deux formes (forma major et minor) fort diverses, observées déjà par Linton (5). Les différences concernent le nombre des proglottides (270 chez forma major contre 110 chez forma minor) et les dimensions du corps (27 mm. pour forma major et 6 mm. pour forma minor) et des organes internes. Les autres détails sont bien évidents sur les figures annexées (Fig. 7, 8, 9, 10, 11).

Littérature.

1. Wl. Clerc. Contribution à l'étude de la faune helminthologique de l'Oural. Communication préliminaire II. Zoologischer Anzeiger, Bd. XXV, p. 658, 1902.
2. — Contribution à l'étude de la faune helminthologique de l'Oural. Revue suisse de Zoologie, T. 11, 1903.
3. O. Fuhrmann. Die Hymenolepisarten der Vögel. II. Allgemeiner Teil. Centralbl. f. Bakt. etc., I. Abt., Originale, Bd. XLII, Heft 7—8., 1906.
4. M. Kowalewski. Materyały do fauny helminologicznej pasorzytniczej polskiej II. Spraw. Kom. fizyogr. Akad. Um. w Krakowie, Tom XXXI, 1896.
5. Ed. Linton. Notes on avian Entozoa. Proceed. of the Un. St. Nat. Mns., Vol. XV, 1892.

Explication des tableaux.

Toutes les figures ont été exécutées à l'aide d'une chambre claire.

Explications communes à toutes les figures.

- b. p.* — poche du pénis (bursa penis).
cl. g. — cloaque génitale (cloaca genitalis).
d. ut. — conduit utérin (ductus uterinus).
d. vt. — conduit vitellin (ductus vitelliferus).
gl. mb. — glande vitelligène (glandula membranigena).
m. diag. — muscles obliques (musculi diagonales).
m. l. ex. — muscles longitudinaux externes (musculi longitudinales externi).
m. l. in. — muscles longitudinaux internes (musculi longitudinales interni).
n. — nerf latéral (nervus lateralis).
oot. — ootype (ootypus).
ovd. — oviducte (oviductus).
ovr. — ovaire (ovarium).
p. — conduit éjaculateur (ductus ejaculatorius).
r. p. — muscle rétracteur du pénis (musculus retractor penis).
r. s. — réceptacle du sperme (receptaculum seminis).
tes. — testicules (testiculi).
ut. — utérus (uterus).
v. def. — canal déférent (vas deferens).

v. ex. l. d. — canaux excréteurs latéraux dorsaux (vasa excretoria lateralia dorsalia).

v. ex. l. v. — canaux excréteurs latéraux ventraux (vasa excretoria lateralia ventralia).

vg. — vagin (vagina).

v. s. — vésicule séminale (vesicula seminalis).

v. s. in. — vésicule séminale interne (vesicula seminalis interior).

Fig. 1—6. *Aploparaxis penetrans* Clerc 1902.

Fig. 1. Coupe longitudinale dorso-ventrale de l'extrémité antérieure du Cestode avec une portion de la paroi intestinale de l'hôte. Gross. de 53 diam.

Fig. 2. Extrémité antérieure du corps du Cestode, vue par sa face dorsale. Gross. de 53 diam.

Fig. 3. Image du scolex du Cestode vu de face. Gross. de 53 diam.

Fig. 4. Crochets du rostre du Cestode. A — vis de côté, B — vis d'en bas. Gross. de 526 diam.

Fig. 5. Coupe transversale du corps du Cestode à l'endroit où les organes génitaux commencent à se différencier. Gross. de 111 diam.

Fig. 6. Coupe transversale du corps du Cestode à l'endroit où les organes génitaux sont déjà bien développés (sauf l'utérus). Gross. de 111 diam.

Fig. 7—11. *Hymenolepis compressa* Linton 1892.

Fig. 7. Extrémité antérieure du corps du Cestode avec le rostre saillant (forma minor). Gross. de 77 diam.

Fig. 8. Extrémité antér. du corps du Cestode avec le rostre rétracté (forma minor). Gross. de 77 diam.

Fig. 9. Crochets du rostre (forma minor). Gross. de 740 diam.

Fig. 10. Trois proglottides jeunes, vues par la face dorsale, montrant la situation topographique des testicules (forma major). Gross. de 77 diam.

Fig. 11. Partie de coupe transversale d'une proglottide, montrant la situation topographique des organes reproducteurs complètement développés (l'utérus excepté) et d'une partie de la musculature du corps (forma major). Gross. de 230 diam.

Nakładem Akademii Umiejętności.

Pod redakcją

Sekretarza Wydziału matem.-przyrod. Józefa Rostafińskiego.

Kraków. 1907. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, pod zarządkiem J. Filipowskiego.

14 Września 1907.





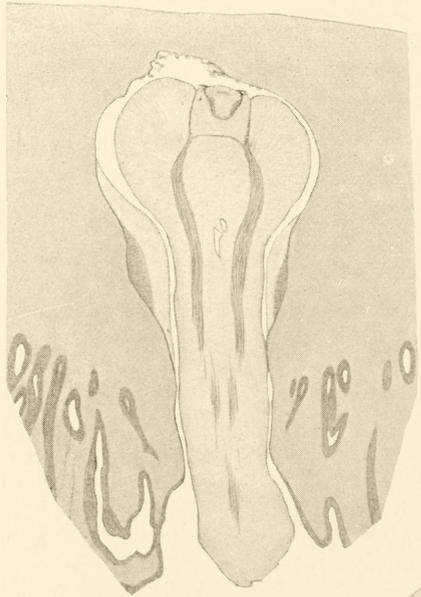


Fig. 1.

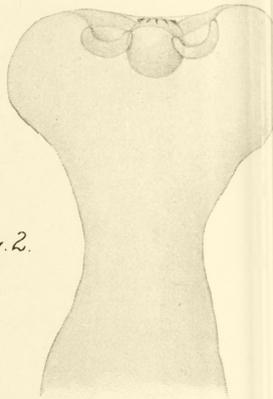


Fig. 2.



Fig. 7.

Fig. 9.

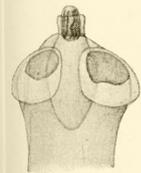
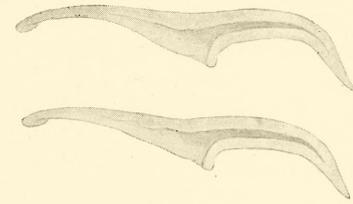


Fig. 8.

Fig. 10.

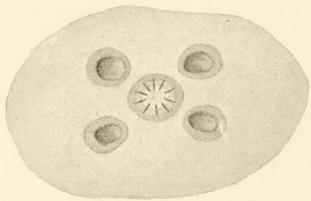
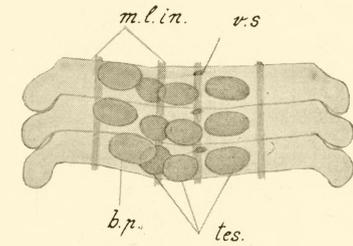


Fig. 3.

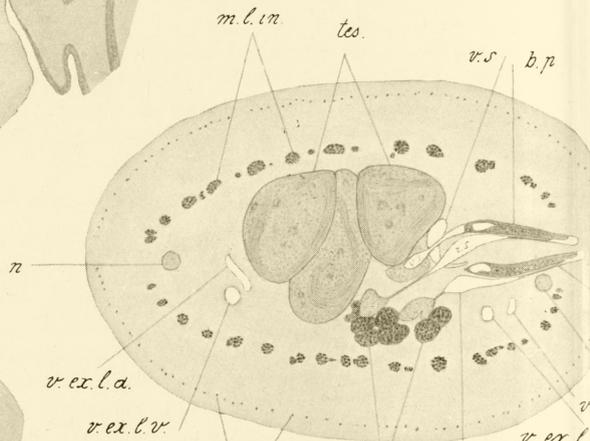


Fig. 5.



Fig. 4.

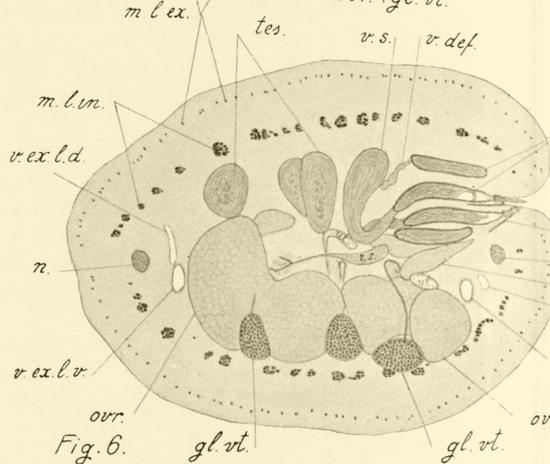


Fig. 6.

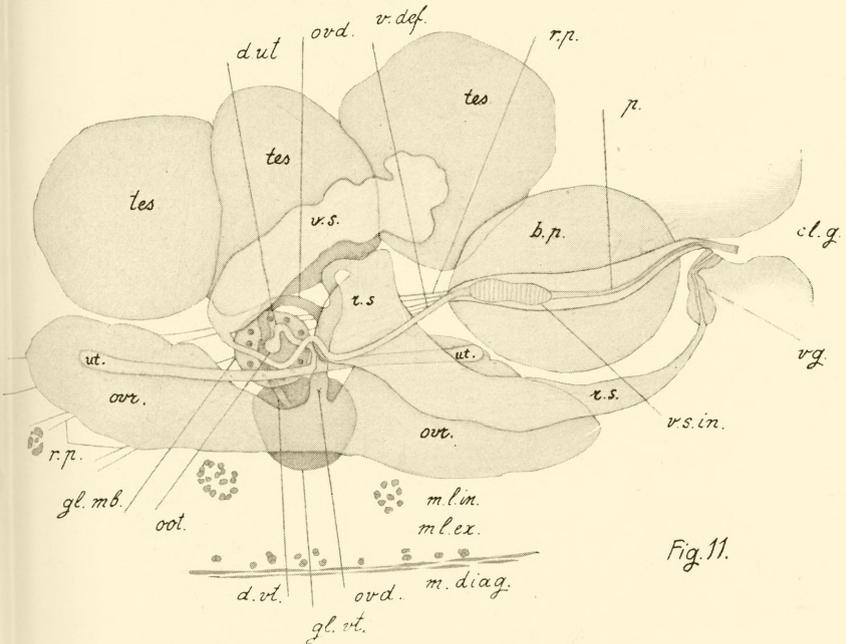


Fig. 11.

