

BULLETIN INTERNATIONAL
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE.

CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

N° 8.

Octobre

1907.

- Sommaire:** 47. M. STEPHANE DĄBROWSKI. Sur la nature chimique de la matière colorante fondamentale des urines.
48. M. A. KORN. Solution générale du problème biharmonique dans l'espace.
49. M. ST. von NIEMENTOWSKI. Sur la condensation de l'acide anthranilique avec l'éther benzoylacétique. II-e partie.
50. M. M. RACIBORSKI. Sur la croissance des cellules à pas.
51. M. M. P. RUDZKI. La gravité à Cracovie, à S. Francisco et à Dehradun, réduite à l'aide d'une nouvelle méthode.
52. M. J. MOROZEWICZ. Sur la composition chimique de la néphéline.

Séance du lundi 7 Octobre 1907.

PRÉSIDENCE DE M. K. OLSZEWSKI.

47. M. STEPHANE DĄBROWSKI. **O naturze chemicznej podstawowego barwika moczu.** (*Sur la nature chimique de la matière colorante fondamentale des urines*). Mémoire présenté par M. L. Marchlewski m. t.

I. Historique des recherches sur la matière colorante des urines.

De tous les caractères de l'urine, celui qui nous frappe le plus au premier abord, c'est sa couleur.

Les doutes, joints jusqu'à présent à la cause de ce phénomène aussi commun que la coloration jaune de l'urine, prouvent éloquemment que les recherches chimiques faites sur le pigment jaune urinaire sont accompagnées de grandes difficultés. Ces recherches ont amené les chimistes à des résultats différents, souvent contradictoires. Il suffit de suivre le cours de l'histoire de ces recherches pour se convaincre que les corps plus ou moins déterminés (et surtout ceux-ci) sous le rapport chimique, étaient pris pour de la matière colorante des urines ou pour les produits de sa décomposition.

Déjà en 1798, Foureroy et Vauquelin¹⁾ ont tâché de ré-

¹⁾ Foureroy et Vauquelin. Mémoire pour servir à l'histoire naturelle chimique et médicale de l'urine humaine etc. Annales de chimie T. 31, An. VII, p. 68.



soudre la question de la coloration de l'urine. Ils croyaient que cette coloration dépendait de l'urée, ce qui a été ensuite contesté par Berzélius, lequel a démontré que l'urée est un corps incolore.

Un an plus tard (1799), le célèbre chimiste français Louis Proust publia en espagnol ses premières recherches sur la matière colorante de l'urine¹⁾.

Proust affirma que l'urine normale contient deux substances colorantes: l'une d'elles, la „substance rosacée“, imprègne les dépôts des urates et de l'acide urique, nommés alors „sédiment briqueté“ ou „tartre incarnat“; l'autre — constitue une „substance fauve et résineuse“ que Proust obtenait lorsqu'il mêlait de l'acide sulfurique ou de l'ac. chlorhydrique à un extrait d'urine fraîche dépouillée de ses premiers sels; on en séparait sur le champ entre autres une „résine“ qui se déposait sous l'apparence „d'une huile noire et épaisse“ et prenait après lavage à l'eau chaude la consistance „de poix noire“. Cette substance, „rousse et foncée“, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et les alcalis, parut être à Proust „le signe de l'odeur, de la couleur et de la saveur amère des urines. Quand cette résine ne serait pas dissoute par le concours de tant de sels, il lui suffirait de fort peu d'ammoniaque pour s'y maintenir, attendu sa grande solubilité dans les alcalis²⁾“.

En même temps que la résine, Proust sépara par les acides des extraits urinaires une „substance noire particulière“, qui par des caractères bien prononcés s'écartait de la résine. Aussi insoluble dans l'eau que dans l'alcool, qui la purifie de tout reste de résine, la substance noire de Proust se dissout avec une extrême facilité dans la potasse; les acides l'en précipitent sous l'apparence „d'un caillé fromageux, noir et volumineux; quand elle est sèche, elle brille et ressemble à de l'asphalte concassé“. Proust, tout en donnant une description très précise de cette substance énigmatique, n'a pu lui trouver de rapport avec les principes constitutifs de l'organisme³⁾.

1) Louis Proust. Expériences sur l'urine. Traduites de l'espagnol des Annales de Historia Natural. Annales de chimie T. 36, An. IX. et ensuite les travaux de 1820. Faits pour la connaissance des urines et des calculs. Annales de Chim. et Phys. T. XIV, p. 237.

2) Annales de Chim. et Phys. T. XIV, p. 262.

3) „La résine de l'urine est bien différente; dissoute dans la potasse, puis précipitée par un acide, elle se ramasse en une matière poisseuse, comme une

Berzélius répéta les travaux de Proust et confirma ses résultats. En faisant bouillir l'extrait urinaire avec les acides minéraux, il obtint la „résine fauve“ (Harnharz) et la „substance noire particulière“ de Proust (schwarzes Pulver). Mais la coloration des urines dépend d'après Berzélius de „corps extractifs“ qu'il classe en deux groupes d'après leur solubilité dans l'alcool. Le premier groupe se dissout dans l'alcool absolu et donne des précipités avec les sels des métaux lourds („corps halophiles“); l'autre groupe comprend des corps extractifs, solubles seulement dans l'alcool plus faible (0,833). Les corps extractifs sont solubles dans l'eau et communiquent à l'urine sa coloration spécifique. Les composés insolubles dans l'eau, qui proviennent des pigments urinaires, ne se trouvent pas en nature dans l'urine: ils ne sont que des produits de décomposition des „corps extractifs“ sous l'influence des acides minéraux¹⁾.

Lehmann²⁾ et ensuite Scharling³⁾ dépouillèrent l'urine des principaux sels par congélation pour en extraire le pigment jaune. La substance extractive colorante (färbender Extractifstoff) de Lehmann, soluble dans l'alcool, se dédoublait en urée, et le corps de Scharling, soluble dans l'éther et insoluble dans l'eau, nommé „oxyde d'omichmyle“, n'était en grande partie que de l'acide hippurique.

En 1844, Liebig revint aux travaux de Louis Proust, oubliés depuis. Il a obtenu la „résine urinaire“, mais n'a pas

térébenthine; ses restes salissent, colorent et infectent de leur odeur les liqueurs qui accompagnent la précipitation; mais rien de tout cela n'arrive avec la matière noire; sa séparation est complète et les liqueurs en sortent blanches. Soluble dans la potasse la plus faible, je ne doute point qu'elle ne le soit aussi dans l'ammoniaque, toujours si abondante par la destruction de l'urée; mais qu'est-elle, d'où vient elle? On la trouve dans les urines; est-ce là son état primitif? est-ce une portion de charbon dont se débarrasserait l'assimilation organique? Je n'en sais rien; mais j'ai dû la faire connaître parce que peut-être un jour on lui découvrira des rapports, une filiation que nous ne soupçonnons pas pour le moment“. (Annales de Chim. et Phys. T. XIV, p. 264).

¹⁾ Berzelius. Lehrbuch der Chemie. 4-e édition (1840) V. IX. Unbestimmte thierische Materien im Harn. p. 453. „Es ist durchaus unrichtig, diese Substanzen als Bestandtheile des Harns zu betrachten. Sie sind Producte von der zersetzenden Wirkung der Säuren“ (l. c. p. 458).

²⁾ Journal f. prakt. Chem. v. XXV, p. 1.

³⁾ Annal. d. Chem. und Pharm. v. XLII, p. 265 (1842).

apprécié suffisamment les corps découverts par le chimiste français et lui fit le reproche, tout à fait injuste, comme quoi ces substances ne pouvaient être obtenues des urines fraîches, mais des urines putréfiées ¹⁾.

Après le travail de Marcet, qui se limita aux dissolvants neutres (alcool, éther) ²⁾, Scherer introduit pour la première fois l'acétate de plomb, afin de précipiter les matières colorantes inconnues et les acides minéraux dilués, pour décomposer les précipités plombiques ³⁾.

Harley précipita l'extrait urinaire à l'aide de l'eau de chaux et reprit le précipité calcique par l'alcool acidulé d'acide chlorhydrique pour en extraire son urohématine ⁴⁾.

Tichborne décolorait les extraits d'urine fraîche par le sulfate ammoniacal de cuivre. Il décomposa le précipité cuivrique par l'acide sulfurique dilué, évapora les liquides d'extraction à la consistance d'un sirop et après avoir éliminé l'urée par de l'éther et de l'alcool — reprit le résidu par l'alcool faible.

Le pigment de Tichborne, soluble facilement dans l'eau et dans l'alcool faible, est insoluble dans l'éther et l'alcool absolu; l'acétate de plomb le précipite complètement; il ne contient qu'exceptionnellement du fer.

En s'appuyant sur la composition élémentaire du corps obtenu

$$C = 67.8\%, \quad H = 13\%, \quad N = 8.56\%, \quad O = 19.41\%$$

ainsi que sur des suppositions théoriques bien éloignées des faits d'observations, Tichborne considère ce corps comme dérivé de l'acide hippurique ⁵⁾.

De 1856 à 1866 Edouard Schunck ⁶⁾ s'occupa des matières colorantes et extractives de l'urine. L'auteur tâche d'établir la définition des matières colorantes (colouring matters) et des corps

¹⁾ Annal. Chem. v. I, p. 161 (1844).

²⁾ Bibliot. Univ. de Genève, p. 144 (1852) — (cité d'après Schunck et Thudichum).

³⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. v. LVII, p. 180 (1857).

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. v. XIV, p. 164.

⁵⁾ Charles R. C. Tichborne. Research on the separation, composition and physiological source of normal urine pigment. Chemic. News, v. V (1862), p. 163.

⁶⁾ Edward Schunck. On the Colouring and Extractive Matters of Urine. Proceedings of the Royal Society v. XVI, p. 73 et 126.

extractifs (extractive matters). Le premier groupe comprend les corps qu'on trouve dans les urines à l'état primitif ou décomposé, qui sont insolubles ou difficilement solubles dans l'eau; Schunck y rapporte son „indican animal“ (uroxanthine, uroglaucine des anciens), la substance rosacée qui imprègne les dépôts de l'acide urique, ainsi que le corps noir de Proust („peculiar black substance“) qu'il fait dériver de l'indigo.

A l'exemple de Berzélius, Schunck définit comme „corps extractifs“ (extractive matters) ceux qui sont facilement solubles dans l'alcool et dans l'eau et dont dépend la coloration ordinaire des urines. Les corps extractifs donnent avec les oxydes alcalins et terreux des composés insolubles dans l'alcool ¹⁾.

Schunck distingue deux substances extractives différentes. Il précipite l'extrait urinaire, dépouillé de phosphates, de sulfates, d'acide urique et en grande partie de chlorures, par le sous-acétate de plomb qui enlève les deux corps extractifs. Le précipité plombique, lavé à l'eau est délayé dans l'acide sulfurique dilué; puis la liqueur est filtrée et privée de plomb par l'hydrogène sulfuré; enfin on élimine l'acide chlorhydrique contenu dans le filtrat par l'oxyde mercurique mélangé de mercure métallique (le chlorure mercurique se transforme dans ces conditions en chlorure mercurieux insoluble); on enlève le mercure du liquide par l'hydrogène sulfuré, on évapore le filtrat à la température ordinaire pour reprendre ensuite le sirop résiduel par l'éther, puis par l'alcool.

Le corps „extractif“, soluble dans l'éther, appelé par Schunck „urian“, ainsi que celui soluble seulement dans l'alcool („urianine“) contiennent pour cent:

	urian	urianine
C	51.23%	46.24%
H	5.38 „	5.47 „
N	1.26 „	2.83 „
O	42.13 „	45.46 „

L'urian bouilli avec l'acide sulfurique se dédouble en résidu résineux (urorétine), tandis que l'urianine donne dans les mêmes conditions une poudre noire (uromélanine) qui rappelle par ses propriétés la substance noire particulière de Proust. L'urian et l'uria-

¹⁾ E. Schunck loc. cit. part II, p. 130.

nine rappellent dans leurs relations réciproques l'indican et l'indicane.

En même temps que Schunck tâchait de préciser la nature chimique des „corps extractifs“, Thudichum travaillait à la matière colorante fondamentale de l'urine¹⁾.

Ce corps, appelé par l'auteur „urochrome“ est très instable et se dédouble sous l'influence des acides minéraux, du temps et de la chaleur en trois composés:

- 1) uropittine ou résine fauve de Proust,
- 2) acide résineux (omicholic acid),
- 3) uromélanine (substance noire particulière de Proust).

L'urochrome de Thudichum, facilement soluble dans l'eau, bien moins dans l'éther et très peu soluble dans l'alcool, peut être obtenue par trois méthodes différentes:

1) on extrait par l'éther le sirop urinaire acidifié d'acide chlorhydrique, puis on précipite le résidu après l'évaporation de l'éther par le sous-acétate de plomb ou par l'acétate mercurique;

2) l'extrait urinaire déféqué par l'hydrate de chaux ou de baryum est précipité à chaud par l'acétate de plomb ammoniacal. Le précipité plombique est délayé dans l'acide sulfurique dilué, le liquide décanté du dépôt de sulfate de plomb est alcalinisé par l'eau de baryte. Après s'être débarrassé de l'excès de baryte par l'acide carbonique, on précipite la liqueur par l'acétate mercurique qui donne un dépôt marron;

3) Enfin Thudichum précipite l'extrait urinaire, dépouillé de ses principaux sels (par le lait de chaux ou la baryte), par une solution saturée de chlorure mercurique. Le précipité lavé à l'eau et délayé dans l'alcool est privé de mercure par l'hydrogène sulfuré.

Thudichum considérait la matière colorante, obtenue par l'une de ces trois méthodes, comme un corps homogène, bien que cette opinion ne soit appuyée que sur la couleur du produit et sur ses combinaisons insolubles avec les sels de métaux lourds et n'est pas confirmée par des analyses élémentaires. L'urochrome de Thudichum, traitée par les alcalis bouillants, ne dépose pas de soufre à l'état de sulfure²⁾ et en général ne contient pas de sou-

¹⁾ S. L. H. Thudichum. The colouring matter of urine. The British medical Journal. Vol. II (1864), p. 509.

²⁾ Thudichum. l. c. p. 516.

fre. Dans les travaux ultérieurs, Thudichum combattait l'opinion de Maly¹⁾ qui croyait voir entre le pigment urinaire, l'urochrome et l'hydrobilirubine une filiation très étroite. Mais les propriétés physiques et chimiques de l'urochrome l'en séparent d'une manière distincte²⁾.

Vingt sept ans se sont écoulés depuis les travaux de Schunck et de Thudichum sans que de nouvelles recherches aient paru sur le pigment fondamental de l'urine. Les difficultés liées aux investigations chimiques des substances analogues au pigment urinaire ont contribué à remplacer les méthodes purement chimiques par les méthodes physiques, avant tout par l'analyse spectrale.

Depuis, la précision des notions sur les pigments animaux reposait principalement sur les caractères et la position des bandes d'absorption dans le spectre. Ce point de vue eut pour résultat la mise en doute, dans les travaux contemporains, de l'existence d'un pigment jaune urinaire qui — tout en donnant lieu à la coloration spécifique des urines — n'avait pas de bandes d'absorption caractéristiques dans son spectre.

De là, la conviction que l'urobiline seule cause la coloration des urines.

Mais déjà en 1876 Vierordt³⁾ démontra par ses recherches spectrophotométriques que l'urine normale contenait plus d'un seul pigment.

Ces recherches ont attiré l'attention de A. Garrod, qui dans son travail, fait en 1894, tâcha de nouveau de résoudre la question de la matière colorante fondamentale de l'urine⁴⁾. Garrod croit que l'urobiline ne peut constituer la matière colorante principale de l'urine. Les solutions d'urobiline, bien que très faibles, présentent déjà une bande nette, bien plus distincte que l'obscurcissement à bords estompés près de la ligne F, obtenu par l'examen de l'urine normale en couches épaissies (après addition d'un acide minéral).

¹⁾ Rich. Maly. Untersuchungen über die Gallenfarbstoffe. *Annalen d. Chem. und Pharm.* V. 163 (1871), p. 90.

²⁾ J. L. W. Thudichum. Further Researches on Bilirubin and its Compounds. *Journ. of the Chem. Society. New Series.* vol. XVII (1875), p. 397 et 401.

J. L. W. Thudichum. Sur les alcaloïdes, principes immédiats de l'urine humaine. *Compt. Rend.* V. 106, p. 1803. (1888).

³⁾ Vierordt. *Die Quantitative Spectralanalyse.* Tübingen, 1876, p. 78.

⁴⁾ A. Garrod. A contribution to the study of the yellow colouring matter of the urine. *Proceedings of the Royal Society.* Vol. LV, p. 394.

Ensuite, la substance colorante jaune, obtenue des précipités plombiques, ne se dissout pas dans le chloroforme, tandis que l'urobiline s'y dissout avec facilité (observation de Lewis Jones). Garrod partage l'opinion de L. Jones, d'après laquelle la coloration de l'urine est due à un pigment qu'on peut nommer selon Thudichum „urochrome“, sans nier ce fait positif, savoir que les urines normales contiennent des traces d'urobiline. Mais la quantité d'urobiline est insuffisante pour provoquer la coloration des urines; dans les affections fébriles, leur couleur est seulement altérée par la présence d'une plus grande quantité d'urobiline.

Si ni l'urobiline, ni l'hématoporphyrine, ni enfin l'uroérythrine ne sont la cause principale de la coloration des urines normales il faut donc l'attribuer à la présence d'une substance jaune, dont les solutions, même concentrées, ne présentent pas de bandes d'absorption.

Pour obtenir le pigment jaune urinaire, Garrod ne s'est servi d'aucune méthode, employée par ses prédécesseurs. Pour séparer l'urobiline ainsi que les traces de l'hématoporphyrine, Garrod saturait l'urine par du sulfate d'ammoniaque ajouté en poudre en excès. Le pigment jaune reste en solution. Le liquide filtré est additionné d'alcool absolu qui dissout la matière colorante jaune. On sépare la couche alcoolique, et après évaporation de l'alcool le résidu est d'abord repris par l'éther pour dissoudre le sulfate d'indoxyle, ensuite par l'alcool qui extrait la matière colorante jaune. La solution alcoolique est versée dans de l'éther qui précipite un dépôt floconneux jaune foncé, adhérant aux parois du filtre. Garrod s'est assuré que le pigment urinaire ainsi obtenu possédait des propriétés spectrales négatives. L'analyse élémentaire de la matière colorante n'a pas été faite, vu les quantités insuffisantes que l'on obtient par la méthode de l'auteur. L'urochrome de Garrod donne des précipités plus ou moins abondants avec les mêmes sels de métaux lourds que l'urochrome de Thudichum; elle en diffère par son insolubilité complète dans l'éther; de plus, traitée par des acides, elle ne donne pas de produits solubles dans l'éther („red resin“ et „omicholic acid“ de Thudichum). Enfin l'urochrome de Garrod, attaquée par les acides bouillants, donne l'uromélanine, rappelant par là l'urianine de Schunck.

Après avoir revu tous les travaux de Proust à Garrod, comprenant un espace de temps de presque un siècle, nous arrivons

à cette conclusion que la nature chimique des „corps extractifs“ et de la matière colorante — n'a pas été précisée, malgré les laborieuses recherches de tant de chimistes éminents. Quant à „l'urochrome“, personne ne l'a obtenue à l'état pur, et les produits seuls de sa décomposition ont été soumis à l'analyse élémentaire, produits différents, du reste, suivant chaque auteur.

La définition des „corps extractifs“, proposée par Berzélius et soutenue par Schunck, fut insuffisante au point de vue chimique et, au fond, trop étroite. vu la nature chimique si complexe de ces corps énigmatiques. Dans tous les travaux précédents on a trop souvent voulu résoudre *ignotum per ignotius*.

Une nouvelle lumière a été jetée sur la nature des corps extractifs par S. Bondzyński dans son travail fait en 1897 „sur l'acide oxyprotéique, principe des urines normales, inconnu jusque-là¹⁾).

S. Bondzyński est parti d'un autre point de vue que les chimistes précédents „Si, dit-il, nous laissons de côté l'acide urique, la créatinine, qui ne proviennent pas directement de la destruction de l'albumine, ainsi que les autres corps azotés, trouvés dans les urines soit dans des cas particuliers, soit à l'état normal, mais en quantités minimales, nous devons convenir que le seul dérivé bien connu de la désassimilation des substances albuminoïdes de l'économie, c'est l'urée. Cette notion fut trouvée satisfaisante. Et cependant il suffit de jeter un coup d'oeil sur la formule simple de l'urée pour apercevoir que l'intervalle qui sépare ce corps de l'albumine (la formule de l'albumine ne saurait d'après Lieberkühn être plus simple que $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$) est si considérable que l'urée ne peut être que le produit ultime du processus bien complexe, mais peu connu, de la désintégration de l'albumine. Il nous paraissait indubitable que ce processus devait comprendre toute une série de termes successifs et que l'un de ces termes intermédiaires pouvait être pour ainsi dire saisi et observé“.

Dans cet ordre d'idées S. Bondzyński a soumis des chiens à l'empoisonnement chronique par le phosphore, car cet empoisonnement, qui modifie si profondément les échanges, „trouble justement

¹⁾ S. Bondzyński et R. Gottlieb. Ueber eine bisher unbekanntes normale Harnbestandtheil, die Oxyproteinsäure. Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1897. Nr. 34.

les fonctions d'hydratation et d'oxydation, constituant les phénomènes essentiels de la destruction des matières albuminoïdes¹.

Dans les urines des animaux empoisonnés de la sorte, l'auteur a trouvé un corps inconnu jusque-là, nommé par lui „acide oxyprotéique“, et de plus il a constaté que cet acide est un principe constant de l'urine normale de l'homme et des animaux; l'empoisonnement par le phosphore ne fait qu'augmenter l'élimination de l'acide oxyprotéique¹).

L'acide oxyprotéique contenant du soufre, moins d'azote et surtout moins de carbone, mais plus d'oxygène que l'albumine, est avant tout le produit d'oxydation de la molécule albuminoïde et se rapproche des corps obtenus artificiellement par l'oxydation de l'albumine à l'aide de permanganate de potassium (acide peroxyprotéique de Maly²).

Quelques années après, la question du nouveau produit de la désassimilation de l'albumine fut élargie et approfondie par les travaux de S. Bondzyński, S. Dombrowski et K. Panek³).

Ces auteurs ont trouvé dans les urines trois acides — savoir les acides alloxyprotéiques, oxyprotéiques et antoxyprotéiques, produits dérivés des albuminoïdes; leur individualité chimique fut précisée par des analyses élémentaires ainsi que par la manière dont ils se comportent envers les acétates de plomb et de mercure.

En analysant les sels alcalino-terreux des acides protéiques obtenus du précipité plombique, j'ai remarqué qu'en les fractionnant, par l'acétate mercurique, les premières fractions enlèvent un corps plus riche en soufre.

Comme le contenu du soufre dans les sels protéiques de mercure ou d'argent augmentait à mesure de l'intensité de leur coloration, l'idée suivante surgit dans mon esprit: le corps riche en soufre n'est-il pas justement la matière colorante, ce pigment fondamental jaune des urines que Thudichum et Garrod ont

¹) „De l'acide oxyprotéique, principe inconnu des urines“. *Przegląd lekarski* (Revue de médecine, Cracovie), Nr. 3 (1897).

²) *Sitzungber. d. k. Akad. d. Wiss. in Wien*. Bd. 91 (1885).

³) S. Bondzyński et K. Panek. De l'acide alloxyprotéique, principe de l'urine normale de l'homme. *Comp. Rend. de l'Acad. des Scien. de Cracovie* 1902.

S. Bondzyński, S. Dombrowski et K. Panek. Sur un groupe d'acides organiques, contenant du soufre et de l'azote, principes normaux des urines de l'homme. *Zeitschr. f. physiol. Chem.* Bd. XLVI, p. 83, (1905).

décrit sous le nom d'urochrome, bien qu'aucun de ces auteurs n'ait parlé du soufre contenu dans ce corps?

Pour obtenir l'acide alloxyprotéique incolore et arriver ainsi à sa composition élémentaire stable, j'ai dû enlever par le noir animal le pigment brun bordeaux qui l'accompagnait. A la suite des pertes de substance qu'occasionnait ce procédé, je l'ai remplacé par l'emploi d'acétate cuivrique qui précipitait le pigment¹⁾.

Toutes les solutions d'acides protéiques brun rouge au bout d'un certain temps donnent avec l'acétate de cuivre neutre des précipités floconneux vert gris ou vert brun, plus ou moins abondants; l'acide alloxyprotéique obtenu ensuite du filtrat était presque incolore. De plus, j'ai signalé que le précipité cuivrique exempt de corps xanthiques contenait de l'azote et du soufre et que sa composition: C 36.76%, H 3.56%, N 9.72%, S 2.57%, Cu 20.10%, démontre que ce corps est beaucoup plus riche en soufre que l'acide alloxyprotéique²⁾.

Dans la découverte des acides protéiques, termes intermédiaires de la désassimilation des substances albuminoïdes, éliminés par l'économie à l'état normal et au cours des maladies, nous trouvons la base de la solution de différents doutes et l'explication des résultats contradictoires auxquels ont abouti les recherches antérieures sur la matière colorante et les corps extractifs urinaires.

Il est aisé d'expliquer quels étaient justement les mélanges d'acides protéiques que les auteurs précédents prenaient pour des corps chimiquement homogènes, si nous appelons l'attention, sur les propriétés de ces acides, de leurs sels alcalins et terreux, sur l'action des dissolvants neutres (surtout de l'alcool et de l'éther), de divers sels (principalement des acétates de plomb et de mercure) ainsi que sur la grande sensibilité de l'urochrome soumise à l'action des acides ou des bases affaiblies.

Dès lors, il devient clair que L. Proust avait les produits de doublement des acides protéiques et de l'urochrome. Les „corps extractifs“ de Berzélius ne constituent qu'un mélange de sels alcalins, soit des acides antoxy- et oxyprotéiques, soit de ces mêmes acides avec l'urochrome et l'acide alloxyprotéique.

1) Le travail de Tichborne (1862) qui décolorait les urines à l'aide de sulfate ammoniacal de cuivre (à l'exemple de M. de Luna) m'était inconnu alors.

2) Zeit. f. physiol. Chem. T. XLVI, p. 103, 111 et 112.

Liebig, qui a répété les expériences de Proust, obtint les mêmes produits de décomposition des corps protéiques que l'auteur français.

Le précipité plombique de Scherer fut constitué par le groupe des acides alloxyprotéiques et de l'urochrome.

Harley, travailla sur un mélange de sels calciques des acides alloxy-, oxyprotéiques et de l'urochrome.

Le précipité cuivrique de Tichborne contenait l'urochrome, les corps xantiques et le phosphate de cuivre.

Lehmann, Scharling et Marcet ont recherché les corps solubles dans l'éther ou dans l'éther additionné d'alcool absolu. Ces corps qu'on trouve toujours associés aux sels d'acide alloxyprotéique contiennent de l'azote, mais sont exempts de soufre; ils donnent des sels alcalino-terreux insolubles dans l'alcool, mais solubles dans l'eau, et des précipités insolubles avec les acétates de mercure et de plomb et l'azotate d'argent¹⁾.

Ces mêmes acides, indéterminés jusqu'à présent, se trouvaient dans „l'uriane“ de Schunck, corps soluble dans l'éther et obtenu du précipité plombique.

„L'uriane“ du même auteur constitue un mélange d'urochrome, d'acides alloxyprotéiques et d'hydrates de carbone, dont la présence est signifiée par le peu d'azote contenu dans ce corps²⁾.

¹⁾ S. Bondzyński, S. Dombrowski et K. Panek. Compt. Rend. de l'Acad. des Scien. de Cracovie, v. XLV, p. 451, et Zeitsch. f. phys. Chem. v. XLVI, p. 107.

²⁾ Afin de purifier „l'uriane“, Schunck traitait l'acide libre par l'oxyde mercurique et le mercure métallique, pour débarrasser les liqueurs de l'acide chlorhydrique. Il observa qu'il se formait alors un précipité organique dont il a séparé le mercure par l'hydrogène sulfuré. Le filtrat concentré, additionné d'une grande quantité d'alcool déposa un précipité gélatineux („gelatinous deposit“), soluble dans l'eau. La solution aqueuse fut précipitée par l'acétate de plomb. Après avoir séparé la première fraction jaune foncé, l'auteur a obtenu un second précipité plombique, en ajoutant au filtrat une grande quantité d'alcool.

La seconde fraction plombique lavée et séchée donna à l'analyse la composition suivante:

C — 20.4%; H — 2.55%; N — 3.59%; O — 20.65%; Pbo — 52.84%.

Schunck n'a pas soupçonné la présence du soufre dans son corps qu'on doit considérer comme le produit de décomposition de l'acide alloxyprotéique ou comme l'acide même souillé d'impuretés. On peut s'en convaincre en comparant la composition élémentaire du corps de Schunck (calculé exempt de plomb) avec l'acide alloxyprotéique (calculé de son sel d'argent).

Thudichum se servit dans son travail de méthodes trop variées pour obtenir des corps homogènes.

Les extraits étherés de sirops urinaires, acidifiés par l'acide chlorhydrique, contenaient de même que chez Lehmann, Scharling, Marcet et Schunck des corps acides azotés, mais privés de soufre, comme il a été dit ci-dessus.

En précipitant l'extrait urinaire par l'acétate de plomb ammoniacal, l'acétate de mercure ou le chlorure mercurique ¹⁾. Thudichum obtenait un mélange de sels basiques, principalement d'acides alloxyprotéiques et d'urochrome. „L'uropittine“, „l'acide omicholique“ et „l'uromélanine“ de l'auteur sont des produits dérivés des acides protéiques.

Enfin Garrod, qui sépara l'urochrome de l'urobiline en saturant l'urine par le sulfate d'ammoniaque, avait dans ses extraits alcooliques non seulement la matière colorante jaune, mais aussi entre autres, les sels alcalins des acides antoxy- et oxyprotéiques ²⁾.

Ainsi nous arrivons à cette conclusion: „la résine rousse et la substance noire particulière“ de L. Proust, „les corps extractifs“ de Berzélius, „färbender Extractifstoff“ de Lehmann, „l'oxyde d'omichmyle“ (privé d'acide hippurique) de Scharling, „les principes immédiats“ de Marcet, „le pigment urinaire“ de Sche-

	Le corps de Schunck	Acide alloxyprotéique
C	43.24%	1.24%
H	5.41 „	5.70 „
N	7.60 „	13.55 „
S	—	2.19 „
O	43.75 „	37.23 „

Le chimiste anglais, étonné de la richesse d'azote dans le corps analysé ne l'a pas rapporté au groupe de „corps extractifs“, en général pauvres en azote.

„From the unusually large amount of nitrogen yielded by this analysis, it must be included that the oxide of Hg took up some substance differing in composition from the extractive matters, probably a product of decomposition of the latter“. (Proceed. of Royal society, v. XVI, p. 122).

¹⁾ p. 782.

²⁾ G. Klemperer pour obtenir l'urochrome suivit la méthode de Garrod avec cette modification, qu'il décolorait les urines par le noir animal; le noir lavé et séché fut extrait par l'alcool. L'extrait alcoolique du colorant fut traité d'après Garrod. Le pourcent d'azote (4.2%) que Klemperer trouve dans l'urochrome fait supposer qu'il a eu entre les mains un mélange de pigments congénères de l'urobiline qui contient presque la même quantité d'azote (4.17%). Berl. Klin. Wochenschr. (1903) v. 40, p. 313.

rer, „l'urohématine“ d'Harley, le „normal urine pigment“ de Tichborne, „l'urian“ et „l'uriane“ de Schunck, enfin „l'urochrome“ de Thudichum et celle de Garrod, toute cette nomenclature ne définit en somme que les divers mélanges des mêmes corps, à savoir des acides protéiques ou des produits qui en dérivent par l'action des acides minéraux, de la chaleur, du temps et de l'oxygène atmosphérique.

Il est évident d'après l'histoire de la question que les chimistes apercevaient un lien étroit entre la matière colorante jaune et les „corps extractifs“, qui — selon eux — possédaient le pouvoir colorant et colorigène des urines.

Mais la notion de „corps extractifs“ a été délaissée en chimie biologique comme trop aléatoire et indéfinie, et ce n'est qu'après les recherches de S. Bondzyński et de ses collaborateurs sur les acides protéiques qu'elle reprend une signification chimique précise.

C'est en établissant la quantité de soufre dans l'acide alloxyprotéique que j'ai démontré l'existence d'une matière colorante jaune, riche en soufre, ayant des analogies frappantes avec l'urochrome de Thudichum et de Garrod¹⁾.

Cette matière colorante est éliminée par l'économie en même temps que les acides protéiques incolores, en constituant ainsi un bloc de produits congénères — „substances extractives“ d'autrefois — dérivés des différents termes de la désintégration des substances albuminoïdes.

J'ai donné une description abrégée de la matière colorante jaune dans le travail précédent²⁾ tout en gardant le nom primitif de „l'urochrome“, proposé par Thudichum.

Le travail actuel fut entrepris pour établir la composition élémentaire de certains sels de l'urochrome ainsi que ceux du pigment libre, pour en connaître les propriétés et certains produits de son dédoublement; dès lors, en m'appuyant sur ces notions acquises, j'ai déterminé quels sont les rapports de l'urochrome avec l'urobiline,

¹⁾ S. Bondzyński, S. Dombrowski et K. Panek. Compt. rend. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie v. XLV, p. 445—454, ainsi que Zeitschr. f. phys. Chem., v. XLVI, p. 100—110.

²⁾ Les mêmes. Comp. Rend. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie, v. XLV, p. 454—457, ainsi que Zeitschr. f. phys. Chem. v. XLVI, p. 110—114.

et par là même avec le pigment du sang et j'en ai calculé les quantités éliminées par l'économie.

II. Partie expérimentale.

A) Recherches préliminaires.

Comme je l'ai démontré précédemment¹⁾, l'urochrome est précipitée à froid par l'acétate de cuivre. Au bout d'un certain temps (24 heures suffisent), ce réactif fait naître dans les solutions colorées des sels alcalins et alcalino-terreux des acides protéiques, un précipité floconneux vert gris ou vert brun qui enlève l'urochrome, tout en laissant en dissolution les acides protéiques.

Mais le mode d'obtention de l'urochrome des solutions brun foncé d'acides alloxyprotéiques, (savoir: ces acides protéiques que précipite le sous-acétate de plomb), aboutit à un rendement insuffisant de substance pure, afin de pouvoir en préparer certains sels et l'urochrome libre en quantité nécessaire pour faire une série d'analyses élémentaires.

Pour obtenir l'urochrome purifiée en plus grande quantité, j'en ai examiné de plus près les précipités cuivriques. J'ai déterminé particulièrement la quantité d'azote d'urochrome, de corps xanthiques, précipités en partie par l'acétate cuivrique avec la matière colorante jaune; j'ai trouvé ensuite le moyen de débarrasser cette dernière des corps puriques qui l'accompagnent; de plus, j'ai fait voir la manière dont se comporte le soufre contenu dans l'urochrome à l'égard des acides et des alcalis ainsi que la manière dont il se répartit en soufre „facilement détachable“ autrement dit „noircissant les sels de plomb“, et en soufre étherifié, — combiné à l'état d'acide sulfurique; — enfin, je me suis convaincu que l'urochrome se comportait par rapport à l'acétate de cuivre différemment, suivant qu'on la précipitait soit des urines fraîches, soit des sirops urinaires, concentrés dans le vide.

Après avoir fait ces recherches préliminaires, il a été possible de préciser, quelles étaient les conditions qui permettaient d'obtenir l'urochrome en quantité suffisante et à l'état le moins modifié.

Tout d'abord, on a déterminé comment est reparti quantitative-

¹⁾ Comp. Rend. de l'Acad. d. Sc. à Cracovie. Vol. XLV, p. 429, ainsi que Zeitsch. f. phys. Chem., vol. XLVI, p. 83.

ment l'azote de l'urochrome et celui des corps puriques dans les précipités de cuivre, obtenus des sirops urinaires. Voici la méthode employée:

10 l. d'urine normale de l'homme, concentrée dans le vide à l'état de sirop, privée de ses principaux sels et d'une grande partie d'urée par cristallisation, sont précipités par l'acétate de baryum en petit excès et par de la baryte en quantité suffisante pour alcaliniser le liquide. Le filtrat, après neutralisation à l'aide d'acide acétique, est amené à un volume déterminé.

Pour le dosage, la quantité prélevée de l'extrait urinaire correspondait toujours à 1000 emc. d'urine primitive.

1) Une portion de liquide additionnée d'acétate de cuivre à froid déposa après 48 h. un précipité floconneux, vert gris, contenant de l'urochrome ainsi que des corps xanthiques. Le précipité recueilli sur un filtre durci, lavé soigneusement, fut introduit dans un ballon de Kjeldhal et détruit à chaud à l'aide d'acide sulfurique fumant et de sulfate de potassium pour doser l'azote.

2) La liqueur filtrée du précipité précédent, obtenu à froid, déposa un nouveau précipité cuivrique, étant chauffé au bain-marie.

3) Dès lors, j'ai voulu vérifier, si le précipité réuni, obtenu directement de l'extrait urinaire par l'acétate de cuivre à chaud, contenait une quantité d'azote plus ou moins égale à la somme des deux dosages d'azote faits dans les expériences précédentes.

4) Dans l'extrait urinaire contenant des corps xanthiques, leur azote fut dosé à l'aide de deux méthodes différentes: par l'azotate d'argent en liqueur ammoniacale (méthode de Camerer, modifiée par Arnstein¹⁾ et par le sulfate cuivreux (méthode de Krüger et de Wulff²⁾).

Comme l'acétate de cuivre a précipité à froid une partie des corps xanthiques avec de l'urochrome, la quantité d'azote dosée dans ce précipité représentait la somme d'azote urochromique et purique. Pour les doser séparément, je me suis appuyé sur les propriétés suivantes de l'urochrome cuivrique fraîchement précipité: elle se dissout facilement dans l'ammoniaque faible et n'est pas

¹⁾ Huppert. Analyse des Harns. p 817 et 834. (1898).

Robert Arnstein. Ueber Bestimmung der Xanthinbasen in Harn. Zeitschr. f. phys. Chem. vol. 23, p. 417.

²⁾ Zeitsch. f. phys. Chem., vol. XX, p. 176.

reprécipitée par le nitrate d'argent en liqueur ammoniacale, qui enlève — comme on le sait — totalement les corps xanthiques.

A cet effet, on a ajouté de l'acétate de cuivre à froid à la quantité d'extrait urinaire répondant à 1000 cmc. d'urine normale. Le dépôt recueilli après 48 h. étant broyé dans l'ammoniaque affaiblie, la liqueur ammoniacale contenait le composé cuivrique de l'urochrome et peu de corps xanthiques dont la majeure partie resta dans le résidu insoluble du dépôt en question. Ne séparant pas la liqueur du résidu, le tout a été additionné de 20 cmc. de nitrate d'argent ammoniacal et laissé déposer à l'abri de la lumière.

Le précipité des composés insolubles des corps xanthiques, recueilli sur un filtre de Munktel, lavé et introduit ensuite dans un ballon de Kjeldhal, fut délayé dans un peu d'eau et chauffé avec l'oxyde de magnésium, pour en chasser les dernières traces d'ammoniaque. Après avoir détruit la substance organique par l'acide sulfurique fumant avec addition de sulfate de potassium, on a procédé au dosage d'azote comme d'ordinaire.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus:

TABLEAU I.

Azote en grammes, rapporté à 1000 ccm. d'urine.

1	2	3	4		5
Précipité, obtenu par l'acétate de cuivre à froid	Précipité, abandonné à chaud par la liqueur, séparée du résidu précédent	Précipité réuni, l'extrait urinaire étant chauffé immédiatement avec l'acétate de cuivre	Quantité totale des corps xanthiques de l'extrait urinaire déféqué par la baryte et l'acétate de baryum		Corps xanthiques contenus dans le précipité cuivrique Nr. 1
			Méthode de		
			a) Camerer-Arnstein	b) Krüger et Wulff	
0.0229	0.0172	0.0264	0.0115	0.0231	0.0074

Les nombres de ce tableau mènent aux conclusions suivantes:

a) la quantité d'azote de l'urochrome peut être calculée en déduisant de l'azote contenu dans le précipité cuivrique brut (rubrique 1-ère) l'azote des corps xanthiques (rubrique 5-ème). Cette quantité monte à 0.0155 gr. d'azote pour 1000 cmc. d'urine;

b) la détermination d'azote de la totalité des corps xanthiques,

restés dans l'extrait urinaire après défécation par la baryte et l'acétate de baryum, donne des résultats différents, suivant la méthode employée pour précipiter ces corps. En effet, le précipité cuivreux obtenu par la méthode de Krüger et Wulff contient plus d'azote que le précipité argentique de Camerer et Arnstein. Cela provient de ce que le réactif cuivreux (sulfate de cuivre et bisulfite de soude) précipite totalement les corps xanthiques et en outre l'urochrome en majeure partie. Si on déduit donc de la quantité d'azote contenue dans les précipités cuivreux de Krüger et Wulff (rubrique 4-ème) l'azote purique du précipité argentique des corps xanthiques (rubrique 4-ème a), la différence, savoir 0.0116 gr., ne détermine que l'azote urochromique; il est encore évident que la même quantité d'urine précipitée par l'acétate de cuivre à froid donne 0.0039 gr. d'azote urochromique de plus que celle précipitée par le réactif cuivreux de Krüger et Wulff;

c) la comparaison des rubriques 4-ème et 5-ème nous montre que l'acétate de cuivre ne précipite qu'une partie des corps puriques, contenus dans l'extrait urinaire. Le rapport de l'azote purique du précipité cuivrique brut d'urochrome à l'azote total de ce même précipité (rubrique 5-ème et 1-ère) atteint à peu près un tiers $\left(\frac{0.0074}{0.00229}\right)$;

d) enfin, on voit (d'après la 2-ème rubrique) que la liqueur séparée du précipité cuivrique obtenu à froid donne un nouveau résidu, en la chauffant au bain-marie. Cependant, si l'extrait urinaire au lieu d'être précipité successivement à froid et à chaud se trouve d'emblée chauffé avec l'acétate de cuivre, le dépôt qui apparaît contient moins d'azote (3-ème rubrique) que les deux fractions cuivriques précédentes (rubriques 1-ère et 2-de). Cela s'explique par l'instabilité de l'urochrome: l'acétate de cuivre à froid la précipite à l'état peu modifié, tandis que le même réactif à chaud oxyde et ne précipite l'urochrome que partiellement.

Les recherches ci-dessus démontrent la manière dont est réparti l'azote entre l'urochrome et les corps xanthiques, qui composent les précipités cuivriques, obtenus des extraits urinaires.

Après quoi, il fallait examiner, comment se comporte l'azote de l'urochrome dans le cas où les extraits urinaires subissent une préparation ultérieure, pour en obtenir les sels alcalino-terreux des acides protéiques; car on pouvait s'attendre à ce que, dans ces conditions,

la quantité des corps xanthiques diminuât bien plus, qu'en employant la méthode précédente d'après laquelle l'urine, débarrassée de ses principaux sels ainsi que de la majeure partie d'acide urique, avait été traitée immédiatement par l'acétate de cuivre.

A cet effet, on a ajouté de l'acide sulfurique dilué à un volume connu d'extrait urinaire (employé dans les expériences précédentes) jusqu'au léger virement au bleu du papier rouge de Congo, en étendant ensuite la liqueur de 2 à 3 volumes d'alcool. Le dépôt des sulfates alcalins une fois filtré et lavé par l'alcool affaibli, on dilue les liqueurs alcooliques de deux à trois volumes d'eau, en y ajoutant ensuite de la baryte; l'excès de la baryte est éliminé par l'acide carbonique; le liquide filtré et concentré dans le vide à l'état de sirop est épuisé par un mélange d'alcool et d'éther (2:1) pour en extraire l'urée. Le résidu, qui contient les sels de baryum des acides protéiques, repris plusieurs fois par l'alcool à chaud, est ensuite dissous dans l'eau; 200 cme. de cette solution répondent à 2 litres d'urine primitive. J'y ai déterminé la quantité d'azote, enlevée par l'acétate de cuivre successivement à froid, puis à chaud, ainsi que l'azote des corps xanthiques contenus dans cette solution.

TABLEAU II.

Azote en grammes, rapporté à 1000 cme. d'urine.

1	2	3
Précipité par l'acétate de cuivre à froid	Précipité obtenu à chaud de la liqueur séparée du dépôt précédent	La totalité des corps xanthiques, contenus dans le sirop barytique (méthode de Camerer-Arnstein)
0.0101	0.0059	0.0071

Les nombres d'azote trouvés conduisent aux conclusions suivantes:

1) Lorsqu'on prépare les sels de baryum des acides protéiques, en passant par le „sirop urinaire barytique“, l'urochrome se trouve entraînée par les précipités que fait naître la baryte et en conséquence sa quantité diminue; si l'on retranche de la quantité totale d'azote enlevé par l'acétate de cuivre à froid (rubrique 1-ère) le tiers qu'on peut rapporter aux corps xanthiques¹⁾, on obtiendra

¹⁾ p. 794.

0.0067 gr. d'azote urochromique, c'est-à-dire à peu près la moitié du nombre trouvé antérieurement dans le même sirop urinaire simple ¹⁾.

2) On doit attribuer à la même cause la diminution parallèle de la quantité d'azote obtenu à chaud de la liqueur cuivrique, séparée du précipité de l'urochrome.

3) La quantité totale des corps xanthiques diminue, en passant de l'extrait urinaire simple au „sirop barytique“, d'où résulte que le précipité cuivrique de l'urochrome, obtenu du dernier sirop, contient aussi moins de corps xanthiques. Il est donc utile, pour préparer le composé cuivrique de l'urochrome, exempte de corps xanthiques, d'obtenir les sels alcalino-terreux des acides alloxyprotéiques, afin d'enlever ensuite de leurs solutions la matière colorante à l'aide d'acétate de cuivre, bien que ce procédé occasionne des pertes de substance.

Dans toutes ces recherches sur la répartition de l'azote dans les précipités cuivriques, on a employé les urines fraîches, concentrées dans le vide à la température de 50°.

L'influence de la concentration elle-même sur la quantité d'urochrome pouvait être démontrée par le dosage de l'azote, effectué dans le même volume d'urine soit fraîche, soit concentrée.

Des volumes égaux (400 cmc.) d'urines provenant de deux cas de fièvre typhoïde ont été déféqués par la baryte et l'acétate de baryum. Les liquides filtrés, neutralisés avec de l'acide acétique, furent traités par l'acétate de cuivre à froid, ajouté dans un cas à l'urine fraîche, dans l'autre — après l'avoir concentrée dans le vide. Après quoi, on a déterminé l'azote des précipités cuivriques.

TABLEAU III.

Azote en grammes (les nombres sont rapporté à 100 cmc.)

Précipité cuivrique obtenu de l'urine fraîche, privée de ses principaux sels	Précipité cuivrique obtenu de l'urine déféquée et concentrée dans le vide
1-er cas 0.0168	0.0077
2-ème „ 0.0142	0.007

¹⁾ p. 793.

Il est donc évident, d'après les nombres obtenus, que l'évaporation elle-même dans le vide n'est pas sans influence sur les solutions urochromiques, car l'acétate de cuivre enlève moins de matière colorante après concentration de l'urine que dans le cas d'urines fraîches, non concentrées.

Les résultats de ces investigations, résumés dans les trois tableaux ci-dessus, permettent d'établir plusieurs conditions, auxquelles doit se soumettre le mode le mieux approprié pour obtenir l'urochrome.

Le réactif caractéristique de précipitation par rapport à l'urochrome est donc l'acétate de cuivre à froid, car *ceteris paribus* il enlève plus d'urochrome et moins de corps xanthiques que le réactif cuivreux de Krüger et Wulff (sulfate de cuivre et bisulfite de soude); de plus, les précipités que fait naître le réactif cuivreux sont toujours souillés par de l'acide sulfurique (ce qui a été démontré par Krüger¹⁾ et cela empêcherait évidemment de déterminer la quantité de soufre dans l'urochrome qui est elle-même un corps sulfuré.

En outre, les composés cuivriques de l'urochrome, à peu près exempts de corps xanthiques, peuvent être obtenus des sels alcalino-terreux des acides protéiques, bien que cette méthode donne lieu à des pertes considérables en matière colorante, à la suite de la concentration des liquides et de la transformation des acides protéiques libres en leurs sels de baryum par l'action de la baryte en excès.

B) Procédés permettant d'obtenir l'urochrome.

Les recherches préliminaires sur la répartition de l'azote dans les précipités cuivriques de l'urochrome permettent d'étudier critiquement les procédés par lesquels je l'ai déjà obtenue ainsi que de déterminer les conditions auxquelles doit répondre la méthode la plus conforme aux propriétés de l'urochrome qui se prête si facilement à l'influence des agents chimiques ou physiques.

¹⁾ M. Krüger. Ueber die Fällbarkeit der Harnsäure und der Basen der Harnsäuregruppe als Kupferoxydulverbindungen. Zeitschr. f. phys. Chem. vol. XVIII, p. 351.

Dans le travail précédent¹⁾, ainsi qu'au cours du travail actuel, j'obtenais le composé cuivrique d'urochrome par deux procédés, employés auparavant pour préparer les sels calcaïques des acides protéïques.

Premier procédé.

a) L'urine déféquée par le lait de chaux et la baryte et privée ainsi des acides phosphoriques, sulfuriques et d'acide urique²⁾, débarrassée ensuite de l'excès de terres alcalines à l'aide d'acide carbonique, fut évaporée dans le vide à l'état de sirop, dont on a éliminé par cristallisation et concentration successives la majeure partie de chlorures et d'urée; le sirop résiduel repris par un mélange d'alcool et d'éther (2:1) — pour extraire le reste de l'urée — dissous ensuite dans l'eau, fut précipité par le sous-acétate de plomb qui enlève le groupe des acides alloxyprotéïques et l'urochrome. Du précipité plombique, on obtenait par le procédé connu³⁾ les sels de calcium ou de baryum des acides mentionnés, exempts de chlore. Leur solution, additionnée d'acétate de cuivre à froid, dépose le composé cuivrique d'urochrome; le dépôt lavé et séché fut ensuite analysé.

b) Pour obtenir le précipité cuivrique d'urochrome en quantité plus abondante, j'évitai l'évaporation dans le vide de l'urine (déféquée par la chaux et la baryte); mais j'ajoutai directement à la liqueur (neutralisée par l'acide acétique) de l'acétate de cuivre qui donnait lieu à un précipité vert grisâtre, contenant la matière colorante.

Second procédé. On évite l'emploi de la baryte et de la chaux. L'urine est d'abord évaporée dans le vide, puis on en sépare sur-le-champ un abondant précipité cristallin des principaux sels et de l'urée. Le sirop urinaire acidifié par l'acide sulfurique dilué jusqu'au virement bleu du papier, imprégné de rouge de Congo, est additionné d'un volume double ou triple d'alcool fort. La liqueur alcoolique acide, séparée des sulfates alcalins et étendue ensuite de 2 à 3 volumes d'eau, est alcalinisée avec de la baryte, dont l'excès

¹⁾ Comp. Rend. de l'Acad. des Sc. de Cracovie, vol. XLV, p. 431 et 439, ainsi que Zeitschr. f. phys. Chem. vol. XLVI, p. 85 et 93.

²⁾ Byasson. Journal de Pharm. et de Chimie. vol. VI. p. 20 (1882).

E. D. Baftalowskij. Jahresb. f. Thierch. (1888), p. 128.

M. Chr. Geelmuyden. Zeitschr. f. anal. Chem. vol. 31, p. 166.

³⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. vol. XLVI, p. 101.

est immédiatement précipité à l'aide d'acide carbonique. On concentre le filtrat dans le vide à l'état de sirop épais, dont on sépare encore par refroidissement et cristallisation réitérés des chlorures et de l'urée; ensuite, ce sirop, précipité par l'alcool fort, donne un résidu poisseux contenant les sels de baryum des acides protéiques. Ce sirop, nommé „barytique“, sert à la préparation de l'urochrome, soit qu'on la précipitât directement par l'acétate de cuivre à froid, soit qu'on en obtînt d'abord les sels purifiés alcalino-terreux des acides du groupe alloxyprotéique pour les employer ensuite à la préparation de l'urochrome cuivrique.

On a fait usage pour analyses élémentaires des composés cuivriques d'urochrome, obtenus des sels alloxyprotéiques, privés de chlore et préparés à l'aide des deux procédés décrits ci-dessus (c'est-à-dire sans emploi d'hydrogène sulfuré).

A côté des composés cuivriques, on a analysé d'autres sels d'urochrome.

Préparation des sels de calcium, de baryum et d'argent de l'urochrome, ainsi que de l'urochrome libre.

Sel de calcium.

Le précipité cuivrique brut de l'urochrome, obtenu directement de l'urine défectueuse par la chaux et la baryte (premier procédé *b*), lavé soigneusement, fut délayé dans de l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré à la température de 50°. La liqueur filtrée, brun rougeâtre, fut totalement privée d'hydrogène sulfuré, en la chauffant légèrement au bain-marie dans le vide et en la faisant traverser par un courant d'acide carbonique.

Cette liqueur, fortement acide au papier de tournesol, contenait 1.2 gr. de chlore (calculé comme chlorure de sodium) cependant, sans démontrer au papier rouge de Congo la présence de l'acide chlorhydrique libre; la liqueur contenait 16 gr. de résidu fixe et 0.68 gr. de matières minérales.

Quand on alcalinise la liqueur acide avec de l'eau de chaux, sa couleur de brun rougeâtre tire sur le brun; en séparant l'excès de chaux par l'acide carbonique et en concentrant le liquide dans le vide, on obtient un résidu poisseux, brun cerise, qui, laissé à l'air pendant un certain temps se trouble et se couvre d'écaillés noirâtres; l'alcool ajouté en excès fait naître un précipité amorphe, flo-

conneux de sel calcique et se colore lui-même en jaune rouge; recueilli sur le filtre et lavé à l'alcool, on en obtint à l'état sec plus de 9 gr. Exempt de corps xanthiques (retenus probablement avec une partie de la matière colorante par le sulfure de cuivre), ce précipité contenait cependant une assez forte proportion de chlore à l'état de chlorure de calcium, qu'on a pu en extraire par dissolution du sel urochromique brut dans de l'eau, et par précipitation par l'alcool, répétées successivement plusieurs fois. De la sorte, le sel séché était prêt à l'analyse élémentaire.

Sel d'argent.

Le sel de calcium de l'urochrome, obtenu à l'état brut d'une plus grande quantité d'urine, a été employé pour la préparation du sel d'argent. A cet effet, on ajoute au sel calcique, dissous dans un peu d'eau, une solution saturée d'azotate d'argent en quantité suffisante pour enlever le chlore, après quoi le filtrat est additionné d'alcool jusqu'au moment où apparaît un léger trouble. A la liqueur alcoolisée, exempte de chlore, on ajoute un excès de solution concentrée d'azotate d'argent qui fait naître un précipité abondant, amorphe et floconneux. Ce précipité est séparé de l'azotate de calcium à l'aide de lavages successifs par l'alcool à 40°, 60°, 90° centésimaux, par l'alcool absolu et l'éther. Le sel d'argent de l'urochrome obtenu de la sorte présente à l'état sec le quart du poids du sel calcique employé.

Urochrome libre.

Les difficultés qui accompagnent la préparation du sel d'argent de l'urochrome en plus grande quantité ont empêché d'obtenir l'urochrome libre de son sel d'argent. Pour atteindre autrement ce but on s'est servi du composé cuivrique de l'urochrome, obtenu des sels calciques purifiés du groupe des acides alloxyprotéiques qui ont été préparés par le second procédé (sans emploi de baryte et de chaux).

Comme nous l'avons déjà dit¹⁾, après avoir enlevé le cuivre au moyen de l'hydrogène sulfuré du composé cuivrique de l'urochrome,

¹⁾ p. 799.

la liqueur séparée du sulfure cuivrique fut concentrée sous pression réduite à la température de 40—45° dans un courant d'acide carbonique; le sirop est repris ensuite par l'alcool à 90° centésimaux qui dissout la matière colorante jaune et laisse un dépôt floconneux, contenant une assez forte proportion de résidu minéral. Lorsque à la liqueur alcoolique — couleur saturée de jaune — on ajoute trois à quatre volumes d'éther, il s'en sépare un précipité jaune, floconneux, amorphe, pendant que le liquide prend une coloration jaune paille. On recueille le précipité sur un filtre durci, on l'en sépare à l'état humide pour le sécher dans le vide sur de l'acide sulfurique; ainsi, l'urochrome libre, séchée et pulvérisée, se présentant sous la forme d'une poudre orange, est prête à l'analyse.

La quantité d'urochrome libre, obtenue de la sorte de 100 l. d'urine variait de 0.5 à 0.7 gr.

Tous les sels urochromiques et l'urochrome même, destinés à l'analyse, ont été desséchés jusqu'au poids constant sur de l'acide sulfurique dans l'appareil de H. Meyer, à la température de 50° à 55°.

Les tableaux suivants donnent la composition de ces substances:

TABLEAU IV.

Composés cuivriques de l'urochrome, préparés sans emploi d'hydrogène sulfuré par le premier procédé (I a) [l'urine concentrée et traitée par la baryte et la chaux].

	Urines normales		Urines pathologiques			
			Jaunisse		Fièvre thyphoïde	
	%	%	%	%	%	%
C		36.76 ¹⁾				
H		3.56				
Az	9.01	9.72	11.95	Soufre noirissant les sels de plomb	12.59	Soufre noirissant les sels de plomb
S	1.81	2.57	1.85	0.82; 0.73	2.34	0.91
Cu	21.64	21.38				

1) Analyse publiée dans le Zeitsch. f. Phys. Chem., vol. XLVI, p. 112.

TABLEAU V.

Sels d'argent et de calcium, préparés par le procédé I b.

	Sel de calcium A %	Sels d'argent			Acide libre calculé du sel d'argent C %	
			B %	C ²⁾ %		
C	36.10	C		22.56; 22.66	C	44.75
H	4.41	H		2.45; 2.40	H	5.78
Az	6.82	Az	4.16	4.03	Az	8.05
S	2.25	S	1.12; 1.13	1.35	S	2.25
Cu	13.99	Ag	52.08	50.06	O	39.17

TABLEAU VI.

Urochrome libre, préparée par le procédé II (sans emploi de chaux et de baryte).

	A %	B %
C	45.32	43.42
H	5.26	5.33
Az	9.49	10.78
S	5.59	5.89
O	34.34	34.58

En comparant les nombres contenus dans les tableaux V et VI, nous constatons de fortes variations du pourcent de soufre dans les préparations de l'urochrome, obtenus par ces divers procédés. Ainsi, quand on a traité l'urine fraîche ou concentrée par la baryte et la chaux (premier procédé *a* et *b*), le pourcent de soufre dans les sels de calcium et d'argent et en conséquence dans l'urochrome libre diminue et égale presque la moitié du pourcent de soufre dans l'urochrome libre, obtenue sans emploi de ces bases alcalino-terreuses (second procédé).

C) Nature du soufre dans la molécule de l'urochrome.

Cette constatation a été le point de départ des recherches sur la nature du soufre dans la molécule urochromique.

²⁾ Préparé du sel calcique A.

Déjà, dans le travail précédent¹⁾ on a remarqué que les acides bouillants séparaient le soufre de l'urochrome à l'état d'hydrogène sulfuré et les alcalis concentrés le faisaient à froid à l'état de sulfures alcalins. Les variations du pourcent de soufre dans les analyses élémentaires de l'urochrome ont conduit à la détermination quantitative du soufre qui s'y trouve légèrement lié („soufre détachable“), ainsi que de celui, qui possédait un autre état chimique, savoir: le soufre comme acide sulfurique conjugué („soufre éthérifié“).

A cet effet, j'ai préparé un composé cuivrique brut de l'urochrome de 180 l. d'urines normales, précédemment concentrées et traitées par la baryte et la chaux pour en séparer les phosphates, les sulfates et les urates en majeure partie. Au sirop urinaire traité de la sorte, on a ajouté de l'acétate de cuivre à froid pour en recueillir après un délai de deux jours un précipité vert gris d'urochrome cuivrique dont la quantité à l'état sec s'éleva à 37 gr. (précipité *A*). Ce précipité contenait, en outre, des corps xanthiques et une certaine quantité de chlore.

Le filtrat cuivrique, chauffé au bain-marie, déposa après un certain temps une petite quantité (environ 2 gr.) d'un précipité brun foncé (précipité *B*).

J'ai déterminé parallèlement dans les deux précipités obtenus de la sorte: l'azote total, le soufre total, le „soufre facilement détachable“ ou „noircissant les sels de plomb“ et le soufre à l'état d'acide sulfurique.

En outre, dans le précipité *A*, j'ai dosé la quantité d'azote des corps xanthiques ainsi que la quantité de ces derniers, qui passent dans la liqueur ammoniacale avec l'urochrome cuivrique.

Pour doser le „soufre facilement détachable“ je me suis servi de la méthode de Mörner, employée par lui dans ses recherches sur la nature du soufre dans les „corps protéiques“²⁾.

Quant à l'azote purique total du précipité cuivrique, on l'a déterminé par le procédé décrit déjà ci-dessus³⁾; et pour l'azote des corps xanthiques extraits par l'ammoniaque affaiblie de ce même précipité, on l'a séparé à l'aide d'azotate d'argent ammoniacal.

¹⁾ Compt. Rend. de l'Acad. des Sc. de Cracovie, vol. XLV, p. 456, ainsi que Zeitsch. f. phys. Chem., vol. XLVI, p. 112.

²⁾ K. A. H. Mörner. Kenntniß der Bindung des Schwefels in den Proteinstoffen. Zeitsch. f. physiol. Chem., vol. XXXIV, p. 210 et 211.

³⁾ p. 793.

TABLEAU VII.

	A z o t e			S o u f r e		
	total	total des corps xanthiques, contenus dans le précipité cuivrique	des corps xanthiques, présents dans l'extrait ammoniacal de l'urochrome	total	facilement détachable (noircissant les sels de plomb)	à l'état d'acide sulfurique ¹⁾
	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
Précipité A (précipité cuivrique brut de l'urochrome)	1) 15.264	5.535	0.799	3.575	2.17	0.36
	2) 15.131					
Précipité B (obtenu à chaud du filtrat cuivrique accompagnant le précipité A)	11.89			2.44	0.638	

Comme le composé cuivrique de l'urochrome se dissout facilement dans l'ammoniaque diluée et peut être reprécipité de sa solution ammoniacale après l'avoir neutralisée par l'acide acétique, j'ai voulu constater, si l'ammoniaque ne sépare pas de soufre à l'état de sulfure à l'instar des alcalis fixes, et par conséquent n'influe pas sur le pourcent de soufre dans l'urochrome.

J'ai opéré de la manière suivante:

Le précipité cuivrique brut de l'urochrome, desséché, fut broyé dans un mortier avec de l'ammoniaque affaiblie; on a repris le résidu par l'ammoniaque jusqu'au moment, où des traces seules d'urochrome cuivrique passèrent en solution. C'est ici qu'on a pu remarquer que le précipité cuivrique de l'urochrome à l'état sec se dissolvait dans l'ammoniaque plus difficilement qu'à l'état frais. Les liqueurs ammoniacales filtrées, acidifiées par l'acide acétique, déposèrent un précipité brun foncé; on l'a lavé, séché et pesé (sa quantité constituait 20% du précipité brut employé); il ne contenait ni chlore, ni corps xanthiques. Le résidu insoluble dans l'ammoniaque fut lavé et séché pour déterminer la quantité de soufre.

¹⁾ On a bouilli le précipité cuivrique avec l'acide chlorhydrique, additionné de chlorure stanneux.

Finalement, les précipités cuivriques tant solubles qu'insolubles dans l'ammoniaque, délayés dans de l'eau, furent décomposés à la température de 50° par l'hydrogène sulfuré, chassé ensuite du filtrat par un courant d'acide carbonique et sous pression réduite; le liquide, concentré dans le vide à l'état de sirop, fut repris par de l'alcool méthylique. La liqueur alcoolique, chargée de matière colorante jaune, après addition de 2 à 3 volumes d'éther, déposa un précipité jaune amorphe, floconneux. Ces corps, une fois séchés et ramenés à l'état de poudre jaune, ont été analysés.

Le tableau suivant contient les résultats de ces analyses:

TABLEAU VIII.

	Soufre total	
	composé cuivrique 0/o	substance libre 0/o
Précipité cuivrique soluble dans l'ammoniaque	4.22	6.75
Résidu cuivrique insoluble dans l'ammoniaque	2.08	4.10

Les nombres compris dans les tableaux VII et VIII conduisent à cette conclusion que le précipité cuivrique brut de l'urochrome, obtenu directement des extraits urinaires contient près de 68% de soufre facilement détachable par rapport au soufre total (après déduction de la petite quantité de soufre à l'état d'acide sulfurique). Ce soufre se détache par l'action des alcalis bouillants en présence de l'acétate de plomb à l'état de sulfure de plomb. De plus, le soufre „facilement détachable“ n'est pas sensible à l'ammoniaque; au contraire, on voit que le composé cuivrique soluble dans l'ammoniaque et le corps libre qui en dérive — contiennent un pourcent plus important de soufre que le précipité cuivrique primitif.

Grâce aux recherches quantitatives sur le mode d'agencement du soufre dans l'urochrome, on acquiert un nouveau point de vue

critique qui permet de comprendre les variations du pourcent de soufre dans les analyses élémentaires des sels de l'urochrome ainsi que de l'urochrome même.

Il est évident, que si l'on traite l'urine fraîche ou le sirop urinaire concentré dans le vide par la baryte et la chaux, les phosphates et les sulfates alcalins, en se précipitant à l'état de sels alcalino-terreux, mettent en liberté les bases alcalines. De leur côté, les bases libres agissent sur l'urochrome (durant le temps nécessaire à la déposition des précipités volumineux) et en détachent une partie du soufre légèrement lié.

Il découle de ces expériences que la baryte et la chaux ne peuvent être employées pour la défécation des urines. Mais cependant pour préparer l'urochrome je n'ai pu m'arrêter au second procédé¹⁾, car son rendement en substance purifiée était insuffisant. C'est alors que j'ai eu recours à une troisième méthode pour préparer l'urochrome des urines; non seulement elle a justifié la critique des procédés antérieurs, mais aussi elle a amené à des résultats plus satisfaisants.

D) Méthode propre de préparation de l'urochrome.

En m'appuyant sur les recherches préliminaires, je n'ai pas employé de sirops urinaires, car la concentration de l'urine, même dans le vide, diminue le rendement de l'urochrome de moitié, comparé au cas où l'urochrome est précipité directement des urines fraîchement déféquées (voir le tableau III).

Comme ensuite l'ammoniaque (d'après les nombres du tableau VIII) ne diminue pas le pourcent de soufre dans les préparations de l'urochrome, j'ai employé pour défécation préliminaire des urines un mélange d'acétate de baryum, de calcium et d'ammoniaque ajoutés en quantité suffisante pour précipiter complètement les acides: sulfurique, phosphorique et urique. J'ajoutai dans ce but à 1500 cmc. d'urine une solution de 18 gr. d'acétate de calcium, 8 gr. d'acétate de baryum et 6.5 cmc. d'ammoniaque à 21%; en laissant déposer le tout plusieurs heures, l'urine filtrée était neutralisée par l'acide acétique.

Vu les propriétés réductrices de l'urochrome²⁾, j'ai tâché de rem-

¹⁾ pag. 798.

²⁾ Zeitsch. f. physiol. Chem., vol. XLVI, p. 112 et 113.

placer l'acétate de cuivre par un composé cuivreux, produit au moment même de la précipitation de l'urochrome.

La méthode de Krüger et Wulff devait être délaissée, pour la raison même que les précipités cuivriques qu'on obtient sont toujours souillés par de l'acide sulfurique.

De même la méthode de P. Balke¹⁾, employée pour les composés xanthiques, a dû être rejetée: elle consiste dans l'emploi de la liqueur de Fehling et du chlorhydrate d'hydroxylamine.

Mais le composé cuivrique de l'urochrome se dissout facilement dans les alcalis et — si l'on ajoute à l'urine déféquée du chlorhydrate ou de l'acétate d'hydroxylamine, puis de la liqueur de Fehling — le précipité urochromique n'apparaît pas.

L'hydrate cuivreux, fraîchement précipité ne s'est pas montré efficace; il ne décolorait pas les solutions foncées des acides alloxyprotéiques libres au même point que l'acétate de cuivre.

Dans la méthode actuelle, j'ai employé comme précédemment l'acétate de cuivre, mais en diminuant sa réaction acide par de l'ammoniaque en quantité telle que le précipité tout d'abord formé s'est dissout; de cette manière, j'ai tâché de réduire, au moins en partie, l'action oxydante de l'acétate cuivrique.

Les urines fraîches déféquées par la solution d'acétates alcalino-terreux en liqueur ammoniacale et neutralisées à l'aide d'acide acétique, sont précipitées par l'acétate de cuivre additionné d'ammoniaque; après quoi, la liqueur est amenée à une réaction très légèrement acide. Bientôt, il se forme un précipité floconneux, amorphe, qu'on laisse déposer 24 heures, pour le recueillir ensuite sur un filtre en porcelaine (de Buchner) et le laver soigneusement à l'eau.

De 100 l. d'urines, préparées de la sorte, on a séparé le sel urochromique d'argent, en passant par son sel sodique, obtenu à son tour du sel de baryum.

Dans ce but, on a enlevé le cuivre du précipité brut de l'urochrome au moyen de l'hydrogène sulfuré à 50°; le filtrat (dont on a éliminé l'hydrogène sulfuré, en le chauffant sous pression réduite dans l'atmosphère d'acide carbonique) alcalinisé par la baryte — déposa d'abord un précipité jaune floconneux²⁾; après avoir enlevé

¹⁾ P. Balke. Zur Kenntniss der Xantinkörper. Journal f. prakt. Chemie, p. 537—566.

²⁾ La baryte enlève une partie d'urochrome; d'après l'analyse, ce précipité contient 1.16% de soufre et 27.6% de baryum.

l'excès de baryte par l'acide carbonique, on a concentré la liqueur dans le vide, puis on a précipité par l'alcool du sirop résiduel le sel de baryum et l'urochrome à l'état de flocons amorphes. Ce sel desséché contient 0.72 gr. de chlore évalué en chlorure sodique.

Pour préparer le sel d'argent, on a changé le sel de baryum en sel sodique à l'aide de solution faible de sulfate sodique; cette dernière fut ajoutée en telle quantité, qu'il restât plutôt en dissolution une trace de sel de baryum non transformé qu'un petit excès de sulfate sodique. Après quoi, la liqueur concentrée dans le vide, privée de chlore par une quantité suffisante d'azotate d'argent et filtrée — fut additionnée d'alcool et d'un excès d'azotate d'argent alcoolique. Le composé d'argent de l'urochrome, lavé de toute trace d'azotates d'abord par l'alcool très faible, puis progressivement concentré, et enfin par l'éther — fut séché et analysé.

Il possède la composition suivante:

TABLEAU IX.

Sel d'argent %		Acide libre, calculé du sel d'argent %	
C	24.60	C	42.76
H	2.85	H	4.96
Az	6.63	Az	11.53
S	2.47	S	4.29
Ag	42.86	O	36.47

Lorsque nous rapprochons la composition élémentaire de l'urochrome libre, calculée d'après son sel d'argent (qui a été préparé par la méthode décrite ci-dessus) des analyses de la matière colorante elle-même, obtenue par un autre procédé (tableau VI), on remarque une grande similitude de résultats; le soufre et l'argent montrent les plus grandes variations et si le pourcent de soufre monte, celui d'argent diminue.

Je n'ai pas pu faire toute une série d'analyses élémentaires de la matière colorante libre pour pouvoir en déduire sa formule empirique, vu les difficultés qui accompagnent la préparation de l'uro-

chrome purifiée en plus grande quantité¹⁾, ainsi que sa grande sensibilité signalée de Proust à Garrod. C'est pourquoi je me borne à présenter dans le travail actuel les analyses de l'urochrome libre (préparation B, tableau VI) le plus d'accord avec la composition de l'urochrome libre, calculée de son sel d'argent (tableau IX), ainsi que la composition moyenne, provenant de ces nombres.

TABLEAU X.

	Urochrome libre		Composition moyenne %
	1. préparation B (tableau VI) %	2. calculé du sel d'ar- gent (tab. IX) %	
C	43.42	42.76	43.09
H	5.33	4.96	5.14
Az	10.78	11.53	11.15
S	5.89	4.29	5.09
O	34.58	36.47	35.53

E) Propriétés de l'urochrome.

La matière colorante jaune des urines est un acide. Elle est, en effet, franchement acide au tournesol, forme à la manière des acides protéiques des sels de baryum et de calcium facilement solubles dans l'eau, mais insolubles dans l'alcool, ainsi que le sel d'argent. Les sels sont amorphes comme le composé cuivrique, précipité par l'acétate de cuivre des solutions acides ou neutres d'urochrome.

Je n'ai obtenu qu'à l'état amorphe les dérivés méthyliques des sels d'argent et de cuivre. Quand on ajoute au sel d'argent de l'iode de méthyle en petit excès, la substance s'échauffe spontanément à 30°—35°.

Le produit d'éthérisation insoluble dans l'éther, le benzène, difficilement soluble dans le chloroforme, se dissout avec facilité dans l'alcool méthylique. Le résidu jaune foncé, après évaporation de l'al-

¹⁾ Il a fallu employer près de 1500 l. d'urine normale pour les recherches préliminaires, les analyses élémentaires et les essais de décomposition de l'urochrome.

cool ne cristallise pas; séché sur de l'acide sulfurique, il peut être réduit à l'état de poudre.

Le produit d'éthérisation, exempt d'iode, contient du soufre; sa solution dans l'alcool méthylique après addition d'acétate de cuivre alcoolique, dépose un composé cuivrique, insoluble dans l'eau, le benzène, le chloroforme et l'alcool amylique. Cette manière de réagir du produit méthylique avec l'acétate de cuivre paraît démontrer que le cuivre substitue non seulement des groupes carboxyliques, mais aussi les groupes imidiques qui existent probablement dans la molécule urochrome.

L'urochrome libre est amorphe et se réduit en poudre jaune foncé; fraîchement préparée, elle se dissout dans l'alcool plus facilement que quand elle est desséchée. L'alcool absolu la dissout difficilement. Les solutions alcooliques d'un beau jaune doré se conservent sans altérations. L'éther en précipite un résidu léger, floconneux, de matière colorante; de même, elle est insoluble dans le benzène, l'éther acétique et le chloroforme.

Chauffée sur une lame de platine, l'urochrome se boursoufle et donne une abondante masse charbonneuse.

Action des sels.

L'urochrome est totalement précipité de ses solutions par l'acétate de cuivre, les sous-acétates de plomb et l'acétate de mercure. La solution fraîchement préparée de chlorure ferrique donne un précipité brun, floconneux.

Les acides phospho-molybdique et phospho-tungstique donnent des précipités abondants qui cependant se dissolvent facilement, quand on les lave par les acides dilués.

Le réactif de Bouchardat (l'iode dans l'iodure potassique), ainsi que l'iodure double de mercure et de potassium ne donnent aucun précipité.

Le chlorure mercurique ne forme pas de précipités dans les solutions aqueuses d'urochrome; la solution alcoolique de ce sel donne avec la solution alcoolique d'urochrome un précipité floconneux abondant.

Les chlorures d'or et de platine ne précipitent pas les solutions aqueuses ou alcooliques d'urochrome.

Action des acides et des bases.

Les solutions jaune d'or d'urochrome ne changent pas visiblement leur coloration quand on les traite par les acides minéraux à froid; elles deviennent brun rougeâtre avec les acides bouillants.

L'ammoniaque, la soude et la potasse, agissant à froid, n'altèrent pas apparemment la coloration des solutions urochromiques. Mais en réalité, déjà à froid, la soude ou la potasse concentrée détache une partie du soufre légèrement lié à la molécule de l'urochrome. On peut s'en convaincre en traitant la solution urochromique par l'acétate de plomb et la soude caustique; il se forme alors du sulfure de plomb dont la quantité augmente à mesure que la température monte.

Une trace de nitroprussiate de soude ajoutée à une solution alcaline d'urochrome donne une coloration pourpre qui pâlit et passe au brun rougeâtre pour disparaître enfin (la cystéine se comporte de la même manière)¹⁾.

L'urochrome se distingue par la facilité dont elle s'altère. Celle-ci résulte des propriétés réductrices de ce corps.

Lorsqu'on ajoute aux solutions urochromiques du chlorure ferrique et du ferricyanure de potassium, fraîchement préparés et fortement dilués (réactif de Selmi), la coloration bleue apparaît immédiatement, ainsi que sous peu un dépôt de bleu de Prusse.

L'acide iodique est réduit par l'urochrome à l'état d'acide iodhydrique; l'iode éliminé à son tour est facilement extrait par le sulfure de carbone. Cette réaction réductrice n'est propre à aucun des acides protéiques.

Ni le chlorure d'or, ni la solution ammoniacale d'argent ne sont réduits par l'urochrome.

Spectre d'absorption.

Les solutions jaune d'or de l'urochrome ne présentent aucune bande d'absorption en milieu acide ou alcalin; traitées par le chlorure de zinc et l'ammoniaque, elles ne donnent pas de fluorescence verte.

Ces faits ont été établis sur les diverses préparations de l'uro-

¹⁾ K. A. N. Mörner. Zeitsch. f. physiol. Chem. Vol. XXVIII, p. 611.

chrome, obtenue tant des urines normales qu'au cours des maladies, et ils sont indubitables.

Les solutions faibles de matière colorante jaune possèdent la propriété d'absorber fortement les rayons violets et ultra-violets. Si l'on compare le spectre des solutions, à peu près de la même concentration, d'urobiline à celles d'urochrome, il apparaît que la solution d'urobiline transmet les rayons violets dans la région du spectre où ils se trouvent absorbés par la solution urochromique. Le degré d'absorption croît à mesure qu'augmente la concentration des solutions.

Les nombreuses analyses spectrales ont démontré que l'origine de l'absorption du violet se détermine par les longueurs moyennes d'onde:

$\lambda. \lambda. 470-468$ — pour les solutions moyennement concentrées; et $\lambda. \lambda. 444-442$ — pour les solutions diluées.

F) Essais de décomposition de l'urochrome.

1. Groupe pyrrolique

R. Maly¹⁾, A. Riva, P. Chiodera²⁾ et A. Garrod³⁾, qui ont étudié la substance colorante fondamentale des urines, apercevaient des relations intimes entre cette substance et la matière colorante du sang.

D'après les dernières conclusions de A. Garrod, on doit considérer l'urochrome comme une sorte d'urobiline qui se transforme dans certaines conditions (par ex. par évaporation avec l'éther au bain-marie) en urochrome, ne possédant pas de bande d'absorption dans le spectre; cette dernière reparait à la place de la bande caractéristique de l'urobiline, quand on traite l'urochrome par de l'aldéhyde acétique, longtemps exposée au soleil.

¹⁾ R. Maly. *Annal. d. Chem. u. Pharm.*, vol. 163, p. 90 (1872).

²⁾ A. Riva. „Sulla genesi dell'urobilina“. *Gaz. med. di Torino*, vol. 47, Nr. 12 (1896).

„Sulla origine del Pigmento giallo fondamentale dell'urina. *Clinic. med. di Parma* (1896).

P. Chiodera. „Contributo allo studio della genesi del Pigmento giallo fondamentale dell'urina“. *Archiv. Ital. di Clinic. Med.*, vol. XXXV, p. 505 (1896).

³⁾ A. Garrod. *Journal of Physiol.*, vol. XXI, p. 190 (1897) et vol. XXIX p. 335 (1903).

Pour se convaincre de la justesse de cette opinion, j'ai choisi une autre voie chimique, en partant de ce point de vue que si l'urochrome dérive de la matière colorante du sang, respectivement de l'urobiline, elle doit contenir le groupement hémopyrrolique, qui constitue le noyau fondamental de la matière colorante rouge du sang des animaux et de la matière verte des feuilles, — fait démontré dans les mémorables travaux de M. Nencki et L. Marchlewski¹⁾. En outre, l'hémopyrrol sous l'action des acides et de l'oxygène donne des produits de condensation, dont le spectre d'absorption (solution ammoniacale, additionnée de chlorure de zinc) est presque identique au spectre de l'urobiline, obtenue soit de la bilirubine²⁾ — par la méthode connue — soit des urines fébriles.

Déjà la réaction au copeau résineux de sapin témoigne la présence du noyau pyrrolique, car si l'on soumet les sels urochromiques à l'action de la chaleur en présence de la poudre de zinc, les vapeurs formées, colorent le copeau, imbibé d'acide chlorhydrique, en rouge feu qui devient peu après rouge carmin foncé.

Mais cette réaction n'est pas exempte de reproches, s'il s'agit d'obtenir et de constater la présence du noyau pyrrolique.

En effet, les sels d'ammoniaque des acides saccharique et mucique³⁾, ainsi que des acides imidés (par ex. l'imide de l'acide succinique)⁴⁾, donnent du pyrrol par la voie pyrogénétique en présence de la poudre de zinc, mais ce corps se forme au cours de la réaction et n'existe point dans les corps en question. De plus, le rendement de cette méthode est très insuffisant même dans le cas où pendant l'opération on fait passer de l'hydrogène, car, à la température de la réaction, il se forme des composés stables de pyrrol-zinc (d'après Bell et Bernthsen⁵⁾).

Quant à l'urochrome, l'emploi de la poudre de zinc est superflu, car les composés alcalino-terreux de cette matière colorante ainsi que les combinaisons cuivriques, mêlées à la chaux, donnent sous l'action de la chaleur moyenne

¹⁾ M. Nencki et J. Zaleski. Opera Omnia, vol. II, p. 792 (1901).

M. Nencki et L. Marchlewski. Opera Omnia, vol. II, p. 804.

²⁾ M. Nencki et L. Marchlewski. Compt. Rend. de l'Acad. d. Scien. de Cracovie, vol. XLI, p. 336.

³⁾ Bell et Bernthsen. Ber. d. D. Ch. G., vol. XIII, p. 877 et 1049 (1880).

⁴⁾ J. Schmidt. Die Chemie des Pyrrols (1904), p. 16.

⁵⁾ Berichte d. D. Ch. G., vol. XIII, p. 878.

des vapeurs pyrroliques, révélées facilement à l'aide du copeau résineux.

Puisque la présence du noyau pyrrolique dans l'urochrome ne peut être mise en doute, j'ai tâché de déterminer quel est ce composé pyrrolique. Est-ce de l'hémopyrrol ou un autre produit dérivé du groupe pyrrolique?

Recherches de l'hémopyrrol.

1. Le composé cuivrique de l'urochrome fut soumis à la réduction avancée à l'aide d'acide iodhydrique et d'iodure de phosphonium, suivant le procédé proposé par M. Nencki et Zaleski¹⁾ ainsi que par M. Nencki et L. Marchlewski²⁾.

Dans ce but, on a chauffé au bain-marie 3 gr. de composé cuivrique d'urochrome avec 75 cmc. d'acide acétique glacial et 100 gr. d'acide iodhydrique. Après 20--25 minutes, on a ajouté à la solution par petites quantités 8 à 10 gr. d'iodure de phosphonium. La liqueur est devenue jaune clair. Après l'avoir chauffée au bain-marie pendant une demi-heure, on l'a étendue de trois volumes d'eau ce qui a troublé la liqueur et y a fait naître un précipité jaune floconneux.

On ajoute au filtrat de la soude caustique en quantité suffisante pour neutraliser l'acide iodhydrique et la majeure partie de l'acide acétique, ou d'emblée on le sursature avec de la soude caustique, comme cela a été fait dans un cas, après quoi la liqueur est immédiatement soumise à la distillation.

Le distillatum incolore n'a pas entraîné de gouttes huileuses d'hémopyrrol qu'on obtient à la réduction de l'hémine par la méthode décrite ci-dessus; le chlorure mercurique et l'acide picrique n'ont pas fait naître de précipité.

L'extrait éthéré de distillatum n'a pas donné de produits colorés de condensation, si caractéristiques pour l'hémopyrrol, avec la benzaldéhyde et la formaldéhyde en présence d'alcool saturé par le gaz chlorhydrique.

Après évaporation de l'éther, le résidu minime, acidifié par l'acide chlorhydrique, dilué et laissé à l'air un certain temps donne une coloration à peine rose.

¹⁾ M. Nencki et J. Zaleski. Opera Omnia, vol. II, p. 797.

²⁾ L. Marchlewski et M. Nencki. Opera Omnia, vol. II, p. 804.

La réduction à l'aide d'acide iodhydrique et d'iode de phosphonium, répétée trois fois avec des préparations cuivriques de l'urochrome, a toujours donné des résultats négatifs par rapport à l'hémopyrrol.

2. Pour résoudre définitivement les doutes concernant la nature chimique du groupe pyrrolique de l'urochrome, je me suis adressé à d'autres composés de l'hémopyrrol. En effet, ce corps donne avec les sels diazoïques des dérivés, obtenus et examinés par L. Marchlewski et ses collaborateurs, afin d'expliquer la position des groupes alcoyliques dans la formule de constitution de l'hémopyrrol¹⁾.

O. Fischer et E. Hepp²⁾ ont démontré que les sels diazoïques donnent avec le pyrrol et ses dérivés des composés divers, suivant la réaction alcaline ou acide du milieu, savoir: les colorants azoïques normaux (C_3H_3NH) $N:N \cdot C_6H_5$ — se forment en liqueur acide, tandis que les composés disazoïques ($C_4NH_3 \cdot N:N \cdot C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_5$) ou le mélange des colorants azo- et disazo naissent en liqueur neutre ou alcaline.

On peut distinguer les substances colorantes pyrroliques, azoïques et disazoïques d'après la manière dont elles se comportent par rapport aux acides et aux alcalis.

Mais l'hémopyrrol constitue une exception à ces règles générales observées par O. Fischer et E. Hepp. Il donne avec les sels diazoïques des disazo-dérivés en milieu acide, comme le démontrent les travaux de L. Marchlewski et de ses collaborateurs³⁾.

Il est donc évident, que, d'après la manière dont se comporte le groupe pyrrolique de l'urochrome par rapport aux sels diazoïques, on peut établir à quels dérivés pyrroliques il doit appartenir.

J'ai fait dans ce but l'expérience suivante:

3 à 4 gr. du composé cuivrique d'urochrome soigneusement broyés avec une quantité égale de chaux furent introduits dans un tube qu'on a fermé ensuite à la lampe à une extrémité. Un tampon

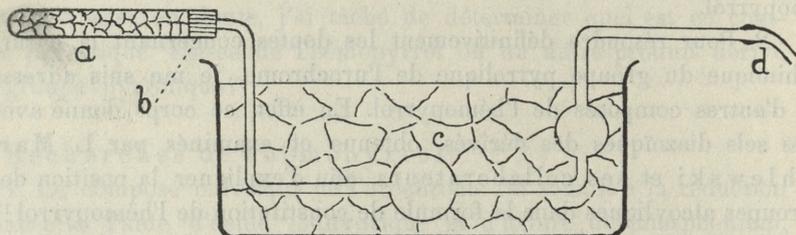
¹⁾ H. Goldmann et L. Marchlewski. Zur Kenntnis des Blutfarbstoffs. Zeitsch. f. phys. Chem., vol. XLIII, p. 415.

H. Goldmann, J. Hepter et L. Marchlewski. Studien über den Blutfarbstoff. Zeitsch. f. physiol. Chem., vol. XLV, p. 176.

²⁾ O. Fischer et E. Hepp. Ueber eine Pyrrolabkömlinge. Ber. d. C. Ch. G. vol. XIX, p. 2251.

³⁾ Zeitsch. f. physiol. Chem., vol. XLIII, p. 415 et vol. XLV, p. 178.

d'amiante est interposé entre la substance et l'autre extrémité du tube plus effilée, garnie de deux à trois ampoules, destinées à arrêter les produits de distillation, et recourbée en U.



- a* — substance mélangée à la chaux.
b — bouchon d'amiante.
c — mélange réfrigérant (-21°).
d — tube en caoutchouc pour faire le vide.

Après avoir fait le vide dans l'appareil, on a fortement refroidi (-21°) la partie en U du tube fonctionnant comme récipient. Ensuite, on a soumis à l'action de la chaleur la partie du tube contenant la substance, après quoi une huile épaisse a distillé, en se solidifiant à la température du récipient. La distillation finie, on a détaché à l'aide d'une lime le récipient en U et l'on a enlevé dans le vide le gaz ammoniac qui s'en dégageait. On a pu remarquer alors que des gouttes d'huile jaune, ayant une odeur de tabac, nageaient sur la surface de l'eau distillée. On les a extraites par l'éther, après avoir saturé la liqueur avec de la potasse.

L'extrait étheré jaunâtre fut divisé en trois portions:

a) après évaporation de l'éther dans un tube à essai, le résidu soumis à l'action de la chaleur développa des vapeurs pyrroliques, révélées aisément au moyen du copeau de sapin imbibé d'acide chlorhydrique.

b) une autre portion d'extrait étheré fut additionnée de chlorhydrate de diazobenzène, fraîchement préparé¹⁾, après quoi la solution est fortement agitée. La couche étherée se colore en jaune orange pendant que l'hémopyrrol dans les mêmes conditions fait

¹⁾ On ajoute 2.4 à 3 gr. d'acide chlorhydrique (1.19 p. s.) à 100 ccm. de chlorhydrate d'aniline $\frac{1}{5}$ N; après avoir refroidi sur de la glace les deux solutions, on introduit dans la liqueur 2 gr. d'azotite de soude.

naître une coloration brun rougeâtre qui passe successivement au brun violet.

c) la dernière portion de la solution étherée est évaporée; le résidu repris par une petite quantité d'alcool, additionné de 15 à 20 volumes de soude diluée, refroidi sur de la glace, est traité par le chlorhydrate de diazobenzène¹⁾. La liqueur se colore immédiatement en beau rouge et dépose à mesure qu'on agite la solution un précipité rouge, amorphe et floconneux de colorant disazoïque. Le colorant insoluble à peu près dans l'eau et dans l'éther, difficilement soluble dans l'alcool à froid, se dissout facilement dans du benzène.

L'acide sulfurique concentré dissout le produit rouge avec une coloration bleue; l'eau ajoutée fait naître des flocons rouge brique.

L'acide chlorhydrique donne une solution rouge pourpre qui tire ensuite sur le violet.

La solution alcoolique du composé disazoïque donne avec la potasse une belle coloration de fuchsine.

Avec l'acétate de zinc en solution alcoolique, le colorant disazoïque ne donne pas de combinaisons métalliques caractérisées par le changement de couleur de la solution, comme cela a lieu dans le cas de l'hémopyrrol. Dans le spectre donné par la solution disazoïque aucune bande d'absorption n'apparaît.

Il s'ensuit de cette expérience que le groupe pyrrolique de l'urochrome n'est pas l'hémopyrrol, qu'au contraire il se conduit à l'égard des composés diazoïques de la série benzénique, comme le pyrrol simple et ses dérivés.

3. Les propriétés optiques témoignent également de la nature chimique du groupe pyrrolique de la matière colorante fondamentale des urines.

Ainsi, j'ai soumis dans ce but à la distillation dans l'appareil décrit ci-dessus plusieurs grammes du composé cuivrique de l'urochrome mélangé à la chaux. Le distillatum fut repris par l'alcool, et la solution additionnée de chlorure mercurique alcoolique a donné un précipité pseudo-cristallin, qu'on a recueilli sur le filtre, lavé et séché;

a) une portion de ce composé mercurique, chauffé dans un tube à essai, développe des vapeurs pyrroliques, caractérisées par la réaction à l'aide du copeau résineux;

1) O. Fischer et E. Hepp. Ber. d. D. Ch. G., vol. XIX, p. 2251.

b) le reste mélangé avec de la chaux et soumis à l'action de la chaleur donne des produits pyrroliques à l'état d'huile; la solution étherée de cette dernière, acidifiée d'alcool, saturé de gaz chlorhydrique — prit après un délai de 24 heures la couleur rose du rouge pyrrolique. (On obtient le même résultat en soumettant à la distillation le composé cuivrique de l'urochrome).

Examiné au spectroscope, ce liquide ne donne pas de bande visible en milieu acide; mais vient-on à le transformer en milieu alcalin par un petit excès d'ammoniaque et à y ajouter une trace d'acétate de zinc en solution alcoolique, qu'on obtient une faible fluorescence, et une bande nette apparaît dans le spectre.

La position de cette bande (dans les solutions à peu près de la même concentration) est déterminée en longueur d'onde:

1) $\lambda = 501$ à 483 — (composé pyrrolique obtenu du précipité mercurique),

2) $\lambda = 500$ à 483 — (composé pyrrolique obtenu du précipité cuivrique).

Les recherches de J. Zaleski démontrent que le pyrrol polymérisé en solution ammoniacale, additionnée d'une trace de sel de zinc, donne au spectroscope une bande d'absorption bien limitée¹⁾. Or, la position de cette bande est identique à celle de la bande du groupe pyrrolique de l'urochrome.

Pour s'en convaincre, on a exposé à l'air pendant 4 semaines du pyrrol ordinaire, additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique; au bout de ce temps, le liquide devient brunâtre.

Le chlorure de zinc ammoniacal en solution alcoolique, ajouté au liquide suffisamment dilué, fait naître une fluorescence verte et le rayon lumineux modifié par cette solution donne un spectre à bande nette dont j'ai déterminé la position en longueur d'onde:

$$\lambda = \text{de } 500 \text{ à } 478.$$

En outre, j'ai fait des déterminations comparatives de la position des bandes d'absorption dans les spectres donnés par divers dérivés pyrroliques, savoir: d'un côté, par le groupe pyrrolique de l'uro-

¹⁾ J. Zaleski. De certaines réactions, communes au pyrrol polymérisé et à l'urobiline. Travaux de l'institut de médecine expérimentale de St. Pétersbourg (1904) ainsi que Maly's Jahresber. (1906) T. 35 p. 404.

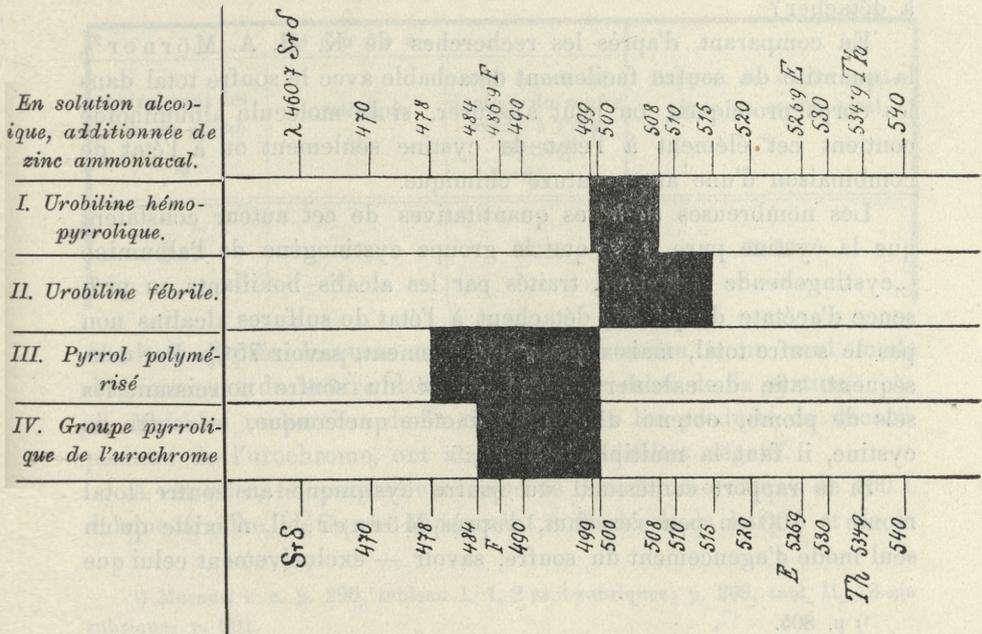
chrome et le pyrrol polymérisé, de l'autre par l'urobiline, obtenue de l'hémopyrrol et par celle des urines fébriles.

En particulier, pour transformer en urobiline l'hémopyrrol, obtenu de l'hémine, on l'a exposé à l'air pendant deux mois en solution alcoolique acidifiée par de l'acide chlorhydrique; l'urobiline des urines fébriles (appendicite, pneumonie et méningite tuberculeuse) fut préparée soit en la précipitant à l'aide de sulfate d'ammoniaque (méthode de Garrod et Hopkins), soit par l'extraction à l'aide de chloroforme (méthode de Wirsing)¹⁾.

Pour l'examen spectroscopique, on a employé des solutions alcooliques de ces corps, autant que possible de la même concentration, en y ajoutant du zinc ammoniacal.

Le tableau suivant nous présente les bandes d'absorption des solutions examinées, dont la position est déterminée par la moyenne des nombreuses analyses spectroscopiques:

TABLEAU XI.



¹⁾ Huppert. Analyse des Harns p. 528 et 533.

Il est donc évident que le groupe pyrrolique qui entre en constitution de l'urochrome possède les mêmes propriétés spectroscopiques que le pyrrol ordinaire polymérisé et tout à fait différentes de celles de l'urobiline, soit fébrile, soit hémopyrrolique. Or, déjà l'examen spectroscopique lui-même exclut la possibilité de transformer l'urobiline en urochrome et *vice-versa*, contrairement à l'affirmation des auteurs italiens et anglais.

Produits sulfurés provenant de la décomposition de l'urochrome.

2. Recherche de la cystine et de la cystéine. Déjà les recherches préliminaires ¹⁾ ont démontré que l'urochrome contient 68% de soufre, légèrement lié par rapport au total.

Ce soufre se détache facilement sous l'action de la soude caustique bouillante et de l'acétate de plomb à l'état de sulfure de plomb.

Or, il est question de savoir quel est ce groupe de corps chimiques, contenant une quantité aussi remarquable de soufre facile à détacher?

En comparant, d'après les recherches de K. H. A. Mörner ²⁾, la quantité du soufre facilement détachable avec le soufre total dans les corps protéiques, on peut s'assurer, si la molécule albuminoïde contient cet élément à l'état de cystine seulement ou à l'état de combinaison d'une autre nature chimique.

Les nombreuses analyses quantitatives de cet auteur constatent que la cystine pure ainsi que le groupe cystinogène de l'albumine („cystingebende Gruppe“), traités par les alcalis bouillants en présence d'acétate de plomb, détachent à l'état de sulfures alcalins non pas le soufre total, mais une partie seulement, savoir 75%. Par conséquent, afin de calculer de la quantité du soufre noirissant les sels de plomb, obtenu d'un albuminoïde quelconque, le soufre de cystine, il faut la multiplier par $\frac{4}{3}$.

Si le rapport centésimal du soufre cystinique au soufre total monte à 100 ou peu s'en faut, d'après Mörner, il n'existe qu'un seul mode d'agencement du soufre, savoir — exclusivement celui que

¹⁾ p. 805.

²⁾ K. H. A. Mörner. Zur Kenntniss der Bindung des Schwefels in den Proteinstoffen. Zeitsch. f. phys. Chem., vol. XXXIV, p. 207.

nous trouvons dans la cystine; si ce rapport est au-dessous de 100, il y a encore plusieurs modes de liaison ¹⁾.

Le rapport du „soufre détachable“ (calculé du sulfure de plomb) au soufre total dans les divers corps albuminoïdes est le suivant: dans la kératine des cornes des ruminants = 100, la sérum-albumine = 100, la sérum-globuline = 92, la kératine de la membrane coquillière de l'oeuf = 78, le fibrinogène = 58, l'ovalbumine cristallisée = 36. Ces nombres conduisent Mörner à la conclusion que la totalité de soufre se trouve à l'état de cystine dans les quatre premiers corps protéiques, la moitié dans le fibrinogène et le tiers dans l'albumine cristallisée ²⁾.

L'origine albuminoïde probable de l'urochrome a fait naître en moi l'idée, que le soufre dans la molécule urochromique se trouve à l'état de cystine de même que dans les corps protéiques riches en soufre.

Les considérations de Mörner appliquées au précipité cuivrique brut de l'urochrome ³⁾ ont donné les résultats suivants:

TABLEAU XII.

S o u f r e			Rapport du soufre cystinique au soufre total %
noircissant les sels de plomb %	cystinique %	total (après déduction du soufre oxydé à l'état H_2SO_4) %	
2.17	2.89	3.215	89.89

résultats d'après lesquels on pourrait s'attendre à un seul mode d'agencement du soufre dans l'urochrome: celui de la cystine.

Mais les recherches de la cystine dans les produits de décomposition de l'urochrome, ont abouti à un résultat négatif.

A cet effet, le composé cuivrique de l'urochrome obtenu de 100 l. d'urine fraîche, déféquée auparavant à l'aide de la baryte et de la

¹⁾ Mörner, l. c. p. 296, tableau I. 1, 2 et 3 rubriques; p. 299, tabl. II, 18-me rubrique; p. 301.

²⁾ Mörner, l. c. p. 302 et 303.

³⁾ Voir le texte, tableau VII.

chaux, fut privé de cuivre au moyen d'hydrogène sulfuré; on a concentré le filtrat sous pression réduite (dans un courant de gaz carbonique) jusqu'au volume de 500 cmc.

Après avoir déterminé le soufre total ainsi que le soufre „facilement détachable“, le liquide brun cerise foncé fut chauffé dans un ballon au bain-marie à la température de 90—94° avec 56 cmc. d'acide chlorhydrique (1.185 p. sp.); l'ouverture du ballon, munie d'un bouchon à deux tubes, dont l'un, garni d'une soupape de mercure, pénétrait au fond du liquide, tandis que l'autre, long tube abducteur, s'enfonçait dans un petit barboteur rempli de solution d'acétate de plomb¹⁾. Au début, on a fait circuler un courant d'acide carbonique à travers tout l'appareil pour en chasser l'air. L'hydrogène sulfuré, dégagé pendant l'hydrolyse, fut dosé d'après le sulfure de plomb qu'il avait déposé dans le barboteur. Une fois l'opération finie, on a filtré le liquide brun foncé sur de l'amiant, en recueillant de la sorte un corps noir pulvérulent. On a ajouté au filtrat foncé du chlorure de baryum pour doser l'acide sulfurique, formé pendant l'hydrolyse de l'urochrome. De plus, j'ai remarqué que le soufre libre après l'hydrolyse se trouve déposé en petite quantité sur le col du ballon.

La répartition du soufre de l'urochrome, soumise à l'action de l'acide chlorhydrique à 94° C, est représentée dans le tableau suivant:

TABLEAU XIII.

Soufre en grammes [rapporté au total du liquide (470 cc.)]				
Total	facilement détachable	éthérifié (à l'état de H ₂ SO ₄)	volatil (à l'état de H ₂ S)	de la substance noire
0.4685	0.2138	0.0697	0.0084	0.0567
100%	45.6%	14.57%	1.75%	11.85%

La diminution du soufre légèrement lié (de 68% à 45.6%), comparée au résultat précédent (tableau VII), provient de ce qu'une partie de ce soufre s'est détachée pendant la défécation des urines à l'aide de la baryte et de la chaux, comme cela a été démontré.

¹⁾ Méthode de Mörner, Zeit. f. phys. Chem., vol. 28, p. 599.

Il est probable que l'acide sulfurique se forme pendant l'hydrolyse comme produit dérivé secondaire: l'hydrogène sulfuré qui se dégage sans cesse pendant la réaction agit d'une manière réductrice sur certains produits de dédoublement et s'oxyde lui-même à leurs dépens à l'état d'acide sulfurique.

La liqueur hydrolysée par l'acide chlorhydrique privée d'acide sulfurique et décolorée par le noir animal, se trouve concentrée dans le vide. Le sirop résiduel se dissout en partie dans l'alcool à 70° centésimaux¹⁾. La solution alcoolique neutralisée par la soude, puis acidifiée par l'acide acétique, déposa après 48 h. une petite quantité de précipité (A), séparé de la liqueur (B). Ce précipité A contenait peu de „soufre détachable“, ce qui est déjà le témoignage de l'absence de la cystine. En effet, la solution ammoniacale du précipité n'a pas déposé de cristaux de cystine après évaporation de l'ammoniaque.

La liqueur (B) contenait au contraire „le soufre détachable“ et donnait une réaction très nette avec la soude et le nitroprussiate de potassium, caractéristique pour la cystéine.

Afin d'obtenir ce corps, j'ai précipité le liquide par l'acétate de mercure en présence de carbonate de potassium jusqu'à nuance jaune; après avoir enlevé le mercure au moyen d'hydrogène sulfuré, le filtrat, privé de ce gaz dans le vide, fut alcalinisé par la soude. On a ajouté au liquide de l'iode afin d'oxyder la cystéine en cystine, mais cette dernière n'a pas été obtenue.

3. Substance uromélanique.

Il résulte de la répartition du soufre de l'urochrome soumise à l'action de l'acide chlorhydrique à chaud, qu'une partie de cet élément (tableau XIII) revient au corps noir amorphe insoluble dans l'eau et les acides²⁾.

¹⁾ Zeitsch. f. phys. Chem., vol. XXXIV, p. 216.

²⁾ Le précipité noir qui se forme pendant le dédoublement hydrolytique des albuminoïdes par l'ac. chlorhydrique est rapporté par Mörner aux acides mélanoiniques de Schmiedeberg. (Zeitsch. f. phys. Chem., vol. XXVIII, p. 600 et vol. XXXIV, p. 205). Ce précipité contient des quantités variables de soufre selon la nature du protéide hydrolysé, d'après les recherches de Chittenden et Albro (Americ. Journ. of Physiol. 2, 291), Rosenfeld (Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 45, 51) et F. Samuely (Beiträge zur chemisch. Physiol. u. Pathol., v. II, p. 369).

J'ai obtenu cette substance en quantité nécessaire à l'analyse par la décomposition de l'urochrome, préparée de 200 l. d'urine.

L'urine, traitée par les acétates alcalino-terreux en liqueur ammoniacale, fut précipitée après neutralisation par l'acétate de cuivre ¹⁾.

Le précipité de l'urochrome, étant privé de cuivre, le filtrat se trouva concentré dans le vide, puis bouilli pendant 6–8 h. avec 20 volumes d'acide chlorhydrique à 10%, dans un ballon muni d'un réfrigérant à rebours. L'opération fut conduite d'après la méthode proposée par Nencki pour la phymathorhusine des tumeurs mélaniques ²⁾. La liqueur une fois refroidie, on l'a séparée du précipité noir pulvérulent, soigneusement lavé de toute trace d'acide chlorhydrique et ensuite séché.

Comme l'urochrome sous l'influence de l'acide chlorhydrique bouillant déposa sur le col du ballon une quantité, minime il est vrai, de soufre cristallisé, pouvant se retrouver ensuite dans le précipité noir, il a fallu purifier ce dernier. On l'a donc extrait par le sulfure de carbone ³⁾, et ce dernier par l'éther. Une portion du précipité ainsi purifié fut desséchée pour l'analyse (préparation A), le reste, dissous dans l'ammoniaque très étendue et reprécipité de sa solution par l'acide chlorhydrique sous la forme d'un dépôt noir, fromageux et volumineux, est recueilli sur un filtre durci et lavé soigneusement à l'eau. Ce dépôt sec prend l'aspect de l'asphalte et donne une poudre noire brillante (préparation B). Vu la petite quantité de cette poudre, on n'y a déterminé que le pourcent de soufre.

Le corps examiné rappelle d'une manière frappante la „substance noire particulière“, décrite par Proust en 1800 et „l'uromélanine“ de Thudichum: insoluble dans l'eau, l'alcool et les acides, il se dissout dans les alcalis les plus faibles.

En même temps, grâce à la présence du soufre et aux propriétés ci-dessus décrites, ce corps présente beaucoup d'analogie avec la phymathorhusine, matière colorante de certaines tumeurs mélaniques, et se rapproche des autres mélanines, décrites par M. Nencki et ses collaborateurs. Pour cette raison, la substance noire dérivant de la matière colorante fondamentale des urines, éliminée continu-

¹⁾ p. 806.

²⁾ M. Nencki. Opera Omnia, vol. I, p. 808.

³⁾ Treadwell. Quantitative analyse, p. 124 (1907).

ellement par l'économie, doit être rapportée à la série des pigments noirs qui entrent dans la constitution de certains tissus animaux (par ex. cheveux, corps muqueux de l'épiderme, pie-mère, cellules nerveuses).

J'ai nommé le corps noir „substance uromélanique“, en prouvant la similitude avec les pigments noirs par les résultats de l'analyse élémentaire.

TABLEAU XIV.

	Préparation A %	Préparation B (dissoute dans AzH ₃ et précipitée par HCl) %	Mélanine des cheveux de l'homme (N. Sieber) %	Mélanine des crins de cheval (N. Sieber) ¹⁾ %	Acide hippo- mélanique Nencki et Sieber ²⁾ %
C	59.16		56.14	57.6	59.93
H	4.91		7.57	4.2	3.86
N	9.69		8.5	11.6	10.41
S	3.55	3.81	4.10	2.1	2.6
O	22.69			24.5	

G. Dosage de l'urochrome

J'ai démontré dans les recherches préliminaires que l'urochrome se précipite par le sulfate cuivreux (le sulfate de cuivre additionné de bisulfite de soude), mais n'est pas entraînée par l'azotate d'argent ammoniacal. De plus, on a vu que de la même quantité d'urine, débarrassée de ses principaux sels, l'acétate de cuivre précipite un peu plus d'azote urochromique que le réactif de Krüger et Wulff³⁾

Il s'ensuit que la quantité d'urochrome peut être déduite approximativement de la différence de deux dosages des corps xanthiques, exécutés d'un côté à l'aide d'azotate d'argent ammoniacal, de l'autre à l'aide du réactif cuivreux de Krüger et Wulff.

La différence des résultats qu'on obtient par ces deux méthodes a été observée depuis longtemps par les auteurs, occupés du

¹⁾ N. Sieber. Ueber die Pigmente des Chlorioidea und Haare. Nencki Opera Omnia, vol. I, p. 821 et 822.

²⁾ M. Nencki et N. Sieber. Weitere Beiträge zur Kenntniss der tierischen Melanine. Opera Omnia, II, p. 31.

³⁾ p. 794.

dosage des corps xanthiques et donna lieu à une longue polémique scientifique¹⁾. Cependant la question principale, savoir, pourquoi la méthode cuivrique donne plus d'azote que la méthode argentique, n'a pas été résolue.

Déjà M. Krüger et C. Wulff²⁾, après avoir appliqué les sels cuivreux au dosage des corps xanthiques, en se basant sur l'observation de E. Drechsel³⁾, ont attiré l'attention sur le corps inconnu qui se précipite en même temps que l'acide urique et les bases xanthiques.

Pour mettre en évidence d'une manière plus frappante les différences des résultats obtenus par les deux méthodes ci-dessus, Huppert dosa comparativement les corps xanthiques dans la même urine par le procédé argentique de Haycraft, modifié en conséquence par l'auteur et par le procédé cuivrique de Krüger et Wulff⁴⁾.

Il résulte du tableau résumant les recherches de Huppert que dans certains cas, surtout dans les urines à coloration foncée, la méthode de Krüger et Wulff, donne un surplus d'azote particulièrement grand en comparaison avec celle de Haycraft-Huppert. Dans le cas des urines normales, libres de toute trace d'albumine, ce surplus équivaut à 0.0056 gr. d'azote pour 100 cme. d'urine.

Quelle est la cause de ce phénomène? Huppert considère, que le réactif de Krüger et Wulff précipite à côté de l'acide urique et des corps xanthiques encore d'autres substances, comme le sulfocyanure de potassium (dont la quantité exprimée en azote Gschleiden et Munk évaluent de 0.5 à 1.6 mg. d'azote pour-cent) ainsi que l'albumine, présente d'après Mörner dans chaque urine, même dans celle qui donne un résultat négatif avec l'acide azotique concentré⁵⁾. Il faut ajouter que Huppert n'a pas trouvé ces

¹⁾ E. Salkowski. Ueber die Krüger-Wulff'sche Methode zur Bestimmung der Alloxurkörper im Harn. Deutsch. Med. Woch. (1897), Nr. 14, p. 213.

²⁾ M. Krüger et C. Wulff. Ueber eine Methode zur quantitativen Bestimmung der sog. Xanthinkörper im Harne. Zeitsch. f. phys. Chem., vol. XX, p. 176.

³⁾ E. Drechsel. Eine neue Reaktion gewisser Xanthinkörper. Ber. d. D. Ch. G. XXV, p. 2454.

⁴⁾ Huppert. Ueber Bestimmung der Xanthinbasen im Harn nach Krüger und Wulff. Zeitsch. f. phys. Chem., vol. XXII, p. 556.

⁵⁾ Mörner. Skand. Arch. f. Physiologie, vol. VI, p. 332 (1895), cité d'après Huppert.

corps dans les précipités cuivriques, tout en supposant leur présence. Enfin E. Salkowski dans son travail sur la méthode de Krüger et Wulff s'occupe exclusivement de cette question: les corps xanthiques sont-ils précipités plus exactement par les sels cuivreux que par la méthode argentique proposée par l'auteur et à quel degré de précision? En revanche, Salkowski considère comme tout à fait secondaire le corps inconnu qui occasionne le surplus d'azote purique, dosé par la méthode de Krüger et Wulff et attribue toute l'importance aux conclusions de son travail, savoir que le réactif cuivreux précipite les corps xanthiques plus exactement que l'argent ammoniacal, bien qu'à un degré minime¹⁾.

Dès lors, on a cessé de s'occuper de la substance à laquelle était attribué le surplus d'azote dans les précipités cuivreux, et en conséquence M. Krüger et J. Schmidt dans leur dernier travail sur le dosage d'azote purique ont rendu au procédé cuivreux le degré de précision, reconnu à la méthode argentique, en oxydant (après élimination d'acide urique) le corps inconnu à l'aide de bioxyde de manganèse qui laisse intactes les bases puriques²⁾.

Le travail actuel sur l'urochrome résout définitivement le point litigieux: le surplus d'azote, donné par la méthode de Krüger et Wulff, comparé à la méthode argentique, revient à l'urochrome et exprime ainsi approximativement la quantité de ce corps.

Dans ce but, j'ai fait des dosages comparatifs de l'azote purique par les deux procédés: cuivreux et argentique.

J'ai choisi parmi les méthodes argentiques les deux suivantes: celle de Camerer, rendue plus précise par Arnstein³⁾ et celle de Haycraft, modifiée par Huppert⁴⁾.

Les résultats des dosages de l'azote purique dans les urines normales à l'aide de trois procédés différents sont contenus dans le tableau XV.

¹⁾ E. Salkowski, *Deutsch. med. Woch. Nr. 14*, p. 213 (1897).

²⁾ M. Krüger et J. Schmidt, *Zur Bestimmung der Harnsäure und Purinbasen im menschlichen Harn. Zeitsch. f. phys. Chem.*, vol. XLV, p. 1.

³⁾ R. Arnstein. *Ueber Bestimmung der Xanthinbasen im Harn. Zeitsch. f. phys. Chem.*, vol. XXIII, p. 417 et 425; ainsi que Huppert. *Analyse des Harns*, p. 817 (1898).

⁴⁾ Huppert. *Ueber Bestimmung der Xanthinbasen im Harn nach Krüger und Wulff. Zeitsch. f. phys. Chem.*, vol. XXII, p. 556.

TABIEAU XV.

Azote des corps xanthiques déterminé à l'aide de méthodes: cuivriques et argentique. Dosage de l'urochrome.

	Azote total ‰	Azote des corps xanthiques			Azote urochromique	
		1) Méthode de Krüger et Wulff ‰	2) Méthode de Cammer-Arnstein ‰	3) Méthode de Happert-Haycraft ‰	calculé de la différence entre les nombres, donnés par la 1-re et la 2-e méth. ‰	‰
I. Urine normale 1078 cm ³ par 24 h.	1) 1.1541 g.	1) 0.0280 g.	1) 0.0225	0.0221 g.	0.0056 g.	0.0604 g.
	2) 1.1564	2) 0.0283	2) 0.0226	0.2425 g.		
II. Urine norm. 1827 cm ³ par 24 h.	1) 0.8087	1) 0.0129	1) 0.0102	0.0094	0.0028	0.0511
	2) 0.8037	2) 0.0130	2) 0.0101	0.1854		
III. Urine norm. 1262 cm ³ par 24 h.	1) 1.0238	1) 0.0253	1) 0.0183	0.2286	0.0067	0.0826
	2) 1.0188	2) 0.0252	2) 0.0188			
IV. Urine norm. 860 cm ³ par 24 h.	1.5514	0.0358	0.0271	0.2331	0.0087	0.0748

Les nombres du tableau XV indiquent une identité complète des résultats obtenus successivement par la méthode de Camerer-Arnstein et celle de Huppert-Haycraft, et le surplus d'azote donné par la méthode de Krüger et Wulff, comparée aux précédentes, est rapporté à l'urochrome.

Connaissant la composition de l'urochrome libre, on calcule facilement d'après le pourcent de l'azote, la quantité de ce corps éliminé en 24 h. par l'économie à l'état normal. Cette quantité d'après les dosages exécutés — est de 0.4 à 0.7 gr.

Elle augmente au cours des maladies, de celles surtout qui sont caractérisées par une profonde destruction de la matière albuminoïde, d'après les dosages de l'urochrome, récemment entrepris.

A l'apogée de la fièvre thyphoïde, par ex., le malade étant au régime purement sucré, la quantité d'urochrome monte jusqu'à 1 gr. et davantage.

Une méthode immédiate pour doser l'urochrome est l'objet d'un nouveau travail qui va paraître sous peu.

III. Origine et formation de la matière colorante fondamentale des urines.

Les auteurs qui ont étudié la matière colorante des urines trouvaient toujours des liens intimes entre ce corps et l'urobiline et par là-même reconnaissaient sa proche parenté avec la matière colorante du sang

R. Maly prenait l'urochrome de Thudichum pour un dérivé de l'hydrobilirubine et de bilirubine¹⁾. Au contraire, Thudichum dans son travail sur la bilirubine et ses dérivés considère cette opinion comme tout à fait erronée; les propriétés optiques et surtout les produits de décomposition établissent entre l'urochrome et l'hydrobilirubine „des différences inconciliables“²⁾. Quant à la genèse de la matière colorante jaune, Thudichum a supposé encore dans son premier travail, que ce pigment dérive des substances albuminoïdes plutôt que de la matière colorante du sang ou de la bile³⁾.

¹⁾ R. Maly. Untersuchungen über die Gallenfarbstoffe. *Annal. d. Chem. und Pharm.* (1872), p. 77.

²⁾ J. L. W. Thudichum. Further Researches on Bilirubin and its compounds. *Journ. of the Chem. Society*, vol. XIII (1875), p. 396, 398, 401 et 402.

³⁾ J. L. W. Thudichum. The colouring matters of urine. *The British medic. Journal*, vol. II (1869), p. 518. Results and theses.

Cependant A. Riva, P. Chiodera et A. Garrod ont resserré les liens entre l'urochrome et la matière colorante du sang.

En effet, d'après ces auteurs on peut passer de l'urochrome à l'urobiline et réciproquement.

Riva et Chiodera oxydaient l'urobiline par le permanganate de potassium et obtenaient un corps possédant les propriétés de l'urochrome, d'où ils tiraient cette conclusion que l'urochrome, bien que fort différente de l'urobiline, s'en rapproche et possède une origine identique ¹⁾.

A. Garrod passe de l'urochrome à l'urobiline en traitant une solution alcoolique d'urochrome pure (préparée à l'aide du procédé de l'auteur) par de l'aldéhyde acétique; alors, surtout à mesure qu'on chauffe modérément, la solution auparavant optiquement inactive, montre au spectroscope une bande d'absorption nette, qui apparaît juste à la place de la bande de l'urobiline.

En outre, cette solution donne avec le chlorure de zinc ammoniacal une belle fluorescence verte. Cette expérience, ainsi que les observations des auteurs précédents, fournit d'après Garrod, si non une démonstration définitive, du moins une très forte présomption en faveur de la provenance de l'urochrome, d'abord de la matière colorante du sang et puis de celle de la bile ²⁾.

J'ai répété les expériences de Garrod avec une solution alcoolique d'urochrome pure, obtenue d'une plus grande quantité d'urine par la méthode cuivrique décrite et bien des fois signalée au cours de ce travail. Comme d'après le travail ultérieur de cet auteur ³⁾, seulement l'aldéhyde longtemps exposée au soleil transforme l'urochrome en urobiline, mon premier soin fut de préparer l'aldéhyde „active“. A cet effet, je me suis servi de l'aldéhyde acétique, exposée au soleil pendant de longs mois. Toutefois, il a fallu

¹⁾ A. Riva. Sulla genesi dell'urobilina. *Gaz. med. di Torino*, 47, Nr. 12, 1896.
Sulla origine del Pigmento giallo fondamentale della urina. *Clin. med. di Parma* (1896).

P. Chiodera. Contributo allo studio della genesi del pigmento giallo fondamentale dell'urina. *Archivio Italiano di Clin. Med.*, vol. XXXV, p. 505 (1896).

²⁾ A. Garrod. Note of the origine of the yellow pigment of urine. *Journ. of physiol.*, vol. XXI, p. 190 (1897). „The essential yellow pigment of urine is derived primarily from the blood pigment, and lets resultely from the pigment of bile“.

³⁾ A. Garrod. Some further observations on the reaction of urochrome with alcohol aldehyde. *Journ. of phys.*, vol. XXXIX, p. 335 (1905).

se convaincre si elle était „active“ dans l'acception de Garrod. A ce but, j'ai employé les solutions de l'urobiline. En effet, les expériences de Garrod et Hopkins ont établi que la solution d'urobiline purifiée, additionnée d'eau et d'éther, perd ses propriétés optiques après évaporation au bain-marie, à l'instar de l'urobiline, traitée par le permanganate de potassium. Sous l'action de „l'aldéhyde active“, la bande d'absorption propre à l'urobiline reparaît dans le spectre.

L'aldéhyde que j'ai employée dans mes expériences, régénérait en effet les propriétés optiques dans les solutions de l'urobiline modifiée par l'action de la chaleur en présence de l'eau et de l'éther: la bande d'absorption se rétablissait nettement à l'endroit où elle n'existait pas auparavant.

Mais il n'en était pas ainsi des solutions alcooliques d'urochrome: la même aldéhyde n'a provoqué aucun changement dans le spectre. Il y a tout lieu de penser que Garrod avait un mélange d'urochrome et d'un autre pigment ou de son chromogène, auquel est propre la réaction d'aldéhyde.

On ne saurait douter après cela que la méthode qualitative de cet auteur, proposée pour découvrir l'urochrome dans les humeurs de l'organisme, puisse être dorénavant maintenue et appliquée à ce corps.

Les liens, à l'aide desquels les auteurs précédents ont tâché d'unir l'urochrome à l'hématine ou à l'urobiline, n'existent pas en réalité.

Tout d'abord, la présence du soufre dans la molécule de l'urochrome prouve que ce corps ne dérive pas de l'hématine, partie colorée de l'hémoglobine. Par sa composition l'urochrome diffère de l'urobiline d'une manière bien plus essentielle que par l'absence de bande d'absorption dans le spectre:

	urochrome	urobiline ¹⁾
	%	%
C	43.09	63.58
H	5.14	7.84
N	11.15	4.11
S	5.09	—
O	35.53	24.47

Le seul fait de la présence du soufre, comme élément constitutif de l'urochrome, démontre que ce corps dérive des matières albuminoïdes.

¹⁾ D'après F. S. Hopkins et A. Garrod. Journ. of Physiol., vol. VII, p. 462.

D'ailleurs, d'autres faits, établis dans la partie expérimentale de ce travail, concourent à la même démonstration.

La matière colorante jaune contient non l'hémopyrrol, mais le noyau pyrrolique, constaté dans la molécule albuminoïde pour la première fois par Schutzenberger dans son mémorable travail sur la constitution des substances protéiques (l'albumine étant chauffée au bain d'huile à 200° dans un autoclave résistant en présence de l'eau et de la baryte)¹⁾. Maly a démontré ensuite par la même voie la présence du pyrrol dans l'acide oxyprotosulfonique, dérivé de l'oxydation de l'albumine²⁾.

L'urochrome, soumise à l'action des acides à chaud, se décompose et donne, entre autres, un pigment noir, dont la similitude de composition et de propriétés le fait rapprocher au groupe des mélanines normales de l'économie.

La „substance uromélanique“ paraît être à l'état normal de l'organisme un corrélatif de la phymathorhusine, formée à son état pathologique.

Bientôt après les travaux de Nencki et de Berdez sur la substance noire des tumeurs mélaniques³⁾, Mörner démontra dans les urines, en cas de ces tumeurs, la présence d'un pigment dont la composition est identique à celle de la phymathorhusine („pigment insoluble dans l'acide acétique concentré“)⁴⁾.

Or, comme à l'état pathologique, la phymathorhusine passe dans les urines, il est aisé, d'après Mörner, de poser cette question: un pigment physiologique analogue ne remplace-t-il pas dans les urines normales le pigment pathologique?

Pour résoudre la question ainsi posée, Mörner traite les urines par l'hydrate de baryum et précipite le filtrat à l'aide d'acétate de plomb. Le précipité barytique, repris par le carbonate de sodium à chaud n'a pas donné de pigment analogue à la phymathorhusine⁵⁾. Quant au dépôt plombique auquel d'ailleurs l'auteur attri-

¹⁾ Schutzenberger et Bourgeois. Bull. d. Soc. Chim., p. 289 (1876), ainsi que Dictionnaire de Chimie de Wurtz. 1-er supplément: Matières albuminoïdes.

²⁾ Maly. Untersuchungen über die Oxydation des Eiweisses mittelst Kaliumpermanganat. Monats. f. phys. Chem., vol. V, p. 137 (1885).

³⁾ J. Berdez et M. Nencki, Ueber die Farbstoffe der melanotischen Sarkome. Opera Omnia, t. I, p. 806 (1885).

⁴⁾ K. A. H. Mörner. Zur Kenntniss von den Farbstoffen der melanotischen Geschwülste. Zeitsch. f. phys. Chem., vol. XI, p. 66 (1887).

⁵⁾ Mörner, loc. cit. p. 139.

bue une signification secondaire, il y a constaté la présence d'une quantité assez importante de soufre et parfois de fer.

Bien que Mörner ait laissé tout ce problème sans le résoudre, les conclusions définitives de son travail font ressentir vivement la nécessité de déterminer la nature chimique du pigment jaune fondamental des urines.

La discussion scientifique entre Nencki et Mörner sur la genèse de la phymathorhusine, m'a porté à la recherche du fer dans la „substance uromélanique“, respectivement dans l'urochrome.

Mörner affirme que la phymathorhusine contient du fer dans sa molécule et par la même est intimement liée à la matière colorante du sang. Nencki considère le fer dans le corps en question simplement comme souillure, devant être rapportée au résidu minéral de la phymathorhusine; cette opinion démontre, de même que la présence du soufre dans ce corps, l'origine albuminoïde du pigment ¹⁾.

Les recherches du fer dans l'urochrome ont amené à un résultat négatif: le précipité cuivrique brut de l'urochrome oxydé dans un ballon de Kjeldahl à l'aide d'acides sulfurique et azotique, n'a pas même donné de trace de sels ferriques. Par là-même, on ne saurait douter de l'absence du fer dans le produit de décomposition de l'urochrome, la substance uromélanique.

L'absence de fer dans ce corps est encore un des arguments en faveur de l'opinion de M. Nencki, savoir que les mélanines dérivent des substances albuminoïdes et non pas de l'hématine.

Nencki tâcha de dissocier la molécule albuminoïde à l'aide de ferments et d'obtenir ainsi ce groupe chromogène qui, d'après lui-constitue la substance mère de la matière colorante du sang et des autres pigments de l'économie.

Dans ce but, il est revenu aux travaux de Stadelmann ²⁾ sur les produits de digestion pancréatique, faite aseptiquement (produits signalés déjà par les anciens auteurs), qui par l'action de l'eau de brome donne des dérivés bromés violets ou brun sale (*Protéinochrome*).

Nencki répéta les expériences antérieures, en opérant avec de

¹⁾ M. Nencki. Opera Omnia, vol. II, p. 39 et 87.

²⁾ E. Stadelmann. Ueber das beim tiefen Zerfall der Eiweißkörper entstehende Proteinochromogen den die Bromreaktion gebende Körper. Zeitsch. f. Biologie, vol. XXXVI, p. 491 (1890).

grandes quantités de pancréas, et en obtint deux produits bromés colorés: l'un rouge violet contenant beaucoup de brome et une petite quantité de soufre, l'autre violet brun contenant peu de brome et relativement beaucoup de soufre¹⁾. Il est remarquable que la composition élémentaire du produit rouge, calculée exempte de brome, se rapproche de celle de l'hématoporphyrine et de la bilirubine.

Les travaux ultérieurs de Hopkins et Cole²⁾, ont démontré que Nencki avait entre les mains l'acide scatolo-amino-acétique dont il avait théoriquement prévu l'existence, en considérant ce corps comme précurseur des dérivés indoliques que fait naître la putréfaction des substances albuminoïdes.

Quant au dérivé bromé violet brun, sa composition, calculée exempte de brome, prouva une grande similitude avec celle des mélanines animales.

Le beau travail de Hopkins et Cole sur l'acide scatolo-amino-acétique qu'ils considéraient comme substance mère des pigments les plus caractéristiques de l'économie, a sans doute contribué à faire tomber dans l'oubli l'existence de l'autre protéinochrome de Nencki.

Car, bien que Hopkins et Cole³⁾ aient émis l'hypothèse que le corps violet brun de Nencki ainsi que le corps noir de Kurajeff⁴⁾, contenus dans le mélange des protéinochromes (Bromkörper), eussent une autre origine que l'acide scatolo-amino-acétique toutefois ces auteurs ont accepté comme vraie l'affirmation de Kurajeff, qui considérait le soufre dans les produits halogénés uniquement comme souillure accidentelle et à cet égard se basait, à ce qu'il prétend, sur l'opinion de Nencki. Et cependant, rien de semblable ne se trouve dans les travaux de Nencki relativement au protéinochrome brun violet⁵⁾.

La présence dans les urines normales d'un colorant sulfuré ainsi que du pigment mélanique, qui en dérive, attire actuellement l'attention sur ce second groupe chromogène de la molécule albumi-

1) M. Nencki. Zur Kenntniß der pankreatischen Verdauungsprodukte des Eiweisses. Opera Omnia, vol. II, p. 513 et 514.

2) F. S. Hopkins et S. N. Cole. A contribution to the chemistry of proteids. Journ. of Physiol., vol. XXVII, p. 418 et vol. XXIX, p. 451.

3) Hopkins et Cole. Loc. cit., vol. XXIX, p. 451.

4) Kurajeff. Zur Kenntniß der Bromproteinchrome. Zeitsch. f. physiol. Chem., vol. XXVI, p. 501.

5) Opera Omnia, vol. II, p. 514.

noïde dont la composition élémentaire présente des analogies frappantes avec celle de la substance uromélanique.

	Protéinochromogène calculé du corps brun violet de Nencki (après déduction de Br)	Substance uromé- lanique
C	59.8	59.16
H	4.5	4.91
Az	10.0	9.69
S	2.8	3.55

C'est précisément dans cette matière colorigène mère que Nencki voyait les matériaux de structure des pigments mélaniques, considérés par lui comme produits dérivés de la transformation des substances albuminoïdes, soit à l'état physiologique, soit à l'état pathologique de l'économie ¹⁾.

Annexe analytique.

Dosage du carbone et de l'hydrogène. Les composés urochromiques ont été chauffés dans un tube en verre d'Iéna, ouvert aux deux bouts, en présence d'oxyde de cuivre et de chromate de plomb, placé près de la nacelle et à l'avant du tube (couche de 10—12 cmc.) avec une spirale de cuivre réduit. On a dosé séparément dans les sels de calcium l'hydrogène et le carbone, ce dernier, après avoir mélangé avec du chromate de plomb et additionné de $\frac{1}{10}$ de bichromate de potassium la substance en question dans une nacelle en cuivre réduit.

Dosage de l'azote. On a dosé l'azote par la méthode de Dumas, en employant la disposition proposée par Guillemard et Dombrowski²⁾.

Le soufre a été dosé par voie sèche (méthode de Liebig). La substance fut fondue (sur une lampe à essence) dans une cuve d'argent avec potasse causti-

¹⁾ Remarque. L'objection a été faite dernièrement (H. Liebermann Zeitsch. f. phys. Chem. (1907) T. 52 p. 141 et 145) comme quoi le corps que j'ai décrit en 1905 (Zeitsch. f. phys. Chem. T. 46 p. 110) et auquel j'ai conservé le nom „d'urochrome“, donné par Thudichum au pigment jaune des urines, n'est pas une matière colorante.

Il est superflu de combattre cette opinion purement spéculative et non basée sur des faits d'observation. Le fond du travail actuel le démontre suffisamment.

²⁾ Bulletin des Sciences pharmacol. Juillet 1902.

que et salpêtre. Il est évident que ces réactifs ainsi que l'acide chlorhydrique (préparé spécialement au laboratoire) étaient complètement exempts de soufre.

Dosage de l'argent. Attendu que l'urochrome contient relativement beaucoup de soufre, on a dosé l'argent dans les sels de ce colorant à l'aide de la méthode employée par H. Salkowski dans son travail sur les sulfo-urées¹⁾: l'argent obtenu par calcination du sel urochromique en creuset ouvert est chauffé plusieurs minutes au chalumeau.

Dosages volumétriques. Afin de déterminer l'azote par la méthode de Kjeldahl, je me suis servi d'une solution décimale d'acide sulfurique et d'une solution empirique d'hydrate de baryum, en faisant après chaque titrage les corrections nécessaires (température, coefficients de réduction au titre normal).

J'ai employé comme indicateur la solution alcoolique de lakmoïde très peu sensible à l'acide carbonique d'après Thomson et Foerster²⁾. D'après des recherches personnelles l'indicateur doit avoir la composition suivante pour tirer sur le bleu la couleur violette de lakmoïde (en milieu alcalin): 100 cmc. de solution alcoolique saturée de lakmoïde (de Kahlbaum) sont additionnés de 30 cmc., contenant 0.1 gr. de vert malachite en solution alcoolique faible.

Le litre, les pipettes et les burettes employés étaient calibrés par la Normal-aichungscommission de Berlin.

Léopol, juillet 1907. Laboratoire de chimie biologique de l'Université.

Table des matières.

	pages
I. Historique des recherches sur la matière colorante des urines	777
II. Partie expérimentale:	
A. Recherches préliminaires	791
B. Procédés permettant d'obtenir l'urochrome	797
C. Nature du soufre dans l'urochrome	802
D. Méthode propre de préparation de l'urochrome	806
E. Propriétés de l'urochrome	809
F. Essais de décomposition de l'urochrome:	
1. groupe pyrrolique	812
2. recherche de la cystine et de la cystéine	820
3. substance uromélanique	823
G. Dosage de l'urochrome	825
III. Origine et formation de la matière colorante fondamentale des urines	
Annexe analytique	829
Annexe analytique	835

¹⁾ H. Salkowski. Zur Kenntniß der Thierharnstoffe. Ber. d. d. Chem. Gesell., vol. XXVI, p. 2497.

²⁾ Zeit. f. Anal. Chem., v. 27, p. 45 (1885) et v. 29, p. 676 (1890).

48. M. A. KORN. Ogólne rozwiązanie równania biharmonijnego w przestrzeni. (*Allgemeine Lösung des biharmonischen Problems im Raume*). (*Solution générale du problème biharmonique dans l'espace*). Mémoire présenté par M. S. Zaremba m. c.

Es sei ω eine geschlossene Oberfläche stetiger Krümmung¹⁾; wir suchen eine in dem Innengebiete τ mit ihren ersten und zweiten Ableitungen eindeutige und stetige Funktion φ , welche im Innenraume der Differentialgleichung genügt:

$$(1) \quad \Delta\Delta\varphi = \frac{\partial^4\varphi}{\partial x^4} + \frac{\partial^4\varphi}{\partial y^4} + \frac{\partial^4\varphi}{\partial z^4} + 2\frac{\partial^4\varphi}{\partial y^2\partial z^2} + 2\frac{\partial^4\varphi}{\partial z^2\partial x^2} + 2\frac{\partial^4\varphi}{\partial x^2\partial y^2} = f(x, y, z)$$

und an der Oberfläche ω den Grenzbedingungen:

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} \varphi = 0, \\ \frac{\partial\varphi}{\partial\nu} = 0; \end{array} \right.$$

dabei soll f eine gegebene (abteilungsweise) stetige Funktion des Innenraumes darstellen, welche der Bedingung:

$$(3) \quad \Delta \int_{\tau} f \frac{d\tau}{r} = -4\pi f$$

genügt²⁾.

Da man gewöhnlich die Differentialgleichung:

$$\Delta\Delta\varphi = f$$

als die biharmonische Differentialgleichung bezeichnet, so kann man wohl dem soeben genannten Problem, welches das einfachste Problem in der Theorie der biharmonischen Gleichung darstellt, den Namen des biharmonischen Problems geben. Das zweidimensionale Problem stellt ein bekanntes Problem der theoretischen

¹⁾ d. h. wir setzen voraus, daß die Richtungskosinusse der inneren Normalen

$$\cos(\nu x), \cos(\nu y), \cos(\nu z)$$

auf ω eindeutig und stetig sind und endliche (im allgemeinen eindeutige und stetige) erste Ableitungen haben.

²⁾ Diese Bedingung ist z. B. erfüllt, wenn in den Gebieten, in denen f stetig ist, für je 2 Punkte 1 und 2 im Abstand r_{12} :

$$|f_2 - f_1| \leq \text{endl. Konst. } r_{12}^{\lambda}, \quad \lambda > 0.$$

Physik dar, das Problem der eingeklemmten, elastischen Platten; aber auch das hier zu behandelnde dreidimensionale Problem ist für die theoretische Physik von großem Interesse; es bietet eine Anzahl wichtiger Beziehungen zur Theorie des elastischen Gleichgewichtes und zur Theorie der kleinen, stationären Bewegungen reibender Flüssigkeiten.

Die Methode, welche wir zur Lösung des Problems einschlagen, ist der Neumann'schen Methode des arithmetischen Mittels analog; die Lösung wird als eine unendliche Reihe dargestellt, und der Konvergenzbeweis für diese Reihe stellt die wesentliche Schwierigkeit der Aufgabe dar. Ganz ähnlich, wie die Neumann'sche Methode ¹⁾, läßt sich auch die hier zu entwickelnde Methode in der Ebene mit Hilfe der Theorie der konformen Abbildung beweisen; diesen Beweis werde ich an einer anderen Stelle geben; im Raume ist aber ein besonderer Kunstgriff nötig, ähnlich dem Zaremba'schen Satze ²⁾, mit Hilfe dessen der allgemeine Beweis der Neumann'schen Methode im Raume gelungen ist ³⁾.

Wie der Beweis der Neumann'schen Methode auf die sog. Poincaré'schen Fundamentalfunktionen führt, nach denen Potentialfunktionen entwickelt werden können, so führt die hier auseinanderzusetzende Methode zur Lösung des biharmonischen Problems auf fundamentale Funktionentripel U_j, V_j, W_j mit den Eigenschaften:

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta U_j = 0, \\ \Delta V_j = 0, \\ \Delta W_j = 0, \end{array} \right\} \text{ in } \tau;$$

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} U_j = + \frac{k_j}{4\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau} \left(\frac{\partial V_j}{\partial x} - \frac{\partial U_j}{\partial y} \right) \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau} \left(\frac{\partial U_j}{\partial z} - \frac{\partial W_j}{\partial x} \right) \frac{d\tau}{r} \right\}, \\ V_j = + \frac{k_j}{4\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau} \left(\frac{\partial W_j}{\partial y} - \frac{\partial V_j}{\partial z} \right) \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau} \left(\frac{\partial V_j}{\partial x} - \frac{\partial U_j}{\partial y} \right) \frac{d\tau}{r} \right\}, \\ W_j = + \frac{k_j}{4\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau} \left(\frac{\partial U_j}{\partial z} - \frac{\partial W_j}{\partial x} \right) \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau} \left(\frac{\partial W_j}{\partial y} - \frac{\partial V_j}{\partial z} \right) \frac{d\tau}{r} \right\}, \end{array} \right\} \text{ an } \omega,$$

¹⁾ A. Korn, Lehrbuch der Potentialtheorie, (Ferd. Dümmlers Verlag, Berlin 1899/1901) II, S. 202 ff.

²⁾ S. Zaremba, Sur la théorie de l'équation de Laplace et les méthodes de Neumann et de Robin. (Krak. Anz. 1901).

³⁾ A. Korn, Abhandlungen zur Potentialtheorie (Ferd. Dümmlers Verlag, Berlin, 1902). Abh. 5.

welche ich als biharmonische Funktionentripel mit den zugehörigen Zahlen k_j bezeichnen möchte.

Es ergeben sich für die Lösungen biharmonischer Probleme interessante Reihenentwicklungen mit Hilfe dieser biharmonischen Funktionentripel; es sei ferner hier auch bemerkt, daß die Cosserat'schen Funktionentripel¹⁾, welche in der allgemeinen Theorie des elastischen Gleichgewichtes eine hervorragende Rolle spielen, in einfacher Weise aus diesen biharmonische Tripelfunktionen hergeleitet werden können; ich werde mich jedoch in dieser Abhandlung auf das biharmonische Problem beschränken und die Untersuchungen über die Cosserat'schen Funktionentripel und auch verwandte Untersuchungen in der Theorie der reibenden Flüssigkeiten bei anderen Gelegenheiten veröffentlichen.

§ 1.

Wir suchen mit Hilfe der Methode der sukzessiven Approximationen das folgende Problem zu lösen:

Es sei λ ein reeller Parameter, wir suchen \exists mit ihren ersten Ableitungen in τ eindeutige und stetige Funktionen u v w , welche den folgenden Bedingungen genügen:

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta u = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau} f \frac{d\tau}{r}, \\ \Delta v = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau} f \frac{d\tau}{r}, \\ \Delta w = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau} f \frac{d\tau}{r}, \end{array} \right\} \text{ in } \tau;$$

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} u = \lambda \left\{ -u + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau}^{11} \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau}^{12} \frac{d\tau}{r} \right\}, \\ v = \lambda \left\{ -v + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau}^{11} \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau}^{12} \frac{d\tau}{r} \right\}, \\ w = \lambda \left\{ -w + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau}^{12} \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau}^{11} \frac{d\tau}{r} \right\} \end{array} \right\} \text{ an } \omega.$$

¹⁾ E. und F. Cosserat, Comptes rendus 126, S. 1089, 1898.

²⁾ Wir setzen stets zur Abkürzung:

$$11 = \frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z}, \quad 12 = \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x}, \quad 21 = \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y}.$$

Wir versuchen die Lösung in folgender Weise: Wir bilden sukzessive die Funktionen: u_j, v_j, w_j mit Hilfe der folgenden Bedingungen:

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta u_0 = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau} f \frac{d\tau}{r}, \\ \Delta v_0 = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau} f \frac{d\tau}{r}, \\ \Delta w_0 = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau} f \frac{d\tau}{r}, \\ u_0 = v_0 = w_0 = 0, \end{array} \right. \quad \left. \begin{array}{l} \text{in } \tau, \\ \text{an } \omega; \end{array} \right.$$

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta u_j = \Delta v_j = \Delta w_j = 0, \quad \text{in } \tau, \\ u_j = -u_{j-1} + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau}^{I_{j-1}} \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau}^{II_{j-1}} \frac{d\tau}{r}, \\ v_j = -v_{j-1} + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau}^{I_{j-1}} \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau}^{II_{j-1}} \frac{d\tau}{r}, \\ w_j = -w_{j-1} + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau}^{I_{j-1}} \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau}^{I_{j-1}} \frac{d\tau}{r}, \end{array} \right. \quad \left. \begin{array}{l} \text{an } \omega, \\ (j = 1, 2, \dots), \end{array} \right.$$

dann werden offenbar die Reihen:

$$(10) \quad \left\{ \begin{array}{l} u = \sum_0^{\infty} \lambda^j u_j, \\ v = \sum_0^{\infty} \lambda^j v_j, \\ w = \sum_0^{\infty} \lambda^j w_j, \end{array} \right.$$

die Lösungen des Problems darstellen, wenn die Reihen mit ihren ersten Ableitungen in τ konvergent sind und eindeutige und stetige Funktionen der Stelle in τ darstellen.

Es ist von vornherein zu erwarten, daß man die Konvergenz der in Frage stehenden Reihen nur beweisen kann, wenn der absolute Wert von λ unter einer bestimmten, endlichen Grenze liegt.

Können wir die Konvergenz für

$$|\lambda| \leq 1$$

beweisen, so können wir auch das biharmonische Problem sofort lösen, denn es wird für $\lambda = 1$:

$$\Delta \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) = f, \quad \text{in } \tau,$$

$$\left. \begin{aligned} u &= \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau} w \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau} v \frac{d\tau}{r}, \\ v &= \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau} w \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau} u \frac{d\tau}{r}, \\ w &= \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau} v \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau} u \frac{d\tau}{r}; \end{aligned} \right\} \text{ an } \omega,$$

somit, wenn wir

$$(11) \quad \left\{ \begin{aligned} U &= u - \frac{1}{4\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau} w \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau} v \frac{d\tau}{r} \right\}, \\ V &= v - \frac{1}{4\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau} w \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau} u \frac{d\tau}{r} \right\}, \\ W &= w - \frac{1}{4\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau} v \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau} u \frac{d\tau}{r} \right\} \end{aligned} \right.$$

setzen:

$$(12) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta \left(\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial W}{\partial z} \right) &= f, \quad \text{in } \tau, \\ U = V = W &= 0, \quad \text{an } \omega; \end{aligned} \right.$$

ferner ¹⁾:

$$(13) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathcal{U} &\equiv \frac{\partial W}{\partial y} - \frac{\partial V}{\partial z} = 0, \\ \mathcal{V} &\equiv \frac{\partial U}{\partial z} - \frac{\partial W}{\partial x} = 0, \\ \mathcal{W} &\equiv \frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial y} = 0, \end{aligned} \right\} \text{ in } \tau,$$

¹⁾ Zur Ableitung dieser Formeln aus (11) braucht man die Relation

$$u \cos(vx) + v \cos(vy) + w \cos(vz) = 0$$

an der Oberfläche ω ; dieselbe ergibt sich, da sukzessive aus den Definitionsformeln (8) (9)

$$u_j \cos(vx) + v_j \cos(vy) + w_j \cos(vz) = 0$$

folgt.

somit:

$$(14) \quad \left\{ \begin{array}{l} U = \frac{\partial \varphi^1}{\partial x}, \\ V = \frac{\partial \varphi}{\partial y}, \\ W = \frac{\partial \varphi}{\partial z}, \end{array} \right. \Delta \Delta \varphi = f \quad \left. \right\} \text{ in } \tau; \quad \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0 \quad \text{an } \omega.$$

Wir werden nun in dieser Abhandlung nicht bloß die Konvergenz der in Frage kommenden Reihen für

$$|\lambda| \leq 1,$$

sondern auch die Existenz der biharmonischen Funktionentripel im allgemeinen und Entwicklungen nach diesen Funktionen beweisen, in ähnlicher Weise, wie dies für die sog. Poincaré'schen Fundamentalfunktionen möglich ist.

§ 2.

Wir wollen den folgenden Hilfssatz beweisen:

Hilfssatz. Es seien

$$u_j, v_j, w_j \quad (j = 0, 1, 2 \dots p)$$

$p + 1$ Tripel von Potentialfunktionen des Gebietes τ , welche an der Oberfläche den Bedingungen genügen²⁾:

$$(15) \quad u_j \cos(\nu x) + v_j \cos(\nu y) + w_j \cos(\nu z) = 0,$$

¹⁾ Man erkennt leicht, daß

$$(14') \quad \varphi = -\frac{1}{4\pi} \int_{\tau} \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) \frac{d\tau}{r}.$$

²⁾ Die Symbole θ , u , v , w stets in der Bedeutung:

$$\theta = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z},$$

$$u = \frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z},$$

$$v = \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x},$$

$$w = \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y}.$$

$$(16) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{abs. } \left| \theta_j \frac{\partial}{\partial x} \right| \leq \\ \text{abs. } \left| u_j \frac{\partial}{\partial x} \right| \leq \\ \text{abs. } \left| v_j \frac{\partial}{\partial x} \right| \leq \\ \text{abs. } \left| w_j \frac{\partial}{\partial x} \right| \leq \end{array} \right\} C_j r_{12}^\lambda,$$

wo λ einen echten Bruch darstellt und die C_j ($j = 0, 1, 2 \dots p$) bestimmte, für jede der Funktionen u_j, v_j, w_j angebbare Konstanten vorstellen, und wir setzen voraus, daß die Funktionen u_j, v_j, w_j im ganzen Gebiete τ in der Form darstellbar sind:

$$(17) \quad \left\{ \begin{array}{l} u_j = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int \theta_j \frac{d\tau}{r} + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int u_j \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int v_j \frac{d\tau}{r}, \\ v_j = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int \theta_j \frac{d\tau}{r} + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int u_j \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int w_j \frac{d\tau}{r}, \\ w_j = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int \theta_j \frac{d\tau}{r} + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int v_j \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int u_j \frac{d\tau}{r}. \end{array} \right.$$

Wir nehmen schließlich an, daß diese Funktionentripel voneinander linear unabhängig sind, d. h. daß zwischen ihnen keine Relationen von der Form stattfinden:

$$\begin{aligned} \beta_0 u_0 + \beta_1 u_1 + \dots + \beta_p u_p &\equiv 0, \\ \beta_0 v_0 + \beta_1 v_1 + \dots + \beta_p v_p &\equiv 0, \\ \beta_0 w_0 + \beta_1 w_1 + \dots + \beta_p w_p &\equiv 0, \end{aligned}$$

wo $\beta_0 \beta_1 \dots \beta_p$ reelle Konstanten sind, die der Gleichung

$$\beta_0^2 + \beta_1^2 + \dots + \beta_p^2 = 1,$$

genügen, und wir setzen:

$$(18) \quad \left\{ \begin{array}{l} u = \alpha_0 u_0 + \alpha_1 u_1 + \dots + \alpha_p u_p, \\ v = \alpha_0 v_0 + \alpha_1 v_1 + \dots + \alpha_p v_p, \\ w = \alpha_0 w_0 + \alpha_1 w_1 + \dots + \alpha_p w_p, \end{array} \right.$$

$$(19) \quad C = \alpha_0 C_0 + \alpha_1 C_1 + \dots + \alpha_p C_p,$$

indem wir unter $\alpha_0 \alpha_1 \dots \alpha_p$ Konstanten verstehen wollen.

Ich behaupte, daß wir die $p+1$ Konstanten $\alpha_0 \alpha_1 \dots \alpha_p$ so berechnen können, daß

$$(20) \quad \alpha_0^2 + \alpha_1^2 + \dots + \alpha_p^2 = 1$$

und daß die 3 Potentialfunktionen $\bar{u} \bar{v} \bar{w}$ mit dem Grenzwerten:

$$(21) \left\{ \begin{array}{l} \bar{u} = -u + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int \frac{w}{r} d\tau - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int \frac{v}{r} d\tau, \\ \bar{v} = -v + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int \frac{u}{r} d\tau - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int \frac{w}{r} d\tau, \\ \bar{w} = -w + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int \frac{v}{r} d\tau - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int \frac{u}{r} d\tau, \end{array} \right\} \text{ an } \omega$$

die folgende Ungleichung erfüllen:

$$(22) \int (\bar{\theta}^2 + \bar{u}^2 + \bar{v}^2 + \bar{w}^2) d\tau \leq \varepsilon_p \int (\theta^2 + u^2 + v^2 + w^2) d\tau + \varepsilon'_p C^2,$$

wo ε_p und ε'_p durch Vergrößerung von p unter jeden beliebigen Kleinheitsgrad herabgedrückt werden können und in keiner Weise von der Wahl der Funktionentripel u, v, w , abhängig sind, in abgekürzter Schreibweise:

$$(23) \quad \bar{I} \leq \varepsilon_p I + \varepsilon'_p C^2,$$

wenn wir

$$(24) \quad \left\{ \begin{array}{l} I = \int (\theta^2 + u^2 + v^2 + w^2) d\tau, \\ \bar{I} = \int (\bar{\theta}^2 + \bar{u}^2 + \bar{v}^2 + \bar{w}^2) d\tau \end{array} \right.$$

setzen.

Zum Beweise bemerken wir zunächst, daß wir offenbar die Behauptung bewiesen haben werden, wenn wir zeigen können, daß bei geeignet gewählten

$$(25) \quad \left\{ \begin{array}{l} |\bar{\theta}| \leq \alpha_0 \\ |\bar{u}| \leq \alpha_1 \\ |\bar{v}| \leq \alpha_2 \\ |\bar{w}| \leq \alpha_p \end{array} \right\} E_p \sqrt{\bar{I}} + E'_p C,$$

indem wir unter E_p und E'_p wieder Größen von derselben Art, wie ε_p und ε'_p verstehen. Wir wollen zuerst zu der Formel für $\bar{\theta}$ gelangen. Wir setzen zur Abkürzung:

$$(26) \quad \Psi = \frac{1}{4\pi} \int \frac{d\tau}{r},$$

$$(27) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Pi = \frac{1}{4\pi} \int_{\tau} u \frac{d\tau}{r}, \\ X = \frac{1}{4\pi} \int_{\tau} v \frac{d\tau}{r}, \\ P = \frac{1}{4\pi} \int_{\tau} w \frac{d\tau}{r}, \end{array} \right.$$

so daß wir die Grenzwerte von \bar{u} \bar{v} \bar{w} an ω in der Form schreiben können:

$$(28) \quad \left\{ \begin{array}{l} \bar{u} = \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \frac{\partial P}{\partial y} - \frac{\partial X}{\partial z}, \\ \bar{v} = \frac{\partial \Psi}{\partial y} + \frac{\partial \Pi}{\partial z} - \frac{\partial P}{\partial x}, \\ \bar{w} = \frac{\partial \Psi}{\partial z} + \frac{\partial X}{\partial x} - \frac{\partial \Pi}{\partial y}, \end{array} \right\} \text{ an } \omega.$$

Wir können nun die Konstanten $\alpha_0 \alpha_1 \dots \alpha_p$ so bestimmen, daß:

$$(29) \quad \alpha_0^2 + \alpha_1^2 + \dots + \alpha_p^2 = 1,$$

$$(30) \quad \int_{\tau} (u^2 + v^2 + w^2) d\tau \cong \\ \cong l_p \int_{\tau} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)^2 + \right. \\ \left. + \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial z} \right)^2 \right] d\tau^1),$$

wobei l_p eine Zahl vorstellt, die wir, wenn wir nur p groß genug annehmen, als beliebig klein voraussetzen können; wir können, wenn wir die Funktionen

$$(31) \quad \left\{ \begin{array}{l} u = -\frac{1}{4\pi} \int_{\omega} \frac{\theta \cos(\nu x) - \{w \cos(\nu y) - v \cos(\nu z)\}}{r} d\omega, \\ v = -\frac{1}{4\pi} \int_{\omega} \frac{\theta \cos(\nu y) - \{u \cos(\nu z) - w \cos(\nu x)\}}{r} d\omega, \\ w = -\frac{1}{4\pi} \int_{\omega} \frac{\theta \cos(\nu z) - \{v \cos(\nu x) - u \cos(\nu y)\}}{r} d\omega, \end{array} \right.$$

¹⁾ Nach einem bekannten Satze von Poincaré; man vgl. A. Korn, Abhandlungen zur Potentialtheorie (Berlin, Ferd. Dümmlers Verlag, Abh. 4, S. 6, 7, 1901).

durch diese Formeln auch in Außenraume von ω definieren,

$$\int_{\tau_1}^{\tau_2} \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)^2 + \right. \\ \left. + \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial z} \right)^2 \right\} d\tau = - \int_{\omega} [u(\theta \cos(vx) - \\ - \{w \cos(vy) - v \cos(vz)\}) + v(\theta \cos(vy) - \{u \cos(vz) - w \cos(vx)\}) + \\ + w(\theta \cos(vz) - \{v \cos(vx) - u \cos(vy)\})] d\omega, \\ = \int_{\tau} (\theta^2 + u^2 + v^2 + w^2) d\tau$$

setzen, und es folgt so, wenn die Formel (30) erfüllt ist, auch die Formel:

$$(32) \quad \int_{\tau} (u^2 + v^2 + w^2) d\tau \cong l_p I.$$

Wir teilen jetzt das Gebiet τ in 2 Teile, τ_1 und $\tau - \tau_1$, in solcher Weise, daß alle Punkte des Gebietes τ_1 von der Oberfläche ω Entfernungen

$$\cong r$$

haben, wobei wir uns noch vorbehalten, über die Kleinheit der Länge r weitere Festsetzungen zu treffen. Dann ist offenbar:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau_1} \theta \frac{d\tau}{r} + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau_1} w \frac{d\tau}{r} - \\ - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau_1} v \frac{d\tau}{r} \cong a \sqrt{l_p} \frac{\sqrt{I}}{r^2}, \quad \text{an } \omega \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \alpha, \beta \text{ endliche} \\ \text{Konstanten, die} \\ \text{lediglich von} \\ \text{der Gestalt von} \\ \omega \text{ abhängen.} \end{array}$$

¹⁾ Man kann ja durch eine Greensche Umformung θ, v, w aus den Integralen fortschaffen, so daß nur u, v, w in denselben auftreten, dann ist zunächst das auftretende Raumintegral, absolut genommen

$$= \sqrt{\int_{\tau_1} (u^2 + v^2 + w^2) d\tau} \cdot \text{endl. Konst.} \cdot \sqrt{\int_{\tau_1} \frac{d\tau}{r^6}} \cong \\ \cong \frac{\text{endl. Konst.}}{\sqrt{r^3}} \sqrt{\int_{\tau} (u^2 + v^2 + w^2) d\tau}, \quad \text{an } \omega,$$

und das Flächenintegral über die Oberfläche ω_1 von τ_1 :

$$\cong \text{abs. Max. } (u, v, w) \text{ an } \omega_1 \cdot \text{endl. Konst.} \cdot \int_{\omega_1} \frac{d\omega}{r^2}, \\ \cong \frac{\text{endl. Konst.}}{\sqrt{r^3}} \sqrt{\int_{\tau} (u^2 + v^2 + w^2) d\tau} \cdot \frac{1}{\sqrt{r}}.$$

und

$$\left. \begin{aligned} & \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau-\tau_1}^{\tau} \theta \frac{d\tau}{r} + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau-\tau_1}^{\tau} w \frac{d\tau}{r} - \\ & - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau-\tau_1}^{\tau} v \frac{d\tau}{r} \equiv \beta \text{ r. abs. Max. } (\theta, u, v, w)^1, \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \alpha, \beta \text{ endliche} \\ \text{Konstanten, die} \\ \text{lediglich von} \\ \text{der Gestalt von} \\ \omega \text{ abhängen.} \end{array}$$

es ergibt sich somit, da nach Voraussetzung²⁾:

$$(33^a) \left\{ \begin{array}{l} \text{abs. Max. } (\theta, u, v, w) \equiv \frac{\text{endl. Konst.}}{\sqrt{\rho^3}} \sqrt{\int_{\tau} (\theta^2 + u^2 + v^2 + w^2) d\tau} + \\ + \rho^\lambda C, \quad (\rho \text{ irgend eine, im übrigen beliebig kleine Länge}) \\ \equiv \text{endl. Konst. } \sqrt{I} + \text{endl. Konst. } C, \end{array} \right.$$

es ist:

$$(33^b) \left\{ \begin{array}{l} \text{abs. Max. } \bar{u} \equiv \\ \text{abs. Max. } \bar{v} \equiv \\ \text{abs. Max. } \bar{w} \equiv \end{array} \right\} \bar{\varepsilon}_p \sqrt{I} + \bar{\varepsilon}' C$$

wo $\bar{\varepsilon}'$ von vornherein beliebig klein angenommen werden und dann durch genügende Vergrößerung von p auch $\bar{\varepsilon}_p$ unter jeden Kleinheitsgrad herabgedrückt werden kann. Aus den Formeln (33^b) ergibt sich sofort für jeden Punkt $(x y z)$ innerhalb ω , dessen kleinste Entfernung r von ω ist:

$$(34) \quad |\bar{\theta}| \equiv \frac{1}{r} \left(\bar{\varepsilon}_p \sqrt{I} + \bar{\varepsilon}' C \right), \text{ innerhalb } \omega.$$

¹⁾ Es ist ja:

$$\int_{\tau-\tau_1}^{\tau} \frac{d\tau}{r^2} \equiv \text{endl. Konst. } r,$$

denn es ist:

$$\int_{\tau-\tau_1}^{\tau} \frac{d\tau}{r^2} \equiv \int \frac{\cos(r\nu)}{r} d\omega,$$

wobei das Flächenintegral über die beiden Oberflächen ω und ω_1 zu erstrecken ist, ν die in das Gebiet $\tau-\tau_1$ hineingehende Normale; hieraus ergibt sich leicht die gewünschte Ungleichung.

²⁾ Sei O oder Punkt auf ω , in dem θ sein absolutes Maximum hat; wir

Da die Funktionen:

$$\begin{aligned}\bar{u} - u - 2 \frac{\partial \Psi}{\partial x}, \\ \bar{v} - v - 2 \frac{\partial \Psi}{\partial y}, \\ \bar{w} - w - 2 \frac{\partial \Psi}{\partial z}\end{aligned}$$

an der Oberfläche ω verschwinden, so ist:

$$\begin{aligned}\bar{\theta} + \theta = \frac{\partial (\bar{u} - u)}{\partial \nu} \cos(\nu x) + \frac{\partial (\bar{v} - v)}{\partial \nu} \cos(\nu y) + \frac{\partial (\bar{w} - w)}{\partial \nu} \cos(\nu z) \\ - 2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \nu^2},\end{aligned}$$

und da nach der Methode des arithmetischen Mittels:

$$\begin{aligned}\frac{\partial (\bar{u} - u)}{\partial \nu} &= -2 \left| \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \partial \nu} \right|_a + X_1, \\ \frac{\partial (\bar{v} - v)}{\partial \nu} &= -2 \left| \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y \partial \nu} \right|_a + Y_1, \\ \frac{\partial (\bar{w} - w)}{\partial \nu} &= -2 \left| \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z \partial \nu} \right|_a + Z_1,\end{aligned}$$

wo die Funktionen X_1, X_2, X_3 die Eigenschaft haben ¹⁾:

$$\begin{aligned}\text{abs. } |X_j|_i \leq \gamma \cdot \text{abs. Max. } (\bar{u} - u, \bar{v} - v, \bar{w} - w) \cdot r^{\lambda_{j2}} \\ (\lambda \text{ irgend ein echter Bruch}), j = 1, 2, 3,\end{aligned}$$

γ eine endliche Konstante, welche lediglich von der Gestalt der Fläche ω abhängt, und da wir die Formeln (33^b) ebensogut für die Funktionen

errichten in dem Punkte die innere Normale und konstruieren auf derselben in dem Abstände ρ von O den Punkt O' , dann ist:

$$\theta_o \equiv \theta_{o'} + (\theta_o - \theta_{o'}),$$

hieraus folgt sofort die obige Ungleichung für θ , da auch θ Potentialfunktion jedes Gebietes innerhalb ω von τ ist; analog folgen die Formeln für II, U, W.

¹⁾ Man vgl. die analoge Betrachtung A. Korn, Abhandlungen zur Elastizitätstheorie I, Münch. Ber. 36, S. 54, 55, 1906, Ann. Ec. Norm. (3) 24, S. 53, 54, 1907.

$$\left. \begin{aligned} \bar{u} - u &= 2 \frac{\partial \Psi}{\partial x}, \\ \bar{v} - v &= 2 \frac{\partial \Psi}{\partial y}, \\ \bar{w} - w &= 2 \frac{\partial \Psi}{\partial z} \end{aligned} \right\} \text{an } \omega$$

beweisen können, wie früher für die Funktionen \bar{u} \bar{v} \bar{w} , so können wir die Eigenschaft der Funktionen X_1 X_2 X_3 auch so schreiben:

$$(35) \quad \text{abs. } |X_j|_i^2 \leq (\varepsilon_p \sqrt{I} + \varepsilon' C) r^{\lambda_{12}}, \quad j = 1, 2, 3$$

und es ergibt sich somit:

$$(36) \quad \bar{\theta} = -\theta - 2 \left| \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \nu^2} \right|_i - 2 \left| \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \nu^2} \right|_a + \\ + X_1 \cos(\nu x) + X_2 \cos(\nu y) + X_3 \cos(\nu z),$$

wo die X_1 X_2 X_3 der Bedingung (35) genügen.

Da auch die Funktion

$$+\theta + 2 \left| \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \nu^2} \right|_i + 2 \left| \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \nu^2} \right|_a \equiv - \left\{ \theta - \frac{1}{\pi} \left| \frac{\partial^2}{\partial \nu^2} \int \theta \frac{d\tau}{r} \right|_a \right\}$$

der Bedingung ¹⁾

$$(37) \quad \text{abs. } \left\{ \theta + 2 \left| \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \nu^2} \right|_i + 2 \left| \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \nu^2} \right|_a \right\}_1^2 \leq \left(\frac{\text{Max. abs. } \theta}{\varepsilon} + \varepsilon C \right) r^{\lambda_{12}} \leq \\ \leq \text{endl. Konst. } (\sqrt{I} + C) r^{\lambda_{12}}, \quad (\text{man vgl. (33}^a))$$

genügt, wo ε irgend eine positive, im übrigen beliebige kleine Zahl vorstellt, so haben wir also jedenfalls das Resultat:

$$(38) \quad \text{abs. } |\bar{\theta}|_i^2 \leq \text{endl. Konst. } (\sqrt{I} + C) r^{\lambda_{12}}$$

zunächst für irgend 2 Punkte 1 und 2 der Oberfläche ω ; diese Bedingung ist aber, wie bekannt, auch dann stets für irgend 2 Punkte 1 und 2 des Gebietes τ erfüllt ²⁾.

¹⁾ A. Korn, Sur les équations de l'élasticité, Ann. Ec. Norm. (3) 24, S. 31 ff.

²⁾ Da θ die Lösung des Dirichlet'schen Problemes für das Gebiet mit den Randwerten θ an ω ist. Den Beweis dieses wichtigen Satzes, daß die Ungleichungen (38) auch für 2 beliebige Punkte des Gebietes gelten, wenn sie für irgend 2 Punkte 1 und 2 der Oberfläche bewiesen sind, habe ich in meiner Abhandlung: Sur les équations de l'élasticité, Ann. Ec. Norm. (3) 24, S. 23—25 gegeben.

[Obwohl uns die Formel für

$$\text{abs. } |\bar{\theta}|_i^2$$

in der Gestalt (38), in welcher wir sie auch in etwas einfacherer Weise hätten ableiten können, für die Zwecke dieses Paragraphen genügt, so wollen wir doch für einen späteren Zweck die Formel für

$$\text{abs. } |\bar{\theta}|_i^2$$

noch in einer etwas spezielleren Form darstellen, die auch leicht aus (36), (37), (35) und (33a) gefolgert werden kann. Wir können die Formel (37) so schreiben:

$$\begin{aligned} \text{abs. } \left| \theta + 2 \left| \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \nu^2} \right| + 2 \left| \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \nu^2} \right|_a \right|_1^2 &\equiv \left(\frac{\text{Max. abs. } \theta}{\varepsilon} + \varepsilon C \right) r^{\lambda_{12}} \\ &\equiv \left\{ \frac{\text{endl. Konst. } \sqrt{I}}{\varepsilon \sqrt{\varrho^3}} + \left(\varepsilon + \frac{\varrho^\lambda}{\varepsilon} \right) C \right\} r^{\lambda_{12}} \end{aligned}$$

unter Berücksichtigung von (33a), wobei wir ϱ beliebig klein wählen können. Wenn wir z. B.

$$\varrho^\lambda = \varepsilon^2$$

setzen, erhalten wir:

$$(39) \quad \text{abs. } \left| \theta + 2 \left| \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \nu^2} \right|_i + 2 \left| \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \nu^2} \right|_a \right|_1^2 \equiv \left(\frac{\text{endl. Konst.}}{\varepsilon \frac{3}{\lambda}} \sqrt{I} + 2\varepsilon C \right) r^{\lambda_{12}},$$

d. h. es gilt ¹⁾ für 2 beliebige Punkte 1 und 2 des Raumes τ die Formel:

$$(40) \quad \text{abs. } |\bar{\theta}|_i^2 \equiv \left(\frac{\text{endl. Konst.}}{\varepsilon \frac{3}{\lambda}} \sqrt{I} + \varepsilon C \right) r^{\lambda_{12}}$$

wo ε eine positive, im übrigen beliebig kleine Zahl vorstellt].

Wir kombinieren nun die Formeln (34) und (38) zu einer Formel, welche uns eine obere Grenze für

$$|\bar{\theta}|$$

im ganzen Raume τ angibt. Es folgt — man vgl. den analogen Schluß in der Anm. ²⁾ zu S. 847. —

¹⁾ Mit Rücksicht auf (36), (35), (39) und Anm. S. 849.

$$|\theta| \leq \frac{1}{r} (\bar{\varepsilon}_p \sqrt{I} + \varepsilon' C) + (\text{endl. Konst. } \sqrt{I} + \text{endl. Konst. } C) r^\lambda$$

oder da wir ε' und r beliebig klein annehmen können:

$$(41) \quad |\bar{\theta}| \leq E_p \sqrt{I} + E' C,$$

wo E' von vornherein beliebig klein angenommen werden und dann durch genügende Vergrößerung von p auch E_p unter jeden beliebigen Kleinheitsgrad herabgedrückt werden kann; das ist aber die zu beweisende, erste Formel (25). Der Beweis für die zweite, dritte und vierte Formel ist ganz analog. Die (34) entsprechenden Formeln:

$$(34') \quad \left. \begin{array}{l} |\bar{u}| \\ |\bar{v}| \\ |\bar{w}| \end{array} \right\} \leq \frac{1}{r} (\bar{\varepsilon}_p \sqrt{I} + \varepsilon' C), \quad \text{innerhalb } \omega$$

folgen zunächst aus (33 b), und nun ist folgendermaßen fortzufahren:

Da die Funktionen:

$$\bar{u} + u - 2 \left(\frac{\partial P}{\partial y} - \frac{\partial X}{\partial z} \right),$$

$$v + v - 2 \left(\frac{\partial \Pi}{\partial z} - \frac{\partial P}{\partial x} \right),$$

$$\bar{w} + w - 2 \left(\frac{\partial X}{\partial x} - \frac{\partial \Pi}{\partial y} \right)$$

an der Oberfläche ω verschwinden, so ist:

$$\begin{aligned} \bar{u} - u &= \frac{\partial (\bar{w} + w)}{\partial \nu} \cos(\nu y) - \frac{\partial (\bar{v} + v)}{\partial \nu} \cos(\nu z) \\ &\quad - 2 \left[\left(\frac{\partial^2 X}{\partial x \partial \nu} - \frac{\partial^2 \Pi}{\partial y \partial \nu} \right) \cos(\nu y) - \left(\frac{\partial^2 \Pi}{\partial z \partial \nu} - \frac{\partial^2 P}{\partial x \partial \nu} \right) \cos(\nu z) \right], \end{aligned}$$

und da nach der Methode des arithmetischen Mittels:

$$\frac{\partial (\bar{v} + v)}{\partial \nu} = -2 \left(\left| \frac{\partial^2 \Pi}{\partial z \partial \nu} \right|_a - \left| \frac{\partial^2 P}{\partial x \partial \nu} \right|_a \right) + H_2,$$

$$\frac{\partial (\bar{w} + w)}{\partial \nu} = -2 \left(\left| \frac{\partial^2 X}{\partial x \partial \nu} \right|_a - \left| \frac{\partial^2 \Pi}{\partial y \partial \nu} \right|_a \right) + H_3,$$

wo die Funktionen H_2 , H_3 die Eigenschaft haben:

$$\text{abs. } |H_j| \leq \gamma \cdot \text{abs. Max. } (\bar{u} + u, \bar{v} + v, \bar{w} + w) r^\lambda_{12},$$

$$(\lambda \text{ irgend ein echter Bruch}), \quad j = 2, 3,$$

γ eine endliche Konstante, welche lediglich von der Gestalt der Fläche ω abhängt, und da wir die Formeln (33b) ebenso gut für die Funktionen

$$\left. \begin{aligned} \bar{u} + u &= 2 \left(\frac{\partial P}{\partial y} - \frac{\partial X}{\partial z} \right), \\ v + v &= 2 \left(\frac{\partial \Pi}{\partial z} - \frac{\partial P}{\partial x} \right), \\ \bar{w} + w &= 2 \left(\frac{\partial X}{\partial x} - \frac{\partial \Pi}{\partial y} \right) \end{aligned} \right\} \text{ an } \omega$$

beweisen können, wie früher für \bar{u} \bar{v} \bar{w} , so können wir die Eigenschaft der Funktionen H_2 H_3 auch so schreiben:

$$(35') \text{ abs. } |H_j|_i \equiv (\varepsilon_p \sqrt{I} + \varepsilon' C) r^{\lambda}_{12}, \quad (\lambda \text{ irgend ein echter Bruch}), \\ j = 2, 3,$$

und es ergibt sich somit:

$$(36') \quad \bar{u} = u + 2 \left| \frac{\partial^2 \Pi}{\partial \nu^2} \right|_a + 2 \left| \frac{\partial^2 \Pi}{\partial \nu^2} \right|_i - 4 \left\{ \frac{\partial^2 \Pi}{\partial x \partial \nu} \cos(\nu x) + \right. \\ \left. + \frac{\partial^2 X}{\partial y \partial \nu} \cos(\nu y) + \frac{\partial^2 P}{\partial z \partial \nu} \cos(\nu z) \right\} + H_3 \cos(\nu y) - H_2 \cos(\nu z),$$

wo H_2 und H_3 der Bedingung (35') genügen.

Da auch die Funktionen:

$$u + 2 \left| \frac{\partial^2 \Pi}{\partial \nu^2} \right|_a + 2 \left| \frac{\partial^2 \Pi}{\partial \nu^2} \right|_i$$

und

$$\frac{\partial^2 \Pi}{\partial x \partial \nu} \cos(\nu x) + \frac{\partial^2 X}{\partial y \partial \nu} \cos(\nu y) + \frac{\partial^2 P}{\partial z \partial \nu} \cos(\nu z) \quad ^1)$$

¹⁾ Wir können, da

$$u \cos(\nu x) + v \cos(\nu y) + w \cos(\nu z) = 0, \quad \text{an } \omega,$$

für die Funktion

$$\frac{\partial^2}{\partial x \partial \nu} \int u \frac{d\tau}{r} \cos(\nu x) + \frac{\partial^2}{\partial y \partial \nu} \int v \frac{d\tau}{r} \cos(\nu y) + \frac{\partial^2}{\partial z \partial \nu} \int w \frac{d\tau}{r} \cos(\nu z) \quad \text{an } \omega$$

genau die Eigenschaft (37) der Funktion

$$\theta - \frac{1}{\pi} \left| \frac{\partial^2}{\partial \nu^2} \int \theta \frac{d\tau}{r} \right|_a$$

ableiten; der Beweis ist genau derselbe, wie für diese Funktion. (Ann. Ec. Norm. (3) 24, S. 31 ff.; man vgl. auch Comptes rendus 143, S. 673, 1906).

der Bedingung:

$$(37') \quad \text{abs. } |\bar{u}|_i^2 \leq \left(\frac{\text{Max. abs. } (u, v, w)}{\varepsilon} + \varepsilon C \right) r^{\lambda_{12}} \leq \\ \leq \text{endl. Konst. } (\sqrt{I} + C) r^{\lambda_{12}}, \quad (\text{man vgl. (33 a)})$$

genügen, wo ε irgend eine positive, im übrigen beliebig kleine Zahl vorstellt, so haben wir jedenfalls das Resultat:

$$(38') \quad \text{abs. } |\bar{u}|_i^2 \leq \text{endl. Konst. } (\sqrt{I} + C) r^{\lambda_{12}}$$

zunächst für irgend zwei Punkte der Oberfläche und somit auch für irgend zwei Punkte des Gebietes τ .

[Die Formel für

$$\text{abs. } |\bar{u}|_i^2$$

genügt zwar für die Zwecke dieses Paragraphen, aber für einen späteren Zweck notieren wir wieder die Formel:

$$(40') \quad \text{abs. } |\bar{u}|_i^2 \leq \left(\frac{\text{endl. Konst.}}{\varepsilon^{\frac{3}{\lambda}}} \sqrt{I} + \varepsilon C \right) r^{\lambda_{12}},$$

(ε irgend eine positive, im übrigen beliebig kleine Zahl)

die aus (37') genau wie die frühere Formel (40) aus (37) folgt (S. 850)].

Wir können nun die erste Formel (34') und die Formel (37') in derselben Weise kombinieren, wie früher die Formel (34) und (37) zur Ableitung der Formel (41) (S. 851), und wir erhalten in genau analoger Weise:

$$(42) \quad \text{analog: } \left\{ \begin{array}{l} |\bar{u}| \leq E_p \sqrt{I} + E' C, \\ |\bar{v}| \leq E_p \sqrt{I} + E' C, \\ |\bar{w}| \leq E_p \sqrt{I} + E' C. \end{array} \right.$$

Das sind die zu beweisenden, noch fehlenden Formeln (25), und damit ist der in diesem Paragraphen aufgestellte Satz in seinem ganzen Umfange bewiesen.

§ 3.

Wir gehen nun wieder zu den durch die Gleichungen (8) und (9) S. 840 definierten sukzessiven Funktionen

$$u_j, v_j, w_j \quad (j = 0, 1, 2 \dots)$$

über und wollen annehmen, daß zwischen diesen Funktionentripeln Relationen von der Form:

$$\beta_0 u_0 + \beta_1 u_1 + \dots + \beta_p u_p = 0,$$

$$\beta_0 v_0 + \beta_1 v_1 + \dots + \beta_p v_p = 0,$$

$$\beta_0 w_0 + \beta_1 w_1 + \dots + \beta_p w_p = 0$$

nicht möglich sind, wenn p eine endliche Zahl vorstellt und

$$\beta_0 \beta_1 \dots \beta_p$$

reelle Konstanten, welche der Gleichung:

$$\beta_0^2 + \beta_1^2 + \dots + \beta_p^2 = 1$$

genügen.

Wir setzen

$$(43) \quad \left\{ \begin{array}{l} u'_j = \alpha_0 u_j + \alpha_1 u_{j+1} + \dots + \alpha_p u_{j+p}, \\ v'_j = \alpha_0 v_j + \alpha_1 v_{j+1} + \dots + \alpha_p v_{j+p}, \\ w'_j = \alpha_0 w_j + \alpha_1 w_{j+1} + \dots + \alpha_p w_{j+p} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} u' = \sum_j^{\infty} \lambda^j u'_j, \\ v' = \sum_j^{\infty} \lambda^j v'_j, \\ w' = \sum_j^{\infty} \lambda^j w'_j \end{array} \right.$$

und wollen zeigen, daß wir bei genügend großem p die Konstanten

$$\alpha_0 \alpha_1 \dots \alpha_p$$

so wählen können, daß sie der Bedingung:

$$(44) \quad \alpha_0^2 + \alpha_1^2 + \dots + \alpha_p^2 = 1$$

genügen, und daß

$$(45) \quad \left\{ \begin{array}{l} |\lambda^j u'_j| \\ |\lambda^j v'_j| \\ |\lambda^j w'_j| \end{array} \right\} \equiv \text{endl. Konst. } L^j, \quad (L \text{ echter Bruch})$$

wenn λ eine beliebige, von vornherein festgegebene reelle Zahl vorstellt, daß ferner diese Funktionen mit ihren ersten Ableitungen in τ eindeutige und stetige Lösungen des Problems

$$(46) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta u' = \alpha_0 \frac{\partial f}{\partial x}, \\ \Delta v' = \alpha_0 \frac{\partial f}{\partial y}, \\ \Delta w' = \alpha_0 \frac{\partial f}{\partial z} \end{array} \right. \quad \text{in } \tau$$

$$(47) \quad \left\{ \begin{array}{l} u' = \alpha_0 u_0 + \alpha_1 u_1 + \dots + \alpha_p u_p - \lambda u' + \\ \quad + \frac{\lambda}{2\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau} w' \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau} v' \frac{d\tau}{r} \right\}, \\ v' = \alpha_0 v_0 + \alpha_1 v_1 + \dots + \alpha_p v_p - \lambda v' + \\ \quad + \frac{\lambda}{2\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau} u' \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau} w' \frac{d\tau}{r} \right\}, \\ w' = \alpha_0 w_0 + \alpha_1 w_1 + \dots + \alpha_p w_p - \lambda w' + \\ \quad + \frac{\lambda}{2\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau} v' \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau} u' \frac{d\tau}{r} \right\}, \end{array} \right. \quad \text{an } \omega.$$

vorstellen.

Wir bemerken, daß nach dem Hilfssatz auf S. 842, für irgend ein bestimmtes, endliches m

$$(48) \quad \int_{\tau} (\theta'^2 + u'^2 + v'^2 + w'^2) d\tau \leq \\ \leq \varepsilon_p \int_{\tau} (\theta'^2_{m-1} + u'^2_{m-1} + v'^2_{m-1} + w'^2_{m-1}) d\tau + \varepsilon'_p C^2_{m-1},$$

wenn θ'_{m-1} u'_{m-1} v'_{m-1} w'_{m-1} für irgend 2 Punkte des Gebietes τ die Bedingung erfüllen:

$$(49) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{abs. } \left| \theta'_{m-1} \right| \frac{2}{r} \\ \text{abs. } \left| u'_{m-1} \right| \frac{2}{r} \\ \text{abs. } \left| v'_{m-1} \right| \frac{2}{r} \\ \text{abs. } \left| w'_{m-1} \right| \frac{2}{r} \end{array} \right\} \leq C_{m-1} r_{12}^{\Lambda}, \quad (\Lambda \text{ echter Bruch})$$

und ε_p und ε'_p durch Vergrößerung von p unter jeden beliebigen Kleinheitsgrad herabgedrückt werden können, bei geeignet gewählten $\alpha_0 \alpha_1 \dots \alpha_p$ ¹⁾.

¹⁾ ε_p ε'_p sind dabei von der Art der Funktionen u, v, w ganz unabhängig.

Wir wissen ferner, daß (nach 40 und 40'):

$$(50) C_j \equiv \frac{\text{endl. Konst.}}{\varepsilon^{\frac{3}{\Lambda}}} \sqrt{I_{j-1} + \varepsilon C_{j-1}}, \quad I_j = \int (\theta_j'^2 + v_j'^2 + w_j'^2 + u_j'^2) dx.$$

Wir können auch schreiben:

$$(51) C_j^2 \equiv \frac{\text{endl. Konst.}}{\varepsilon^{\frac{3}{\Lambda}}} I_{j-1} + \varepsilon C_{j-1}^2, \quad j = 1^1), 2, \dots, m-1$$

wo ε wieder irgend eine positive, im übrigen beliebig kleine Zahl vorstellt. Wir multiplizieren die Ungleichungen (51) bzw. mit

$$\varepsilon^{m-2}, \quad \varepsilon^{m-3}, \dots, \varepsilon, 1$$

und addieren, dann folgt:

$$(52) C_{m-1}^2 \equiv \frac{\text{endl. Konst.}}{\varepsilon^{\frac{3}{\Lambda}}} (I_{m-2} + \varepsilon I_{m-3} + \dots + \varepsilon^{m-2} I_0) + \varepsilon^{m-1} C_0^2,$$

so daß wir die Ungleichung (48) auch so schreiben können:

$$(53) I_m \equiv \varepsilon_p I_{m-1} + \varepsilon_p' \frac{\text{endl. Konst.}}{\varepsilon^{\frac{3}{\Lambda}}} (I_{m-2} + \varepsilon I_{m-3} + \dots + \varepsilon^{m-2} I_0) + \varepsilon_p' \varepsilon^{m-1} C_0^2.$$

Wir wollen zeigen, daß wir der Ungleichung (53) auch folgende Form geben können:

$$(54) \left\{ \begin{array}{l} \frac{I_m + \varepsilon I_{m-1} + \dots + \varepsilon^{m-1} I_1 + \mu_m \varepsilon^m I_0 + \varepsilon^m C_0^2}{I_{m-1} + \varepsilon I_{m-2} + \dots + \varepsilon^{m-2} I_1 + \mu_{m-1} \varepsilon^{m-1} I_0 + \varepsilon^{m-1} C_0^2} \equiv 2\sqrt{\varepsilon}, \\ \mu_m = \frac{4}{(m+1)\sqrt{\varepsilon^m}}, \quad \mu_{m-1} = \frac{4}{m\sqrt{\varepsilon^{m-1}}}, \end{array} \right.$$

wobei ε nach wie vor eine beliebige, positive Zahl vorstellt, die wir beliebig klein annehmen können.

Wir können in der Tat:

$$\varepsilon_p \equiv 2\sqrt{\varepsilon} - \varepsilon, \quad \varepsilon_p' \equiv 2\sqrt{\varepsilon} - \varepsilon, \\ \varepsilon_p' \frac{\text{endl. Konst.}}{\varepsilon^{\frac{3}{\Lambda}}} \text{ sowohl } \equiv 2\sqrt{\varepsilon} - \varepsilon, \text{ als auch } \equiv \varepsilon^2 \frac{4(m+2)}{m(m+1)} \cdot \frac{1^2}{\sqrt{\varepsilon^m}}$$

¹⁾ Obwohl u_0, v_0, w_0 nicht Potentialfunktionen von τ sind, folgt leicht aus den Stetigkeitseigenschaften von $\Delta u_0, \Delta v_0, \Delta w_0$, daß die Ungleichung (51) auch für $j=1$ erfüllt ist.

²⁾ Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß die Erfüllung dieser Ungleichung keine Abhängigkeit der Zahl p von m involviert.

machen und daher die Ungleichung (53) zunächst so schreiben:

$$I_m \equiv (2\sqrt{\varepsilon - \varepsilon})(I_{m-1} + \varepsilon I_{m-2} + \dots + \varepsilon^{m-2} I_1 + \varepsilon^{m-1} C_0^2) + \sqrt{\varepsilon^m} \frac{4(m+2)}{m(m+1)} I_0$$

oder:

$$\begin{aligned} & I_m + \varepsilon I_{m-1} + \dots + \varepsilon^{m-1} I_1 + \varepsilon^m C_0^2 \equiv \\ & \equiv 2\sqrt{\varepsilon}(I_{m-1} + \varepsilon I_{m-2} + \dots + \varepsilon^{m-2} I_1 + \varepsilon^{m-1} C_0^2) + \\ & \quad + 2\varepsilon^{m-1} I_0 \left\{ \mu_{m-1} \sqrt{\varepsilon} - \frac{1}{2} \mu_m \varepsilon \right\}, \end{aligned}$$

das ist aber nichts anderes als die Ungleichung (54).

Wir wollen nun weiter beweisen, daß stets die Ungleichungen stattfinden:

$$(55) \quad \frac{I_1 + \mu_1 \varepsilon I_0 + \varepsilon C_0^2}{\mu_0 I_0 + C_0^2} \equiv \frac{I_2 + \varepsilon I_1 + \mu_2 \varepsilon^2 I_0 + \varepsilon^2 C_0^2}{I_1 + \mu_1 \varepsilon I_0 + \varepsilon C_0^2} \equiv \dots$$

$$\equiv \frac{I_k + \varepsilon I_{k-1} + \dots + \varepsilon^{k-1} I_1 + \mu_k \varepsilon^k I_0 + \varepsilon^k C_0^2}{I_{k-1} + \varepsilon I_{k-2} + \dots + \varepsilon^{k-2} I_1 + \mu_{k-1} \varepsilon^{k-1} I_0 + \varepsilon^{k-1} C_0^2}, \quad k = 2, \dots, m.$$

Hierzu bedenken wir zunächst, daß infolge Green'scher Umformungen: ($j = 1, 2, \dots$)

$$\begin{aligned} I_j &= \int_{\tau} (\theta_j'^2 + u_j'^2 + v_j'^2 + w_j'^2) d\tau = \\ &= - \int_{\tau} \left[u_j' \left\{ \frac{\partial \theta_j'}{\partial x} - \left(\frac{\partial w_j'}{\partial y} - \frac{\partial v_j'}{\partial z} \right) \right\} \right. \\ & \quad + v_j' \left\{ \frac{\partial \theta_j'}{\partial y} - \left(\frac{\partial u_j'}{\partial z} - \frac{\partial w_j'}{\partial x} \right) \right\} \\ & \quad \left. + w_j' \left\{ \frac{\partial \theta_j'}{\partial z} - \left(\frac{\partial v_j'}{\partial x} - \frac{\partial u_j'}{\partial y} \right) \right\} \right] d\tau \\ & \quad - \int_{\omega} [u_j' \{ \theta_j' \cos(\nu x) - \{ w_j' \cos(\nu y) - v_j' \cos(\nu z) \} \} \\ & \quad + v_j' \{ \theta_j' \cos(\nu y) - \{ u_j' \cos(\nu z) - w_j' \cos(\nu x) \} \} \\ & \quad + w_j' \{ \theta_j' \cos(\nu z) - \{ v_j' \cos(\nu x) - u_j' \cos(\nu y) \} \}] d\omega, \\ &= {}^1) - \int_{\tau} (\theta_j' \theta_{j-1}' + u_j' u_{j-1}' + v_j' v_{j-1}' + w_j' w_{j-1}') d\tau + \\ & \quad + 2 \int_{\tau} (u_j' u_{j-1}' + v_j' v_{j-1}' + w_j' w_{j-1}') d\tau, \end{aligned}$$

¹⁾ Mit Rücksicht auf (9)

ferner auch: ($j = 1, 2 \dots$)

$$\begin{aligned}
 & \int_{\tau} (\theta'_{j-1} \theta'_{j+1} + u'_{j-1} u'_{j+1} + v'_{j-1} v'_{j+1} + w'_{j-1} w'_{j+1}) d\tau = \\
 & = - \int_{\tau} \left[u'_{j+1} \left\{ \frac{\partial \theta'_{j-1}}{\partial x} - \left(\frac{\partial w'_{j-1}}{\partial y} - \frac{\partial v'_{j-1}}{\partial z} \right) \right\} \right. \\
 & \quad + v'_{j+1} \left\{ \frac{\partial \theta'_{j-1}}{\partial y} - \left(\frac{\partial u'_{j-1}}{\partial z} - \frac{\partial w'_{j-1}}{\partial x} \right) \right\} \\
 & \quad \left. + w'_{j+1} \left\{ \frac{\partial \theta'_{j-1}}{\partial z} - \left(\frac{\partial v'_{j-1}}{\partial x} - \frac{\partial u'_{j-1}}{\partial y} \right) \right\} \right] d\tau \\
 & \quad - \int_{\omega} [u'_{j+1} \{ \theta'_{j-1} \cos(\nu x) - \{ w'_{j-1} \cos(\nu y) - v'_{j-1} \cos(\nu z) \} \} \\
 & \quad + v'_{j+1} \{ \theta'_{j-1} \cos(\nu y) - \{ u'_{j-1} \cos(\nu z) - w'_{j-1} \cos(\nu x) \} \} \\
 & \quad + w'_{j+1} \{ \theta'_{j-1} \cos(\nu z) - \{ v'_{j-1} \cos(\nu x) - u'_{j-1} \cos(\nu y) \} \}] d\omega, \\
 & =^1) - \int_{\tau} (\theta'_j \theta'_{j-1} + u'_j u'_{j-1} + v'_j v'_{j-1} + w'_j w'_{j-1}) d\tau + \\
 & \quad + 2 \int_{\tau} (u'_j u'_{j-1} + v'_j v'_{j-1} + w'_j w'_{j-1}) d\tau,
 \end{aligned}$$

somit:

$$\begin{aligned}
 (56) \quad & \int_{\tau} (\theta_j'^2 + u_j'^2 + v_j'^2 + w_j'^2) d\tau = \\
 & = \int_{\tau} (\theta'_{j-1} \theta'_{j+1} + u'_{j-1} u'_{j+1} + v'_{j-1} v'_{j+1} + w'_{j-1} w'_{j+1}) d\tau, (j = 1, 2 \dots).
 \end{aligned}$$

An Stelle der hieraus mit Hilfe der Schwarz'schen Ungleichung sich ergebenden Relation:

$$I_j^2 \leq I_{j-1} I_{j+1}$$

wollen wir die Ungleichungen (55) ableiten und notieren die folgenden Formeln:

$$\begin{aligned}
 & \int_{\tau} (\theta_k'^2 + u_k'^2 + v_k'^2 + w_k'^2) d\tau = \\
 & = \int_{\tau} (\theta'_{k-1} \theta'_{k+1} + u'_{k-1} u'_{k+1} + v'_{k-1} v'_{k+1} + w'_{k-1} w'_{k+1}) d\tau,
 \end{aligned}$$

1) Mit Rücksicht auf (9).

$$\begin{aligned}
& \varepsilon \int_{\tau} \theta'^2_{k-1} + u'^2_{k-1} + v'^2_{k-1} + w'^2_{k-1} d\tau = \\
& = \varepsilon \int_{\tau} (\theta'_{k-2} \theta'_k + u'_{k-2} u'_k + v'_{k-2} v'_k + w'_{k-2} w'_k) d\tau, \\
& \dots \dots \dots \\
& \varepsilon^{k-1} \int_{\tau} (\theta_1'^2 + u_1'^2 + v_1'^2 + w_1'^2) d\tau = \\
& = \varepsilon^{k-1} \int_{\tau} (\theta_0' \theta_2' + u_0' u_2' + v_0' v_2' + w_0' w_2') d\tau, \\
& \varepsilon^k \mu_k \int_{\tau} (\theta_0'^2 + u_0'^2 + v_0'^2 + w_0'^2) d\tau = \\
& = \varepsilon^k \sqrt{\frac{\mu_k^2}{\mu_{k+1}}} \int_{\tau} (\theta_0' \theta_0' + u_0' u_0' + v_0' v_0' + w_0' w_0') d\tau \\
& \quad \quad \quad \frac{\varepsilon^k}{\tau} \int C_0^2 d\tau = \frac{1}{\tau} \int \sqrt{\varepsilon^{k-1} \varepsilon^{k+1}} C_0^2 d\tau.
\end{aligned}$$

Wir addieren alle diese Formeln und können dann mit Hilfe der Schwarz'schen Ungleichung schließen:

$$\begin{aligned}
I_k + \varepsilon I_{k-1} + \dots + \varepsilon^{k-1} I_1 + \mu_k \varepsilon^k I_0 + \varepsilon^k C_0^2 & \cong \\
& \cong (I_{k+1} + \varepsilon I_k + \dots + \varepsilon^k I_1) + \mu_{k+1} \varepsilon^{k+1} I_0 + \varepsilon^{k+1} C_0^2) \times \\
& \times (I_{k-1} + \varepsilon I_{k-2} + \dots + \varepsilon^{k-2} I_1 + \varepsilon^{k-1} (1 + \frac{\mu_k^2}{\mu_{k+1}}) I_0 + \varepsilon^{k-1} C_0^2),
\end{aligned}$$

oder auch, da stets:

$$1 + \frac{\mu_k^2}{\mu_{k+1}} \cong \mu_{k-1} \text{ d. i. } 1 + 4 \frac{k+2}{(k+1)^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{\varepsilon^{k-1}}} \cong \frac{1}{k} \frac{4}{\sqrt{\varepsilon^{k-1}}}, \quad k = 1, 2 \dots$$

folgendermaßen:

$$\begin{aligned}
(57) \quad (I_k + \varepsilon I_{k-1} + \dots + \varepsilon^{k-1} I_1 + \mu_k \varepsilon^k I_0 + \varepsilon^k C_0^2)^2 & \cong \\
& \cong (I_{k+1} + \varepsilon I_k + \dots + \varepsilon^k I_1 + \mu_{k-1} \varepsilon^{k+1} I_0 + \varepsilon^{k+1} C_0^2) \times \\
& \times (I_{k-1} + \varepsilon I_{k-2} + \dots + \varepsilon^{k-2} I_1 + \mu_{k-1} \varepsilon^{k-1} I_0 + \varepsilon^{k-1} C_0^2), \quad (k = 1, 2 \dots),
\end{aligned}$$

das ist aber nichts anderes, als die zu beweisenden Relationen (55).

Wir sind daher zu dem folgenden Resultate gelangt:

Wenn ε irgend eine beliebig klein gewählte positive Zahl ist,

1) Das Glied $\varepsilon^k I_1$ fügen wir hinzu.

so können wir stets für irgend ein bestimmtes, endliches m , wenn wir nur p genügend groß wählen¹⁾, die Konstanten

$$\alpha_0 \alpha_1 \dots \alpha_p$$

so bestimmen, daß die Ungleichungen stattfinden:

$$(58) \left\{ \begin{array}{l} \frac{I_1 + \mu_1 \varepsilon I_0 + \varepsilon C_0^2}{4I_0 + C_0^2} \cong \frac{I_2 + \varepsilon I_1 + \mu_2 \varepsilon^2 I_0 + \varepsilon^2 C_0^2}{I_1 + \mu_1 \varepsilon I_0 + \varepsilon C_0^2} \cong \dots \cong \\ \cong \frac{I_{m-1} + \varepsilon I_{m-2} + \dots + \varepsilon^{m-2} I_1 + \mu_{m-1} \varepsilon^{m-1} I_0 + \varepsilon^{m-1} C_0^2}{I_{m-2} + \varepsilon I_{m-3} + \dots + \varepsilon^{m-3} I_1 + \mu_{m-2} \varepsilon^{m-2} I_0 + \varepsilon^{m-2} C_0^2} \cong \\ \cong \frac{I_m + \varepsilon I_{m-1} + \dots + \varepsilon^{m-1} I_1 + \mu_m \varepsilon^m I_0 + \varepsilon^m C_0^2}{I_{m-1} + \varepsilon I_{m-2} + \dots + \varepsilon^{m-2} I_1 + \mu_{m-1} \varepsilon^{m-1} I_0 + \varepsilon^{m-1} C_0^2} \cong 2\sqrt{\varepsilon}. \end{array} \right.$$

Mit diesen Ungleichungen haben wir das wesentlichste Resultat unserer Untersuchung erlangt; von jetzt ab schließen wir in bekannter Weise weiter:

Man kann die Ungleichungen (58) auch für unendlich wachsende m beweisen: Man betrachte die für ein beliebiges, endliches m unseren Voraussetzungen genügenden

$$\alpha_0^{(m)} \alpha_1^{(m)} \alpha_2^{(m)} \dots \alpha_p^{(m)2}$$

als Koordinaten von Punkten der Kugelfläche

$$\alpha_0^2 + \alpha_1^2 + \dots + \alpha_p^2 = 1$$

in einem $p + 1$ dimensionalen Raume, dann wird für die

$$\alpha_0^{(w)} \alpha_1^{(m)} \dots \alpha_p^{(m)}$$

eines gewissen Gebietes δ_m der Kugelfläche die Bedingung (58) erfüllt sein.

Wir können in gleicher Weise, bei geeignet gewählten

$$\alpha_0^{(m+1)} \alpha_1^{(m+1)} \dots \alpha_p^{(m+1)},$$

erreichen, daß

$$(59) \left\{ \begin{array}{l} \frac{I_1 + \mu_1 \varepsilon I_0 + \varepsilon C_0^2}{4I_0 + C_0^2} \cong \frac{I_2 + \varepsilon I_1 + \mu_2 \varepsilon^2 I_0 + \varepsilon^2 C_0^2}{I_1 + \mu_1 \varepsilon I_0 + \varepsilon C_0^2} \cong \dots \cong \\ \cong \frac{I_m + \varepsilon I_{m-1} + \dots + \varepsilon^{m-1} I_1 + \mu_m \varepsilon^m I_0 + \varepsilon^m C_0^2}{I_{m-1} + \varepsilon I_{m-2} + \dots + \varepsilon^{m-2} I_1 + \mu_{m-1} \varepsilon^{m-1} I_0 + \varepsilon^{m-1} C_0^2} \cong \\ \cong \frac{I_{m+1} + \varepsilon I_m + \dots + \varepsilon^m I_1 + \mu_{m+1} \varepsilon^{m+1} I_0 + \varepsilon^{m+1} C_0^2}{I_m + \varepsilon I_{m-1} + \dots + \varepsilon^{m-1} I_1 + \mu_m \varepsilon^m I_0 + \varepsilon^m C_0^2} \cong 2\sqrt{\varepsilon}. \end{array} \right.$$

¹⁾ Ohne daß p vom m abhängig ist.

²⁾ Ich füge die Indices (m) zur genaueren Bezeichnung hinzu.

Die Punkte

$$\alpha_0^{(m+l)} \alpha_1^{(m+l)} \dots \alpha_p^{(m+l)},$$

welche den Bedingungen (59) genügen, werden einem Gebiete δ_{m+1} der Kugelfläche angehören, welche ganz in dem Gebiete δ_m enthalten ist, da die Bedingungen (58) eine Folge von (59) sind. In dieser Weise fortgehend sieht man, daß das entsprechende Gebiet δ_{m+2} ganz in dem Gebiet δ_{m+1} , δ_{m+3} ganz in δ_{m+2} enthalten ist, und so fort; daraus folgt, daß ein Wertsystem

$$\alpha_0 \alpha_1 \dots \alpha_p$$

existiert, für welches die Ungleichungen (58) auch bei unendlich wachsendem m erfüllt sind, und es ergibt sich dann:

$$(60) \quad \int_{\tau} (\theta_j'^2 + u_j'^2 + v_j'^2 + w_j'^2) d\tau \equiv (4I_0 + C_0^2)(2\sqrt{\varepsilon})^j.$$

Ist nun λ eine beliebig, aber fest gegebene Zahl, so können wir dadurch, daß wir

$$(61) \quad |2\lambda\sqrt{\varepsilon}| \equiv L$$

machen (L irgend ein echter Bruch), erreichen, daß

$$(62) \quad \int_{\tau} |\lambda^j| (\theta_j'^2 + u_j'^2 + v_j'^2 + w_j'^2) d\tau \equiv \text{endl. Konst. } L^j$$

wird.

Hieraus kann man wieder mit Hilfe der nach (36) und (36') folgenden Ungleichungen:

$$(63) \quad C_j \equiv \frac{\text{endl. Konst.}}{\varepsilon} \text{abs. Max.} (\theta'_{j-1}, u'_{j-1}, v'_{j-1}, w'_{j-1}) + \varepsilon C_{j-1}$$

in einer der Untersuchung Ann. Ec. Norm. (3) 24, S. 51—59 vollkommen gleichlaufenden Untersuchung folgern, daß auch die Reihen:

$$(64) \quad \begin{cases} \theta' = \theta'_0 + \lambda \theta'_1 + \lambda^2 \theta'_2 + \dots \\ u' = u'_0 + \lambda u'_1 + \lambda^2 u'_2 + \dots \\ v' = v'_0 + \lambda v'_1 + \lambda^2 v'_2 + \dots \\ w' = w'_0 + \lambda w'_1 + \lambda^2 w'_2 + \dots \end{cases}$$

von der Art:

$$(65) \quad \left\{ \begin{array}{l} |\lambda^j \theta'_j| \\ |\lambda^j u'_j| \\ |\lambda^j v'_j| \\ |\lambda^j w'_j| \end{array} \right\} \equiv \text{endl. Konst. } \bar{L}^j, \quad (\bar{L} \text{ echter Bruch})$$

konvergieren und von der Art:

$$(66) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{abs.} \left| \theta' \right|_{\tau}^2 \\ \text{abs.} \left| u' \right|_{\tau}^2 \\ \text{abs.} \left| v' \right|_{\tau}^2 \\ \text{abs.} \left| w' \right|_{\tau}^2 \end{array} \right\} \leq \text{endl. Konst. } r_{12}^{\Delta}$$

in τ stetig sind, so daß also auch alle ersten Ableitungen von $u' v' w'$ in τ von eben dieser Art stetig sind und somit die durch die Gleichungen (43) definierten Funktionen $u' v' w'$ die mit ihren ersten Ableitungen in τ eindeutigen und stetigen Lösungen des Problems (46), (47) darstellen.

§ 4.

Nach Lösung des Problems (46), (47) ergeben sich in bekannter Weise die Lösungen des ursprünglichen Problems (6), (7):

$$(67) \quad \left\{ \begin{array}{l} u = \frac{P}{D}, \\ v = \frac{Q}{D}, \\ w = \frac{R}{D}, \end{array} \right.$$

wo

$$(68) \quad \left\{ \begin{array}{l} D = \left| \begin{array}{cccc} \alpha_0 & \alpha_1 & \alpha_2 & \dots & \alpha_p \\ 1 & -\lambda & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & -\lambda & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 - \lambda \end{array} \right| \\ = (-\lambda)^p \alpha_0 + (-\lambda)^{p-1} \alpha_1 + \dots - \lambda \alpha_{p-1} + \alpha_p \end{array} \right.$$

und

$$(69) \quad \left\{ \begin{array}{l} P = \left| \begin{array}{cccc} u' & \alpha_1 & \alpha_2 & \dots & \alpha_p \\ u_0 & -\lambda & 0 & \dots & 0 \\ u_1 & 1 & -\lambda & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ u_{p-1} & 0 & 0 & \dots & 1 - \lambda \end{array} \right|, \end{array} \right.$$

analog $Q R$, bei denen nur in der ersten Vertikalreihe u durch v bzw. w zu ersetzen ist. Die Lösung des ursprünglichen Problems ist

somit nur in Frage gestellt, wenn zufällig λ eine Wurzel der Determinantengleichung

$$(70) \quad D = 0$$

ist. In diesen singulären Fällen werden die P Q R entweder identisch null, oder sie werden mit von null verschiedenen Konstanten multiplizierte biharmonische Funktionentripel (vgl. S. 838), die wir durch die Gleichungen:

$$(71) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta U_k = 0, \\ \Delta V_k = 0, \\ \Delta W_k = 0, \end{array} \right\} \text{ in } \tau;$$

$$(72) \quad \left\{ \begin{array}{l} U_k = +\lambda_k^1 \left(-U_k + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial y_{\zeta}} \int \mathfrak{U}_k \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z_{\zeta}} \int \mathfrak{V}_k \frac{d\tau}{r} \right), \\ V_k = +\lambda_k \left(-V_k + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z_{\zeta}} \int \mathfrak{U}_k \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x_{\zeta}} \int \mathfrak{V}_k \frac{d\tau}{r} \right), \\ W_k = +\lambda_k \left(-W_k + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x_{\zeta}} \int \mathfrak{U}_k \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial y_{\zeta}} \int \mathfrak{V}_k \frac{d\tau}{r} \right), \end{array} \right\} \text{ an } \omega,$$

$$(72') \quad \mathfrak{U}_k \cos(\nu x) + \mathfrak{V}_k \cos(\nu y) + \mathfrak{W}_k \cos(\nu z) = 0,$$

und durch die supplementäre Gleichung:

$$(73) \quad \int_{\zeta} [\mathfrak{U}_k^2 + \mathfrak{V}_k^2 + \mathfrak{W}_k^2 + \mathfrak{W}_k^2] d\tau = 1.$$

definieren.

Es ergibt sich, wie bei den verwandten Untersuchungen über die Poincaré'schen harmonischen Funktionen, daß die Wurzeln λ_k der Gleichung

$$D = 0,$$

denen identisch verschwindende P_k Q_k R_k entsprechen, nicht Pole der Lösungen

$$u, v, w$$

¹⁾ Bei der Definition (4), (5) der biharmonischen Funktionentripel haben wir einfach:

$$(72') \quad k_k = \frac{2\lambda_k}{1+\lambda_k}$$

zu setzen.

sein können, daß ferner die Wurzeln λ_k , denen biharmonische Funktionentripel entsprechen, nicht Doppelwurzeln der Gleichung

$$D = 0$$

sein können, und wir erhalten somit das folgende Resultat:

Bestehen zwischen den durch die Gleichungen (8) (9) definierten, sukzessiven Funktionen u, v, w , keine Relationen von der Form:

$$\beta_0 u_0 + \beta_1 u_1 + \dots + \beta_p u_p \equiv 0,$$

$$\beta_0 v_0 + \beta_1 v_1 + \dots + \beta_p v_p \equiv 0,$$

$$\beta_0 w_0 + \beta_1 w_1 + \dots + \beta_p w_p \equiv 0,$$

wo p eine endliche Zahl,

$$\beta_0 \beta_1 \dots \beta_p$$

reelle Konstanten vorstellen, die der Gleichung:

$$\beta_0^2 + \beta_1^2 + \dots + \beta_p^2 = 1$$

genügen, so kann man für ein unterhalb einer beliebigen, endlichen Grenze liegendes $|\lambda|$ eine Lösung unseres Hauptproblems (6) (7) in der Form angeben:

$$(74) \quad \begin{aligned} u &= \frac{U(\lambda, x, y, z)}{(\lambda - \lambda_1)(\lambda - \lambda_2) \dots (\lambda - \lambda_n)}, & v &= \frac{V(\lambda, x, y, z)}{(\lambda - \lambda_1)(\lambda - \lambda_2) \dots (\lambda - \lambda_n)}, \\ w &= \frac{W(\lambda, x, y, z)}{(\lambda - \lambda_1)(\lambda - \lambda_2) \dots (\lambda - \lambda_n)}, \end{aligned}$$

wo n wieder eine endliche Zahl vorstellt,

$$\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_n$$

bestimmte, voneinander verschiedene, positive oder negative, absolut genommen unterhalb der genannten endlichen Grenze liegende Zahlen sind, $U V W$ für jeden Wert von λ , der absolut genommen unter der genannten Grenze liegt, mit ihren ersten Ableitungen eindeutige und stetige Funktionen des Gebietes τ vorstellen und abgesehen von konstanten Faktoren für

$$\lambda = \lambda_k, \quad k = 1, 2 \dots n$$

in biharmonische Funktionentripel des Gebietes τ mit der zugehörigen Zahl λ_k bzw.

$$(75) \quad k_k = \frac{2\lambda_k}{1 + \lambda_k}$$

übergehen.

§ 5.

Auch der vorläufig noch ausgeschlossene Fall, daß zwischen einer endlichen Zahl sukzessiver Funktionentripel u_j, v_j, w_j eine lineare Abhängigkeit bestehen sollte, erledigt sich in einer bekannten Untersuchungen völlig analogen Art, und es zeigt sich, daß dieser Fall keinen Ausnahmefall von dem soeben ausgesprochenen Resultate liefert. In diesem Falle kann man nämlich — wir wollen den leicht in seiner Analogie z. B. zu der ähnlichen Untersuchung für die Poincaré'schen harmonischen Funktionen¹⁾ ersichtlichen Beweis hier nicht ausführlich geben — u, v, w in der folgenden Form darstellen:

$$(76) \quad \begin{cases} u = \frac{a_1 U_1}{\lambda - \lambda_1} + \frac{a_2 U_2}{\lambda - \lambda_2} + \dots + \frac{a_n U_n}{\lambda - \lambda_n} + u_0, \\ v = \frac{a_1 V_1}{\lambda - \lambda_1} + \frac{a_2 V_2}{\lambda - \lambda_2} + \dots + \frac{a_n V_n}{\lambda - \lambda_n} + v_0, \\ w = \frac{a_1 W_1}{\lambda - \lambda_1} + \frac{a_2 W_2}{\lambda - \lambda_2} + \dots + \frac{a_n W_n}{\lambda - \lambda_n} + w_0, \end{cases} \quad (n \equiv p),$$

wo die U_k, V_k, W_k harmonische Funktionentripel des Gebietes τ sind,

$$a_1 a_2 \dots a_n$$

Konstanten, die wir, wie wir bald sehen werden, in der Form

$$(77) \quad a_k = -\lambda_k \int_{\tau} (\theta_1 \Theta_k + u_1 \mathfrak{U}_k + v_1 \mathfrak{V}_k + w_1 \mathfrak{W}_k) d\tau$$

darstellen können.

Hiermit sind zunächst die die Existenz der Lösungen des Hauptproblems (6) (7) betreffenden Fragen beantwortet; was die Eindeutigkeit anbetrifft, so ist folgendes zu bemerken: Wären 2 Lösungen

$$u, v, w; \quad u', v', w'$$

des Problems vorhanden, so würde sich ergeben:

¹⁾ Man vgl. A. Korn, Abhandlungen zur Potentialtheorie, Berlin, Ferd. Dümmlers Verlag, 4. Abh. 1901, S. 19–25.

$$\Delta(u - u') = \Delta(v - v') = \Delta(w - w') = 0, \quad \text{in } \tau$$

$$\left. \begin{aligned} u - u' &= \frac{k}{4\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau} (w - w') \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau} (v - v') \frac{d\tau}{r} \right\}, \\ v - v' &= \frac{k}{4\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau} (u - u') \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau} (w - w') \frac{d\tau}{r} \right\}, \\ w' - w' &= \frac{k}{4\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau} (v - v') \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau} (u - u') \frac{d\tau}{r} \right\}, \end{aligned} \right\} \text{ an } \omega,$$

d. h. 2 Lösungen des Problems (6) (7) können sich stets nur um biharmonische Tripel voneinander unterscheiden, und für Werte von λ , denen keine biharmonischen Tripel entsprechen, ist das Problem eindeutig.

Es sei übrigens hier hervorgehoben, daß alle Betrachtungen, die wir bis jetzt angestellt haben, auch genau in derselben Weise gelten, wenn die Gleichungen (6) folgendermaßen lauten:

$$(78) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta u &= f_1(x, y, z), \\ \Delta v &= f_2(x, y, z), \\ \Delta w &= f_3(x, y, z) \end{aligned} \right.$$

und von den gegebenen Funktionen f_1, f_2, f_3 nur vorausgesetzt wird, daß sie in τ (abteilungsweise) eindeutig und stetig sind und den Bedingungen genügen:

$$(79) \quad \Delta \int_{\tau} f_j \frac{d\tau}{r} = -4\pi f_j, \quad j = 1, 2, 3.$$

Die Definitionsgleichungen (8) für u_0, v_0, w_0 sind nur durch die Gleichungen:

$$(80) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta u_0 &= f_1, \\ \Delta v_0 &= f_2, \\ \Delta w_0 &= f_3, \end{aligned} \right\} \text{ in } \tau, \\ u_0 = v_0 = w_0 = 0 \quad \text{an } \omega$$

zu ersetzen; wir haben die Form (6) nur mit Rücksicht auf die Lösung des biharmonischen Problems gewählt, welche der Endzweck dieser Abhandlung sein soll.

§ 6.

Wir können über die biharmonischen Funktionentripel den folgenden Satz beweisen:

Ia. Die einem biharmonischen Funktionentripel zugehörige Zahl λ_k muß ihrem absoluten Werte nach stets größer als eins sein, und zwar in strengem Sinne.

Es ist in der Tat

$$\int_{\tau} \{ \Theta_k^2 + U_k^2 + V_k^2 + W_k^2 \} d\tau = k_k \int_{\tau} (U_k^2 + V_k^2 + W_k^2) d\tau,$$

somit:

$$(81) \quad \int_{\tau} \left\{ \Theta_k^2 + \left(1 - \frac{2\lambda_k}{1+\lambda_k} \right) (U_k^2 + V_k^2 + W_k^2) \right\} d\tau = 0.$$

Hieraus folgt, wenn nicht

$$\Theta_k U_k V_k W_k$$

überall in τ verschwinden sollen, was ein identisches Verschwinden der $U_k V_k W_k$ zur Folge haben würde:

$$\frac{2\lambda_k}{1+\lambda_k} \geq 1,$$

also:

$$|\lambda_k| \geq 1.$$

Aber auch der Fall

$$\lambda_k = 1$$

ist unmöglich, denn es würde

$$\int_{\tau} \Theta_k d\tau = 0$$

und, da:

$$\frac{\partial W_k}{\partial y} - \frac{\partial V_k}{\partial z} = \frac{\partial \Theta_k}{\partial x}, \dots$$

auch

$$\frac{\partial W_k}{\partial y} - \frac{\partial V_k}{\partial z} = 0, \dots$$

folgen, hieraus, daß $U_k V_k W_k$ Ableitungen ein und derselben Funktion nach x , bzw. y , z sind, deren normale Ableitungen an ω wegen

$$U_k \cos(\nu x) + V_k \cos(\nu y) + W_k \cos(\nu z) = 0$$

verschwinden, so daß also auch

$$U_k = \mathfrak{R}_k = \mathfrak{X}_k = 0.$$

Die Gleichung

$$U_k \cos(\nu x) + \mathfrak{Y}_k \cos(\nu y) + \mathfrak{Z}_k \cos(\nu z) = 0,$$

gilt, wie wir gesehen haben, für alle biharmonischen Funktionentripel, welche sich bei der Lösung unseres Hauptproblems ergeben; im übrigen bedarf natürlich diese Behauptung für irgend ein harmonisches Funktionentripel, das den Grenzbedingungen

$$U_k = \frac{k_k}{4\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau} \mathfrak{Y}_k \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau} \mathfrak{Z}_k \frac{d\tau}{r} \right\}, \dots \text{ an } \omega$$

genügt, einer besonderen Begründung. Man erhält durch die Operation:

$$\left\{ \frac{\partial(\)}{\partial y} - \frac{\partial(\)}{\partial z} \right\} \cos(\nu x) + \left\{ \frac{\partial(\)}{\partial z} - \frac{\partial(\)}{\partial x} \right\} \cos(\nu y) + \left\{ \frac{\partial(\)}{\partial x} - \frac{\partial(\)}{\partial y} \right\} \cos(\nu z)$$

die Relation:

$$\begin{aligned} (1 - k_k) (U_k \cos(\nu x) + \mathfrak{Y}_k \cos(\nu y) + \mathfrak{Z}_k \cos(\nu z)) &= \\ = \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial \nu} \int_{\omega} \{ U_k \cos(\nu x) + \mathfrak{Y}_k \cos(\nu y) + \mathfrak{Z}_k \cos(\nu z) \} \frac{d\omega}{r}, \end{aligned}$$

oder, wenn wir

$$\psi_k = \frac{1}{4\pi} \int_{\omega} \{ U_k \cos(\nu x) + \mathfrak{Y}_k \cos(\nu y) + \mathfrak{Z}_k \cos(\nu z) \} \frac{d\omega}{r}$$

setzen:

$$\left| \frac{\partial \psi_k}{\partial \nu} \right|_a - \left| \frac{d\psi_k}{d\nu} \right|_i = \lambda_k \left\{ \left| \frac{\partial \psi_k}{\partial \nu} \right|_a + \left| \frac{\partial \psi_k}{\partial \nu} \right|_i \right\},$$

d. h. wenn nicht zufällig

$$\frac{1}{4\pi} \int_{\omega} \{ U_k \cos(\nu x) + \mathfrak{Y}_k \cos(\nu y) + \mathfrak{Z}_k \cos(\nu z) \} \frac{d\omega}{r}$$

eine Poincaré'sche Fundamentalfunktion mit der zugehörigen Zahl λ_k ist ¹⁾, besteht immer die Relation:

¹⁾ Vgl. A. Korn, Abhandlungen zur Potentialtheorie, (Ferd. Dümmlers, Verlag, Berlin) 5. Abhandlung 1901.

$$U_k \cos(vx) + V_k \cos(vy) + W_k \cos(vz) = 0.$$

Auch für die Poincaré'schen Fundamentalfunktionen ist bekanntlich stets:

$$|\lambda| > 1$$

oder

$$\lambda = +1;$$

dieser letztere Fall ist aber hier ausgeschlossen, weil jedenfalls:

$$\int_{\omega} \{U_k \cos(vx) + V_k \cos(vy) + W_k \cos(vz)\} d\omega = 0$$

ist. Wir können daher den folgenden Zusatz zu I aussprechen:

Zusatz zu Ia. Jedes Tripel von Potentialfunktionen, das den Grenzbedingungen:

$$(82) \quad U_k = \frac{k_k}{4\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial y} \int \frac{W_k}{r} d\tau - \frac{\partial}{\partial z} \int \frac{V_k}{r} d\tau \right\}, \dots \quad \text{an } \omega$$

genügt, erfüllt die Relation

$$(83) \quad U_k \cos(vx) + V_k \cos(vy) + W_k \cos(vz) = 0,$$

falls nicht die Funktion:

$$\frac{1}{4\pi} \int_{\omega} \{U_k \cos(vx) + V_k \cos(vy) + W_k \cos(vz)\} \frac{d\omega}{r}$$

eine Poincaré'sche Fundamentalfunktion mit der zugehörigen Zahl λ_k ist.

Ib. Die mögliche Zahl linear unabhängiger biharmonischer Funktionentripel, deren zugehörige Zahlen in einem endlichen Intervall:

$$1 < |\lambda_k| \leq m$$

liegen, ist endlich.

Zum Beweise denken wir uns die Reihen:

$$u_1 + \lambda u_2 + \lambda^2 u_3 + \dots$$

$$v_1 + \lambda v_2 + \lambda^2 v_3 + \dots$$

$$w_1 + \lambda w_2 + \lambda^2 w_3 + \dots$$

so gebildet, daß:

$$\begin{aligned}u_1 &= U_k, \\v_1 &= V_k, \\w_1 &= W_k,\end{aligned}$$

wo $U_k V_k W_k$ ein biharmonisches Funktionentripel ist, und die Funktionen $u_2 v_2 w_2 \dots$ sukzessive aus $u v w$ mit Hilfe der Definitionsformeln (9) zu bilden sind; es wird:

$$\begin{aligned}u_2 &= \frac{U_k}{\lambda_k}, \dots \\u_3 &= \frac{U_k}{\lambda_k^2}, \dots \\&\dots \dots \dots\end{aligned}$$

somit:

$$u_1 + \lambda u_2 + \lambda^2 u_3 + \dots = \frac{\lambda_k}{\lambda_k - \lambda} U_k, \dots \quad (\lambda < \lambda_k),$$

Setzt man:

$$\begin{aligned}u_1 &= \alpha_1 U_1 + \alpha_2 U_2 + \dots + \alpha_p U_p, \\v_1 &= \alpha_1 V_1 + \alpha_2 V_2 + \dots + \alpha_p V_p, \\w_1 &= \alpha_1 W_1 + \alpha_2 W_2 + \dots + \alpha_p W_p,\end{aligned}$$

wo $\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_p$ Konstanten, $U_j V_j W_j$ ($j = 1, 2 \dots p$) biharmonische Funktionentripel sind, so werden die entsprechenden Reihen:

$$\begin{aligned}u_1 + \lambda u_2 + \lambda^2 u_3 + \dots &= - \sum_j^p \frac{\alpha_j \lambda_j}{\lambda - \lambda_j} U_j, \\v_1 + \lambda v_2 + \lambda^2 v_3 + \dots &= - \sum_j^p \frac{\alpha_j \lambda_j}{\lambda - \lambda_j} V_j, \\w_1 + \lambda w_2 + \lambda^2 w_3 + \dots &= - \sum_j^p \frac{\alpha_j \lambda_j}{\lambda - \lambda_j} W_j,\end{aligned}$$

solange $|\lambda|$ kleiner als die kleinste der Zahlen $\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_p$, absolut genommen, ist. Existierten nun in dem Intervalle

$$1 < |\lambda| \leq m$$

unendlich viele, linear unabhängige biharmonische Funktionentripel, so könnte man dadurch, daß man die Zahl p genügend groß wählt, nach unseren früheren Betrachtungen die Reihen

$$\begin{aligned} u_1 + \lambda u_2 + \lambda^2 u_3 + \dots, \\ v_1 + \lambda v_2 + \lambda^2 v_3 + \dots, \\ w_1 + \lambda w_2 + \lambda^2 w_3 + \dots, \end{aligned}$$

stets konvergent machen, so daß diese Reihen mit ihren ersten Ableitungen stetige Funktionen der Stelle in τ darstellen. Nun ist aber, wie wir soeben gesehen haben, auch

$$u_1 + \lambda u_2 + \lambda^2 u_3 + \dots = - \sum_1^p \frac{\alpha_j \lambda_j}{\lambda - \lambda_j} U_j, \dots$$

solange λ , absolut genommen, kleiner als das kleinste $|\lambda_j|$ ist, und diese Ausdrücke werden unendlich, wenn nicht gleichzeitig die entsprechenden $\alpha_j U_j, \dots$ verschwinden; diese können aber nicht alle gleichzeitig verschwinden, und es ergibt sich somit ein Widerspruch gegen die Voraussetzung, daß dem endlichen Intervalle

$$1 < |\lambda| \leq m$$

eine unendliche Zahl von biharmonischen Tripeln zugehören soll.

Zusatz 1 zu I b. Die Anzahl der möglichen linear unabhängigen biharmonischen Tripel mit derselben zugehörigen Zahl λ_k ist endlich.

Zusatz 2 zu I b. Die Zahlen k_k genügen der Ungleichung:

$$(84) \quad 1 < k < \infty,$$

und eine Häufungsstelle kann nur an der Stelle

$$(85) \quad k = 2$$

vorhanden sein.

In der Tat ist dieselbe auch an der Stelle

$$k = 2$$

vorhanden, wie durch die im Anhang zu beweisende Entwicklungsfähigkeit je dreier Potentialfunktionen von gewissen Stetigkeitseigenschaften nach den biharmonischen Funktionentripeln hervorgeht.

I c. Sind $U_i V_i W_i$ und $U_k V_k W_k$ zwei biharmonische Funktionentripel mit voneinander verschiedenen Zahlen λ_i und λ_k , so ist:

$$(86) \quad \int (\Theta_i \Theta_k + U_i U_k + V_i V_k + W_i W_k) d\tau = 0.$$

Es ist in der Tat:

$$\begin{aligned} & \int_i (\Theta_i \Theta_k + \mathfrak{U}_i \mathfrak{U}_k + \mathfrak{B}_i \mathfrak{B}_k + \mathfrak{W}_i \mathfrak{W}_k) d\tau = \\ & = \lambda_i \int_i (-\Theta_i \Theta_k + \mathfrak{U}_i \mathfrak{U}_k + \mathfrak{B}_i \mathfrak{B}_k + \mathfrak{W}_i \mathfrak{W}_k) d\tau, \end{aligned}$$

und auch:

$$\begin{aligned} & \int_i (\Theta_i \Theta_k + \mathfrak{U}_i \mathfrak{U}_k + \mathfrak{B}_i \mathfrak{B}_k + \mathfrak{W}_i \mathfrak{W}_k) d\tau = \\ & = \lambda_k \int_i (-\Theta_i \Theta_k + \mathfrak{U}_i \mathfrak{U}_k + \mathfrak{B}_i \mathfrak{B}_k + \mathfrak{W}_i \mathfrak{W}_k) d\tau, \end{aligned}$$

somit

$$\left(\frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda_k}\right) \int_i (\Theta_i \Theta_k + \mathfrak{U}_i \mathfrak{U}_k + \mathfrak{B}_i \mathfrak{B}_k + \mathfrak{W}_i \mathfrak{W}_k) d\tau = 0,$$

und

$$\int_i (\Theta_i \Theta_k + \mathfrak{U}_i \mathfrak{U}_k + \mathfrak{B}_i \mathfrak{B}_k + \mathfrak{W}_i \mathfrak{W}_k) d\tau = 0,$$

sobald:

$$\lambda_i \neq \lambda_k.$$

Es ergibt sich auch in diesem Falle:

$$(87) \quad \begin{cases} \int_i \Theta_i \Theta_k d\tau = 0, \\ \int_i (\mathfrak{U}_i \mathfrak{U}_k + \mathfrak{B}_i \mathfrak{B}_k + \mathfrak{W}_i \mathfrak{W}_k) d\tau = 0. \end{cases}$$

Zusatz zu I c. Lassen sich 3 Potentialfunktionen u v w nach den biharmonischen Funktionentripeln entwickeln:

$$(88) \quad \begin{cases} u = C_1 U_1 + C_2 U_2 + \dots, \\ v = C_1 V_1 + C_2 V_2 + \dots, \\ w = C_1 W_1 + C_2 W_2 + \dots, \end{cases}$$

so kann man unmittelbar die Koeffizienten der Entwicklungen angeben, es ist

$$(89) \quad \begin{aligned} C_j &= \int_i (\theta \Theta_j + u \mathfrak{U}_j + v \mathfrak{B}_j + w \mathfrak{W}_j) d\tau = \frac{2\lambda_j}{\lambda_j - 1} \int_i \theta \Theta_j d\tau = \\ &= \frac{2\lambda_j}{\lambda_j + 1} \int_i (u \mathfrak{U}_j + v \mathfrak{B}_j + w \mathfrak{W}_j) d\tau. \end{aligned}$$

Es folgt das unmittelbar mit Hilfe der Formeln (86) und (73).

Allgemeine Untersuchungen über die Möglichkeit derartiger Entwicklungen geben wir im Anhang zu dieser Arbeit.

§ 7.

Wir gehen nunmehr zur Lösung des in der Einleitung genannten biharmonischen Problems:

$$(90) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta\Delta\varphi = f \quad \text{in } \tau, \\ \frac{\partial\varphi}{\partial x} = 0, \\ \frac{\partial\varphi}{\partial y} = 0, \\ \frac{\partial\varphi}{\partial z} = 0 \end{array} \right\} \text{ an } \omega$$

über. Nach dem Satze I a wird das Problem (6) (7) für den Fall:

$$\lambda = 1$$

also das Problem:

$$(91) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta u = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x_i} \int f \frac{d\tau}{r}, \\ \Delta v = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial y_i} \int f \frac{d\tau}{r}, \\ \Delta w = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial z_i} \int f \frac{d\tau}{r} \end{array} \right\} \text{ in } \tau,$$

$$\left. \begin{array}{l} u = \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial y_i} \int w \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial z_i} \int u \frac{d\tau}{r}, \\ v = \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial z_i} \int u \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x_i} \int v \frac{d\tau}{r}, \\ w = \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x_i} \int v \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial y_i} \int w \frac{d\tau}{r} \end{array} \right\} \text{ an } \omega$$

stets gelöst durch die Reihen:

$$(92) \quad \left\{ \begin{array}{l} u = u_0 + u_1 + u_2 + \dots, \\ v = v_0 + v_1 + v_2 + \dots, \\ w = w_0 + w_1 + w_2 + \dots, \end{array} \right.$$

wo die Funktionen u_j , v_j , w_j sukzessive durch die folgenden Formeln zu bestimmen sind:

$$(93) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta u_0 = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int f \frac{d\tau}{r}, \\ \Delta v_0 = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int f \frac{d\tau}{r}, \\ \Delta w_0 = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int f \frac{d\tau}{r}, \\ u_0 = v_0 = w_0 = 0, \quad \text{an } \omega; \end{array} \right. \quad \text{in } \tau,$$

$$(94) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta u_j = \Delta v_j = \Delta w_j = 0, \quad \text{in } \tau, \\ u_j = -u_{j-1} + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int w_{j-1} \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{3\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int v_{j-1} \frac{d\tau}{r}, \\ v_j = -v_{j-1} + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int u_{j-1} \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int w_{j-1} \frac{d\tau}{r}, \\ w_j = -w_{j-1} + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int v_{j-1} \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int u_{j-1} \frac{d\tau}{r}, \end{array} \right. \quad \text{an } \omega, \quad j=1, 2, \dots$$

Die Reihen (92) konvergieren in τ mit ihren ersten Ableitungen gleichmäßig, und die Funktionen θ , u , v , w , sind von der Art:

$$(95) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{abs. } \left| \theta \right|_x^2 \\ \text{abs. } \left| u \right|_x^2 \\ \text{abs. } \left| v \right|_x^2 \\ \text{abs. } \left| w \right|_x^2 \end{array} \right\} \cong \text{endl. Konst. } r^{\Lambda_{12}}, \quad (0 < \Lambda < 1)$$

in τ stetig, so daß dasselbe auch von allen ersten Ableitungen von u , v , w gilt (man vgl. den Schluß von § 3).

Ich setze nun:

$$(96) \quad \varphi = -\frac{1}{4\pi} \int \theta \frac{d\tau}{r}$$

und behaupte, daß diese Funktion φ die Lösung des biharmonischen Problems (90) darstellt.

Einmal ist nämlich

$$\Delta \varphi = \theta,$$

somit nach den drei ersten Gleichungen (91):

$$\Delta\Delta\varphi = f,$$

andererseits lassen sich die 3 Funktionen

$$u - \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau} w \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau} v \frac{d\tau}{r} \right), \dots$$

die an ω verschwinden, in der Form darstellen:

$$\left. \begin{aligned} -\frac{1}{4\pi} \left(\frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau} w \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau} v \frac{d\tau}{r} \right) &= -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau} \theta \frac{d\tau}{r}, \\ v - \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau} u \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau} w \frac{d\tau}{r} \right) &= -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau} \theta \frac{d\tau}{r}, \\ w - \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau} v \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau} u \frac{d\tau}{r} \right) &= -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau} \theta \frac{d\tau}{r}, \end{aligned} \right\} \text{ in } \tau.$$

so daß also auch an ω :

$$\frac{\partial\varphi}{\partial x} = 0,$$

$$\frac{\partial\varphi}{\partial y} = 0,$$

$$\frac{\partial\varphi}{\partial z} = 0.$$

Wir können also als Lösung unserer in der Einleitung gestellten Aufgabe den folgenden Satz aussprechen:

II. Sei $f(x, y, z)$ eine in τ (abteilungsweise) stetige Funktion, welche der Bedingung:

$$(97) \quad \Delta \int_{\tau} f \frac{d\tau}{r} = -4\pi f$$

genügt, dann kann man stets eine mit ihren ersten und zweiten Ableitungen in τ eindeutige und stetige Funktion φ finden, welche den Bedingungen genügt:

$$(98) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta\Delta\varphi = f, \quad \text{in } \tau, \\ \frac{\partial\varphi}{\partial x} = \frac{\partial\varphi}{\partial y} = \frac{\partial\varphi}{\partial z} = 0, \quad \text{an } \omega \end{array} \right.$$

Man bilde zu diesem Zwecke sukzessive die Funktionen u_j, v_j, w_j ($j = 0, 1, 2 \dots$) mit Hilfe der Formeln (93) (94) und setze:

$$(99) \quad \begin{cases} u = u_0 + u_1 + u_2 + \dots, \\ v = v_0 + v_1 + v_2 + \dots, \\ w = w_0 + w_1 + w_2 + \dots, \end{cases}$$

Dann ist:

$$(100) \quad \varphi = -\frac{1}{4\pi} \int_i \theta \frac{d\tau}{r}$$

die Lösung der Aufgabe.

Zusatz 1 zu II. Die Funktion φ verschwindet an ω , so daß die Gleichungen

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0, \quad \text{an } \omega$$

auch in der Form

$$(101) \quad \left\{ \begin{array}{l} \varphi = 0, \\ \frac{\partial \varphi}{\partial \nu} = 0 \end{array} \right\} \quad \text{an } \omega$$

geschrieben werden können.

In der Tat, es ist

$$\int_i \theta_0 d\tau = - \int_i (u_0 \cos(\nu x) + v_0 \cos(\nu y) + w_0 \cos(\nu z)) d\omega = 0,$$

woraus sukzessive

$$\int_i \theta_j d\tau = 0, \quad j = 1, 2, \dots$$

folgt, somit auch

$$\int_i \theta d\tau = 0,$$

und daraus folgt die Behauptung.

Zusatz 2 zu II. Die zweiten Ableitungen von φ sind in τ von der Art

$$\text{abs. } \left| \frac{\partial^2 \varphi}{\partial h \partial h'} \right|_1^2 \equiv \text{endl. Konst. } r^{\Lambda_{12}}, \quad (0 < \Lambda < 1)$$

stetig¹⁾.

¹⁾ Falls

$$\text{abs. } |f|_r^2 \equiv \text{endl. Konst. } r^{\lambda_{12}}, \quad (0 < \lambda < 1)$$

vorausgesetzt wird, kann man auch — bei etwas engeren Annahmen über die Ste-

Es folgt dies unmittelbar aus der ersten Formel (95) mit Rücksicht auf den Satz II. S. 29 meiner Abhandlung: Sur les équations de l'élasticité in den Ann. de l'Ec. Norm. (3) 24, S. 29.

Zusatz 3 zu II. Es gibt nur eine einzige, mit ihren ersten und zweiten Ableitungen in τ eindeutige und stetige Funktion $\varphi(x, y, z)$, welche den Bedingungen genügt:

$$\Delta\varphi + \frac{1}{4\pi} \int_V f \frac{d\tau}{r}$$

stetige, allgemeine Potentialfunktion des Innenraumes,

$$\left. \begin{array}{l} \varphi = 0, \\ \frac{\partial\varphi}{\partial\nu} = 0 \end{array} \right\} \text{ an } \omega^3).$$

In der Tat, nehmen wir an, es seien φ_1 und φ_2 zwei mit ihren ersten und zweiten in τ eindeutige und stetige Funktionen, und es sei

$$\Delta(\varphi_2 - \varphi_1)$$

stetige, allgemeine Potentialfunktion des Innenraumes,

$$\left. \begin{array}{l} \varphi_2 - \varphi_1 = 0, \\ \frac{\partial(\varphi_2 - \varphi_1)}{\partial\nu} = 0, \end{array} \right\} \text{ an } \omega;$$

dann folgt:

$$\begin{aligned} \int_V \left\{ \Delta(\varphi_2 - \varphi_1) \right\}^2 d\tau &= - \int_V \left\{ \frac{\partial(\varphi_2 - \varphi_1)}{\partial x} \frac{\partial\Delta(\varphi_2 - \varphi_1)}{\partial x} + \right. \\ &+ \frac{\partial(\varphi_2 - \varphi_1)}{\partial y} \frac{\partial\Delta(\varphi_2 - \varphi_1)}{\partial y} + \frac{\partial(\varphi_2 - \varphi_1)}{\partial z} \frac{\partial\Delta(\varphi_2 - \varphi_1)}{\partial z} \left. \right\} d\tau \\ &\quad - \int_{\omega'} \frac{\partial(\varphi_2 - \varphi_1)}{\partial\nu} \Delta(\varphi_2 - \varphi_1) d\omega \end{aligned}$$

tigkeit der Krümmung von ω — die Stetigkeit der dritten Ableitungen von φ in τ nachweisen.

¹⁾ Ich gebrauche den Ausdruck „stetige allgemeine Potentialfunktion“ für „harmonische Funktion“, weil mit diesem Ausdruck oft ein anderer Sinn verbunden wird.

²⁾ Zusatz 3 zu II wird, wenn ω nicht auch die Querschnitte mehrfach zusammenhängender Räume mitumfassen soll, in dieser Form nur für einfach zusammenhängende Räume gelten.

oder:

$$\int_{i'} \left\{ \Delta(\varphi_2 - \varphi_1) \right\}^2 = \\ = \int_{\omega'} \left[(\varphi_2 - \varphi_1) \frac{\partial \Delta(\varphi_2 - \varphi_1)}{\partial \nu} - \frac{\partial(\varphi_2 - \varphi_1)}{\partial \nu} \Delta(\varphi_2 - \varphi_1) \right] d\omega,$$

wenn i' der Innenraum einer ganz innerhalb ω gelegenen Fläche ω' ist.

Denken wir uns die Fläche ω' so konstruiert, daß man auf allen inneren Normalen von ω die Punkte konstruiert, welche von ω die Entfernung ϱ haben, wobei man ϱ klein genug wählt, so hat man auf ω' :

$$|\varphi_2 - \varphi_1|_{\omega'} = |\varphi_2 - \varphi_1|_{\omega} + \varrho \left\{ \left| \frac{\partial(\varphi_2 - \varphi_1)}{\partial \nu} \right|_{\omega} + \varepsilon \right\},$$

oder:

$$|\varphi_2 - \varphi_1|_{\omega'} = \varrho \varepsilon$$

wo ε durch Verkleinerung von ϱ unter jeden beliebigen Kleinheitsgrad herabgedrückt werden kann; andererseits ist, da $\Delta(\varphi_2 - \varphi_1)$ eine stetige, allgemeine Potentialfunktion des Gebietes τ ist, auf ω' :

$$\left| \frac{\partial \Delta(\varphi_2 - \varphi_1)}{\partial \nu} \right| \leq \frac{\text{endl. Konst.}}{\varrho} \text{ Max. abs. } \Delta(\varphi_2 - \varphi_1),$$

wo die endliche Konstante nur von der Gestalt der Fläche ω abhängt. Es folgt somit aus der Formel für

$$\int_{i'} \left\{ \Delta(\varphi_2 - \varphi_1) \right\}^2 d\tau,$$

wenn man ϱ unendlich abnehmen läßt:

$$\int_{i'} \left\{ \Delta(\varphi_2 - \varphi_1) \right\}^2 d\tau = 0,$$

somit:

$$\Delta(\varphi_2 - \varphi_1) = 0, \quad \text{in } \tau,$$

und:

$$\varphi_2 = \varphi_1 \quad \text{in } \tau.$$

Anhang.

Über Reihenentwickelungen nach den biharmonischen Funktionentripeln.

§ 8.

Wir haben gesehen, daß wir in dem Falle, in dem wir 3 Potentialfunktionen $u v w$ nach den biharmonischen Funktionentripeln entwickeln können:

$$(102) \quad \begin{cases} u = C_1 U_1 + C_2 U_2 + \dots, \\ v = C_1 V_1 + C_2 V_1 + \dots, \\ w = C_1 W_1 + C_2 W_2 + \dots, \end{cases}$$

wir sofort im stande sind, die Koeffizienten der Entwickelungen anzugeben:

$$(103) \quad C_j = \int (\theta \Theta_j + u \mathfrak{U}_j + v \mathfrak{V}_j + w \mathfrak{W}_j) d\tau.$$

Es handelt sich darum, möglichst allgemeine, hinreichende Bedingungen für die Möglichkeit solcher Entwickelungen zu finden. Wir wollen von dem Problem ausgehen, 3 Potentialfunktionen u, v, w zu suchen, welche den Grenzbedingungen:

$$(104) \quad \begin{cases} u = \varphi_1 + \lambda \left[\frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial y} \int u \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial z} \int v \frac{d\tau}{r} \right\} - u \right], \\ v = \varphi_2 + \lambda \left[\frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial z} \int u \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial x} \int w \frac{d\tau}{r} \right\} - v \right], \\ w = \varphi_3 + \lambda \left[\frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \int v \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial y} \int u \frac{d\tau}{r} \right\} - w \right] \end{cases} \quad \text{an } \omega$$

genügen, wobei die Funktionen $\varphi_1 \varphi_2 \varphi_3$ gegebene Funktionen der Stelle an der Oberfläche ω sein sollen, die nur der Bedingung genügen, daß die 3 Potentialfunktionen $u_0 v_0 w_0$ mit den Randwerten $\varphi_1 \varphi_2 \varphi_3$ in der Form darstellbar sind:

$$(105) \quad u_0 = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int \theta_0 \frac{d\tau}{r} + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int w_0 \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int v_0 \frac{d\tau}{r}, \dots$$

und daß ihre erste Ableitungen von der Art

$$(106) \text{ abs. } \left| \frac{\partial u_0}{\partial h} \right|_1^2, \text{ abs. } \left| \frac{\partial v_0}{\partial h} \right|_1^2, \text{ abs. } \left| \frac{\partial w_0}{\partial h} \right| \leq \text{endl. Konst. } r^{\Lambda}_{12} (\Lambda > 0),$$

in τ stetig sind. Das Problem findet offenbar, genau wie das ursprüngliche Hauptproblem (6) (7), seine Lösung durch die Methode der sukzessiven Näherungen. Die Lösung ist von der Form:

$$(107) \quad u = \frac{U(\lambda^*, x, y, z)}{(\lambda - \lambda_1)(\lambda - \lambda_2) \dots (\lambda - \lambda_n)}, \quad v = \frac{U(\lambda, x, y, z)}{(\lambda - \lambda_1)(\lambda - \lambda_2) \dots (\lambda - \lambda_n)}, \\ w = \frac{W(\lambda, x, y, z)}{(\lambda - \lambda_1)(\lambda - \lambda_2) \dots (\lambda - \lambda_n)},$$

für irgend ein unterhalb einer beliebigen, endlichen Größe m liegendes $|\lambda|$, wo n wieder eine endliche Zahl vorstellt,

$$\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_n$$

bestimmte, voneinander verschiedene, positive oder negative Zahlen, die, absolut genommen, unterhalb der genannten, endlichen Grenze liegen und größer als eins sind, $U V W$ Potentialfunktionen des Gebietes τ , die für

$$\lambda = \lambda_1, \lambda_2 \dots \lambda_n,$$

abgesehen von konstanten Faktoren, in biharmonische Tripelfunktionen des Gebietes τ übergehen.

Wir verstehen unter $u_0 v_0 w_0$ die Potentialfunktionen des Gebietes τ mit den Randwerten $\varphi_1 \varphi_2 \varphi_3$ und definieren die Funktionen:

$$(108) \quad \begin{cases} R_m = u_0 - C_1 U_1 - C_2 U_2 - \dots - C_n U_n, \\ S_m = v_0 - C_1 V_1 - C_2 V_2 - \dots - C_n V_n, \\ T_m = w_0 - C_1 W_1 - C_2 W_2 - \dots - C_n W_n, \end{cases}$$

wo:

$$(109) \quad C_j = \int (\theta_0 \Theta_j + u_0 \mathbb{U}_j + v_0 \mathbb{V}_j + w_0 \mathbb{W}_j) d\tau,$$

entsprechend den n Polen $u v w$ von in einem Intervalle

$$(110) \quad 1 < |\lambda| < m$$

*) Wir setzen wieder:

$$k = \frac{2\lambda}{1 + \lambda}$$

von λ . Wir wollen zunächst sehen, unter welchen Bedingungen wir von dem Ausdruck

$$\int (\tau_m^2 + \Re_m^2 + \Im_m^2 + \mathfrak{T}_m^2) d\tau^1$$

nachweisen können, daß er durch Vergrößerung von m unter jeden beliebigen Kleinheitsgrad herabgedrückt werden kann. Wir betrachten zu diesem Zwecke die Potentialfunktionen $u' v' w'$, welche den Grenzbedingungen:

$$(111) \quad \left\{ \begin{array}{l} u' = R_m + \frac{k}{4\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial y} \int u' \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial z} \int u' \frac{d\tau}{r} \right\}, \\ v' = S_m + \frac{k}{4\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial z} \int u' \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial x} \int u' \frac{d\tau}{r} \right\}, \\ w' = T_m + \frac{k}{4\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \int u' \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial y} \int u' \frac{d\tau}{r} \right\} \end{array} \right. \quad \text{an } \omega$$

genügen, und die in analoger Weise zu bilden sind, wie in dem Falle, daß rechts statt $R_m S_m T_m$ einfacher $\varphi_1 \varphi_2 \varphi_3$ stehen; wir wollen zunächst zeigen, daß die früheren Werte

$$\lambda = \lambda_1, \lambda_2 \dots \lambda_n$$

nicht Pole des Funktionentripels $u' v' w'$ sein können.

Es ergibt sich in der Tat aus den Gleichungen (111):

$$\begin{aligned} k_j \int (\theta' \Theta_j + u' \mathfrak{U}_j + v' \mathfrak{B}_j + w' \mathfrak{W}_j) d\tau &= \\ &= k_j \int (\tau_m \Theta_j + \Re_m \mathfrak{U}_j + \Im_m \mathfrak{B}_j + \mathfrak{T}_m \mathfrak{W}_j) d\tau \\ &+ \frac{k k_j}{4\pi} \int (u' \mathfrak{U}_j + v' \mathfrak{B}_j + w' \mathfrak{W}_j) d\tau, \\ &= \frac{k k_j}{4\pi} \int (u' \mathfrak{U}_j + v' \mathfrak{B}_j + w' \mathfrak{W}_j) d\tau \end{aligned}$$

¹⁾ Wir setzen:

$$\tau_m = \frac{\partial R_m}{\partial x} + \frac{\partial S_m}{\partial y} + \frac{\partial T_m}{\partial z}, \quad \Re_m = \frac{\partial T_m}{\partial y} - \frac{\partial S_m}{\partial z}, \dots$$

da:

$$\int_i (\tau_m \Theta + \mathfrak{R}_m \mathfrak{U}_j + \mathfrak{E}_m \mathfrak{B} + \mathfrak{I}_m \mathfrak{X}_j) d\tau = 0,$$

oder:

$$\begin{aligned} & k_j \int_i (\theta' \Theta_j + u' \mathfrak{U}_j + v' \mathfrak{B}_j + w' \mathfrak{X}_j) d\tau = \\ & = -\frac{k k_j}{4\pi \omega} \int \left[\{ (\theta' \cos(\nu x) - (w' \cos(\nu y) - v' \cos(\nu z))) \right. \\ & \quad \left. \left\{ \frac{\partial}{\partial y} \int \mathfrak{X}'_j \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial z} \int \mathfrak{B}'_j \frac{d\tau}{r} \right\} + \dots \right] d\omega, \\ & = k \int_i (\theta' \Theta_j + u' \mathfrak{U}_j + v' \mathfrak{B}_j + w' \mathfrak{X}_j) d\tau, \end{aligned}$$

also:

$$(112) \quad (k - k_j) \int_i (\theta' \Theta_j + u' \mathfrak{U}_j + v' \mathfrak{B}_j + w' \mathfrak{X}_j) d\tau = 0.$$

Ist $|\lambda_1|$ das kleinste $|\lambda|$, so ist, wenn wir die Potentialfunktionen u'_j, v'_j, w'_j ($j = 0, 1, 2 \dots$) durch die Gleichungen:

$$(113) \quad \left. \begin{array}{l} u'_0 = R_m, \\ v'_0 = S_m, \\ w'_0 = T_m, \\ \left. \begin{array}{l} u'_j = -u'_{j-1} + \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial y} \int \mathfrak{W}'_{j-1} \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial z} \int \mathfrak{V}'_{j-1} \frac{d\tau}{r} \right\}, \\ v'_j = -v'_{j-1} + \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial z} \int \mathfrak{U}'_{j-1} \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial x} \int \mathfrak{W}'_{j-1} \frac{d\tau}{r} \right\}, \\ w'_j = -w'_{j-1} + \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \int \mathfrak{B}'_{j-1} \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial y} \int \mathfrak{U}'_{j-1} \frac{d\tau}{r} \right\}, \end{array} \right\} \end{array} \right\} \text{an } \omega,$$

definieren:

$$(114) \quad \left. \begin{array}{l} u' = u'_0 + \lambda u'_1 + \lambda^2 u'_2 + \dots = u - \sum_i^n \frac{C_j \lambda_j}{\lambda_j - \lambda} U_j, \\ v' = v'_0 + \lambda v'_1 + \lambda^2 v'_2 + \dots = v - \sum_i^n \frac{C_j \lambda_j}{\lambda_j - \lambda} V_j, \\ w' = w'_0 + \lambda w'_1 + \lambda^2 w'_2 + \dots = w - \sum_i^n \frac{C_j \lambda_j}{\lambda_j - \lambda} W_j. \end{array} \right\}$$

Es ist ferner nach dem früher erlangten Resultat (92):

$$(115) \quad \left\{ \begin{array}{l} u = \frac{\gamma_1 U_1}{\lambda_1 - \lambda} + U', \\ v = \frac{\gamma_1 V_1}{\lambda_1 - \lambda} + V', \\ w = \frac{\gamma_1 W_1}{\lambda_1 - \lambda} + W', \end{array} \right. \quad (117)$$

wo γ_1 eine Konstante, U' V' W' Größen darstellen, die auch für

$$\lim (\lambda_1 - \lambda) = 0$$

endlich bleiben; es folgt somit aus (99):

$$(116^a) \quad \left\{ \begin{array}{l} u' = (\gamma_1 - C_1 \lambda_1) \frac{U_1}{\lambda_1 - \lambda} + U' - \sum_{j=2}^n \frac{C_j \lambda_j}{\lambda_j - \lambda} U_j, \\ v' = (\gamma_1 - C_1 \lambda_1) \frac{V_1}{\lambda_1 - \lambda} + V' - \sum_{j=2}^n \frac{C_j \lambda_j}{\lambda_j - \lambda} V_j, \\ w' = (\gamma_1 - C_1 \lambda_1) \frac{W_1}{\lambda_1 - \lambda} + W' - \sum_{j=2}^n \frac{C_j \lambda_j}{\lambda_j - \lambda} W_j, \end{array} \right.$$

oder:

$$(116^b) \quad \left\{ \begin{array}{l} (\lambda_1 - \lambda) u' = (\gamma_1 - C_1 \lambda_1) U_1 + \varepsilon_1, \\ (\lambda_1 - \lambda) v' = (\gamma_1 - C_1 \lambda_1) V_1 + \varepsilon_2, \\ (\lambda_1 - \lambda) w' = (\gamma_1 - C_1 \lambda_1) W_1 + \varepsilon_3, \end{array} \right.$$

wo ε_1 ε_2 ε_3 durch Verkleinerung von $(\lambda_1 - \lambda)$ unter jeden beliebigen Kleinheitsgrad herabgedrückt werden können.

Hieraus ergibt sich mit Benützung von (112) — diese Gleichung gilt, wie nahe wir auch λ an λ_1 heranrücken lassen: — durch Übergang zur Grenze

$$\lim (\lambda - \lambda_1) = 0,$$

es muß

$$\gamma_1 - C_1 \lambda_1 = 0$$

sein, somit:

$$(117) \quad \left\{ \begin{array}{l} u' = U' - \sum_2^n \frac{C_j \lambda_j}{\lambda_j - \lambda} U_j, \\ v' = V' - \sum_2^n \frac{C_j \lambda_j}{\lambda_j - \lambda} V_j, \\ w' = W' - \sum_2^n \frac{C_j \lambda_j}{\lambda_j - \lambda} W_j \end{array} \right. \quad (118)$$

wo $U' V' W'$ endlich bleiben, wie nahe wir auch λ an λ_1 heranrücken lassen.

Die Stelle

$$\lambda = \lambda_1$$

ist somit kein Pol für die Lösungen $u' v' w'$, dieselben können überhaupt keinen Pol

$$|\lambda| \equiv |\lambda_1|$$

haben. Die Reihen (114) konvergieren daher nicht bloß für alle Werte von λ , die absolut genommen kleiner als λ_1 sind, sondern für alle λ , die absolut genommen kleiner sind, als das nächstgrößere $|\lambda_2|$; wir können nun in analoger Weise weiterschließen und finden, daß die Reihen (114) für alle λ , deren Werte absolut genommen kleiner als m sind, konvergieren; wir können aus dieser Konvergenz schließen, es ist:

$$(118) \quad \frac{\int_0^1 (\theta_1'^2 + u_1'^2 + v_1'^2 + w_1'^2) d\tau}{\int_0^1 (\tau_m^2 + \Re_m^2 + \Im_m^2 + \mathfrak{I}_m^2) d\tau} \equiv \frac{1}{m^2};$$

es bestehen nämlich nach einer früheren Betrachtung¹⁾ die Ungleichungen:

¹⁾ Vgl. S. 857, Formel (56).

$$\frac{\int (\theta_1'^2 + u_1'^2 + v_1'^2 + w_1'^2) d\tau}{\int (\tau^2_m + \mathfrak{R}^2_m + \mathfrak{C}^2_m + \mathfrak{I}^2_m) d\tau} \equiv \frac{\int (\theta_2'^2 + u_2'^2 + v_2'^2 + w_2'^2) d\tau}{\int (\theta_1'^2 + u_1'^2 + v_1'^2 + w_4'^2) d\tau} \equiv$$

$$\equiv \frac{\int (\theta_k'^2 + u_k'^2 + v_k'^2 + w_k'^2) d\tau}{\int (\theta'^2_{k-1} + u'^2_{k-1} + v'^2_{k-1} + w'^2_{k-1}) d\tau} \equiv \dots;$$

wäre nun

$$\frac{\int (\theta_1'^2 + u_1'^2 + v_1'^2 + w_1'^2) d\tau}{\int (\tau^2_m + \mathfrak{R}^2_m + \mathfrak{C}^2_m + \mathfrak{I}^2_m) d\tau} > \frac{1}{m^2},$$

so würde hieraus folgen:

$$\lambda^{2k} \int (\theta_k'^2 + u_k'^2 + v_k'^2 + w_k'^2) d\tau > \left(\frac{\lambda}{m}\right)^{2k} \int (\tau^2_m + \mathfrak{R}^2_m + \mathfrak{C}^2_m + \mathfrak{I}^2_m) d\tau,$$

und das würde der Konvergenz der Reihen (114) für

$$|\lambda| = m$$

widersprechen. Damit ist tatsächlich die Ungleichung (118) bewiesen.

Da:

$$(119) \quad \int (\tau^2_m + \mathfrak{R}^2_m + \mathfrak{C}^2_m + \mathfrak{I}^2_m) d\tau =$$

$$= \int (\theta^2_0 + u^2_0 + v^2_0 + w^2_0) d\tau - C_1^2 - C_2^2 - \dots - C_n^2$$

eine mit wachsendem m stets abnehmende Größe und ihrer Natur nach stets positiv ist, so ist diese Größe auch bei unendlich wachsendem m endlich, und es folgt jedenfalls:

$$(120) \quad \int (\theta_1'^2 + u_1'^2 + v_1'^2 + w_1'^2) d\tau \equiv \text{endl. Konst. } \frac{1}{m^2}$$

Dieses Resultat zeigt uns, daß wir das Integral:

$$\int_{\tau} (\tau_m^2 + \mathfrak{N}_m^2 + \mathfrak{S}_m^2 + \mathfrak{Z}_m^2) d\tau$$

durch Vergrößerung von m unter jeden beliebigen Kleinheitsgrad herabdrücken können, wenn wir 3 Potentialfunktionen \hat{u} \hat{v} \hat{w} des Gebietes τ angeben können, welche die Bedingungen erfüllen:

$$(121) \quad \left\{ \begin{array}{l} \varphi_1 = -\hat{u} + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau} \hat{w} \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau} \hat{v} \frac{d\tau}{r}, \\ \varphi_2 = -\hat{v} + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau} \hat{u} \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau} \hat{w} \frac{d\tau}{r}, \\ \varphi_3 = -\hat{w} + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau} \hat{v} \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau} \hat{u} \frac{d\tau}{r}. \end{array} \right.$$

Kann man nun aus der Ungleichung (120) schließen, daß auch $|u'_1|$ $|v'_1|$ $|w'_1|$ durch Vergrößerung von m unter jeden beliebigen Kleinheitsgrad herabgedrückt werden können, somit auch

$$R_m - S_m - T_m$$

bei Voraussetzung der Existenz der Potentialfunktionen \hat{u} \hat{v} \hat{w} ?

Wir werden uns zur Erörterung dieser Frage des folgenden Hilfssatzes bedienen:

Hilfssatz. Für jedes biharmonische Funktionentripel U, V, W ist:

$$(122) \quad |\Theta_j|_i^2, |U_j|_i^2, |V_j|_i^2, |W_j|_i^2 \leq |\lambda_j|_i^{\frac{3}{\Lambda}} \cdot c r^{\Lambda_{12}},$$

wo Λ einen beliebigen echten Bruch darstellt und c eine endliche Konstante, die lediglich von der Gestalt der Fläche ω und der Wahl von Λ abhängt.

Es ist den Formeln (40) und (40') entsprechend:

$$c_j \leq \frac{\text{endl. Konst.}}{\varepsilon^{\frac{3}{\Lambda}}} + \varepsilon c_j |\lambda_j|,$$

wenn wir

$$|\Theta_j|_i^2, |U_j|_i^2, |V_j|_i^2, |W_j|_i^2 \leq c_j r^{\Lambda_{12}}$$

setzen. Somit folgt die Behauptung, wenn wir

$$\varepsilon = \frac{\alpha}{|\lambda_j|}, \quad \alpha < 1,$$

machen.

wobei Δ einen beliebigen echten Bruch vorstellt, solange:

$$3 - j\Delta \geq 0;$$

sobald:

$$3 - j\Delta \leq 0$$

erhalten wir:

$$(124^b) \quad |\theta'_j|, |u'_j|, |v'_j|, |w'_j| \leq \frac{\text{endl. Konst.}}{m^j} \cdot \frac{1}{\sqrt{r}} + \text{endl. Konst.} \sqrt{n \cdot r}.$$

Nun ergibt der Beweis des Hilfssatzes S. 842, mit Rücksicht darauf, daß die Größe l_p in der Formel (30) S. 845,

$$l_p \leq \text{endl. Konst.} \cdot p^{-\frac{2}{3}};$$

es ist jedenfalls

$$(125) \quad n \leq m^\alpha,$$

wo α eine bestimmte, endliche Zahl vorstellt. Wenn wir daher

$$(126) \quad r = m^{-\beta}$$

setzen und für β eine geeignete Zahl wählen, werden wir stets für ein endliches s erreichen können, daß

$$(127) \quad |\theta'_s|, |u'_s|, |v'_s|, |w'_s| \leq \text{endl. Konst.} \cdot m^{-\gamma}, \quad (\gamma > 0),$$

und daß auch $\theta'_{s+1}, \theta'_{s+2} \dots$ durch Vergrößerung von m unter jeden beliebigen Kleinheitsgrad herabgedrückt werden können. Wenn wir also auch nicht beweisen können, daß u_0, v_0, w_0 selbst nach den biharmonischen Funktionentripeln entwickelt werden können, so gelangen wir, indem wir die sukzessiven Potentialfunktionen u_j, v_j, w_j mit den Randwerten:

$$(128^a) \quad \left\{ \begin{array}{l} u_j = -u_{j-1} + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial y_i} \int_{\mathbb{W}_{j-1}} \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z_i} \int_{\mathbb{V}_{j-1}} \frac{d\tau}{r}, \\ v_j = -v_{j-1} + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z_i} \int_{\mathbb{U}_{j-1}} \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x_i} \int_{\mathbb{W}_{j-1}} \frac{d\tau}{r}, \\ w_j = -w_{j-1} + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x_i} \int_{\mathbb{V}_{j-1}} \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial y_i} \int_{\mathbb{U}_{j-1}} \frac{d\tau}{r} \end{array} \right\} \quad j=1, 2, \dots$$

bilden, nach einer bestimmten endlichen Anzahl von Operationen zu einem Funktionentripel

$$u, v, w,$$

das der Entwicklung nach biharmonischen Funktionentripeln fähig ist.

Daraus folgt weiter, daß wir die Lösungen u , v , w des Problems (104) stets in der Form darstellen können

$$(128^b) \quad \begin{cases} u = u_0 + u_1 + \dots + u_{s-1} + c_1 U_1 + c_2 U_2 + \dots, \\ v = v_0 + v_1 + \dots + v_{s-1} + c_1 V_1 + c_2 V_2 + \dots, \\ w = w_0 + w_1 + \dots + w_{s-1} + c_1 W_1 + c_2 W_2 + \dots, \end{cases}$$

wo die c_j Konstanten sind, daß also die Funktionen

$$u - u_0 - u_1 - \dots - u_{s-1},$$

$$v - v_0 - v_1 - \dots - v_{s-1},$$

$$w - w_0 - w_1 - \dots - w_{s-1}$$

einer Entwicklung nach den biharmonischen Funktionentripeln stets fähig sind¹⁾.

Dieses Resultat ist in einer vollkommenen Analogie mit den Resultaten über die Entwickelbarkeit von Potentialfunktionen nach den Poincaré'schen Fundamentalfunktionen (vgl. A. Korn, Abhandlungen zur Potentialtheorie, Berlin, Ferd. Dümmler's Verlag, Abh. 5, 1901).

§ 9.

Wir wollen den für das biharmonische Problem in Betracht kommenden Fall:

$$k = 1$$

noch besonders betrachten. Denken wir uns die Aufgabe:

$$(129) \quad \Delta\Delta\varphi = 0, \quad \text{in } \tau,$$

$$(130) \quad \left\{ \begin{array}{l} \varphi = \chi, \\ \frac{\partial\varphi}{\partial\nu} = \chi', \end{array} \right\} \quad \text{an } \omega$$

¹⁾ Bei Ausführung der numerischen Rechnungen für die Zahlen α , β , γ , die wir in dieser Abhandlung — um die Übersichtlichkeit der Untersuchungen zu erleichtern — nicht eingeflochten haben, ergibt sich, daß man sicher $s=3$ setzen kann; dieses Resultat läßt sich wahrscheinlich noch verallgemeinern.

vorgelegt, wo ¹⁾

$$(131) \quad \psi_1 = \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad \psi_2 = \frac{\partial \varphi}{\partial y}, \quad \psi_3 = \frac{\partial \varphi}{\partial z}$$

gegebene Funktionen der Stelle der Oberfläche ω vorstellen, die selbst stetig und deren erste Ableitungen von der Art:

$$\text{abs. } \left| \frac{\partial \psi_j}{\partial h} \right|_1 \equiv \text{endl. Konst. } r^{\Lambda_{1,2}}, \quad (\Lambda > 0)$$

stetig sind; wir können die Aufgabe leicht auf ein Problem der Art (104) zurückführen; wir bezeichnen mit ψ die Potentialfunktion des Gebietes τ , welche die Randwerte:

$$(132) \quad \psi = \chi, \quad \text{an } \omega$$

besitzt, und lösen nach unserer früheren Methode die Aufgabe, die 3 Potentialfunktionen des Gebietes τ zu bestimmen, mit den Randwerten:

$$(133) \quad \left\{ \begin{aligned} u &= \left(\chi' - \frac{\partial \psi}{\partial \nu} \right) \cos(\nu x) + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_{\omega} \left(\chi' - \frac{\partial \psi}{\partial \nu} \right) \frac{d\omega}{r} + \\ &\quad + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_{\omega} \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_{\omega} \frac{d\tau}{r}, \\ v &= \left(\chi' - \frac{\partial \psi}{\partial \nu} \right) \cos(\nu y) + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_{\omega} \left(\chi' - \frac{\partial \psi}{\partial \nu} \right) \frac{d\omega}{r} + \\ &\quad + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_{\omega} \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_{\omega} \frac{d\tau}{r}, \\ w &= \left(\chi' - \frac{\partial \psi}{\partial \nu} \right) \cos(\nu z) + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_{\omega} \left(\chi' - \frac{\partial \psi}{\partial \nu} \right) \frac{d\omega}{r} + \\ &\quad + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_{\omega} \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_{\omega} \frac{d\tau}{r}; \end{aligned} \right.$$

¹⁾ So daß

$$\psi_1 = \frac{\partial \chi}{\partial \xi} + \chi' \cos(\nu x),$$

$$\psi_2 = \frac{\partial \chi}{\partial \eta} + \chi' \cos(\nu y),$$

$$\psi_3 = \frac{\partial \chi}{\partial \zeta} + \chi' \cos(\nu z).$$

dann ist die Lösung des Problems (129) (130):

$$(134) \quad \varphi = \psi - \frac{1}{4\pi} \int_{\omega} \left(\chi' - \frac{\partial \psi}{\partial \nu} \right) \frac{d\omega}{r} - \frac{1}{4\pi} \int \theta \frac{d\tau}{r} = \\ = - \frac{1}{4\pi} \int_{\omega} \chi' \frac{d\omega}{r} + \frac{1}{4\pi} \int_{\omega} \chi \frac{\cos(rv)}{r^2} d\omega - \frac{1}{4\pi} \int \theta \frac{d\tau}{r}.$$

Nach unseren früheren Resultaten können wir u, v, w in der Form darstellen:

$$(135) \quad \begin{cases} u = u_0 + u_1 + u_2 + \dots, \\ v = v_0 + v_1 + v_2 + \dots, \\ w = w_0 + w_1 + w_2 + \dots, \end{cases}$$

wo u_0, v_0, w_0 die Potentialfunktionen des Gebietes τ mit den Randwerten:

$$(136) \quad \begin{cases} u_0 = 2 \left(\chi' - \frac{\partial \psi}{\partial \nu} \right) \cos(\nu x) + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_{\omega} \left(\chi' - \frac{\partial \psi}{\partial \nu} \right) \frac{d\omega}{r}, \\ v_0 = 2 \left(\chi' - \frac{\partial \psi}{\partial \nu} \right) \cos(\nu y) + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_{\omega} \left(\chi' - \frac{\partial \psi}{\partial \nu} \right) \frac{d\omega}{r}, \\ w_0 = 2 \left(\chi' - \frac{\partial \psi}{\partial \nu} \right) \cos(\nu z) + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_{\omega} \left(\chi' - \frac{\partial \psi}{\partial \nu} \right) \frac{d\omega}{r} \end{cases}$$

sind und u, v, w, j sukzessive als die Potentialfunktionen mit den Randwerten (128^a) zu bilden sind ¹⁾.

Da ferner, wie wir wissen, von einem bestimmten, endlichen s ab die Entwicklung

$$(137) \quad \theta_s + \theta_{s+1} + \dots = c_1 \Theta_1 + c_2 \Theta_2 + \dots$$

möglich ist, so werden wir die Lösung des Problems (129) (130) auch stets in der Form darstellen können:

¹⁾ Wir können das Problem (129) (130) nach dem Obigen stets lösen, wenn χ' und $\frac{\partial \psi}{\partial \nu}$ an ω stetig und ihre ersten Ableitungen von der Art

$$\text{abs. } \left| \frac{\partial \chi'}{\partial h} \right|_1^2, \quad \text{abs. } \left| \frac{\partial^2 \psi}{\partial \nu \partial h} \right|_1^2 \leq \text{endl. Konst. } r^{\Lambda_{12}}, \quad (\Lambda > \theta)$$

stetig sind.

$$(138) \quad \varphi = -\frac{1}{4\pi} \int_{\omega} \chi' \frac{d\omega}{r} + \frac{1}{4\pi} \int_{\omega} \chi \frac{\cos(rv)}{r^2} d\omega - \\ - \frac{1}{4\pi} \int (\theta_0 + \theta_1 + \dots + \theta_{s-1}) \frac{d\tau}{r} + \sum_j c_j \int \Theta_j \frac{d\tau}{r},$$

so daß also für die Funktionen, welche der biharmonischen Gleichung entsprechen:

$$\Delta\Delta\varphi = 0$$

die Entwicklung nach den Funktionen:

$$(139) \quad Z_j = \frac{1}{4\pi} \int \Theta_j \frac{d\tau}{r}$$

die Rolle spielen wird, welche die Entwicklung nach den Poincaré'schen Fundamentalfunktionen in der gewöhnlichen Potentialtheorie spielt.

§ 10.

Wir wollen schließlich noch für den Fall der Kugel die biharmonischen Funktionentripel

$$U_j \quad V_j \quad W_j$$

und die Funktionen:

$$Z$$

angeben.

Denken wir uns eine Kugel vom Radius R um den Anfangspunkt als Zentrum und führen wir Polarkoordinaten $r_1 \theta_1 \varphi_1$ durch die Transformationen:

$$(140) \quad \left\{ \begin{array}{l} x = r_1 \mu_1 \\ y = r_1 \sqrt{1-\mu_1^2} \cos \varphi_1 \\ z = r_1 \sqrt{1-\mu_1^2} \sin \varphi_1 \end{array} \right. \quad \mu_1 = \cos \theta_1$$

ein; wir setzen:

$$(141) \quad F_j(x, y, z) = r_1^j Y_j(\mu_1 \varphi_1),$$

wo Y_j eine allgemeine Kugelfunktion j -ter Ordnung vorstellt; ich

behaupte, daß die biharmonischen Funktionentripel die folgenden sind: ($j=1, 2 \dots$)¹⁾

$$(142) \left\{ \begin{array}{l} U_j = \frac{\alpha_j}{(j+1)(2j+3)} \left\{ (2j+1) x F_j - r^2_1 \frac{\partial F_j}{\partial x} \right\}, \\ V_j = \frac{\alpha_j}{(j+1)(2j+3)} \left\{ (2j+1) y F_j - r^2_1 \frac{\partial F_j}{\partial y} \right\}, \\ W_j = \frac{\alpha_j}{(j+1)(2j+3)} \left\{ (2j+1) z F_j - r^2_1 \frac{\partial F_j}{\partial z} \right\}, \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} \alpha_j \text{ eine Konstante, die zur} \\ \text{Befriedigung der Bedingung} \\ \int (\Theta_j + \mathfrak{U}_j + \mathfrak{B}_j + \mathfrak{B}_j) d\tau = 1 \\ \text{zu verwenden ist,} \end{array} \right.$$

für welche:

$$(143) \quad \Theta_j = \alpha_j F_j,$$

$$(144) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{U}_j = -\frac{\alpha_j}{j+1} \left\{ y \frac{\partial F_j}{\partial z} - z \frac{\partial F_j}{\partial y} \right\}, \\ \mathfrak{B}_j = -\frac{\alpha_j}{j+1} \left\{ z \frac{\partial F_j}{\partial x} - x \frac{\partial F_j}{\partial z} \right\}, \\ \mathfrak{B}_j = -\frac{\alpha_j}{j+1} \left\{ x \frac{\partial F_j}{\partial y} - y \frac{\partial F_j}{\partial x} \right\}, \end{array} \right.$$

und

$$(145) \quad Z_j \equiv + \frac{1}{4\pi} \int \Theta_j \frac{d\tau}{r} = \frac{\alpha_j F_j}{2j+1} \left\{ \frac{r^2_1}{2j+3} - \frac{1}{2} (r^2_1 - R^2) \right\},$$

$$(146) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta_j \equiv + \frac{1}{4\pi} \int \mathfrak{U}_j \frac{d\tau}{r} = \\ = -\frac{\alpha_j}{(j+1)(2j+1)} \left\{ y \frac{\partial F_j}{\partial z} - z \frac{\partial F_j}{\partial y} \right\} \left\{ \frac{r^2_1}{2j+3} - \frac{1}{2} (r^2_1 - R^2) \right\}, \\ M_j \equiv + \frac{1}{4\pi} \int \mathfrak{B}_j \frac{d\tau}{r} = \\ = -\frac{\alpha_j}{(j+1)(2j+1)} \left\{ z \frac{\partial F_j}{\partial x} - x \frac{\partial F_j}{\partial z} \right\} \left\{ \frac{r^2_1}{2j+3} - \frac{1}{2} (r^2_1 - R^2) \right\}, \\ N_j \equiv + \frac{1}{4\pi} \int \mathfrak{B}_j \frac{d\tau}{r} = \\ = -\frac{\alpha_j}{(j+1)(2j+1)} \left\{ x \frac{\partial F_j}{\partial y} - y \frac{\partial F_j}{\partial x} \right\} \left\{ \frac{r^2_1}{2j+3} - \frac{1}{2} (r^2_1 - R^2) \right\}. \end{array} \right.$$

¹⁾ $j=0$ wegen der Gleichung:

$$\int_{\omega} (U_j \cos(\nu x) + V_j \cos(\nu y) + W_j \cos(\nu z)) d\omega = 0$$

ausgeschlossen.

Es ist in der Tat zunächst leicht zu verifizieren, daß U_j, V_j, W_j Potentialfunktionen des Innengebietes der Kugel sind; es ist ferner:

$$\frac{\partial N_j}{\partial y} - \frac{\partial M_j}{\partial z} = -\frac{j \alpha_j}{(j+1)(2j+1)(2j+3)} \left(r^2_1 \frac{\partial F_j}{\partial x} - (2j+1)x F_j \right) - \frac{1}{2(2j+1)} (r^2_1 - R^2) \frac{\partial F_j}{\partial x}, \dots$$

also an der Kugelfläche:

$$(147) \quad \text{analog:} \quad \left\{ \begin{array}{l} U_j = k_j \left(\frac{\partial N_j}{\partial y} - \frac{\partial M_j}{\partial z} \right), \\ V_j = k_j \left(\frac{\partial \Lambda_j}{\partial z} - \frac{\partial N_j}{\partial x} \right), \\ W_j = k_j \left(\frac{\partial M_j}{\partial x} - \frac{\partial \Lambda_j}{\partial y} \right), \end{array} \right.$$

wenn wir

$$(148) \quad k_j = \frac{2j+1}{j}$$

setzen.

Da wir jede von der Art:

$$(149) \quad \text{abs. } \theta \stackrel{?}{=} \text{endl. Konst. } r^{\Lambda_{12}}, \quad (\Lambda > 0)$$

stetige, allgemeine Potentialfunktion des Gebietes τ in der Form:

$$(150) \quad \theta = F_0 + F_1 + F_2 + \dots$$

entwickeln können, kann es außer den angeführten biharmonischen Funktionentripeln keine anderen mehr geben, und wir haben ferner bei der Kugel das allgemeine Resultat, daß wir je 3 Potentialfunktionen u, v, w des Innengebietes der Kugel¹⁾ nach den biharmonischen Funktionentripeln entwickeln können, sobald nur die Funktionen:

$$\theta = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}, \quad \text{II} = \frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z}, \dots$$

¹⁾ Für welche an der Kugeloberfläche

$$\text{II} \cos(vx) + v \cos(vy) + w \cos(vz) = 0,$$

$$\int_{\omega} (u \cos(vx) + v \cos(vy) + w \cos(vz)) d\omega = 0$$

ist.

von der Art:

$$\text{abs. } |\theta|_i^2 \leq \text{endl. Konst. } r^{\Lambda_{12}}, \quad (\Lambda > 0), \dots$$

stetige, allgemeine Potentialfunktion des Innengebietes der Kugel sind.

Das Problem:

$$(151) \quad \Delta \Delta \varphi = 0, \quad \text{im Innenraum der Kugel,}$$

$$(152) \quad \left\{ \begin{array}{l} \varphi = \chi, \\ \frac{\partial \varphi}{\partial \nu} = \chi', \end{array} \right\} \quad \text{an der Kugelfläche}$$

wird hiernach unter den Voraussetzungen:

χ stetig mit seinen ersten Ableitungen, zweite Ableitungen stetig von der Art:

$$(153) \quad \text{abs. } \left| \frac{\partial^2 \chi}{\partial h \partial h'} \right|_1^2 \leq \text{endl. Konst. } r^{\Lambda_{12}}, \quad (\Lambda > 0)$$

χ' stetig, erste Ableitungen stetig von der Art:

$$(154) \quad \text{abs. } \left| \frac{\partial \chi'}{\partial h} \right|_1^2 \leq \text{endl. Konst. } r^{\Lambda_{12}}, \quad (\Lambda > 0)$$

seine Lösung stets in der folgenden Form erhalten können:

$$(155) \quad \varphi = -\frac{1}{4\pi} \int_{\omega} \chi' \frac{d\omega}{r} + \frac{1}{4\pi} \int_{\omega} \chi \frac{\cos(r\nu)}{r^2} d\omega + \\ + \sum_1^{\infty} c_j r_1^j Y_j(\mu_1 \varphi_1) \left\{ \frac{r_1^{2j}}{2j+3} - \frac{1}{2} (r_1^{2j} - R^2) \right\},$$

wo die c_j Konstanten vorstellen. Zur Berechnung der Konstanten c_j hat man nur den Ausdruck

$$\chi + \frac{1}{4\pi} \int_{\omega} \chi' \frac{d\omega}{r} - \frac{1}{4\pi} \int_{\omega} \chi \frac{\cos(r\nu)}{r^2} d\omega$$

an der Kugelfläche nach Kugelfunktionen zu entwickeln:

$$(156) \quad \chi + \frac{1}{4\pi} \int_{\omega} \chi' \frac{d\omega}{r} - \frac{1}{4\pi} \int_{\omega} \chi \frac{\cos(r\nu)}{r^2} d\omega = \sum_1^{\infty} Y_j(\mu, \varphi),$$

dann folgt:

$$(157) \quad c_j = \frac{2j+3}{R^{j+2}},$$

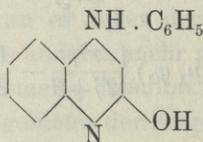
somit:

$$(158) \quad \varphi = -\frac{1}{4\pi} \int_{\omega} \chi' \frac{d\omega}{r} + \frac{1}{4\pi} \int_{\omega} \chi \frac{\cos(rv)}{r^2} d\omega + \\ + \sum_1^{\infty} j \left(\frac{R}{r_1}\right)^j Y_j(\mu_1 \varphi_1) \left\{ \frac{r_1^2}{R^2} + \left(j + \frac{3}{2}\right) \left(1 - \frac{r_1^2}{R^2}\right) \right\}.$$

49. M. ST. von NIEMENTOWSKI m. c. **Kondensacya kwasu antranilowego z benzojloctanem etylowym.** (*Über die Kondensation der Anthranilsäure mit Benzoylessigester.*) (*Sur la condensation de l'acide anthranilique avec l'éther benzoylacétique. II-e partie.*)

In der ersten diesen Gegenstand behandelnden Abhandlung¹⁾ wurde mitgeteilt, daß unter den Reaktionsprodukten sich ein bei 318° schmelzender, näher noch nicht erforschter Körper befindet, welcher in besserer Ausbeute entsteht, wenn zwei Mol.-Gew. Anthranilsäure mit einem Mol.-Gew. Benzoylessigester kondensiert werden. Dieser Körper wurde nunmehr auf Grund der Abbaureaktionen als

γ-Phenylamino-α-oxychinolin

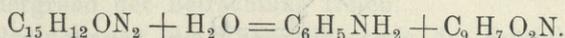


erkannt. Die neue Verbindung kristallisiert in sechsseitigen Täfelchen, welche je nach dem Lösungsmittel, aus dem sie sich ausscheiden, eine Molekel Methylalkohol oder Kristalleisessig enthalten, ist löslich in Alkohol, Azeton, Eisessig, Anilin, unlöslich in Wasser, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff. Durch achtstündiges Kochenlassen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumazetat

¹⁾ St. Niementowski: *Rozprawy Wydz. mat. przyr.* **45.** 141., ferner *Ber. d. chem. Ges.* **38.** 2049. [1905].

wurde die Verbindung nicht angegriffen. Sie ist eine einsäurige Base, bildet ein Chlorhydrat $C_{15}H_{12}ON_2 \cdot HCl$, welches in seidenglänzenden Nadeln kristallisiert.

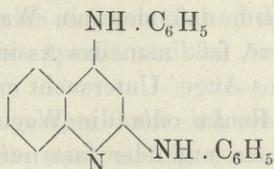
Durch Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf $180 - 200^{\circ}$ wurde der Körper in Anilin und α, γ -Dioxychinolin gespalten:



Bei dieser Gelegenheit wurde der Schmelzpunkt des α, γ -Dioxychinolins auf 355° festgestellt.

Durch vorsichtige Zinkstaubdestillation unter vermindertem Druck wurde das bei 192° schmelzende γ -Phenylaminochinolin, neben dessen Spaltungsprodukten: Chinolin und Anilin, erhalten.

Wenngleich durch diese beiden Umsetzungen die Konstitution des bei 318° schmelzenden Körpers unzweideutig erwiesen war, wurde die Auffassung der Verbindung als γ -Phenylamino- α -oxychinolin noch dadurch gestützt, daß durch Einwirkung des Phosphor-pentachlorids die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt und dieses gegen Anilidorest C_6H_5NH ausgetauscht wurde, wodurch schließlich das bereits bekannte α, γ -Dianilidochinolin



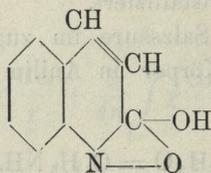
entstand.

α -Phenylamino- γ -Chloroquinolin bildet weiße, konzentrisch gruppierte Nadeln, vom Schmelzpunkt 156° ; es ist in Alkohol, Azeton u. dgl. sehr leicht, in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff sehr schwer löslich.

In den an diese Mitteilung anschließenden Betrachtungen allgemeineren Inhaltes entwickelt der Verfasser unter anderem die Ansicht, daß das von Friedländer und Ostermaier¹⁾ aus *o*-Nitrozimtsäureester durch alkoholisches Schwefelammonium neben Karbo-

¹⁾ Paul Friedländer und Hermann Ostermaier: Ber. d. chem. Ges. **14**. 1916. [1881] und **15**. 332. [1882].

styryl dargestellte sogenannte Oxykarbostyryl, den Oxanhydroverbindungen analoge Konstitution



besitzt.

50. M. M. RACIBORSKI, m. c. **O wzoście krokowym komórki. (Über Schrittwachstum der Zelle).** (*Sur la croissance des cellules à pas*). Avec 15 figures.

Die mannigfaltigen Phänomene des Wachstums der Organismen lassen sich als Resultate zweier verschiedener Lebensprozesse auffassen, und zwar als Resultate der Assimilation des Protoplasmas, welche zur Vermehrung der Zellindividuen führt, sowie jener Bewegungsarbeit, welche die Zellkomplexe, einzelne Zellen oder Zellteile an entsprechende Stellen des Raumes bringt. Wird von der Fortpflanzung gesprochen, daß sie „ein Wachstum über das Maß des Individuums“ sei, so faßt man das Assimilationswachstum (meristisches Wachstum) ins Auge. Untersucht man dagegen das Krümmungswachstum einer Ranke oder die Wachstumsschnelligkeit der Tulpenknospe, so hat man nur oder fast nur das Bewegungswachstum vor sich. Bei der Besprechung der großen oder einer Jahresperiode haben wir dagegen mit einer Resultante beider Prozesse zu tun, welche nebeneinander oder nacheinander verlaufen und sich gegenseitig korrelativ beeinflussen.

Durch äußere Bedingungen des Wachstums werden die beiden Komponenten des Wachstums verschieden beeinflusst. Ohne Zufuhr von außen oder ohne Verbrauch einer interzellularen Stickstoff- oder Phosphorreserve ist das meristische Wachstum auf die Dauer unmöglich, während das Bewegungswachstum fortschreitet. Durch eine entsprechend hohe Konzentration der Nährlösung oder durch verschiedene chemische Mittel wird das Bewegungswachstum sistiert oder gehemmt, dagegen das meristische Wachstum nicht. Es tritt die Bewegungsstarre ein, dagegen nicht die meristische Starre.

Die Arbeitsleistung der beiden Komponenten des Wachstums scheint sehr verschieden zu sein. Ohne auf die Partialfunktionen näher einzugehen, erblicken wir in dem meristischen Wachstum zunächst eine synthetische Leistung, die Mittel zur Organisation neuer Zellindividuen schafft. In dem Bewegungswachstum, wo die mechanischen Leistungen vorherrschen, wird der Kraftwechsel in den Vordergrund der Betrachtung treten.

Die Bedingungen, die Energetik sowie der Betriebsstoffwechsel beider Prozesse werden also verschieden sein.

Auf die Dauer sind die beiden Prozesse nicht voneinander zu trennen, das normale Leben ist eben die Folge ihrer harmonischen Zusammenwirkung. Wird durch den entsprechenden Wechsel der Außenbedingungen das meristische Wachstum dauernd gehemmt, während das Bewegungswachstum fortschreitet, so gehen die Zellen dem Hungertod entgegen oder retten sich selbstregulatorisch durch Einstellung der Bewegung, durch Bildung von Dauerzuständen, durch das latente Leben. Wird dagegen das richtende und ordnende Bewegungswachstum bei fortschreitendem meristischem Wachstum dauernd gehemmt, so müssen sich lebensunfähige Zellaggregate, respektive pathologische Geschwülste bilden. Indessen ist es möglich, für kürzere Zeit ohne Schädigung des Lebens eine der beiden Wachstumskomponenten zu hemmen und dadurch die aparte Untersuchung des anderen experimentell in Angriff zu nehmen.

Durch das oben gesagte habe ich die Fragestellung zu kennzeichnen versucht, die mir bei folgender Untersuchung diente und deren Nützlichkeit ich durch Versuche prüfen wollte. Die mit *Pythium* und *Saprolegnia* angestellten Vorversuche zeigten, daß nur einzellige Organismen leicht kontrollierbare Resultate liefern; in Ermangelung des vielleicht sich noch besser eignenden *Ancylistes* habe ich als Versuchsobjekt den streng einzelligen, wenn auch Kolonien bildenden *Basidiobolus* benutzt. Dieser ist leicht zu beschaffen und rein zu kultivieren, wächst rasch und ist plastisch genug. Als Ausgangsmaterial diente eine aus den Exkrementen des Laubfrosches gezüchtete Kultur. Über die Morphologie, Cytologie und Befruchtung der Gattung haben Eidam, Chmielewski, Fairchild, Woycicki und W. Loewenthal wertvolle Studien geliefert, so daß dieser zu den Konjugaten im weiteren Sinn gehörende Organismus zu den bestbekanntesten gehört. Ich selbst habe

schon vor Jahren den Einfluß äußerer Bedingungen auf seine Lebensweise (Flora 1896), so wie die Kernteilung der vegetativen Zellen untersucht (Anzeiger der Akademie in Krakau 1896; die Abbildungen in der polnischen Abhandlung. Ebenda 1899).

Als allgemeines Lebensmedium wurde 2% Agargallerte, häufig mit Zusatz von Kongorot behufs Lebendfärbung der Membranen benutzt.

Die Versuche habe ich in folgende Kapitel geordnet:

1. Über Schrittwachstum der Zelle.
2. Die inneren Veränderungen des Protoplasten während des Längenwachstums der Basidioboluszelle.
 - a) Die Bewegungen des Zellkernes.
 - b) Die Bewegungen des Cytoplasmas.
3. Das meristische Wachstum unter Hemmung des Bewegungswachstums.
4. Das Bewegungswachstum unter Hemmung des meristischen Wachstums.
5. Die gestaltende Wirkung der chemotropischen Reize.

Über Schrittwachstum der Zelle.

Eine vegetative Zelle, Konidie oder Zygosporie des Basidiobolus keimt in einer geeigneten Nährlösung mit einer Keimhypho, oder teilt sich bei reichlichem Vorrat der aufgespeicherten Baustoffe zunächst in 2—8 Zellen, die dann zu einzelligen Keimhyphen auswachsen. Die Keimhypho, wie auch die späteren, vegetativen Zellen sind (wenigstens in geeigneten Nährlösungen) zylindrisch und wachsen in einer kurzen (etwa 15 bis 20 μ langen) Spitzenzone durch gewöhnliches Längenwachstum, wie solches durch die Untersuchungen Reinhardts und der früheren Beobachter beschrieben worden ist. Es hängt von den äußeren Bedingungen ab, ob die wachsende Zelle bis 25 μ oder nur 8 μ dick wird, ob sie langsam oder schnell wächst, bald infolge der Kernteilung Querwände bildet oder nicht. Der Zellkern ist in der lebenden Zelle deutlich sichtbar und seine Wanderungen sind leicht zu verfolgen. Sogar die Karyokinese läßt sich bei gewisser Übung in den Hauptzügen in der lebenden Zelle erkennen. Die Messungen der Zuwachsgeschwindigkeit werden am bequemsten durch die Messungen der sukzessiven Zeichnungen gemacht, die Spitze der Zelle schreitet immer weiter fort, das proximale Ende bleibt ruhend in der Agargallerte an der Stelle fixiert.

Die Spitze schreitet zwar nie geradlinig, sondern zirkumnutiert ohne Unterbrechung, die Zirkumnutationen werden jedoch bei ihrem kleinen Radius trotz der Kürze der Wachstumszone gewöhnlich fast ganz ausgeglichen, so daß die Zelle geradlinig oder fast geradlinig erscheint. An sehr dünnen, hungrigen, jedoch rasch wachsenden Zellen sind dennoch die Nutationen sehr stark, gewöhnlich regelmäßig kreisförmig und führen bei der Kürze der Wachstumszone zur Bildung fixierter Krümmungen. Solche schön korkzieherartig gewundene Zellen habe ich schon früher abgebildet (Flora, 1896, S. 124, Fig. 9), man kann solche leicht erhalten, wenn man schlecht ernährte Konidien (z. B. Sekundärkonidien) in reiner Agarlösung ohne Nahrung unter Deckglas zur Keimung bringt.

Die nebenstehende Figur zeigt eine wachsende Hyphe in 1%iger Peptonagargallerte, während 33 Minuten in eine Minute langen Intervallen gezeichnet. Die Abbildung zeigt die rasch folgenden, jedoch kleinen Zirkumnutationen (natürlich als seitliche Projektion), sowie die deutlichen Oszillationen der Wachstumssehnelligkeit, welche nicht mehr kontrollierbaren Ursachen ihren Ursprung verdanken. Die Oszillationen des Längenwachstums sind an der Abbildung z. T. nur scheinbar, da die Hyphe nicht nur nach links und rechts, sondern auch nach unten und oben nutiert. Die Hyphe wurde bei 780-facher Vergrößerung gezeichnet.



Fig. 1.

Die wachsende Zelle erreicht verschiedene Längen, bis ihr Zellkern mitotiert und sie sich in zwei Schwesterzellen teilt. Von diesen ist die neue Scheitelzelle (n) immer kürzer als die um eben ihre Länge von der wachsenden Spitze entfernte subapikale ($n + 1$) Zelle. In der letzten bleibt auch die große basale Vakuole der Mutterzelle, während in der neuen Scheitelzelle im Momente des Entstehens die Vakuole oder die Vakuolen nur sehr wenig Raum beanspruchen. Beide Schwesterzellen liegen zwar in demselben Faden, doch sind sie voneinander in gewissem Sinn ganz unabhängig, zwischen ihnen sind keine Plasmodesmen zu finden, jede stellt für sich ein vollständiges Individuum dar, welches auf andere Zellen der Kolonie nicht korrelativ, sondern als äußere Ursache wirkt. Solche äußere Wirkung ist bei dem weiteren Wachstum bald sichtbar. Während die Scheitelzelle (n) ununterbrochen weiter mit ihrer Spitze wächst,

kann die untere ($n + 1$) Zelle mit ihrer Spitze nicht mehr geradlinig der Länge nach wachsen, ihr Längenwachstum wird zunächst sistiert, nachträglich aber wird dicht unterhalb der trennenden Querwand eine neue Vegetationsspitze gebildet, welche das Längenwachstum derselben als eine „falsche“ Verzweigung vermittelt. Indem alle Zellen auf diese Weise der Länge nach wachsen, entstehen im Verlaufe von wenigen Stunden runde Kolonien radiativ angeordneter, verzweigter Fäden. Von vielen anderen in physiologischen Laboratorien kultivierten Pilzen mit septierten Hyphen unterscheidet sich also der Basidiobolus dadurch, daß jede Zelle ohne Ausnahme die Fähigkeit des Längenwachstums, welches gewöhnlich nur die Spitzenzellen aufweisen, besitzt, sowie durch die dadurch bedingte, ausgesprochene (jedoch, wie ich zeigen werde, labile) Polarität der Zellen, in welchen Basis und Spitze physiologisch und morphologisch zu unterscheiden sind.

Durch das intensive Spitzenwachstum erreichen besonders die schmalen Zellen des Basidiobolus eine bedeutende Länge von 100 bis 600 μ und mehr. Solche Zellen werden im Verlaufe des Wachstums — ohne Teilung — unter sehr verschiedenen Bedingungen rhythmisch länger, dann kürzer, wiederum länger und kürzer u. s. w. Unter Wasseraufnahme und Vergrößerung der Vakuolen wird die Zelle bei bleibender Dicke immer länger, um nachträglich durch Kontraktion des Protoplasmas, Verlassen durch dasselbe des proximalen Endes der Zelle, unter Flüssigkeitsaustritt aus der Zelle und entsprechender Verkleinerung des Vakuolenraumes kürzer zu werden. Nach der Kontraktion wird das kontrahierte Plasma durch eine neugebildete Querwand von dem leer bleibenden basalen Raum der Zelle abgetrennt. Indem die Vakuole wiederum wächst, beginnt aufs neue die Diastole des Zellplasmas, auf welches die Systole folgt, und so weiter. Die Diastole und Systole des Zellplasmas erweisen sich als mechanische Mittel des Bewegungswachstums der Basidioboluszelle, das Längenwachstum derselben schreitet während der beiden Phasen mit gleicher Intensität fort. Indem am Ende der Systole immer die trennende Querwand erscheint, so wird dieselbe zu einer Marke, welche die Kontraktion des Zellplasmas kennzeichnet. Der Vorgang der Kontraktion kann sich viele Male wiederholen, und dadurch wird das Plasma in der behäuteten Zelle von ihrer tieferliegenden Schwesterzelle, vom Zentrum der Kolonie schrittweise immer weiter entfernt. Diesen Modus der Bewegung

der Zelle möchte ich Schrittwachstum nennen, weil dadurch die wachsende Zelle rhythmisch in bequem meßbaren Schritten vorwärts schreitet, eine neue Lage oder frische Nahrung findend. (Fig. 2 zeigt die Teilungswand Q, und die Schrittwände 1—4).

Die Erscheinung des Schrittwachstums kann man mit dem Erscheinungen der Verjüngung vergleichen. Tatsächlich kann dadurch die Basidioboluszelle in anderthalb Stunden ihre alte Membran mit der neu gebildeten ganz vertauschen und um eben diese Länge nach vorne kommen. Doch bleibt sie dabei durch die verlassene Membranröhre mit der Kolonie in Verbindung. Von dem gewöhnlichen Spitzenwachstum der Pollenschläuche, Siphoneen oder Siphomyceten unterscheidet sich also das Schrittwachstum nur durch Auftreten der die jetzt kleinere Zelle abschließenden Querwand.

Die folgenden Zahlen und Diagramme zeigen den Gang des Wachstums der Basidioboluszelle, die rhythmisch auftretenden Veränderungen ihre Länge infolge der Zellteilung und des Schrittwachstums. Was den Gesamtzuwachs anbelangt, so wird derselbe bekanntlich als „eine Funktion der Größe der wachstumstätigen Region, der Zeitdauer und der Wachstumsschnelligkeit, d. h. der Zuwachsbewegung der Längeneinheit in der Zeiteinheit“ (Pfeffer, Physiologie, II, S. 12) betrachtet. Die Länge der Wachstumszone der Basidioboluszelle beträgt, wie schon erwähnt, nur 15—20 μ , das heißt, so breit (oder vielleicht noch schmaler) ist die Zone der neugebildeten, in die Länge und Breite wachsenden Zellmembran. Die Höhe dieser Zone sinkt natürlich auf kurze Zeit bis 0 in allen diesen Fällen, in welchen — wie ich weiter unten zeigen werde — die beliebige, flache Stelle der alten, nicht wachsenden Membran zu einem Spitzenwachstum angeregt wird.

Primär hingegen ist bei dem Wachstum der Basidioboluszelle die gleitende Bewegung ihres Protoplasmas nach vorne, wobei die Membran des Scheitels dem Wachstum entsprechend an der wachstumsfähigen Zone präpariert wird. Von der Länge dieser Membranzone scheint das Bewegungswachstum des Basidiobolus gar nicht abhängig zu sein, vielleicht auch nicht dasjenige der Siphoneen und Siphomyceten. Eine jedenfalls wichtigere Funktion als die Länge

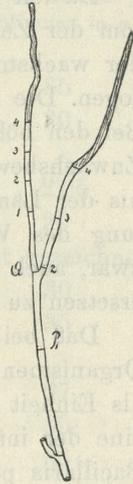


Fig. 2.

spielt bei der Wachstumsarbeit die Breite, also Querschnittfläche dieser Zone. Bei gleichem Arbeitsaufwand wird jedoch das in einer schmalen Röhre sich bewegende (wachsende) Protoplasma weiter nach vorne kommen als in einer breiten, in welcher eine größere Masse davon zugleich transportiert wird.

Da ich mich in der vorliegenden Abhandlung mit dem Wachstum der Zellhaut nicht beschäftige, so habe ich auch die Länge der wachstumsfähigen Membranzone nicht in die Berechnungen gezogen. Die wachstumsfähige Einheit ist bei diesen immer eine Zelle. Bei den höheren Pflanzen, wo der Gesamtzuwachs der Summe der Zuwachsbewegung vieler Zellen gleicht, bleibt natürlich die Kenntnis der Länge der sich streckenden Gewebszone bei der Beurteilung des Wachstums wie früher notwendig. Erwünscht wäre es zwar, auch diese Zahl durch die Zahl der sich streckenden Zellen ersetzen zu können.

Daß bei der Beurteilung der Gesamtbewegung multizellulärer Organismen das Wachstum oder die Bewegung einzelner Zellen, als Einheit der Berechnung betrachtet werden soll, zeigt deutlich eine der interessantesten, mir bekannten beweglichen Pflanzen, die *Bacillaria paradoxa*. Sie kommt in den Reisfeldern (Sawa) Java's häufig vor; ich hatte Gelegenheit in Klaten in Mittel-Java, viele Exemplare derselben zu untersuchen. Die langen und schmalen Zellen bilden flache, bandförmige Kolonien, welche bis über 100 Zellen zählen. Jede Zelle kann auf ihrer Nachbarzelle nach beiden Richtungen hin gleiten, also um ihre eigene Länge die Lage beiderseits verschieben. Bei einer Kolonie von 10 Zellen, bei welcher jede Zelle in derselben Richtung auf der Nachbarzelle gleitet, kommt die letzte Zelle in eine Lage, die durch ungefähr 9 Zellenlängen von der primären Lage entfernt wird. Bei einer Kolonie von 100 Zellen beträgt also der Weg der Grenzzelle das 99-fache ihrer eigenen Länge. Bei *Bacillaria* haben wir zwar mit einer Bewegung zu tun, welche auf eine andere Weise zustande kommt als die Wachstumsbewegung der sich streckenden Vegetationsspitzen der Gefäßpflanzen, die Rolle einzelner Zelle ist jedoch bei beiden Bewegungsarten analog.

Versuch 1. 2% Agargallerte mit 1% Pepton in einer Petrischale; Basidioboluskultur 16 Stunden alt; Temperatur 24° C. Untersucht wurde die umgedrehte Petrischale mit schwacher Vergrößerung (Zeiss, Okular 8, Objektiv 16), die Kultur wurde also

während der Untersuchung nicht gestört. Gezeichnet alle zehn Minuten. Die Querwand bei der Zellteilung mit Q , die Querwand bei dem Schrittwachstum mit P bezeichnet.

Die Zeit der Beobachtung	Die Länge der Zelle	Bildung einer Querwand	Länge des Schrittes	Zuwachsbewegung in den letzten 10 Minuten in μ
3·40	335			
·50	370			35
4·	400			30
·3	$n = 155$	Q_I	$(n + 1) = 255$	
·10	172·5			27·5
·20	192·5			20
·30	Die Spitze krümmt sich vertikal; nicht gezeichnet.			
·40	222·5			30
·50	257			35
·55		P_I	115	
5·	170			27
·10	205			35
·20	240			35
·24		P_{II}	85	
·30	195			40
·40	240			45
·50	285			45
·55		P_{III}	45	
6·	275			35
·10	310			35
·15	$(n) = 130$	Q_{II}	$(n + 1) = 195$	
·20	145			30
·30	180			35
·40	215			35
·50	250			35
7·	285			35
·9		P_{IV}	95	
·10	220			30
·20	250			30
·30	275			25

Die rhythmischen Oszillationen der Länge dieser Scheitelzelle infolge ihrer Querteilungen (Q_I und Q_{II}) so wie der Kontraktionen

bei dem Schrittwachstum ($P_1 - P_{IV}$) zeigt die folgende graphische Tabelle (Fig. 3) auf welcher auf der vertikalen Achse die Länge auf der horizontalen Achse, die Zeit, eingezeichnet ist. Die obere Kurve zeigt die Oszillationen der Länge der Scheitelzelle zwischen 3 Uhr 40 M. und 7 Uhr 30 M., die untere fast gerade Kurve die Länge der Zuwachsbewegung, in je 10 Minuten notiert. Ein Zusammenhang ist zwischen den beiden Linien nicht ersichtlich, durch

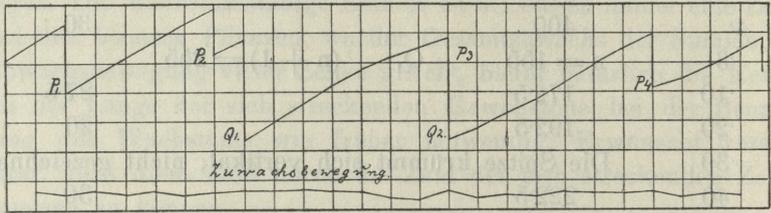


Fig. 3.

die Zellteilung (Q) oder die Systole der Zelle (P) scheint das Wachstumsbewegung nicht unmittelbar alteriert zu werden. Die Spitze schreitet nach vorne zwar nicht ganz gleichmäßig, die Oszillationen der Schnelligkeit liegen zwischen 2μ und 4.5μ pro Minute, doch man muß die Zirkumnutationen beachten, welche auf eine Projektionsfläche gezeichnet bedeutende Schwankungen verursachen müssen.

Versuch II. Nährlösung 2% Agargallerte ohne Zusatz einer C- oder N-Quelle in einer Petrischale. Kultur 16 Stunden alt mit Deckglas bedeckt, von oben untersucht. Da die Schale offen während der Beobachtung liegt, trocknet die Agargallerte immer mehr ein. Temperatur 22° C. Die Zeichnungen werden je 15 Minuten gemacht

Die Zeit der Beobachtung	Die Länge der Zelle	Bildung einer Querwand	Länge des Schrittes	Zuwachsbewegung in den letzten 15 Minuten in μ
5·18	510			
·33	575			65
·48	395	P ₍₁₎	230	50
6·3	460			65
·18	515			55
·33	580			65
·48	630			50

Die Zeit der Beobachtung	Die Länge der Zelle	Bildung einer Querwand	Länge des Schrittes	Zuwachsbewegung in den letzten 15 Minuten in μ
7·3	530	P_{III}	160	60
·18	230	Q_I	$(n + 1) = 365$	65
·33	295			65
·48	360			65
8·3	420			60
·18	475			55
·33	515			40
·48	550			35
9·3	515	P_{III}	100	65
·18	240	Q_{II}	$(n + 1) = 275$	40
·33	330			50
·48	375			45
10·3	435			60
·18	495			60
·33	550			55
·40	415	P_{IV}	170	
·48	445			60
11·3	490			45
·18	545			55
·33	475	P_V	120	50
·43	195	Q_{III}	$(n + 1) = 310$	

Dasselbe zeigt die folgende graphische Darstellung (Fig. 4).
Trotz der ein wenig niedrigeren Beobachtungstemperatur wächst der

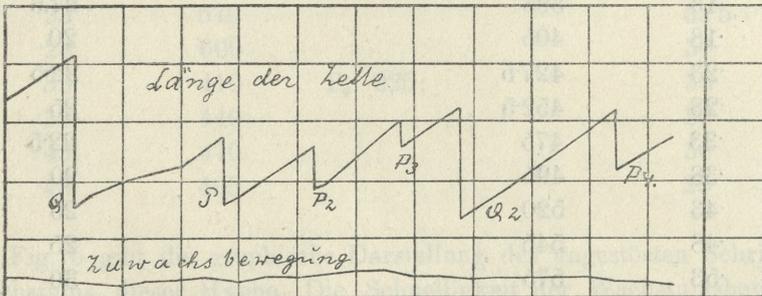


Fig. 4.

hungrige Basidiobolus (ohne Pepton) in sehr schmalen Zellen, die jedoch länger werden (bis über 600 μ) als diejenigen in Pepton. Die Wachstumsschnelligkeit beträgt 3—45 μ pro Minute. Ein Zusammenhang zwischen den Wachstumsoszillationen und der Zellteilung oder der Systole des Zellplasmas ist nicht sichtbar.

Versuch III. In beiden früheren Versuchen wurden Zellen benützt, welche neben dem Bewegungswachstum zugleich Assimilationswachstum zeigten, infolgedessen erschienen die Zellteilungen. In gewöhnlichen Kulturen gehen das Schrittwachstum und die Zellteilungen nebeneinander, in hungrigen Kulturen wird das Assimilationswachstum sistiert, das Schrittwachstum ist dann allein, manchmal längere Zeit, sichtbar. Als Beispiel führe ich die folgenden Zahlen aus einer nährstofflosen Agargallerte an, auf welcher eine 22 Stunden alte Kolonie bei 24° C. wuchs. Die Zeichnungen wurden alle 5 Minuten gemacht.

Die Zeit der Beobachtung	Die Länge der Zelle	Bildung einer Querwand	Länge des Schrittes	Zuwachsbewegung in 5 Minuten in μ
10:28	365			
·33	387			22
·38	405			18
·43	425			20
·48	443			18
·53	461			18
·58	476			15
11:3	494			18
·8	514			20
·10	370	P ₁ ; 147		
·13	385			27.5
·18	405			20
·23	427.5			22.5
·28	452.5			25
·33	475			22.5
·38	495			20
·43	520			25
·48	545			25
·53	575			30
·58	600			25
12:3	420	P ₂ ; 205		25

Die Zeit der Beobachtung	Die Länge der Zelle	Bildung einer Querwand	Länge des Schrittes	Zuwachsbewegung in 5 Minuten in μ
·8	450			30
·13	475			25
·18	505			30
·23	530			25
·28	560			30
·33	587·5			27·5
·38	400	P ₃ ; 215		27·5
·43	430			30
·48	455			25
·53	482·5			27·5
·58	512·5			30
1·3	542·5			30
·8	570			27·5
·13	600			30
·18	420	P ₄ ; 210		30
·23	455			35
·28	485			30
·33	510			25
·38	540			30
·43	570			30
·48	600			30
·53	375	P ₅ ; 260		35
·58	415			40
2·3	445			30
·8	472·5			27·5
·13	500			27·5
·18	537·5			37·5
·23	570			32·5
·28	600			30
·33	410	P ₆ ; 225		35
·38	440			30
·43	470			30
·48	495			25

Fig. 5 gibt die graphische Darstellung des ungestörten Schrittwachstums dieser Hyphe. Die Schnelligkeit der Wachstumsbewegung beträgt 3–8 μ pro Minute. Trotzdem die Beobachtungen alle

5 Minuten gemacht wurden, ist dennoch aus den mitgeteilten Kurven eine Wirkung der Zellsystole auf die Wachstumsgeschwindigkeit nicht ersichtlich. Durch die Nutationen, sowie durch unkontrollierbare äußere Ursachen sind die kleinen Wachstumsoszillationen er-

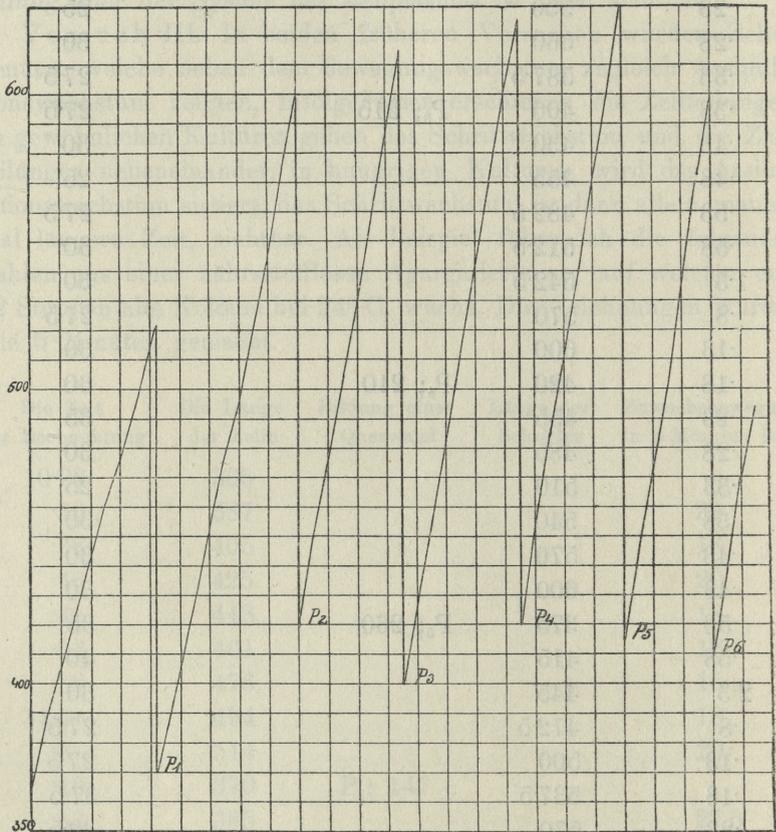


Fig. 5.

klärbar. Geht jedoch das Bewegungswachstum der Zelle während der Diastole und Systole gleichmäßig vor sich, so erscheint nur die Schlußfolgerung wahrscheinlich, daß die mechanischen Vorrichtungen der Bewegung von dem immer wechselnden Vakuolenapparat der Zelle, richtiger gesprochen, von dem wechselnden Vakuolenraum ziemlich unabhängig sind. Ebenso erscheint es in Anbetracht der Gleichmäßigkeit der Wachstumsbewegung wahrscheinlich, daß der

Mechanismus dieser Bewegung während der Systole und während der Diastole unverändert bleibt, eine Folgerung, welche für weitere Betrachtungen wichtig erscheint.

Eine weitere Folgerung der beschriebenen Wachstumsversuche ist, daß die Basidioboluszelle während des Wachtums unter gleichmäßigen äußeren Bedingungen keine Andeutung der großen Wachstumsperiode zeigt. Eine Andeutung derselben erscheint jedoch in diesem Falle, wo die Zelle ihren Wachstumsmodus, oder ihre Wachstumsrichtung ändert. So wächst z. B. die $(n + 1)$, subapikale Zelle zunächst sehr langsam, ebenso wachsen zunächst sehr langsam die Keimhyphen der Konidien oder der Zygosporien.

Versuch IV. wurde gezeichnet, um die eben erwähnte Hemmung des Wachstums der subapikalen Zelle $(n + 1)$ und die dadurch bedingte Kurve graphisch zu veranschaulichen. Es wurde benutzt eine 6 Stunden alte Kultur in einer Petrischale auf Agar-gallerte mit 1% Pepton. Temperatur 24° C Q bedeutet die Querwand infolge der Zellteilung, P die Querwand infolge des Schrittwachstums.

Die Zeit der Beobachtung	Die Länge der apikalen Zelle	Bildung einer Querwand	Länge des Schrittes	Zuwachs in μ in den letzten 5 Minuten
6:40	342			
·45	475			33
·50	290	P_1	110	25
·55	317			27
7	345			28
·5	370			25
·10	400			30
·15	422			22
·20	455			33
·25	320	P_2	160	25
·30	353			33
·35	384			31
·40	410			26
·45	440			30
·50	485			45
·55	343	P_3	162	20
8	362			19
·5	382			20

Die Zeit der Beobachtung	Die Länge der apikalen Zelle	Bildung einer Querwand	Länge des Schrittes	Zuwachs in μ in den letzten 5 Minuten
·10	405			23
·15	180	Q_1	$(n + 1) = 242$	17
·20	205			25
·25	228			23
·30	250			22
·35	270			20
·40	295			25
·45	322			27
·50	345			23
·55	375			30
9·	398			23
·5	416			18
·10	330	P_4	108	22
·15	352			22
·20	375			23
·25	398			23
·30	418			20
·35	437			19
·40	465			28
·45	485			20
·50	498			13
·55	190	Q_2	$(n + 1) = 323$	15
10·	208			18

Die subapikale Schwesterzelle $(n + 1)$, welche, wie aus der Tabelle ersichtlich, um 8 Uhr 15 Min. entstanden ist, wurde vergleichshalber gezeichnet mit folgendem Resultat:

Die Zeit der Beobachtung	Die Länge der subapikalen Zelle	Bildung einer Querwand	Zuwachs in den letzten 5 Minuten
8·15	242		
·20	242		0
·25	242		0
·30	245		3
·35	250		5
·40	260		10
·45	270		10

Der Zeit der Beobachtung	Die Länge der subapikalen Zelle	Bildung einer Querwand	Zuwachs in den ietzten 5 Minuten
·50	282	P ₁ (85 Schrittlänge)	12
·55	210		13
9·	223		13
·5	235		12
·10	245		10
·15	255		10
·20	266		11
·25	278		12
·30	292		14
·35	302		10
·40	318	16	

2. Die inneren Veränderungen des Protoplasten während des Längenwachstums der Basidioboluszelle.

Die gesammelten Beobachtungen werde ich Bequemlichkeits halber in zwei Abschnitten getrennt mitteilen und zwar *a*) die Bewegungen des Zellkernes, *b*) die Bewegungen des Cytoplasmas. Die Beobachtungen wurden natürlich an lebenden, ungestörten Zellen gemacht, teils an Agarkulturen in Petrischalen, teils in hängenden Tropfen.

A. Die Bewegungen des Zellkernes. Nur in nicht polaren, rundlichen Zellen des Basidiobolus ist der Zellkern rundlich, dagegen in polar gebauten, tropisch mit Richtungswachstum reagierenden Zellen mehr oder weniger ellipsoidal bis länglich. Der Zellkern des Basidiobolus besteht aus einem riesigen Nukleolus, dessen Substanz an der Bildung der Kernplatte teilnimmt und welcher von einer schmalen hyalinen, in vivo schwer sichtbaren, vakuolenähnlichen Kernsubstanz umgeben ist. Der Nukleolus ist dagegen lebend gut sichtbar, und sogar einzelne Phasen der Mitose des Pilzes sind lebend zu verfolgen. Näheres darüber samt Abbildungen findet sich in meiner Abhandlung „Zapiski mykologiczne“ in den Verhandlungen der polnischen Akademie 1899. Bd. XXXIV., S. 24., so wie in dem deutschen Résumé mit Figurenerklärung im Bulletin der Akademie 1896.

Von den hübsch während der Mitose strahlenden Archoplasmastrukturen, sowie von den in fixiertem Zustand so deutlichen achromatischen Fäden ist ohne Fixierung nichts zu sehen.

Versuch V. sollte über die Wanderung des Zellkernes während des Spitzenwachstums der Zelle Belehrung bringen. Als Marke wurde das vordere Ende des Nukleolus benutzt. Die Zeichnungen wurden je 5 Minuten gemacht.

Die Zeit	Zuwachsbewegung der Zellspitze in den letzten 5 Minuten	Vorwärtsbewegung des Zellkernes in den letzten 5 Minuten	Entfernung der Zell- spitze von dem Nu- kleolus
	in μ	in μ	in μ
10·5	20	21	124
·10	18	16	126
·15	21	19	128
·20	20	20	128
·25	19	20	127
·30	18	20	125
·35	19	23	121
·40	18	19	120
·45	19	17	122
·50	17	17	122
·55	17	19	120
11·	15	18	117
·5	17	11	123
·10	19	4	137
·15	19	15	141
·20	19	21	139
·25	17	19	137
·30	17	18	136
·35	14	18	132
·40	13	17	128
·45	16	13	131

Ich habe die Aufzeichnungen der Kernwanderung dieser Zelle noch einige Stunden weiter (in Erwartung der Mitose) geführt, doch will ich die Ziffern nicht weiter reproduzieren, die an dem schon erhaltenen Resultat nichts ändern. Bei dem Längenwachstum der Basidioboluszelle schreitet nicht nur das Plasma der Zellspitze, sondern auch der Zellkern nach vorne fort, ohne daß die beiden Bewegungen streng gleichmäßig erfolgen. Deswegen wechselt auch die Entfernung des Zellkernes von der Zellspitze in nicht näher bestimmbar, jedoch engen Grenzen. Das Vorwärtsschreiten der

wachsenden Zellspitze erfolgt mehr gleichmäßig als das nachfolgende Nachrücken des Zellkernes. Als eine sichtbare Ursache der Ungleichmäßigkeiten in der basifugalen Wanderung des Zellkernes in der wachsenden Zelle ist die basipetale Wanderung der Vakuolen ohne weiteres erkennbar, neben welchen der Zellkern sich nach vorne verschieben muß oder verschoben wird.

Die Bildung der Querwände bei dem Schrittwachstum ist auf die Kernwanderung ohne Einfluß, umso interessanter wäre es, genauer zu erfahren, ob und welche Veränderungen die Kernwanderung während der Mitose erleidet. Daß nach der Mitose beide Tochterkerne rapid auseinanderlaufen, habe ich schon früher (a. a. O.) erwähnt.

Versuch VI. in 1% Peptonagar in einer Petrischale unter Deckglas.

Die Zeit der Beobachtung	Zuwachsbewegung der Zellspitze in den letzten 5 Minuten in μ	Vorwärtsbewegung des Zellkernes in den letzten 5 Minuten in μ	Entfernung der Zell- spitze von dem Nu- kleolus in μ
8·10			181
·15	7	8	180
·20	7	10	177
·25	2	10	169
·30	3	7	165
·35	2	5	162
·40	4	3	163
·45	7	5	165
·50	8	3	170
·55	5	2	173

Jetzt beginnt die Kernteilung sichtbar zu werden, der Nukleolus verschwindet.

8·58 In dem Zellkern sind längsgerichtete, fibrillare Strukturen sichtbar.

8·59 Der Zellkern wird kürzer, fast quadratisch, die Kernplatte ist noch nicht sichtbar, an beiden Polen in dem Plasma zeigen sich bedeutende Anhäufungen der Körnchen.

9· Kernplatte sichtbar.

9·1 Der Zellkern breiter als lang, rechteckig.

- 9·4 Der Zellkern ist im Verlaufe einer halben Minute zweimal länger geworden, als er vorher war.
- 9·5 An beiden Polen der jetzt ovalen Kernfigur werden die chromatischen Platten sichtbar, zwischen diesen liegt quadratisch hyaline Substanz.
- 9·7 Am Äquator der Kernfigur sammeln sich kleine Körnchen.
- 9·12 Die kleinen, unregelmäßigen Tochterkerne entfernen sich rasch von der Stelle der mitotischen Figur gegen das Innere der entsprechenden Zelle; von der Querwand ist noch nichts sichtbar.
- 9·14 Die Querwand wird ringförmig angelegt.
- 9·15 Die Querwand ist fertig.

Die Lage der um 9 Uhr 14 Min. angelegten Querwand ist von der Stelle, an welcher der Nukleolus um 8 Uhr 55 Min. sich befand, um 8μ nach der apikalen Seite entfernt, von der apikalen Grenze des Zellkernes um 9 Uhr (in welchem Stadium der Zellkern deutlich rechteckig erscheint) ist die Querwand um 3μ nach der apikalen Seite entfernt. Also während der Wachstumsbewegung der Zelle bewegt sich nicht nur der ruhende Zellkern, sondern die ganze mitotische Figur nach vorne, und die Zellwand wird nicht mehr an derjenigen Stelle der Zelle angelegt, an welcher seiner Zeit die Kernplatte zum Vorschein gekommen war, sondern infolge der Bewegung der mitotischen Figur bedeutend weiter nach vorne zu — in der Mitte der hieher gewanderten Kernfigur.

Die Schnelligkeit der Bewegung der ganzen mitotischen Figur oszilliert in denselben Grenzen wie die des vorher ruhenden Kernes. Viel schneller dagegen bewegen sich die jungen Tochterkerne. Es ist leider keine ganz leichte Aufgabe, die sukzessiven Lagen derselben in rasch folgenden Momenten, mit der Vorwärtsbewegung der Zellspitze zugleich zu zeichnen, und deswegen bleiben meine Aufzeichnungen etwas lückenhaft.

Die Zeit der Beobachtung	Zuwachsbe- wegung der Zellspitze seit der letzten Zeichnung	Vorwärtsbe- wegung des Zellkernes seit der letzten Zeichnung	Entfernung der Zellspitze von dem Zellkern	Länge der Zelle	Anmerkung
9·			179		Gemessen vom
9·12	27	30	165		Äquator der
9·15	5	20	150	197	rechteckigen
9·16		3			karyolytischen Figur

Die Zeit der Beobachtung	Zuwachsbe- wegung der Zellspitze seit der letzten Zeichnung	Vorwärtsbe- wegung des Zellkernes seit der letzten Zeichnung	Entfernung der Zellspitze von dem Zellkern	Länge der Zelle
9·17		3		
·18		6		
·20	3	7		200
·27	7	10	132	207
·30	4	7	128	211
·45	17	44	100	228

Zwischen 9 Uhr und 9 Uhr 45 Min. beträgt die Zuwachsbe-
wegung der Zellspitze pro Minute etwa 2μ (9—9·15), 1μ (9·15—
30), 1μ (9·30—9·45), also in Anbetracht der störenden Nutationen
erreicht sie etwa dieselbe Größe wie vor der Mitose. Dagegen beträgt
die Bewegung des Zellkernes nach der Mitose pro Minute etwa
 3μ , während dieselbe vor und während der Mitose nur etwa 1μ
pro Minute betrug.

Diese Beschleunigung der Kernwanderung ist von einer ganz
anderen Ursache abhängig als die frühere Vorwärtsbewegung des
Zellkernes, die dabei tätigen Kräfte sind nur in der ersten Zeit
nach der Mitose tätig, um den jungen Zellkern möglichst rasch in
die richtige Zelllage zu bringen. Diese Bewegungskräfte des jun-
gen Zellkernes wirken in der apikalen Zelle (n) in derselben
Richtung wie diejenigen, welche bei dem Bewegungswachstum den
ruhenden Zellkern transportieren, in der subapikalen Schwesterzelle
($n + 1$) wirken sie dagegen in der entgegengesetzten, basipetalen
Richtung. In der subapikalen Zelle ($n + 1$) ist der junge Tochter-
kern um 9 Uhr 20 Min., also 5 Minuten nach dem Auftreten der
Querwand um 37μ , um 9 Uhr 45 Min., also 30 Minuten nach
dem Auftreten der Querwand um 83μ von derselben entfernt. Die
Geschwindigkeit seiner Rückwärtsbewegung beträgt also etwa 2μ
pro Minute.

Ob die Bewegung des jungen Zellkernes aktiv oder rein passiv
erfolgt, konnte ich nicht ermitteln. Ebenso wenig habe ich die Ein-
wirkung äußerer Ursachen auf dieselbe untersucht. Diese Orien-
tierungsbewegung, welche die jungen Tochterkerne in entspre-
chende Zelllage rasch bringen, sind offenbar bei vielen Pflanzen
vorhanden, wenn auch bis jetzt nicht näher beachtet; in lang

zylindrischen Basidioboluszellen erreichen sie eine bedeutende Größe.

B. Die Bewegugen im Inneren des Cytoplasmas.

In der wachsenden Zelle des Basidiobolus sind außer den beschriebenen Bewegungen des Zellkernes folgende Veränderungen der Lage sichtbar.

1. Zirkulationsströme der Mikrosomen sind in wachsender Zelle sehr schön sichtbar; die Körnchen strömen mit wechselnder Geschwindigkeit und in sogar häufig wechselnden Richtungen. Ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Wachstumsrichtung und den Strömungen der Körnchen ist durch Observation nicht zu ermitteln, die beiden Bewegungen scheinen voneinander unabhängig zu sein. Ich habe mich deswegen mit den Zirkulationsströmungen nicht näher befaßt.

2. Die Wachstumsbewegung des Cytoplasmas, welches in der behäuteten Zelle in der Wachstumsrichtung fortschreitet, ist in der Hauptfunktion als eine amöboide, jedoch unipolare Bewegung zu bezeichnen. Die Identität der amöboiden Bewegung nackter Protoplasmen und der Wachstumsbewegung des von fester Hülle begrenzten Basidiobolusplasmas ist besonders in den Fällen klar, in welchen es gelingt, mehrere (2—3) Vegetationsspitzen an der Zelle zu bilden.

Mit der s. g. Strömungsbewegung des Plasmas, wie solches Charlotte Ternetz (Jahrbücher für wiss. Botanik XXXV. 1900 S. 280) bei *Ascophanus carneus* untersucht hat, hat die Wachstumsbewegung des Plasmas nichts zu tun. Die „strömende“ Bewegung des Plasmas betrachte ich als eine rein physikalische Erscheinung. Sie läßt sich sehr schön beobachten, wenn man Agarkulturen verschiedener *Pythium*-, *Achlya*- und *Mucor*arten in Petrischalen öffnet. Die infolge der Transpiration und Austrocknung auftretenden Verschiedenheiten des hydrostatischen Druckes in langen kommunizierenden Röhren werden durch die passiven Bewegungen des Plasmas ausgeglichen. Bei der Wachstumsbewegung des Plasmas in der behäuteten Zelle haben wir dagegen mit einer aktiven Betätigung des lebenden Organismus zu tun, deren Mechanismus jedenfalls verwickelt und trotz aller Hypothesen letzter Dezennien unbekannt ist.

Die Hauptdifferenz zwischen der amöboiden Bewegung der nackten Zelle und dem Streckungswachstum der behäuteten Zelle liegt darin, daß die erste — bei der Hemmung des meristischen

Wachstums — trotz der wechselnden Bewegungen ihr Volum nicht oder nur wenig ändert, während die sich streckende behäutete Zelle — auch bei der Hemmung des meristischen Wachstums — ihr Volum unter Wasseraufnahme vergrößert. Erst dadurch wird der Zusammenhang mit den Nachbarzellen sowie der Turgor der Membran ermöglicht. Im Verlaufe der Streckung wird das wandständige Plasmabeleg immer dünner, und dadurch wird auch die Grenze der weiteren Streckung (ohne Plasmaassimilation) bezeichnet.

Auch bei *Basidiobolus* erfolgt das Streckungswachstum in der ersten Phase des Längenwachstums der Zelle auf dieselbe Weise wie bei anderen Pflanzen, der Turgor der Zelle wird durch Wasseraufnahme von außen erhalten, die Länge und das Volum der Zelle vergrößert sich in dem Maß der Wasseraufnahme. Es ist die Diastole des Protoplasten, auf welches bei dem Schrittwachstum die Systole folgt. Das Plasma kontrahiert sich an der proximalen Seite, die entsprechende Wassermenge wird aus dem Protoplasten entfernt, durch die neue Querwand wird sogar der kontrahierte Protoplast abgeschlossen. Das ist der Vorgang der Systole. Das polare Längenwachstum der Zelle dauert aber, wie ich oben bewiesen habe, ungestört während der Diastole und der Systole, während des Streckungswachstums des Protoplasten, sowie während der Kontraktion desselben fort. Die Erscheinung der Diastole, des Streckungswachstums, ist eben nur ein Hilfsmittel der Zelle, ihren Turgor während des amöboiden Längenwachstums allseitig zu erhalten.

Nachdem gezeigt wurde, daß die Diastole des Protoplasten und das Streckungswachstum eine und dieselbe Erscheinung ist, sollte man auch bei den höheren Pflanzen nach den Erscheinungen der Systole des Protoplasten fahnden. Dieser Punkt soll den Gegenstand weiterer Forschung bilden. Hier möchte ich erwähnen, daß die erwähnten Erscheinungen wahrscheinlich verbreitet sind. In diese Kategorie fallen doch die Einkapselungen des Protoplasmas bei *Asclepiadeen* und *Apocynen*, welche G. Krabbe untersucht hat (Jahrbücher für wiss. Botanik XVIII. 1887., S. 380). Zu untersuchen wären in dieser Hinsicht die Pollenschläuche, die Embryoträger der Koniferen, wasserabsondernde Zellen, die Epitheme, und anderer Wachstumserscheinungen mehr. Die Systole ist eben bei *Basidiobolus* durch das Auftreten der Querwand in wünschenswerter Weise bequem markiert, bei anderen Pflanzen kommen dagegen Übergänge vor, so z. B. bei *Pythium Sect. Aphrag-*

mium. Bei *Pythium tenue* Gobi werden weder die Sporangien noch die Antheridien von dem vegetativen Mycelium durch Querwände abgetrennt. Bei *Pythium dictyospermum* Racib. tritt keine Querwand unter dem Sporangium, bei *P. proliferum* de By dagegen eine solche wohl auf.

3. Als dritte Erscheinung der Bewegung des Protoplasten will ich die Kontraktion der Pseudopodien am basalen Ende der Basidioboluszelle während der Systole bezeichnen. Eigentlich gehört sie trotz der äußeren Unähnlichkeit als Folgeerscheinung der amöboiden Bewegung ganz zu derselben. Wird die basale Vakuole der wachsenden Basidioboluszelle sehr groß, ihr wandständiger Plasma-beleg sehr dünn, so zieht sich derselbe zu einem oder zu einigen sehr dünnen und langen Strängen zusammen, welche durch die Hauptmasse des Protoplasmas eingezogen werden. Schon vor der Systole sind diese Stränge als dickere Rippen auf dem ganz dünnen Plasma-beleg sichtbar, und zu diesen Rippen zieht sich der dünne Plasma-beleg während der Systole zurück, wobei die Zellflüssigkeit in offene Kommunikation mit der Umgebung tritt. Mit den Vorgängen der Plasmolyse zeigt dieser Vorgang keine Ähnlichkeit. Diese Plasma-fäden, den Pseudopodien sehr ähnlich, zeigen manchmal Varikositäten, Verästelungen, verändern ihre Lage und Gestalt und zeigen an der Oberfläche einzelne Körnchen, welche auf denselben in verschiedenen Richtungen dahin gleiten. Die Körnchenströmung auf diesen Fäden ist mit dem Zirkulationsstrom der Körnchen im Plasma in der Hauptsache identisch, stimmt auch mit der Beschreibung der Körnchenbewegung bei M. Schultze. (Das Protoplasma; zitiert nach Engelmann. Physiologie der Protoplasma- und Flimmerbewegung S. 353) ganz überein. Die Verwandlung der dünnen, plasmatischen Vakuolenhaut in die länglichen Stränge und Faden bezeichnet die Phase der Kontraktion des Plasmas. In den oben mitgeteilten graphischen Darstellungen, welche nur das Wechseln der Länge der Zelle aufzeichneten, konnte natürlicherweise nur das Ende der Systole als vertikaler Strich gezeichnet werden. Um graphisch genau die Dauer der Diastole und der Systole zu bezeichnen, müßte man das wechselnde Volum des Protoplasten kennen. Das Austreten des Wassers aus der basalen Vakuole sollte dann den Anfang, das Einziehen der Pseudopodien des Ende der Systole bezeichnen.

4. Die augenscheinlichsten Bewegungen in dem Protoplasten, während dessen Längenwachstums zeigen die Vakuolen, und das

ist die Ursache, daß man unwillkürlich in den Veränderungen der Vakuolen das Aktive des Wachstums finden will. Eine falsche Vorstellung. Unter dem Mikroskop observieren wir nur die Grenze des lebenden Plasmas und der Vakuolenflüssigkeit und die Veränderungen der Lage dieser Grenze. Die Veränderungen dieser Grenze sind aber nur als Folge der aktiven Veränderungen in dem Plasma möglich. Observiert man die Grenze der Vakuolenflüssigkeit der wachsenden Basidioboluszelle längere Zeit unter stärkerer Vergrößerung z. B. unter Immersionslinse, oder noch besser, versucht man die Veränderungen derselben in kleinen Zeitabszissen zu zeichnen, so steht man vor einer unmöglichen Aufgabe, so rasch wechseln die Umrissse. Nur kinematographische, photographische Momentaufnahmen könnten die Veränderungen fixieren. Vielleicht wird es banal erscheinen, wenn ich die Empfindung und Erinnerung mitteile, die mir bei solchen Beobachtungen vorschwebte. Die stets wechselnde, sinkende und sich hebende Horizontalgrenze des Ozeans bei etwas bewegtem Wasser, von der Höhe des Schiffes beobachtet, erinnert an die stets wogend bewegte Grenze des Plasmas gegen die Vakuolen der wachsenden Zelle. Und ebenso, wie es niemanden in den Sinn kommen wird, die Ursache der Unebenheiten des Ozeanhorizonts in den lokalen, momentan wechselnden Druckdifferenzen der Atmosphäre zu suchen, muß man die Ursache jener die Vakuolenflüssigkeit drückenden, vordringenden und zurückweichenden Plasmamassen in den letzteren selbst suchen. Die wechselnden Konturen der Vakuolen sind eben der Ausdruck der in dem Plasma tätigen mechanischen Kräfte.

Der plasmatische Beleg der Zellen ist bei verschiedener Ernährung verschieden dick. In gut ernährten, kugligen Palmellazellen ist das glykogenreiche, mit Jod braunschwarz sich färbende Plasma vakuolenarm. Auch eine junge apikale Zelle ist gleich nach der Zellteilung sehr vakuolenarm, im Gegensatz zu ihrer subapikalen Schwesterzelle, manchmal sogar (in Ammoniumsulfat + Glykose) ohne jede größere, rundliche Vakuole. Dagegen sind die Zellen der hungernden Kulturen, soweit sie der Länge nach wachsen, von einem riesigen Safttraum erfüllt, der Plasmabeleg ist dünn, nur am wachsenden Scheitel etwas dicker.

Das Glykogen imprägniert in gut ernährten Zellen fast das ganze Plasma. Ist es weniger reichlich, dann sind es scharf umschriebene Plasmapartien, welche Glykogen aufweisen.

Das Hyaloplasma ist nur an der wachsenden Spitze besser sichtbar, doch auch hier treten in dasselbe von Zeit zu Zeit einzelne Körnchen hinein. Etwas weiter unterhalb der Spitze ist es unmöglich, mikroskopisch einen Hyaloplasmasaum von meßbarer Dicke zu beobachten.

In rasch wachsenden, besonders in besser ernährten Zellen zeigt der distale Teil des Plasmas schon bei schwachen Vergrößerungen sehr deutlich die s. g. fibrillären Strukturen. Bedeutend schwächer sind diese in dem mittleren oder basalen Teil zu sehen. Da die Basidioboluszelle während des Wachstums auch mit starken Linsen bequem zu beobachten ist, so eignet sie sich sehr gut zur Erforschung der scheinbaren, längs gerichteten „Fibrillen“.

Die fibrilläre Plasmastruktur des Basidiobolus wird durch zwei verschiedene Erscheinungen gebildet. Einerseits ist der Plasmabeleg der großen Safräume der basalen und der mittleren Partie der Zelle nie glatt, sondern mit niedrigen beweglichen, ihre Gestalt verändernden, faltenförmigen Wulsten und Rippen bedeckt, wie solche J. Hanstein (Einige Züge aus der Biologie des Protoplasmas S. 5—7) beschrieben hat. Diese wogenförmig sich erhebenden Plasmafalten, auf welchen die Körnchen in verschiedenen Richtungen strömen, verlaufen zwar in verschiedenen Richtungen, verästeln sich sogar netzförmig, in den langen zylindrischen Zellen verlaufen sie jedoch meistens, wenn auch nie streng den Zellrändern parallel, doch im großen und ganzen in der Längsrichtung und erscheinen bei schwacher Vergrößerung fibrillenähnlich. Es sind jedoch nur superfizielle Bildungen des Plasmas. In dem Stadium der Zellsystole kontrahiert sich das dünne Plasma des Vakuolenbelege an diese Falten und Rippen, welche zu den oben beschriebenen pseudopodienähnlichen Plasmasträngen werden und als solche selbst in die fortschreitende Plasmamasse eingezogen werden.

Viel schöner, ja sehr stark ausgesprägt ist die fibrilläre Struktur der plasmareichen, apikalen Zellspitze, in welcher große, rundliche oder ovale Vakuolen manchmal ganz fehlen. Hier wird die fibrilläre Plasmastruktur vorgetäuscht durch ein System von sehr schmalen, kürzeren oder länglichen, manchmal verzweigten, meist längsgerichteten, immer wechselnden, lakunären Vakuolen. Die „Lacunae“ verändern beständig ihre Größe, Gestalt und Lage, manche verschwinden ganz oder vereinigen sich mit benachbarten oder mit gewöhnlichen Vakuolen, andere werden an dem Scheitel der Zelle neu gebildet. Ihr Inhalt ist stärker lichtbrechend als derjenige der

gewöhnlichen Vakuolen, ist glykogenfrei, die Umrissse sind gegen das Plasma hin sehr scharf. Gegen die wachsende Spitze zu konvergieren sie häufig bogenförmig. Als ganzes scheint dieses „Lakunarsystem“ der inneren Kanalisation derselben zu dienen, ein inneres Versorgungs- und Drainagesystem vorstellend. Es sind also in der wachsenden Basidioboluszelle unter den interplasmatischen Saftäumen einerseits die Vakuolen, andererseits die „Lacunae“ zu unterscheiden, von welchen die ersten gegen die ruhende Basis wandern, die Lakunen in dem apikalen Teil angesammelt sind. Manche ganz kleine Lakunen entstehen hier und vergrößern sich nachträglich, andere werden von unten gegen die wachsende Spitze hin verschoben, wieder andere verlängern sich gegen die Basis, oder wandern in dieser Richtung. Die letzte Richtungsbewegung ist am bequemsten zu untersuchen. Die Lakune verlängert sich gegen die Basis, fließt mit anderen zusammen, die tieferen entleeren ihren Inhalt in die Vakuole des Zellinnern, diese in die basale Vakuole, und aus dieser endlich entleert sich bei der Systole der Zelle ihre Flüssigkeit nach außen.

Das Lakunarsystem scheint im Pflanzenreiche sehr verbreitet zu sein. Ein Teil der Physoden Crato's ist sicher mit den Lakunen des Basidiobolus identisch. B. Nemeč hat es als reizleitende Struktur beschrieben; gute Abbildungen davon in den Zellen des *Allium* und der *Tradescantia* hat G. Haberlandt (Berichte der deutschen bot. Gesell. 1901. XIX. S. 569. Taf. 32) geliefert und mit reichen Literaturangaben versehen. In der zoologischen Literatur — nachdem wahrscheinlich Adamkiewicz als erster verwandte Gebilde gesehen hat — ist in den letzten zehn Jahren eine wahre Flut von diesbezüglichen Untersuchungen publiziert worden. Es scheinen auch einerseits das s. g. „Apparat endozellolare“ Golgi's, andererseits die „Trophospongien“ Holmgren's, die zahlreichen Beobachtungen von T. Browicz an den Leberzellen alle in den Kreis verwandter Lakunensysteme der Zelle zu gehören. Eine zusammenhängende Beschreibung der botanischen Befunde dieser inneren Versorgungs- und Kanalisationssysteme der Zelle wäre sicher eine dankenswerte Untersuchungsaufgabe.

Sind die Lakunen interplasmatische, safterfüllte Räume, so ist ihre längliche Gestalt und ihre Richtung durch die nicht näher sichtbaren, länglichen, längs gerichteten Strukturen des Plasmas selbst bedingt. Die oben erwähnten Rippen der plasmatischen

Belege des proximalen Teiles der Zelle, sowie die vermeintlichen „Fibrillen“ stellen eben die sichtbare Wirkung der längsgerichteten, nichtsichtbaren, festeren Strukturen des anscheinend homogenen Plasmas dar.

Ob das Lakunärsystem an dem Bewegungswachstum unmittelbar beteiligt ist, oder nur bei dem normalen Stoffwechsel der lebenden Zelle und der Bildung der Membran unterstützend mitwirkt, müssen erst weitere Beobachtungen zeigen. Die wechselnden Gestalten der Lakunen sind natürlich eine passive Folge der inneren Bewegungen des Plasmas.

3. Das meristische Wachstum unter Hemmung des Bewegungswachstums.

Keimt die kuglige Konidie des *Basidiobolus* in reinem Wasser mit einem dünnen Keimschlauch, so wird durch das Wasser das Bewegungswachstum induziert. Kommt diese Keimhype in die Luft, so wird infolge der Transpiration das ganze Plasma der Keimhype in die runde Sekundärkonidie umgebildet, das Bewegungswachstum wird infolge der äußeren Ursachen gehemmt. In beiden Fällen ist das meristische Wachstum, die Bildung neuer Zellindividuen ausgeschlossen.

In der Abhandlung „Über den Einfluß äußerer Bedingungen auf die Wachstumsweise des *Basidiobolus ranarum*, Flora 1896“ habe ich zwei Mittel angegeben, unter deren Wirkung das meristische Wachstum und Bewegungswachstum ungleichmäßig gehemmt werden; es sind: die höhere Konzentration der osmotisch wirksamen Stoffe in dem flüssigen Medium, so wie die als Nahrung sehr gute, osmotisch nur einen niedrigen Wert zeigende Glukose und Ammoniumsulfatlösung.

Daß die hohe Konzentration das Bewegungswachstum (resp. Streckungswachstum) stark hemmt, dagegen viel weniger die Zellbildung beeinflußt, konnte ich am Zuckerrohr nachweisen (Over den groei van riet op zouthoudenden Grond, Archief voor Java-Suikerindustrie VI, 1898, 493). Auf der Plantage Klidang wurde das Zuckerrohr unmittelbar am See im Bereiche der Nipaformation gepflanzt. Zwischen dem Zuckerrohr wuchsen hier *Acrostichum aureum* und *Conyza indica*, typische Pflanzen der Nipaformation. Das Zuckerrohr, welches 9 Monate alt war, maß bei der normalen Stengeldicke von 20—30 mm statt über 2 m nur 0.3—0.5 m.

Während bei in normalen Erde wachsenden Rohrstengeln die Länge der unteren Internodien 65 bis 160 mm beträgt (zahlreiche Messungen sind angegeben bei I. H. Wakker, de Sereh-Ziekte 1897), habe ich bei dem sonst ganz gesunden Salzrohr folgende Längen der aufeinander folgenden Internodien (oberhalb der Erde) notiert: 21, 22, 19, 16, 15, 17, 18, 18, 19, 13, 10, 5 mm. Die Zellen des Parenchyms waren entsprechend kürzer. Nach der normalen Dicke der Internodien und der Vegetationsspitze so wie nach der Zahl der Internodien (viele von ihnen steckten infolge ihrer Kürze beim Umgraben unter der Erde) zu urteilen, war hier die Bildung der Zellen nicht oder nur wenig gehemmt, stark dagegen das Streckungswachstum.

In 5% Na Cl enthaltenden Peptonagar wachsen die Zellen des *Basidiobolus* zunächst in die Länge, doch nicht so bedeutend wie in salzloser Gallerte, ihre Vakuolen sind klein, ihre Wachstumsbewegung langsam. Im Verlaufe der nächsten 2 Tage werden immer kürzere Zellen gebildet, das Schrittwachstum hört ganz auf, die neugebildeten apikalen Zellen bleiben elliptisch, endlich nach einigen Tagen kommen sogar ganz runde apikale Zellen, welche gar nicht in die Länge wachsen, zum Vorschein. Solche isodiametrische Zellen kann man in die neue Gallerte von gleicher Zusammensetzung übertragen. Die Zellen teilen sich in verschiedenen Richtungen des Raumes, werden immer kleiner, wachsen fast gar nicht in die Länge, bilden kompakte Haufen.

Solange das Bewegungswachstum, also Längenwachstum nicht ganz gehemmt ist, reagieren die Zellen auf entsprechende tropische Reize mit Richtungswachstum, resp. Richtungskrümmung. Ist dagegen das Bewegungswachstum gehemmt, so sind gleichzeitig alle tropischen Reaktionen gehemmt. Die letzteren kommen doch nur mit Hilfe des Bewegungswachstums zustande. Die weiter assimilierende und sich teilende Zelle ist in den Zustand der tropischen Bewegungsstarre geraten.

Die Wachstumsrichtung der Pilze wird besonders durch die chemotropischen Reize beherrscht, und zwar unter diesen zunächst durch die negativ-chemotropische Wirkung der eigenen Exkretstoffe, welche die zentripetale, radiäre Wachstumsweise der Kolonien diktiert, durch die positiv-chemotropische Wirkung der guten Nährstoffe, durch den Aërotropismus. Auf alle genannten Reize reagieren die genannten kugligen Zellen des *Basidiobolus* nicht mehr.

Es drängt sich die Frage auf, ob jetzt der Rezeptionsvorgang oder die Reaktionsfähigkeit des Plasmas oder die beiden aufgehoben sind?

Werden die kugligen Zellen in eine Lösung von etwas niedrigerer Konzentration gebracht, so erscheint bald ihr Plasma polar gebaut, im Verlaufe von wenigen Stunden wachsen die Zellen der Länge nach, reagieren auf tropische Reize, die Starre ist verschwunden.

Bequemer als mit Medien von höherer Konzentration der osmotisch wirksamen Stoffe ist die Bewegungsstarre des Basidiobolus mit der sonst so guten Nährlösung: Glykose und Ammoniumsalze herbeizuführen. Zu der Beschreibung aus dem Jahre 1896 (a. a. O.), wie das Palmellastadium des Basidiobolus zu bekommen ist, möchte ich hier folgendes hinzusetzen.

Auf 2%-iger Agargallerte mit 1—5% Glykose und 0.5—1% Ammoniumsulfat wächst der Basidiobolus sehr gut, dicke, wenig nutierende, glykogenüberfüllte Hyphen bildend. Die Zellen teilen sich rasch, jedoch ist der Vakuolenraum der Zelle kleiner als in den 1% Peptonkulturen und die Querwände sind infolge des Schrittwachstums nicht besonders zahlreich. Die Zellen sind sehr dick, jedoch etwas kürzer, die Zuwachsbewegung langsamer. Im Verlaufe von etwa 2 Tagen werden die apikalen Zellen immer kürzer, die subapikalen dagegen keilförmig, breit am apikalen Ende, schmal an der Basis. Infolge der Hemmung des Längenwachstums und des Nachwanderns des Plasmas in das apikale Ende wird dieses immer breiter. Die Zellen teilen sich dann in immer kürzere, zunächst noch elliptische, dann rein isodiametrische, immer kleinere, bis endlich an der Spitze reine Palmellazellen erscheinen, bei welchen die Richtung der Teilungsebene der Zelle von der Richtung der tropischen Bewegungsreize unabhängig erscheint. Diese Zellen zeigen auch kein Bewegungswachstum.

Werden ältere Palmellazellen auf frischen Nähragar, von gleicher Zusammensetzung gebracht, so bilden sich nur Palmellahaufen. Dagegen kann man in erst gebildeten Palmellazellen oder, was noch besser gelingt, in solchen Zellen, die normal weiter wachsend im Verlaufe von wenigen Stunden apolare Palmellen liefern werden, das Bewegungswachstum durch den Sauerstoffmangel induzieren. Werden solche Agarkolonien mit einem großen Deckglas bedeckt, so fangen die Zellen an, in der Randrichtung aërotropisch rasch der Länge nach zu wachsen. Liegen solche längswachsende Zellen in der Nähe eines Sprunges in dem Deckglas, so krümmen sie

sich gegen die Luftquelle seitlich oder sogar in der der vorigen umgekehrten Richtung zurück. Kommen dagegen die wachsenden Hyphen in die Nähe des Deckglasrandes in eine gewisse Tension des Sauerstoffs, so hören sie auf zu wachsen und bilden hier wiederum nur kuglige Palmellen. Noch schöner tun es solche Hyphen, welche bis über Deckglasrand in die unbedeckte Agarschicht hineingewachsen sind.

Die negativ chemotropisch wirkenden Exkretstoffe der Kolonie können also in dieser Nährlösung eine tropische Reaktion in späteren Stadien nicht hervorrufen, ebenso wenig vermag die positiv chemotropisch wirkende Nährlösung die Bewegungsstarre zu überwinden. Doch noch in diesem Stadium der Starre wirkt der positive Aërotropismus anregend. Die Möglichkeit der Reaktion ist also vorhanden, nur muß der Rezeptionsvorgang entsprechend wirken. Man möchte annehmen, da die Fähigkeit der Reaktion als noch erhalten bewiesen wurde, daß bei Luftzutritt, Glukose und Ammoniumsulfat, bei der dadurch bewirkten guten Ernährung der Rezeptionsvorgang mancher chemischen tropischen Reize gehemmt wird, daß diesbezüglich die Narkose eingetreten ist. Doch lassen sich auch gegen diese Annahme einige Bedenken geltend machen, auf welche ich jedoch um nicht mehr mit Hypothesen zu operieren, nicht eingehen will.

Die Kultur der Basidioboluspalmellen auf frischem Glykose + Ammoniumsulfatagar, welche nur Palmellen bildet, soll ein willkommenes Objekt sein, die Erscheinungen des Betriebsstoffwechsels bei dem meristischen Wachstum allein, ohne Trübungen durch das Bewegungswachstum, zu zeigen.

4. Das Bewegungswachstum unter Hemmung des meristischen Wachstums

Alle Entomophptoreen gelten, so weit mir bekannt, bis jetzt als obligate Parasiten, da es noch niemandem gelungen ist, sie in einer künstlichen Nährlösung zu kultivieren. Daß aber die künstliche Kultur der Entomophptoreen, welche auch eine hohe praktische Bedeutung erhalten kann, gelingen wird, zeigt der Umstand, daß die damit infizierten Insektenleichen auf einen Peptonagar gelegt, viel mehr Konidien bilden als ohne diesen, sogar reiche und üppige, später konidienbildende Hyphenbündel, außerhalb, jedoch neben der Leiche unter diesen Bedingungen bilden. Es wird also doch

ein Teil der Nährlösung assimiliert. Versucht man dagegen die Hyphen oder Konidien der Entomophthoreen auf einer gewöhnlichen Nährlösung zur Keimung zu bringen, so bekommt man gleich die Konidienträger, welche mit der Konidie enden; diese bildet dann die Tertiär-, die Quartärkonidie u. s. w. bis zu vollständiger Erschöpfung. Das Bewegungswachstum dauert fort, das meristische Wachstum ist sistiert.

Die Hemmung des meristischen Wachstums, welche in diesem Fall sehr klar demonstriert wird, ist offenbar durch den Mangel eines noch unbekanntes Reizes in der Nährlösung bedingt, welcher das Assimilationswachstum induziert. Ich habe versucht, durch Bedecken der keimenden Konidien der *Entomophthora radicans* mit einer dünnen Schicht Nähragar die Pflanze zur Assimilation zu zwingen, habe auf diese Weise sogar lange vegetative Hyphen erhalten, bin jedoch bei der etwas schmutzigen Arbeit nicht zu reinen Kulturen gekommen.

Die Hemmung des Assimilationswachstums, welche bei *Empusa* oder *Entomophthora* leider so leicht zu sehen ist, versuchte ich bei *Basidiobolus* durch Nahrungsmangel zu erzielen. Indessen geht dabei der *Basidiobolus* zur Bildung der geschlechtlichen Dauersporen über, und nur in den wenigen Stunden vorher kann man rasches Schrittwachstum ohne Zellteilungen sehen. Eine graphische Darstellung des wahrscheinlich nur wenig durch die Assimilation getrüben Bildes habe ich schon oben geliefert.

Bei dem Bewegungswachstum werden chemische Betriebsstoffe und Baustoffe zur Bildung der Membran verbraucht. Es führt auch das reine Bewegungswachstum, wie oben von Entomophthorakonidien erzählt wurde, zur Erschöpfung der Zelle. Im Verlaufe des Wachstums wird die Zelle substanzärmer und kleiner.

5. Die gestaltende Wirkung der chemotropischen Reize.

Oben wurde gezeigt, daß die *Basidiobolus*-zelle erst dann das Bewegungswachstum zeigt, wenn das Plasma, durch äußere Ursachen polar geordnet, polare amöboide Bewegung im Innern der Zellhaut ausführt. Die Richtung dieser polaren Plasmabewegung hängt von den äußeren Reizen ab. In diesem Kapitel möchte ich nachweisen, daß diese Richtung durch die chemotropischen Reize beliebig verändert werden kann. Dadurch entstehen zunächst die chemotropischen Krümmungen der Zelle, welche infolge der Kürze der

plastischen, wachsenden Zellmembranpartie fixiert werden. Dadurch kann aber jeder beliebige, wenn auch vorher ruhende Punkt der Oberfläche des Plasmas zum Vegetationspunkt werden, es können sogar mehrere Vegetationspunkte auf einer Zelle zugleich induziert werden. Infolge des Reizes resultiert dann nicht mehr eine tropische Krümmung, sondern eine Neubildung, welche die Gestalt der wachsenden Zelle mehr oder weniger, manchmal sehr bedeutend verändert. Bei höheren Pflanzen trennen wir aus Bequemlichkeitsrückichten die morphotischen Reaktionen von den tropischen, bei einer einzelligen Pflanze, wie *Basidiobolus* ist zwischen den beiden anscheinend so verschiedenen Vorgängen eine durchgreifende Differenz nicht zu finden, durch die Übergänge sind beide verbunden.

Zwei Reihen von Versuchen sollen es zeigen.

Was die erste Versuchsanstellung anbelangt, so verfähre ich auf folgende einfache Weise, die ich auch für Hörsaalprojektionen empfehlen kann. Es wird zunächst in einer flachen Schale auf einer Agargallerte von genau bekannter chemischer Zusammensetzung, aber mit Zusatz von Kongorot, die Kultur des *Basidiobolus* angesetzt und zur Bildung einer, bis 1 cm breiten Kolonie gewartet. In dieser liegen alle Zellfäden dicht nebeneinander, radiär, also mikroskopisch fast parallel geordnet, die Zellmembranen intensiv rot gefärbt. Von der Randzone einer solchen üppig wachsenden Kultur werden quadratische, einige Millimeter breite, intensiv rot gefärbte Stücke herausgeschnitten und in eine neue Agargallerte von gleicher Agarkonzentration, jedoch von anderer eben zu prüfender, chemischer Zusammensetzung im Momente des Erstarrens untergetaucht. Nach dem Erstarren wachsen bald die Zellen des Pilzes weiter und die Art und Weise des Wachstums unter der Wirkung neuer Agargallerte läßt sich leicht mit der früheren vergleichen, indem neu gebildete Membranpartien farblos bleiben, während die früheren, rot gefärbten als Vergleichsmaterial daneben liegen.

Schneiden wir ein quadratisches Stückchen aus einer rotgefärbten, alten, 1%-igen Peptonkultur heraus, tauchen es in einer frischen, auch 1%-igen Peptonagargallerte unter, so sind nach einer Stunde bei 24° C. Temperatur die Spuren des weiteren Wachstums schon deutlich, in der folgenden zweiten Stunde beobachten wir sehr gut die tropischen Wachstumsvorgänge, später strahlen die neugebil-

deten Hyphen schon radiär nach allen Seiten von der roten Impfstelle aus. In dieser sehen wir die alten Hyphen parallel nebeneinander geordnet, einzelne Zellen der Hyphen zeigen eine gut ausgeprägte Polarität.

Die Polarität der Basidioboluszelle kommt in folgenden Erscheinungen zum Vorschein. Die Zelle wächst nur mit ihrem apikalen Ende, ohne bei dieser Vorwärtsbewegung durch die wenig bedeutende zirkumnutierende Bewegung beeinflusst zu werden. Der Zellkern befindet sich der wachsenden Spitze etwas näher als der Basis. Bei dem basalen Ende der Zelle liegt die große Vakuole. Das Protoplasma gleitet beim Wachstum immer weiter von der Basis der Zelle nach vorne, bei rascher Bewegung schrittweise neue Querwände am basalen Ende der Zelle bildend. Die tiefer liegenden Zellen des Fadens wachsen seitlich aus, jedoch nur aus ihrem apikalen Ende dicht unter der Querwand nächst höherer Zelle.

Die Polarität der Basidioboluszelle läßt sich nun durch die oben beschriebene einfache Versuchsanstellung beliebig beeinflussen und ändern, ja sogar ganz umkehren. Im Verlaufe der zweiten Stunde läßt sich dabei folgendes beobachten.

Die apikalen Zellen wachsen ungestört in früherer Richtung nach vorwärts in die neue Nahrung, anders dagegen die Zellen

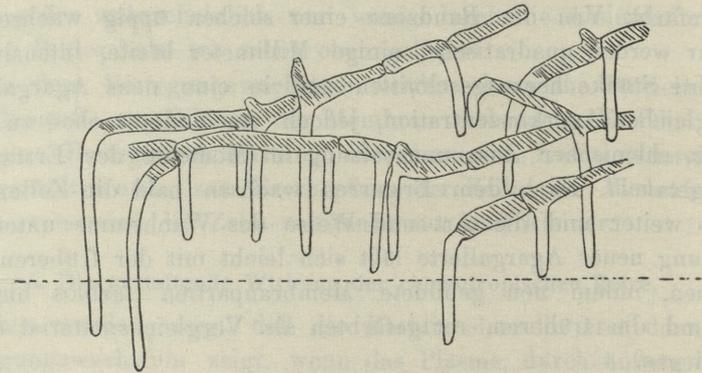


Fig. 6.

längs der Seitenwände des Impfblockes. (Zur Erläuterung dient Fig. 6, auf welcher die rotgefärbten Membranteile, also die alten Zellgestalten schraffiert sind). Die apikalen Zellen der Seite des Blockes ändern tropisch ihre Wachstumsrichtung und richten sich

senkrecht zur Schnittfläche des Impfblockes. Auch alle subapikalen Zellen des Fadens fangen an, stark zu wachsen. Die Wachstumsrichtung dieser Zellen ist jetzt senkrecht zur Schnittfläche, grade in die neue Nahrung. Doch ist die Stelle, auf welcher diese Zellen bei ihrem Längenwachstum seitlich auswachsen, irgend ein Punkt auf der der frischen Nahrung zugekehrten, langen Längskante, während er früher auf die apikale Ringzone beschränkt war. Die gegenüberliegende Längskante der Zelle ist jetzt zur Basis geworden, von welcher das Plasma sich in ihrer Bewegung entfernen wird. Und es wird anscheinend kein Punkt einer langen, geraden, der Agar-schnittfläche parallelen, zylindrischen Zelle speziell zur Bildung des wachsenden Zellastes bevorzugt. Bald wächst die Zelle auf ihrem früheren apikalen, bald auf basalen Ende oder irgendwo in der Mitte. Ja, es kommt vor, daß die Zelle an zwei oder in seltenen Fällen sogar drei Stellen Ausstülpungen macht und zugleich zu wachsen beginnt, doch später beginnt einer dieser Punkte intensiver zu wachsen, und endlich wandert alles Plasma nur in diesen Ast aus. Die Zelle ist inäquipolar geblieben, doch dem Wechsel der Richtung des Diffusionsstromes der Nahrung um 90 Grad, ist auch die Orientierungsachse der Gleitungsrichtung des Plasmas um 90 Grad gefolgt; die eine Seitenkante ist apikal, die andere basal geworden, während die früheren Polpunkte neutral bleiben.

Ähnlich verhält sich das Wachstum der Zellen auf der basalen Kante des Impfblockes. Die richtende Wirkung des Diffusionsstromes ist hier der früheren Richtung entgegengesetzt. Die zahlreichen Zellen fangen an, hier an der Basis zu wachsen, andere seitlich neben der Basis, wieder andere, welche schon früher in der früheren Richtung etwas ausgewachsen waren, richten tropisch die wachsende Spitze in entgegengesetzter Richtung (Fig. 7). Es gelingt also bei *Basidiobolus* die ausgesprochene Polarität der Zelle mit Hilfe chemischer Reize in beliebiger Weise zu lenken, ja total umzukehren.

Bei *Basidiobolus* ist es weiter klar, daß die morphologische Polarität der Zelle und der Zellkolonien eine notwendige Folge der Bewegungsrichtung des in der Zellmembran eingeschlossenen und gleitenden Plasmas ist. Nur weil es gelingt, die amöboidale Plasmabewegung des *Basidiobolus* chemotaktisch zu lenken, resultieren als bleibende Wirkungen die tropisch gekrümmten Zellmembranen, die an sonst unerwarteten Stellen erfolgenden Zellauswüchse — die

äußere, durch die bleibenden Zellmembranen gekennzeichnete Gestaltung des Pilzes, als dessen Chemomorphose. Und nur weil das Plasma des Pilzes auf Richtungsreize mit ihrer amöboidalen Bewegung einseitig reagiert, bekommen wir die Erscheinung der zwar

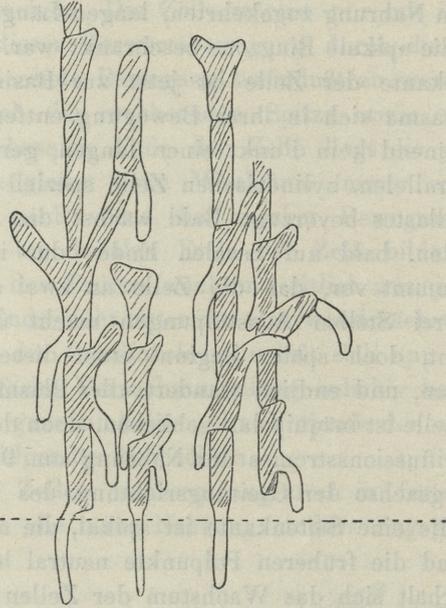


Fig. 7.

mit Wechsel der Richtung des Reizes labilen, jedoch ausgesprochenen Polarität. Die physiologische Polarität des Plasmas ist also primär, ihr folgt zwangsweise die morphologische Polarität der Zellen und Zellkolonien. Wird auch bei einer assimilierenden Basidioboluszelle die gleitende Richtungsbeziehung des Plasmas gehemmt, so erlischt auch, wie ich an anderer Stelle der Abhandlung zeige, deren Polarität.

Die Umkehrung der Bewegungsrichtung des Plasmas erfolgt aber auch unter ganz normalen Verhältnissen, nämlich während der Befruchtung. Die kuglige Zygote bildet sich bekanntlich an der Grenze zweier kopulierenden Zellen. Schreiten die beiden Schwesterzellen zur Kopulation, so ziehen sich ihre Plasmen aus den häufig langgestreckten Zellen zu deren Grenzmembran zurück,

das Plasma der hinteren Zelle des Fadens bewegt sich jetzt also nach vorwärts in der gewöhnlichen Wachstumsrichtung, das Plasma der vorderen Zelle dagegen in entgegengesetzter Richtung, kehrt also zurück.

Oben wurde erwähnt, daß beim Wechsel der Richtung des chemotropischen Reizes die Zelle an den alten, nicht mehr wachsenden Stellen zu wachsen beginnt, an den Stellen, deren Membran durch das Kongorot tief tingiert worden ist. Manchmal geschieht es sogar an mehreren Stellen zugleich, in welchen Fällen das Plasma der behäuteten Zelle einer Myxoamöbe von wechselnder Gestalt ungemein ähnlich wird. Doch dauert eine solche Multipolarität der Basidiobolus-zelle in diesem Fall nicht lange, einer der wachsenden Vegetationspunkte gewinnt die Oberhand, das Plasma der ganzen Zelle zieht in der Richtung desselben, andere Vegetationspunkte ganz verlassend und entleerend. Bei der Betrachtung der Zellen mit zunächst mehreren gleichzeitigen Vegetationspunkten möchte man gerne die Betätigung des einzigen Zellkernes an der Wachstumsbewegung erforschen. Die Lokalisation des Reaktionsstelle des Plasmas ist in solchen Fällen von der Kernlage unabhängig, aber auch an dem Rezeptionsvorgang scheint der Zellkern nicht beteiligt zu sein. Es scheint die tropische Richtungsbewegung ohne direkte Betätigung des Zellkernes, nur im Plasma zu erfolgen. Doch ist es mir bei Basidiobolus nicht gelungen, darüber ein entscheidendes Experiment anzustellen, ein solches wäre bei anderen Organismen leichter zu bewerkstelligen.

Eine andere bequeme Methode, tropische Wachstumsrichtungen und dadurch auch dauernde, ungewöhnliche Gestaltungen durch chemische Reize hervorzurufen, besteht darin, daß man Basidiobolus (oder andere Pilze), auf einer Agargallerte ohne gelöste Nährlösung, jedoch mit sehr kleiner Menge gut geschüttelten Olivenöls wachsen läßt. Statt Olivenöl kann man Kakaobutter, oder Lecithin gebrauchen. Schöne Bilder werden erhalten, wenn man Olivenöl mit Lecithin mischt und mit Chlorophyll färbt. Falls man nur dafür sorgt, nicht zu viel Fettsubstanz dem Agar zuzusetzen, so findet man nach dem Erstarren des Agars in der Petrischale nur kleine, voneinander entfernte kreisförmige Fettröpfchen auf der Oberfläche der Gallerte, zwischen welchen man einen Pilz impfen kann. Die Sphäre der tropischen Wirkung des Tropfens ist sehr klein, gewöhnlich ist die gestaltende Wirkung erst dann sichtbar, wenn

eine Zelle bei dem Vorwärtswachsen dasselbe tangiert oder durchquert.

In solchem Nähragar untergetauchte, also ohne Berührung mit den Fetttropfchen wachsende Zellen hungern und sind in diesem Hungerstadium sehr empfindlich gegen verschiedene, unberechenbare lokale Reize des Mediums. Nicht nur bedeutende tropische

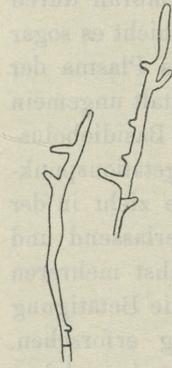


Fig. 8.



Fig. 9.

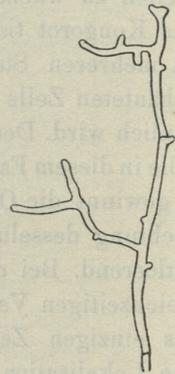


Fig. 10.



Fig. 11.

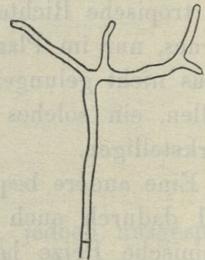


Fig. 12.

Krümmungen sind an ihrem wachsenden Ende zu sehen, sondern es bilden sich häufig neue, manchmal sogar zahlreiche (bis 10) neue Vegetationspunkte, in welche das Plasma amöboidal gleitet und welche Verzweigungen bilden. Es können dann zu gleicher Zeit mehrere Zelläste wachsen. Einige solcher verästelten Zellen zeigen Fig. 8—12 bei schwacher Vergrößerung.

Kommt eine der Zellen in die Nähe eines Fetttropfchens, so wächst sie entweder in gerader Richtung weiter, oder krümmt ihre Spitze gegen dieses, oder — und das geschieht am häufig-

sten — bildet sie einen oder sogar mehrere Äste, welche gegen das Tröpfchen wachsen und dieses peripherisch umwachsen. Solche Zellen verzweigen sich weiter und reichlich an der Oberfläche des Tropfens, dringen immer tiefer in dieses hinein, und als wenn sie in eine Falle geraten wären, verlassen sie es bis zur Bildung der Konidien nicht mehr. Die Zelläste sind jetzt sehr dicht, kurz, unregelmäßig gekrümmt und bilden endlich einen dichten Knäuel. In großen Knäueln kommt es zu wiederholten Zellteilungen; solche bilden nach dem Erschöpfen des Fettes reichlich Konidien und Zygoten. Die kleinen Knäuel bleiben aber gewöhnlich nur ein seitliches Anhängsel einer weiter wachsenden Basidioboluszelle, und sind in diesen Fall von verschiedenen Haustorien der parasitischen Pilze (Uredineen, Entyloma, Peronospora) morphologisch nicht zu unterscheiden. In der Fig. 13 — 15 sind einige solcher Haustorien abgebildet.

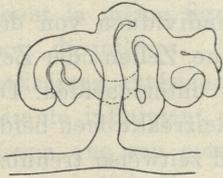


Fig. 13.

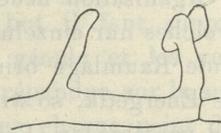


Fig. 14.

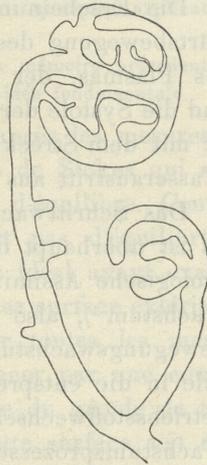


Fig. 15.

Es hängt von äußeren Bedingungen, also von dem Experimentator ab, ob die Basidioboluszelle vegetativ wächst, Konidien oder geschlechtliche Zygoten bildet, ob sie apolar, polar oder multipolar, kuglig oder länglich, länger oder kürzer, dünner oder dicker, gerade oder gekrümmt, unverzweigt oder verzweigt wird, in der früheren oder in ungekehrter oder seitlicher oder sogar in mehreren Richtungen zugleich wächst. Da alle diese Wachstumsmodi infolge der starren Membranhaut gestaltend wirken, so ist die äußere Gestaltung der Basidioboluszelle nur die Folge der äußeren, chemischen Wirkungen, eine Chemomorphose derselben. Überblicken wir verschiedene bis jetzt bekannte Chemomorphosen der Pilze, so findet man darin recht heterogene Erscheinungen. Sehr häufig begegnen

wir einer Hemmung des Bewegungswachstums, welche zur Bildung rundlicher, nicht der Länge nach sich streckender Zellen führt. Bei *Aspergillus niger* wirken auf solche Weise Chloroform oder Jod. In anderen Fällen wird dagegen das meristische Wachstum mancher Zellen sistiert, wie z. B. bei *Aspergillus* in Thionatkulturen. In anderen Fällen wieder wird die eine oder die andere Wachstumsweise nur beschleunigt (Interferenzbildung), oder auch qualitativ abgeändert wie in oben beschriebenen Versuchen mit *Basidiobolus*.

Zusammenfassung.

Die Erscheinung des Schrittwachstums ermöglicht in der Vorwärtsbewegung des *Basidiobolus* zwei aufeinander folgende Phasen des Plasmas, der Expansion und der Kontraktion, die Diastole und die Systole der Zelle zu unterscheiden. Die Diastole des Plasmas ist mit dem Streckungswachstum identisch. Die Systole ist mit dem Wasseraustritt aus der basalen Vakuole der Zelle verbunden.

Das Schrittwachstum kann auch ohne Assimilation fort dauern. Es ist überhaupt das Assimilationswachstum (van Thieghem; morphologische Assimilation Roux, Vermehrungswachstum, meristisches Wachstum¹⁾, also die Organisation neuer Zellindividuen von dem Bewegungswachstum, welches nur einzelne Organe, Zellen oder Zellteile in die entsprechende Raumlage bringt, zu unterscheiden. Der Betriebsstoffwechsel, die Energetik, so wie die Reizreaktionen beider Wachstumsprozesse sind verschieden. Beide sind zeitweise trennbar, normal wirken sie harmonisch zusammen.

Die Vorbedingung für die tropischen, sowie für die Gestaltungsreaktionen der Zelle ist das Vorhandensein des Bewegungswachstums; die Hemmung des Bewegungswachstums erzeugt die Starre, sein Vorhandensein wirkt als der allgemeine tropische Tonus.

Die tropischen und die Gestaltungsreaktionen der *Basidiobolus*-zelle sind nur der Ausdruck der taktischen, amöboiden Plasmabewegung im Inneren der durch das Plasma wachstumsfähig gemachten Zellhaut.

¹⁾ Der Terminus Assimilationswachstum ist etwas unangenehm, weil zweideutig. Bei dem Bewegungswachstum erfolgt doch ebenso der Verbrauch der Assimilate. Vielleicht ist der hier benutzte Terminus „meristisches Wachstum“ in dem J. Massart schon von Merismus gesprochen hat, glücklicher.

51. M. M. P. RUDZKI m. c. *Siła ciężkości w Krakowie, S. Francisco i Dehra-Dun. (La gravité à Cracovie, à S. Francisco et à Dehra-Dun, réduite à l'aide d'une nouvelle méthode).*

1. Introduction.

Il y a deux ans¹⁾ j'ai proposé une modification de la méthode dite „de condensation“ de M. Helmert qui sert à la réduction de la gravité. J'avais alors l'intention de revenir à la même question dans un mémoire plus étendu, mais diverses occupations ayant empêché la réalisation de ce projet, j'y ai renoncé et je me suis décidé à publier le présent mémoire, contenant quelques explications et quelques applications de la méthode susdite.

Ayant exposé les principes de la méthode dans mon mémoire précédent, je pense, qu'il suffira maintenant d'exposer brièvement son idée fondamentale.

La détermination de la figure du géoïde d'après les mesures de la gravité repose effectivement sur le théorème de Stokes qui suppose un corps dont la surface extérieure est d'équilibre. Comme sur les continents la surface extérieure n'est pas d'équilibre il faut considérer, au lieu de la Terre, un corps idéal ayant exactement la même figure que le géoïde et tel que sa surface extérieure soit d'équilibre. A ce but il faut supprimer toutes les masses attirantes extérieures au géoïde et les remplacer par une couche simple infiniment mince répandue sur la surface du géoïde de telle façon que son potentiel en chaque point de cette surface soit égal au potentiel dû aux masses extérieures supprimées. Cette opération est possible; on peut l'effectuer à l'aide de méthodes développées par MM. Robin, Korn, Zaremba, Stekloff et Liapunoff, et la seule difficulté consiste en ce qu'il faut former la couche susdite, tandis que la figure du géoïde n'est pas encore exactement connue. Aussi faut-il procéder par des approximations successives. A la première approximation, on peut considérer le géoïde, comme un ellipsoïde de révolution et, quand il s'agit des calculs numériques, même comme une sphère.

Les erreurs qu'on commet, en agissant de la sorte, ont moins d'influence sur les résultats des calculs que les erreurs dans l'évaluation de l'attraction des masses adjacentes à la station donnée.

¹⁾ Sur la détermination de la figure de la Terre d'après les mesures de la gravité. Bull. Astr., tome 22 (1905), pp. 49-76.

Ces dernières erreurs ne peuvent être évitées parce qu'il est pratiquement impossible de représenter exactement à l'aide des formules mathématiques les accidents du terrain et qu'on ne peut apprécier exactement la densité des couches inaccessibles à l'examen direct du géologue.

Admettons donc qu'il est permis de considérer le géoïde comme une sphère. En partant de cette hypothèse on peut introduire une simplification importante, on peut, notamment, former le corps idéal à l'aide de la méthode d'inversion. En désignant le rayon de la sphère par a , on substitue pour un point extérieur de masse m , situé à la distance r au centre de la sphère, un point intérieur de masse:

$$m' = \frac{m \cdot a}{r},$$

situé sur le rayon allant à m à la distance:

$$r' = \frac{a^2}{r}$$

au centre de la sphère. On sait que le potentiel du point intérieur m' défini de la sorte sera, en tout point de la sphère de rayon a , égal au potentiel du point extérieur m .

Tandis que le potentiel ne change pas dans la surface de la sphère, la gravité dans cette surface changera nécessairement, mais il est facile de calculer la différence entre la gravité avant et celle après la substitution des masses intérieures aux masses extérieures. Cette différence, calculée dans l'hypothèse que le géoïde peut être assimilé à une sphère, constitue la première approximation à la correction qu'il faut appliquer à la gravité observée, pour en déduire la gravité propre au corps idéal.

2. Formules.

Dans mon mémoire du Bull. astr. (voyez ci-dessus) j'ai désigné le potentiel des masses extérieures supprimées par E , celui des masses intérieures substituées aux premières par I et la correction de la gravité à faire par f' . Désignons encore le rayon allant à la station considérée par R . Dès lors

$$f' = \frac{\partial E}{\partial R} - \frac{\partial I}{\partial R}$$

On s'explique facilement les signes $+$ devant $\frac{\partial E}{\partial R}$ et $-$ devant $\frac{\partial I}{\partial R}$, si l'on se souvient que la gravité est dirigée dans le sens opposé à celui, dans lequel croît le rayon.

Il faut avant tout calculer les deux potentiels E et I . Imaginons un cône infiniment délié dont le sommet se trouve au centre O de la sphère, soit $d\omega$ l'angle solide au sommet de ce cône et θ l'angle que l'axe du cône fait avec le rayon allant au point attirant. Calculons le potentiel de la masse limitée par la surface de la sphère, les parois du cône et par la surface extérieure des continents.

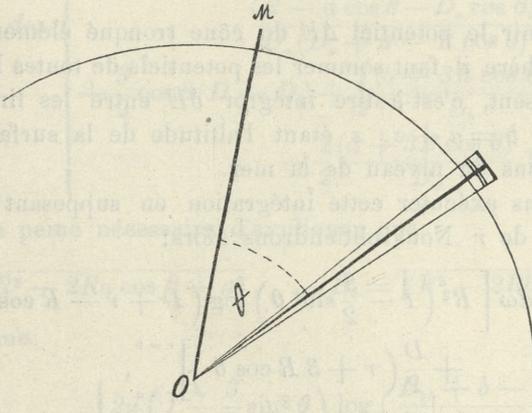


Fig. 1.

A ce but, imaginons cette masse divisée en tranches infiniment minces, parallèles à la surface de la sphère. Soit r la distance de la tranche élémentaire au centre de la sphère, soit δ la densité de cette tranche élémentaire, soit, d'autre part,

$$\overline{OM} = R = a + h$$

la distance du point attiré M au centre, a étant le rayon de la sphère et h l'altitude du point M au-dessus du niveau de la mer. Le potentiel de la tranche élémentaire, précisée tout à l'heure, sur le point M sera

$$\delta E = \frac{\delta_c d\omega \cdot r^2 dr}{\sqrt{R^2 - 2Rr \cos \theta + r^2}}$$

Considérons ensuite la masse intérieure qui dans la méthode d'inversion remplace la tranché élémentaire limitée par le même cône et située à la distance $\frac{a^2}{r}$ au centre O . La densité de cette masse sera: $\delta_c \frac{a}{r}$. Son potentiel sur M sera donc

$$\begin{aligned} \delta I &= \delta_c d\omega \cdot \frac{a}{r} \cdot \frac{r^2 dr}{\sqrt{R^2 - 2R \frac{a^2}{r} \cos \theta + \frac{a^4}{r^2}}} = \\ &= \delta_c d\omega \frac{a}{R} \frac{r^2 dr}{\sqrt{r^2 - \frac{2a^2}{R} r \cos \theta + \frac{a^4}{R^2}}} \end{aligned}$$

Pour obtenir le potentiel ΔE du cône tronqué élémentaire extérieur à la sphère il faut sommer les potentiels de toutes les tranches qui le composent, c'est-à-dire intégrer δE entre les limites $r = a$ et $r = b$, où $b = a + z$, z étant l'altitude de la surface du continent au-dessus du niveau de la mer.

Nous allons exécuter cette intégration en supposant la densité indépendante de r . Nous obtiendrons alors:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \delta_c d\omega \left[R^2 \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta \right) \log \left(D + r - R \cos \theta \right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{D}{2} \left(r + 3R \cos \theta \right) \right]_{r=a}^{r=b}, \end{aligned}$$

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

$$\sqrt{R^2 - 2Rr \cos \theta + r^2} = D.$$

De la même manière nous trouverons le potentiel ΔI de la masse intérieure remplaçant le petit cône tronqué extérieur. Les limites de l'intégration sont les mêmes que dans l'autre intégrale. On obtient:

$$\begin{aligned} \Delta I &= \frac{u}{a} \delta_c d\omega \left[u^2 \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta \right) \log \left(D_1 + r - u \cos \theta \right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{D_1}{2} \left(r + 3u \cos \theta \right) \right]_{r=a}^{r=b}, \end{aligned}$$

où, pour abrégier, on a posé

$$\frac{a^2}{R} = u, \quad \sqrt{\frac{a^4}{R^2} - \frac{2a^2}{R} r \cos \theta + r^2} = D_1$$

Pour avoir l'élément $\Delta f'$ de la correction f' dû au cône élémentaire tronqué extérieur et à la masse élémentaire intérieure qui le remplace, il faut former l'expression:

$$\Delta f' = \frac{\partial(\Delta E)}{\partial R} - \frac{\partial(\Delta I)}{\partial R}.$$

On trouve:

$$(I) \quad \frac{\partial(\Delta E)}{\partial R} = \delta_c d\omega \cdot \left\{ \begin{array}{l} 2R \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta\right) \log \left(\frac{D_b + b - R \cos \theta}{D_a + a - R \cos \theta}\right) \\ + R^2 \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta\right) \cdot \left[\frac{(R - b \cos \theta - D_b \cos \theta)}{D_b (D_b + b - R \cos \theta)} - \right. \\ \left. - \frac{(R - a \cos \theta - D_a \cos \theta)}{D_a (D_a + a - R \cos \theta)} \right] \\ + \frac{3}{2} \cos \theta (D_b - D_a) + \frac{1}{2} \frac{(b + 3R \cos \theta)}{D_b} (R - b \cos \theta) \\ \left. - \frac{1}{2} \frac{(a + 3R \cos \theta)}{D_a} (R - a \cos \theta) \right\}$$

Il est à peine nécessaire d'expliquer que

$$D_a = \sqrt{R^2 - 2Ra \cos \theta + a^2}, \quad D_b = \sqrt{R^2 - 2Rb \cos \theta + b^2}$$

De même:

$$(II) \quad -\frac{\partial(\Delta I)}{\partial R} = \frac{a^3}{R^3} \delta_c d\omega \cdot \left\{ \begin{array}{l} 2u \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta\right) \log \left(\frac{D_{1b} + b - u \cos \theta}{D_{1a} + a - u \cos \theta}\right) \\ + u^2 \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta\right) \left[\frac{u - (D_{1b} + b) \cos \theta}{D_{1b} (D_{1b} + b - R \cos \theta)} - \right. \\ \left. - \frac{u - (D_{1a} + a) \cos \theta}{D_{1a} (D_{1a} + a - R \cos \theta)} \right] \\ + \frac{3}{2} \cos \theta (D_{1b} - D_{1a}) + \frac{1}{2} \frac{(b + 3u \cos \theta)}{D_{1b}} (u - b \cos \theta) \\ \left. - \frac{1}{2} \frac{(a + 3u \cos \theta)}{D_{1a}} (u - a \cos \theta) \right\} \\ + \frac{a}{R^2} \delta_c d\omega \cdot \left\{ \begin{array}{l} u^2 \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta\right) \log \left(\frac{D_{1b} + b - u \cos \theta}{D_{1a} + a - u \cos \theta}\right) + \\ + \frac{D_{1b}}{2} (b + 3u \cos \theta) \\ - \frac{D_{1a}}{2} (a + 3u \cos \theta) \end{array} \right\}$$

avec

$$D_{1a} = \sqrt{u^2 - 2ua \cos \theta + a^2}, \quad D_{1b} = \sqrt{u^2 - 2ub \cos \theta + b^2}$$

Il serait évidemment très ennuyeux de calculer tous les termes des expressions I et II, mais on peut, heureusement, faire certaines simplifications.

Quand il s'agit des masses rapprochées de la station, on peut négliger la courbure de la surface terrestre. Dès lors θ est nul, notre cône tronqué devient un cylindre à axe parallèle à la verticale de la station et l'on a

$$\begin{aligned} D_a &= \sqrt{l^2 + h^2}, & D_b &= \sqrt{l^2 + (h - z)^2} \\ D_{1a} &= \sqrt{l^2 + h^2}, & D_{1b} &= \sqrt{l^2 + (h + z)^2}, \end{aligned}$$

où l désigne la distance horizontale entre le pied de la verticale abaissée du point attiré et le pied de la verticale abaissée du point attirant. On obtient alors après des calculs faciles

$$\Delta f' = \frac{\partial(\Delta E)}{\partial R} - \frac{\partial(\Delta I)}{\partial R} = -\delta_c d\sigma \left[\frac{1}{\sqrt{l^2 + (h - z)^2}} + \frac{1}{\sqrt{l^2 + (h + z)^2}} - \frac{2}{\sqrt{l^2 + h^2}} \right] \quad \text{(III)}$$

où $d\sigma$ désigne un élément de surface.

Pour la commodité du calcul, il faut transformer un peu cette expression, en introduisant la gravité moyenne dans la surface du géoïde γ_m à l'aide de la formule approchée

$$\gamma_m = \frac{4}{3} \pi \delta_m \cdot a, \quad \text{(IV)}$$

où δ_m désigne la densité moyenne de la Terre. On aura maintenant au lieu de III la formule:

$$\begin{aligned} \text{(III bis)} \quad \Delta f' &= \frac{\partial(\Delta E)}{\partial R} - \frac{\partial(\Delta I)}{\partial R} = \\ &= -\frac{3}{4} \cdot \frac{\gamma_m}{\pi} \cdot \frac{\delta_c}{\delta_m} d\sigma \left[\frac{1}{\sqrt{l^2 + (h - z)^2}} + \frac{1}{\sqrt{l^2 + (h + z)^2}} - \frac{2}{\sqrt{l^2 + h^2}} \right]. \end{aligned}$$

Si, au contraire, le cône tronqué élémentaire attirant est loin du point attiré M , on ne peut plus négliger la courbure, et il est

commode de développer l'expression de $\Delta f''$ en série suivant les puissances décroissantes de

$$2R \sin \frac{1}{2} \theta,$$

et de remplacer R par $a + h$ et b par $a + z$. Un examen attentif montre que ce développement ne contient que des termes de degrés impairs et qu'il débute par le terme de degré -3 . Un calcul exact qu'il serait difficile de reproduire ici, montre que le premier terme du développement est:

$$+ \delta_c d\sigma \cdot \frac{z^2}{(2R \sin \frac{1}{2} \theta)^3},$$

quant au terme de degré -5 et les termes suivants, ils sont si petits qu'on peut les négliger entièrement. Donc, pour les masses suffisamment éloignées du point attiré aura-t-on, en remplaçant encore R par a , ce qui est évidemment permis,

$$\Delta f'' = \delta_c d\sigma \cdot \frac{z^2}{(2a \sin \frac{1}{2} \theta)^3}$$

Transformons encore cette formule de la même manière que la formule III et nous pourrons écrire

$$\Delta f'' = \frac{3 \gamma_m}{4 \pi} \cdot \frac{\delta_c}{\delta_m} \cdot \frac{d\sigma}{a} \cdot \frac{z^2}{(2a \sin \frac{1}{2} \theta)^3}$$

En examinant la formule V, resp. V bis, on remarque aussitôt qu'elle ne peut contribuer que des éléments positifs à la correction totale de la gravité. Aussi, indépendamment des limitations imposées par les conditions de la convergence, cette formule ne peut être employée qu'à partir d'une certaine distance, qu'il est aisé de déterminer.

Soit, comme précédemment, M le point attiré, A le point attirant considéré, soit A' le point intérieur qu'on substitue à A . On peut supposer leurs masses égales, puisque dans les conditions terrestres le facteur $\frac{a}{r}$ est toujours très proche de l'unité. Désignons donc la

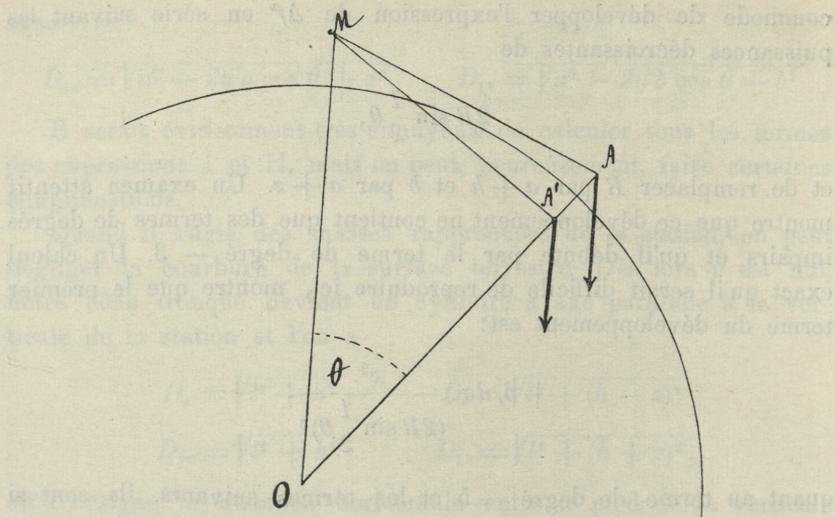


Fig. 2.

masse commune des points A et A' par m . Le point M est attiré par A dans la direction MA avec une force

$$\frac{m}{(MA)^2}$$

et par le point A' dans la direction MA' avec une force

$$\frac{m}{(MA')^2}$$

Mais c'est seulement la composante parallèle à MO qui entre dans la correction $\Delta f'$. On retranche donc de la gravité mesurée en M la composante relative au point A' dont la valeur est

$$\frac{m}{(MA)^2} \cos(OMA)$$

et l'on ajoute la composante relative au point A' dont la valeur est

$$\frac{m}{(MA')^2} \cos(OMA').$$

Comme l'angle OMA' est toujours aigu, la quantité que l'on devra ajouter sera toujours positive. Dans la plupart des cas, l'angle OMA est aussi aigu, c'est seulement pour les points A très rapprochés de M et situés à une altitude $z > h$ qu'il pourra devenir

obtus. Mais ce cas ne nous intéresse pas, puisque la formule V n'est applicable qu'aux points assez distants. Ainsi nous pourrions supposer que les deux composantes, celle relative au point A et celle relative au point A' , sont positives. Il s'agit de savoir dans quelles circonstances leur différence

$$m \left[\frac{\cos(OMA')}{(MA')^2} - \frac{\cos(OMA)}{(MA)^2} \right]$$

sera-t-elle positive. Quant aux numérateurs, on voit tout de suite que l'angle OMA' étant toujours moindre que l'angle OMA , $\cos(OMA')$ sera toujours plus grand que $\cos(OMA)$, quant aux dénominateurs, on voit que pour les points éloignés MA' est inférieur à MA . Ainsi pour les points éloignés la correction est bien positive; elle pourrait cesser d'être positive pour $MA' = MA$.

Je rappelle que

$$MO = R = a + h$$

$$AO = b = a + z$$

$$A'O = \frac{a^2}{b} = \frac{a^2}{a+z} = a - z + \dots$$

On peut donc écrire:

$$(MA')^2 = (a+h)^2 - 2(a+h)(a-z)\cos\theta + (a-z)^2 + \dots$$

$$(MA)^2 = (a+h)^2 - 2(a+h)(a+z)\cos\theta + (a+z)^2$$

et MA' devient égal à MA pour

$$(VI) \quad \cos\theta = \frac{a}{a+h}$$

Posons par exemple

$$h = 1 \text{ km.} \quad (VII)$$

Comme

$$a = 6355,1 \text{ km.},$$

il vient

$$\cos\theta = \frac{6355,1}{6356,1}.$$

L'angle θ , dont le *cosinus* a la valeur ci-dessus, est un peu plus grand que 1° . Ainsi, pour une station dont l'altitude au-dessus du

niveau de la mer ne dépasse pas 1 km. on pourra se servir des formules V ou V bis, au moins à partir d'un degré de distance (111,2 km.). Il n'y a aucun doute, qu'à cette distance le développement de

$$\frac{\partial(\Delta E)}{\partial R} - \frac{\partial(\Delta I)}{\partial R}$$

en série suivant les puissances croissantes de

$$\frac{z}{2a \sin \frac{1}{2} \theta},$$

sera déjà très convergent et qu'on pourra arrêter la série au premier terme, c'est-à-dire au terme

$$\frac{z^2}{(2a \sin \frac{1}{2} \theta)^3}.$$

3. La correction f' .

Les intégrations, que nous avons exécutées, ne concernaient que l'élément dr , il faut encore exécuter les intégrations relatives à l'élément de surface $d\sigma$. Considérons en premier lieu la formule III bis. En désignant l'azimut par α , nous pourrions écrire

$$d\sigma = l \cdot dl \cdot d\alpha.$$

Supposons pour un instant que δ_c et z restent à peu près constants dans un espace de dimensions finies, par exemple entre $l = l_1$ et $l = l_2$ d'un côté et $\alpha = \alpha_1$ et $\alpha = \alpha_2$ de l'autre. Il vient alors

$$\begin{aligned} \text{(VII)} \quad f' &= -\frac{3\gamma_m \delta_c}{4\pi \delta_m a} \int_{l_1}^{l_2} \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} \left[\frac{1}{\sqrt{l^2 + (h-z)^2}} + \frac{1}{\sqrt{l^2 + (h+z)^2}} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{2}{\sqrt{l^2 + h^2}} \right] l \, dl \, d\alpha \\ &= -\frac{3\gamma_m \delta_c}{4\pi \delta_m} \cdot \frac{1}{a} (\alpha_2 - \alpha_1) \left[\sqrt{l^2 + (h-z)^2} + \sqrt{l^2 + (h+z)^2} - \right. \\ &\quad \left. - 2\sqrt{l^2 + h^2} \right]_{l_1}^{l_2} \end{aligned}$$

Passons maintenant à la formule V bis. Ici $d\sigma$ s'écrit

$$d\sigma = a \cdot \sin \theta \, da \cdot a \, d\theta = 2a^2 \sin \frac{1}{2} \theta \cos \frac{1}{2} \theta \cdot d\theta \cdot da .$$

En faisant la même hypothèse que dans le cas précédent nous pourrions exécuter l'intégration. Il viendra

$$(VIII) \quad f'' = -\frac{3}{\pi} \gamma_m \frac{\delta_c}{\delta_m} \cdot \frac{z^2}{8a^2} \cdot (\alpha_2 - \alpha_1) \cdot \left(\frac{1}{\sin \frac{1}{2} \theta_2} - \frac{1}{\sin \frac{1}{2} \theta_1} \right)$$

Les formules VII et VIII sont précisément celles, dont on se servira dans les calculs numériques. Il s'entend de soi-même que sitôt que le terrain est tant soit peu accidenté ou la structure géologique plus variée les formules VII et VIII ne sont à la rigueur applicables qu'à des aires très petites. Heureusement la correction qu'il s'agit de calculer ne porte que sur les dernières (tout au plus sur trois) figures d'un nombre qui en a six et l'on peut se permettre quelque inexactitude, surtout quand il s'agit de calculer la part de la correction due aux masses plus éloignées.

Une question se pose encore. Il semble qu'on ne peut éviter une certaine discontinuité en passant de la formule VII, valable pour les proches distances et où la courbure de la surface terrestre est négligée, à la formule VIII, relative aux masses lointaines et où la courbure est prise en égard. Il n'en est rien pourtant. Toutes les fois qu'il sera déjà permis de se servir de la formule VIII, il sera aussi permis de remplacer la formule VII par le premier terme de son développement en série, soit par

$$(VII) \text{ bis} \quad -\frac{3}{4} \frac{\gamma_m \delta_c}{\pi \delta_m} (\alpha_2 - \alpha_1) \frac{z^2}{a} \cdot \left(\frac{1}{l_2} - \frac{1}{l_1} \right),$$

mais cette dernière expression peut être confondue avec la formule VIII. En effet la différence

$$l - 2a \sin \frac{1}{2} \theta = a \left[\theta - 2 \sin \frac{1}{2} \theta \right],$$

étant de l'ordre de

$$\frac{a \theta^3}{24},$$

est négligeable pour $\theta = 1^\circ - 3^\circ$. Comme le passage de la formule VII à la formule VIII se fait à des distances ordinairement infé-

rieures à cette limite, la discontinuité susdite ne donnera lieu à aucune erreur sensible.

4. Méthode de calcul.

Prenons la station pour laquelle on veut calculer la correction f' pour pôle. Traçons les méridiens de 5^0 en 5^0 et les parallèles de 1^0 à 1^0 . Considérons un quadrangle quelconque, par exemple celui qui est limité par les parallèles 10^0 et 11^0 et les méridiens 0^0 et 5^0 . D'après la formule VIII, la part de la correction f' relative à ce quadrangle sera

$$+ \frac{\gamma_m}{a^2} \cdot \frac{\delta_c}{\delta_m} \cdot \frac{z^2}{96} \cdot \left(\frac{1}{\sin 5^0} - \frac{1}{\sin (5^0 \cdot 5)} \right)$$

Parmi les quantités qui figurent dans cette expression il n'y a que δ_c et z^2 qui demandent quelque explication. — La détermination de δ_c ne présente aucune difficulté spéciale. On peut supposer sans aucun risque que δ_c est égal à la densité moyenne des roches superficielles. On sait que cette dernière varie dans des limites assez restreintes. Là où la couche comprise entre la surface des continents et le niveau de la mer est composée de terrains meubles, on ne devra pas attribuer à δ_c une valeur supérieure à $2.0-2.1$, là où cette couche est composée de roches cristallines la valeur de δ_c pourra augmenter jusqu'à $2.7-2.8$. Comme on peut pour δ_m admettre la valeur 5.5 , cela revient à dire, que le rapport $\frac{\delta_c}{\delta_m}$ peut varier ¹⁾ entre 0.364 et 0.509 . Ce sont pourtant les valeurs contenues entre 0.40 et 0.46 qui reviennent le plus souvent. En consultant les cartes et les descriptions géologiques du pays, on peut toujours déterminer δ_c avec une précision suffisante.

Pour z^2 il faut prendre tout bonnement la moyenne des carrés des altitudes dans le quadrangle en question. Si l'on se souvient de la manière dont les formules VII et VIII ont été obtenues, on voit aussitôt que cette manière d'opérer est loin d'être exacte, mais elle est la seule suffisamment expéditive pour être possible en pratique. On peut d'ailleurs la rendre plus exacte en diminuant les intervalles entre les parallèles. On doit recourir à ce moyen quand il

¹⁾ Bien entendu, dans les espaces occupés par des lacs la valeur du rapport $\frac{\delta_c}{\delta_m}$ tombe à 0.182 environ.

s'agit de calculer la part de la correction f' due à l'attraction des masses situées à proche distance de la station. Dans le voisinage immédiat de la station il faut souvent resserrer les intervalles jusqu'à des dizaines de mètres, un peu plus loin on augmente les intervalles à quelques centaines de mètres, puis à un kilomètre etc. A partir de 10 ou 15 km. de distance jusqu'à 2° il suffit ordinairement de prendre des intervalles de 10 km.

Je profite de cette occasion pour remarquer que dans les calculs cités plus loin j'employais la formule VII pour l'entourage immédiat de la station. Aussitôt que cela devenait possible, je passais au développement de VII en série, en m'arrêtant d'abord au second, ensuite au premier terme du développement. Je continuais ainsi jusqu'à 2° de distance, après quoi je me servais de la formule VIII.

Les calculs furent exécutés dans l'ordre suivant. A l'aide des réseaux tracés sur des plaques en celluloïde on évaluait d'abord dans chaque zone le pourcent de l'aire contenue entre deux cotes consécutives. C'était un travail fort long et ennuyeux. Aussi suis-je doublement reconnaissant à Mlle Henriette Pruszyńska qui l'a exécuté avec un grand soin. Ensuite je calculais z^2 pour chaque zone contenue entre deux parallèles. Si les isohypses étaient très denses, disons de 10 en 10 mètres, je procédais de la manière suivante. Supposons que dans une zone donnée 50% de l'aire étaient contenus entre 100 et 110 mètres, 30% entre 110 et 120 et 20% entre 120 et 130 mètres. Je posais alors

$$z^2 = 0.5 (105)^2 + 0.3 (115)^2 + 0.2 (125)^2.$$

Avec des isohypses moins denses ce procédé devenait souvent illicite, il donnait lieu à des erreurs considérables; alors je consultais les cartes, je prenais en considération la configuration du terrain, je variaais les procédés, en un mot j'agissais suivant les circonstances. D'ailleurs, c'est seulement à proche distance de la station envisagée qu'il fallait toujours évaluer z^2 avec quelque précision, à mesure qu'on s'éloignait de la station, on se permettait de recourir à des procédés plus expéditifs.

5. Cartes employées.

Comme je n'ai pu me procurer un globe pourvu d'isohypses, j'ai pris un globe ordinaire de 53 cm. de diamètre (*Erdglobe* von H. Kiepert chez D. Reimer Berlin 1902) et j'ai tracé

les isohypses de 200, 500, 1000, 2000 et 4000 mètres. Dans ce travail j'ai pris pour guide les cartes hypsométriques de l'Atlas de Sohr-Berghaus (C. Flemming Glogau 9-me édition, 1902) pour l'Europe et l'Afrique, la carte dite *United States Relief Map* (publiée par le U. S. Geol. Survey en 1896) pour les États-Unis de l'Amérique du Nord et la petite carte hypsométrique insérée dans le mémoire de S. G. Burrard: *On the Intensity and direction of the Force of Gravity in India* (Phil. Trans. Roy. Soc. London Ser. A. vol. 205 pp. 286—318 Londres 1905) pour l'Himalaya. Pour les autres pays je fus obligé de me tirer d'affaire à l'aide de cartes ordinaires. Le nouvel Atlas de Stieler (9-me édition) dont les cartes contiennent des nombreuses altitudes m'a surtout rendu des grands services.

Pour l'entourage immédiat des trois stations: Cracovie, S. Francisco et Dehra-Dun, je disposais de cartes suivantes:

Pour Cracovie:

1) *Carte de l'état-major autrichien*. Echelle $\frac{1}{25000}$. Isohypses de 10 en 10 mètres, malheureusement pas partout continues.

2) Carte hypsométrique de l'Autriche dans l'Atlas de J. Chavanne (*Physikalisch statistischer Hand-Atlas von Oesterreich-Ungarn*, Vienne 1887). Echelle $\frac{1}{2500000}$. Les isohypses suivent les cotes de 0, 100, 300, 500, 1000, 2000 et 3000 mètres.

Pour S. Francisco:

1) *Topographic map of the United States*. Echelle $\frac{1}{62500}$. Sur les feuilles représentant S. Francisco et ses environs les isohypses sont tracées de 25 en 25 pieds anglais.

2) Carte publiée par le U. S. Geol. Survey portant le titre: *United States* et la date de 1898. Echelle $\frac{1}{2500000}$. Les isohypses suivent les cotes de 100, 500, 1000, 1500, 2000, 3000 etc. pieds anglais.

Pour Dehra-Dun:

1) *Indian Atlas published by the authority of the Government*

of India. Quart. Sheet 48. N. E. (April 1899, additions to 1902).

Echelle $\frac{1}{253440}$. Sans isohypses, mais avec des nombreuses altitudes.

2) *The Nord Western Provinces and Oudh.* Echelle $\frac{1}{1013760}$. Sans isohypses et sans dessein topographique, mais avec des nombreuses altitudes.

3) La petite carte hypsométrique du mémoire de S. G. Burrard mentionnée ci-dessus.

Comme on le voit, je n'ai pu me procurer de carte hypsométrique des environs de Dehra-Dun et je fus obligé de tracer les isohypses moi-même. Faute de dates suffisantes, je ne suis pas certain d'avoir trop bien réussi à cette besogne.

6. Constantes.

J'ai posé

$$\gamma_m = 979,714 \frac{cm}{sec^2}, \quad a = 6355.1 \text{ km.}$$

Si maintenant dans la formule VIII on pose

$$\alpha_2 - \alpha_1 = 2\pi,$$

il vient

$$f' = -\frac{3}{4} \gamma_m \cdot \frac{\delta_c}{\delta_m} \cdot \frac{z^2}{a^2} \left(\frac{1}{\sin \frac{1}{2} \theta_2} - \frac{1}{\sin \frac{1}{2} \theta_1} \right).$$

Mais pour la commodité du calcul j'ai divisé chaque zone en 72 secteurs de façon que la correction pour un secteur est devenue

$$f'_s = \frac{\gamma_m}{96} \cdot \frac{\delta_c}{\delta_m} \cdot \frac{z^2}{a^2} \left(\frac{1}{\sin \frac{1}{2} \theta_1} - \frac{1}{\sin \frac{1}{2} \theta_2} \right).$$

Pour éviter les fractions décimales trop petites j'ai pris pour unité d'accélération un millième de centimètre par sec.² [c'est-à-dire 10 μ par sec.²], ce qui revient à poser

$$\gamma_m = 979714.$$

Avec ces unités

$$\log \left(\frac{\gamma_m}{96 a^2} \right) = 6.40258 - 10,$$

et les logarithmes de

$$\frac{\gamma_m}{96 a^2} \left(\frac{1}{\sin \frac{1}{2} \theta_1} - \frac{1}{\sin \frac{1}{2} \theta_2} \right)$$

sont:

pour	$\theta_1 = 2^0$	$\theta_2 = 3^0$	7.68354	— 10
"	" = 3	" = 4	7.38249	" "
"	" = 4	" = 5	7.26058	" "
"	" = 5	" = 6	6.98453	" "
"	" = 6	" = 7	6.83827	" "
"	" = 7	" = 8	6.71306	" "
"	" = 8	" = 9	6.60398	" "
"	" = 9	" = 10	6.50707	" "
"	" = 10	" = 11	6.41961	" "
"	" = 11	" = 12	6.34060	" "
"	" = 12	" = 13	6.26768	" "
"	" = 13	" = 14	6.20054	" "
"	" = 14	" = 15	6.13898	" "
"	" = 15	" = 16	6.08019	" "
"	" = 16	" = 17	6.02583	" "
"	" = 17	" = 18	5.97429	" "
"	" = 18	" = 19	5.92502	" "
"	" = 19	" = 20	5.87970	" "
"	" = 20	" = 21	5.83715	" "
"	" = 21	" = 22	5.79352	" "
"	" = 22	" = 23	5.75476	" "
"	" = 23	" = 24	5.71645	" "
"	" = 24	" = 25	5.68133	" "
"	" = 25	" = 26	5.64562	" "
"	" = 26	" = 27	5.60941	" "
"	" = 27	" = 28	5.58156	" "
"	" = 28	" = 29	5.54559	" "
"	" = 29	" = 30	5.51652	" "

A des distances supérieures à 30° la correction f' devient tout à fait insignifiante. Il est presque superflu de dire que le tableau ci-dessus se rapporte seulement à la formule VIII, l'emploi des formules VII et VII bis n'exigeant aucun tableau auxiliaire.

7. Exemple de calcul.

A titre d'exemple je donne le résumé du calcul de f' pour la zone comprise entre $\theta = 2^\circ$ et $\theta = 3^\circ$ à Cracovie. Dans cette zone, sur 72 secteurs,

35.3	sont	compris	entre	0	et	0.2	km.	d'altitude
18.5	"	"	"	0.2	"	0.5	"	"
14.8	"	"	"	0.5	"	1.0	"	"
3.4	"	"	"	1.0	"	2.0	"	"

Considérons le terrain ayant 0 à 0.2 km. d'altitude. L'examen des cartes montre qu'en réalité le terrain ne descend nulle part au-dessous de 0.1 km. d'altitude. Après quelques calculs, qu'il serait trop long de reproduire ici, j'ai trouvé:

$$\bar{z}^2 = 0.024.$$

Comme les terrains respectifs sont pour la plupart meubles, j'ai assigné à $\frac{\delta_c}{\delta_m}$ la valeur 0.4. Donc

$$\frac{\delta_c}{\delta_m} \bar{z}^2 = 0.024 \times 0.4 = 0.0096.$$

ceci	multiplié	par	35.3	donne	0.3389	ou	bien	appr.	0.34
de	même	les	terrains	ayant	0.2	à	0.5	km.	d'altitude
"	"	"	"	"	0.5	"	1.0	"	"
"	"	"	"	"	1.0	"	2.0	"	"
									2.22
									done ensemble 7.66

Maintenant $\log(7.66) = 0.8842$

$$\log \frac{\gamma_m}{96 a^2} \left(\frac{1}{\sin \frac{1}{2} \theta_1} - \frac{1}{\sin \frac{1}{2} \theta_2} \right) = 7.6835 - 10$$

donc le log du produit = 8.5677 - 10

et le produit lui même = 0.03696 ou appr. 0.037.

Ainsi la part de f' due à l'attraction du terrain compris entre $\theta = 2^\circ$ et $\theta = 3^\circ$ sera 0.037, celle de la zone suivante comprise entre $\theta = 3^\circ$ et $\theta = 4^\circ$ sera 0.047. C'est la zone qui embrasse les Alpes. L'influence des zones suivantes décroît très vite; toute la part de la correction f' due à l'attraction du terrain situé entre 2° et 30° de distance ne dépasse pas 0.234 et, si l'on ajoute encore la contribution des terrains situés entre 30° et 180° , on arrive à peine à + 0.26.

8. Correction f' . Résultats numériques.

L'exemple précédent suffit pour donner l'idée des calculs qui interviennent dans ce genre des problèmes et il serait superflu de les reproduire ici en entier. Voici les résultats:

Correction f'	à Cracovie	à S. Francisco	à Dehra-Dun
Part due aux masses entre 0 et 10 km. de distance	+ 0.92	- 0.15	- 6.36
Part due aux masses entre 10 et 220 km.	+ 1.36	+ 0.14	+ 24.34
Part due aux masses au delà de 220 km.	+ 0.26	+ 0.63	+ 4.27
Correction totale	+ 2.54	+ 0.62	+ 22.25

Nous voyons, que la part due à l'influence des masses situées entre 0 et 10 km. de distance est positive à Cracovie, négative à S. Francisco et à Dehra-Dun. Voici la cause de ce désaccord. Les masses situées au-dessous de la station même donnent partout une contribution négative à f' , mais au delà d'une certaine limite, d'autant plus éloignée que l'altitude de la station est plus considérable, les masses donnent des contributions positives, plus ou moins grandes, selon l'altitude du terrain. Si donc nous arrêtons la sommation à une certaine distance, deux cas peuvent se présenter: ou bien les influences positives suffisent déjà pour compenser les influences négatives et la somme est positive, ou bien elles ne suffisent pas et la somme est négative. A Cracovie, c'est le premier cas qui a lieu: l'altitude de la station étant assez petite, la limite entre les masses donnant des contributions négatives et celles donnant des contributions positives se trouve à peu de distance, et quand on arrête la sommation à 10 km. de la station, l'influence des masses

à contributions positives suffit non seulement pour balancer l'influence négative des masses sous-jacentes à la station, mais pour donner encore un surplus positif. Ce dernier effet tient en partie à ce qu'à 3 ou 4 km. de la station il y a des collines qui la dominent, leur altitude dépasse celle de la station d'environ 100 mètres.

Comme la station de S. Francisco n'a que 114 mètres d'altitude, la limite entre les masses à influence négative et celles à influence positive est encore plus rapprochée de la station qu'à Cracovie, mais comme la colline, au sommet de laquelle on a mesuré la gravité, est entourée en partie de la mer et en partie des terrains bas, les contributions positives sont relativement petites, ce qui fait qu'en arrêtant la sommation à 10 km. de distance on n'arrive pas encore à annuler l'influence négative des masses sous-jacentes à la station.

C'est tout le contraire qui a lieu à Dehra-Dun. La station est au pied des montagnes. Au N et au NE à 8 km. de distance le terrain s'élève jusqu'à 600 mètres au-dessus de la station, néanmoins comme la station est assez élevée (683 m.), la limite entre les masses à influence négative et celles à influence positive se trouve plus loin qu'à S. Francisco et à Cracovie. Aussi faut-il pousser la sommation plus loin que jusqu'à 10 km. pour annuler les contributions négatives.

Si l'on pousse la sommation au delà de 10 km., les contributions positives s'accumulent et rendent la correction positive tant à S. Francisco qu'à Dehra-Dun, de façon que la correction finale est positive à toutes les trois stations considérées ici. C'est seulement à une station située au sommet d'une grande montagne ou sur un plateau dominant tout le pays d'alentour qu'on pourrait obtenir une correction franchement négative.

9. Gravité à Cracovie, à S. Francisco et à Dehra-Dun.

Maintenant nous pouvons dresser le tableau suivant:

Station	Latitude N	Longitude E de Greenwich	Altitude en mètres	Gravité observée
Cracovie, observatoire .	50° 3'9	19° 57'6	206	981070
S. Francisco, Lafayette Park	37° 47'5	— 112° 25'7	114	979951
Dehra-Dun, observatoire	30° 19'5	78° 3'3	683	979065

12*

Station	Gravité réduite au niveau de la mer	Correction f'	Gravité dans la surface du géoïde	Gravité théorique d'après M. Helmert	Différence entre la gravité dans le géoïde et la gravité théorique
Cracovie, observatoire .	981133	+ 3	981136	981053	+ 83
S. Francisco, Lafayette Park	979886	+ 1	979987	979949	+ 38
Dehra-Dun, observatoire	979268	+ 22	979290	979324	- 34

Au sujet de ce tableau je dois faire les remarques suivantes. M. Helmert¹⁾ donne 981069, comme valeur de la gravité observée à Cracovie. C'est le nombre trouvé par M. Birkenmajer. Ayant trouvé en 1902 et 1903 le nombre 981071, je prends ici la moyenne des mesures de Birkenmajer et des miennes. La valeur de la gravité à S. Francisco est celle trouvée par Preston et C. B. Hill. Je l'ai empruntée à l'ouvrage déjà cité de M. Helmert, notamment au Tableau XVII p. 353. Pour Dehra-Dun j'ai pris la gravité trouvée par Lennox Connyngham en 1904²⁾. La valeur de Basevi et Heaviside (978962) est maintenant questionnée.

La réduction au niveau de la mer est partout empruntée à M. Helmert. Les différences de la dernière colonne de ce tableau correspondent aux différences: $g_0'' - \gamma_0$ de M. Helmert (ouvr. cit.). Celui-ci donne:

$$\begin{array}{ll}
 \text{pour Cracovie} & g_0'' - \gamma_0 = + 61 \\
 \text{„ S. Francisco} & = + 26 \\
 \text{„ Dehra-Dun} & = - 224
 \end{array}$$

Parmi ces différences la première devient + 62, si l'on adopte pour la gravité observée à Cracovie le nombre 981070 au lieu du nombre 981069, adopté par M. Helmert. Mais c'est une modification tout à fait insensible, bien plus importante est la modification

¹⁾ Bericht über die relativen Schwermessungen. C. R. des séances de la XIII conf. gén. de l'Association géodésique internationale. Berlin 1901. Tableau IV. pag. 190.

²⁾ S. G. Burrard. On the intensity... Phil. Trans. R. S. London Ser. A. tome 205, p. 295.

que doit subir la différence $g_0'' - \gamma_0$ relative à Dehra-Dun. Ayant dressé son tableau avant les mesures exécutées par Lennox Connyngham, M. Helmert a adopté la valeur de la gravité trouvée par Basevi, c'est-à-dire 978962. La valeur trouvée par Connyngham (979065) est plus grande de 103 unités; si on l'introduit au lieu de l'autre, on réduit l'anomalie de la pesanteur de -224 à -121 . Maintenant nous pouvons comparer les anomalies de la pesanteur trouvées ici avec les anomalies de M. Helmert corrigées:

	Anomalies de M. Helmert corrigées.	Anomalies calculées ici.
Cracovie	+ 62	+ 83
S. Francisco	+ 26	+ 38
Dehra-Dun	- 121	- 34

Ainsi la gravité, qu'on obtient à l'aide de la méthode proposée ici est partout plus grande que celle de M. Helmert. On devine facilement pourquoi. C'est que M. Helmert a partout soustrait l'attraction des masses extérieures au géoïde. il a soustrait 18 unités à Cracovie, 11 à S. Francisco, 72 à Dehra-Dun. Ici on a aussi soustrait l'attraction des masses extérieures (calculée d'ailleurs un peu différemment que chez M. Helmert), mais en même temps on a ajouté l'attraction des masses intérieures substituées aux premières, et comme à quelque distance de chacune des stations considérées il y a des montagnes qui la dominent, la correction f'' est partout positive. A Dehra-Dun, où les montagnes sont proches et grandes, la correction atteint + 22 unités, à Cracovie et à S. Francisco, où les montagnes sont plus éloignées et moins élevées, elle est moins importante, mais aussi positive, tandis que chez M. Helmert la correction correspondante est négative à toutes les trois stations.

Disons encore que la méthode exposée ici a la propriété de donner des corrections assez petites. Dans les plaines, dans un pays peu accidenté, les corrections f'' sont insignifiantes; elles atteignent des valeurs plus importantes seulement aux sommets des grandes montagnes où elles sont négatives et dans des vallées profondes où elles sont positives. De cette manière la gravité dans la surface du géoïde est en général peu différente de la gravité réduite simplement au niveau de la mer.

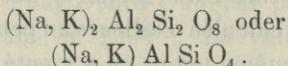
Rappelons enfin qu'en principe cette méthode ne donne pas lieu à une déformation du géoïde. Si en pratique une déformation in-

signifiante aura lieu, ce sera la faute en partie aux procédés simplifiés du calcul, en partie aux erreurs inévitables dans l'évaluation de l'attraction des masses à forme irrégulière.

52. M. J. MOROZEWICZ m. c. O składzie chemicznym nefelinu. (*Über die chemische Zusammensetzung des Nephelins*). (*Sur la composition chimique de la néphéline*).

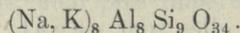
Die Ansichten über die chemische Zusammensetzung des Nephelins ¹⁾ haben sich mit der Zeit folgenderweise entwickelt.

Abgesehen von den ersten, weniger präzisen und sozusagen nur einleitenden chemischen Analysen von Vauquelin, Arfvedson, Klaproth und anderen, beginnen wir die Übersicht erst mit der Arbeit von L. und C. G. Gmelin (Schweig. Journ. 1829, B. 6. Seite 82), welche insofern die chemische Natur dieses Minerals ermittelt haben, daß sie für dasselbe eine Formel aufstellen konnten, die nach bestehender Symbolik folgende Gestalt hat:



Diese Formel wurde später von manchen als Alumosilikat von Natrium und Kalium, von anderen dagegen — als Orthosilikat von Aluminium und den beiden Alkalimetallen aufgefaßt.

Im J. 1839 veröffentlichte Th. Scheerer, ein hervorragender Analytiker seiner Zeit, in Poggendorff's Annalen (B. 46, S. 291) eine Abhandlung, in welcher er auf Grund seiner eigenen drei Analysen ausführt, daß Eläolith von Brevig um 3% mehr Siliciumdioxyd enthält, als die Gmelin'sche Formel verlangt. Angesichts dessen schlägt Scheerer eine andere Formel für Nephelin vor, die zwar mehr kompliziert, aber genauer ist, da sie den höheren Gehalt an Siliciumdioxyd berücksichtigt:



Das Verhältnis des Natriums zu dem dasselbe „ersetzenden“ Kalium gibt Scheerer als gleich 4 an.

¹⁾ Unter diesem Namen verstehen wir auch eine andere Varietät dieses Minerals — Eläolith

Den Behauptungen von Scheerer trat bald C. Bromeis entgegen (ebda., B. 48, S. 577). Auf Veranlassung Heinrich Rose's und in dessen Laboratorium hat er zwei Analysen von sehr reinem und frischem Eläolith vom Ural (Mias) ausgeführt. Die Resultate waren in bezug auf Siliciumdioxyd (Mittel 42·4%) um 2% niedriger als die Scheerer'schen (Mittel 44·4%), stimmten also besser mit der Gmelin'schen Formel, der auch Bromeis den Vorzug zuerkennt.

Scheerer widerlegte die Arbeit von Bromeis in einer gründlichen Abhandlung „über Eläolith und Nephelin“ (Pogg. Ann., 1840, B. 44, S. 359), die auch zum Teil im Laboratorium H. Rose's unter Mitarbeit von Francis ausgeführt wurde. Die genannte Arbeit ist eine grundlegende Abhandlung über diesen Gegenstand und kann auch noch heute mit wirklichem Nutzen gelesen werden. Der Verfasser gibt darin die Ergebnisse von 10 neuen Analysen des Eläoliths von Fredriksvärn in Norwegen, von Mias im Ural, des Nephelins vom Vesuv (Monte Somma) und von Katzenbuckel (im Odenwald) an, er vergleicht sie mit den älteren Analysen, sowohl mit seinen eigenen als auch mit denen seiner Vorgänger und kommt wieder zu der Überzeugung, daß die von ihm ermittelte Nephelin-Formel als richtig anzuerkennen sei. Abgesehen von den kleinen und veränderlichen Mengen von Wasser (0·2%—2·0%) und noch kleineren von Chlor und Schwefelsäureanhydrid (0·0%—0·2%), erhält Scheerer folgende Gewichtsverhältnisse des Nephelins (nach den heute bestehenden Verbindungsgewichten):

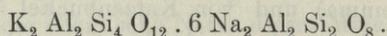
Siliciumdioxyd	44·32
Tonerde	33·33
Natriumoxyd	16·20
Kaliumoxyd	6·15

Also gemäß der Formel $(\text{Na}, \text{K})_8 \text{Al}_8 \text{Si}_9 \text{O}_{34}$, in welcher $\text{K}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O} = 1:4$. Aber die Analysen Scheerers weisen im Verhältnis $\text{K}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}$ ein erhebliches Plus für Natrium auf, wahrscheinlich deshalb, weil kleine Mengen von Kalzium in der Rechnung nicht berücksichtigt wurden. Sonst stimmt die Formel von Scheerer mit seinen eigenen analytischen Resultaten nicht übel, weicht jedoch von den Bromeis'schen Analysen beträchtlich ab.

Scheerers analytische Studien haben schließlich das Verhältnis der Alkalien zur Tonerde, welches gleich 1 ist, festgestellt und sie haben bewiesen, daß das Verhältnis des Siliciumdioxys zur Ton-

erde größer ist als 2, d. h. größer, als es die Gmelin'sche Formel erfordert. Scheerer glaubte, daß dieses Verhältnis konstant und gleich 2·25 sei. Im folgenden werden wir sehen, daß diese Ansicht des norwegischen Forschers nicht richtig war.

Erst nach einigen Jahrzehnten berührte wieder Rammelsberg die Frage nach der chemischen Zusammensetzung des Nephelins, indem er sie mit der Frage nach der chemischen Konstitution dieser Verbindung verknüpfte (Handbuch, 1875, S. 448). Von der Betrachtung ausgehend, daß manche Pseudomorphosen des Leucits ein Gemenge von Sanidin und Nephelin seien, schloß Rammelsberg auf Anwesenheit der Leucitsubstanz im Nephelin, d. h. des Kaliumaluminiummetasilikats ($K Al Si_2 O_6$) in Verbindung mit überwiegendem Natriumaluminiumorthosilikat ($Na Al Si O_4$). Das exakte Verhältnis dieser beiden Substanzen konnte Rammelsberg nicht feststellen, jedoch hielt er die folgende Formel für die wahrscheinlichste:



Diese fordert in Prozenten:

44·98 Siliciumdioxyd

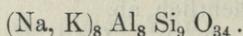
33·29 Tonerde

17·34 Natriumoxyd

4·39 Kaliumoxyd.

(Ebda., Supplem. 1886. S. 229). Aber schon selbst der Verfasser dieser Formel bemerkte, daß auf Grund der Analysen das Verhältnis 1 : 5 besser als 1 : 6 für K : Na stimmt, und wir fügen hinzu, daß auch in bezug auf den Gehalt von Siliciumdioxyd die Ansprüche der Formel viel höher sind, als die durch die Mehrzahl der damaligen Analysen wahrscheinlich gemachten Zahlen.

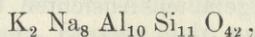
Im J. 1878 veröffentlichte H. Rauff einige neue Nephelin-Analysen, welche er an schönen und frischen Kristallen vom Vesuv ausgeführt hatte (Zeitschr. f. Krist., B. 2, S. 345). Diese Arbeit bezeichnet keinen großen Fortschritt. Rauff nimmt hier das Verhältnis des Siliciumdioxyds zur Tonerde als gleich 2·25 an, und das führt zu der uns schon bekannten Scheerer'schen Formel:



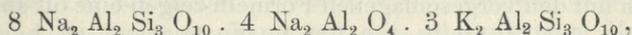
Was die Konstitution des Nephelins betrifft, schließt sich Rauff der Rammelsbergschen Hypothese an, jedoch mit dem Unterschied, daß

er nicht das ganze Kalium in der Form eines Leucit-Metasilikates bindet, sondern einen Teil davon dem Orthosilikate einverleibt, so daß sich bei ihm das Verhältnis der Salze „meta“ zu „ortho“ wie 1:7 und K:Na wie 1:5 gestaltet. Rauff will auf diese Weise eine größere Übereinstimmung im Siliciumdioxyd zwischen der Formel und den Ergebnissen der Analysen erreichen.

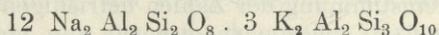
Einen ganz anderen Standpunkt in der Frage nach der chemischen Zusammensetzung und Konstitution des Nephelins vertritt Stanislaus J. Thugutt (N. Jahrb., B.—B. IX, 1904, S. 582). Die empirische Formel des Nephelins hat nach der Annahme von Thugutt folgende Gestalt:



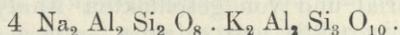
und die Konstitutionsformel besteht aus drei Radikalen: aus wasserfreiem „Natrolith“, Natriumaluminat, und wasserfreiem „Kaliumnatrolith“.



oder durch Verbindung der zwei ersten Radikale zu einem:



oder empirisch:



Diese Formel erfordert:

43·77%	Siliciumdioxyd
33·66%	Tonerde
16·36%	Natriumoxyd
6·21%	Kaliumoxyd.

Seine Ansicht begründet Thugutt durch eine von ihm entdeckte, vollwichtige chemische Reaktion des Nephelins, welcher sich bei Behandlung mit 2%iger Kaliumkarbonatlösung bei zirka 200° C in „Kalinatrolith“ ($\text{K}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 3 \text{H}_2 \text{O}$) und Natriumaluminat spaltet. Eine solche Zersetzung des Nephelins in Natrolith und Diaspor oder Hydrargillit ist schon wiederholt in der Natur konstatiert worden.

Durch Vergleichung mit der Auffassung von Rammelsberg sehen wir, daß Thugutt das Kalium nicht in Form des Leucits

sondern in Form des „Kaliumnatroliths“ bindet, wodurch eine größere Übereinstimmung seiner Formel mit der Mehrzahl der Analysen, insbesondere in bezug auf Siliciumdioxid besser erreicht wird. Außerdem sieht Thugutt im Radikal $K_2 Al_2 Si_3 O_{10}$ nicht ein Kaliumaluminiummetasilikat, sondern ein Kaliumsalz einer beständigen Alumokieselsäure $H_2 Al_2 Si_3 O_{10}$. Beide Radikale, das Natrolith-Radikal ($K_2 Al_2 Si_3 O_{10}$) und das Sodalith-Radikal ($Na_2 Al_2 Si_2 O_8$), bilden also eine Doppelverbindung im Verhältnis 1:4. Dieses Verhältnis, wurde auch in bezug auf Kalium und Natrium durch Scheerer angenommen, aber man muß bemerken, daß es nur einem kleinen Teil der bekannten Nephelin-Analysen entspricht.

Die oben zusammengefaßten Ansichten über die chemische Zusammensetzung der Nepheline gipfeln alle in der Tendenz, eine konkrete Formel festzustellen, welche alle Analysen überhaupt umfassen und allen geologischen Fundstätten dieses Minerals entsprechen könnte. Doch eine genauere Einsicht in das Analysen-Material und der Vergleich mit den vorgeschlagenen Formeln zeigen eine oft auffallende Diskordanz der unmittelbar durch die Analyse gegebenen von den nach der Formel berechneten Zahlen. Zwar ist in ziemlich seltenen Fällen die Übereinstimmung der Zahlen befriedigend, aber sie trifft nur für eine oder nur wenige Fundstätten zu. In anderen Fällen wieder weichen Analysen, welche an einem aus demselben Orte stammenden Material und von geschickten Analytikern ausgeführt wurden, so sehr voneinander ab, daß diese Diskordanz durch analytische Fehler gar nicht erklärbar ist. (Vergleiche z. B. die Analysen des Eläoliths von Mias, welche Bromeis und Scheerer im Laboratorium von H. Rose ausgeführt haben). Die Differenzen betreffen dabei nicht nur das schwankende Verhältnis der Alkalimetalle, sondern auch das Verhältnis von Tonerde zu Siliciumdioxid.

Daraus scheint sich zu ergeben, daß die chemische Zusammensetzung des Nephelins insofern schwankt, daß es unmöglich ist, für dieselbe eine konkrete Formel zu finden.

Aus dem Grunde konnte bisher keine von den vorgeschlagenen Formeln allgemeine Anerkennung finden. In der mineralogischen Literatur hat sich die Formel von Scheerer und Rauff ziemlich allgemein eingebürgert, manchmal aber in einer originellen, obzwar experimentell wenig begründeten Strukturauffassung von F. H. Clarke (Am. Journ. Sc. 1886, B. 31, S. 269); dagegen gebrauchen die Petrographen, sowohl die der alten als auch die der neuen Welt, lieber die alte

Formel von den Gebr. Gmelin und von Bromeis, indem sie dieselbe in „abgekürzter“ Form $\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_8$ oder Na Al Si O_4 schreiben, d. h. vom Kalium ganz absehen und den stetigen Überschuß an Siliciumdioxid nicht in Betracht ziehen.

Was ist die Ursache dieser Verschiedenheit der Ansichten, Beobachtungen und experimentellen Resultate? Steckt sie vielleicht in der chemischen Natur der uns interessierenden Verbindung selbst, oder vielleicht in der Ungenauigkeit der analytischen Technik, oder in beiden zugleich? So wie die Sache steht, unterliegt es keinem Zweifel, daß trotz aller Bestrebungen hervorragender Analytiker bis heute zwei grundlegende Fragen nicht entschieden sind:

1) das Verhältnis des Kaliums zum Natrium, seine Unbeständigkeit, die Grenzen dieser Unbeständigkeit und ihr Charakter: isomorph oder stöchiometrisch?

2) das Verhältnis der Tonerde zum Siliciumdioxid für sich selbst und im Zusammenhang mit den schwankenden Mengen von Kalium und Natrium.

Die Entscheidung oder wenigstens die Aufklärung dieser Fragen scheint mir nicht nur aus rein chemischen Gründen erwünscht zu sein, sondern auch in bezug auf Nephelin als den Bestandteil einer ganzen Reihe von Eruptivgesteinen, für welche sich die Petrographen als für Übergangs- oder extrem differenzierte Typen lebhaft interessieren.

Anlaß zum Eingreifen in die chemische Zusammensetzung des Nephelins gaben mir die von mir geführten petrographischen Studien über Mariupolit (Tscherm. Min. petrogr. Mitt., B. 21, S. 238) und seine Ganggefölschaft, für deren genauere Bestimmung ein Bedürfnis, die chemische Natur des Eläoliths näher kennen zu lernen, entstanden ist. Da aber an dem zwar frischen und in reichlicher Menge vorhandenen Material von Mariupol die oberwähnten Fragen nicht genügend aufgeklärt werden konnten, so mußten im Laufe der Arbeit auch Eläolithe von Mias und Nepheline vom Vesuv mitberücksichtigt werden.

Die Untersuchungsmethode.

Die oben zusammengefaßten, die chemische Zusammensetzung der Nepheline betreffenden Fragen können, meiner Meinung nach,

auf analytischem Wege aufgeklärt werden. Obzwar C. Doelter in seiner von den Interpretatoren der chemischen Zusammensetzung des Nephelins oft zitierten synthetischen Abhandlung (Zeitschr. f. Krist., 1884, B. 9, S. 322) eine entgegengesetzte Meinung äußert, dennoch unterliegt es keinem Zweifel, daß eine empirische Formel einer chemischen Verbindung nur durch präzise chemische Analysen festgestellt werden kann. Die Synthese hat selbstverständlich auch nicht wenig zu bedeuten, es muß aber eine Synthese sein, deren Ergebnisse durch die Analyse kontrolliert werden¹⁾. Doelter zeigte, daß sowohl ein Gemenge $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ für sich selbst als auch in Verbindung mit verschiedenen Mengen einer Leucitmischung $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ Schmelzen gibt, in denen Kristalle von hexagonalem Aussehen entstehen. Daraus folgt aber nicht die Gewißheit, daß diese Kristalle mit gesteinsbildenden Nephelinen identische Körper sind. Ja man kann vielmehr behaupten, wie sich aus dem angegebenen spezifischen Gewichte zweier „vollkommen kristallinen“ Schmelzen, 2·555 und 2·550, schließen läßt, daß die synthetischen Produkte Doelters Verbindungen sind, welche sich vom natürlichen Nephelin beträchtlich unterscheiden, dessen Dichte größer als 2·6 ist.

Soll nun aber die chemische Analyse ganz allein die Verantwortung für die Korrektheit der empirischen Formel tragen, so muß sie präzise ausgeführt werden. Die analytischen Methoden betreffs der Silikate haben sich in den letzten Jahren, dank den methodologischen Forschungen der Analytiker der Heidelberger Schule (Jannasch, Dittrich u. a.) und besonders der amerikanischen (L. Smith, F. H. Gooch, W. F. Hillebrand, E. H. Washington u. a.), recht hoch entwickelt. Die gewöhnlichsten Bestandteile der Silikate, wie SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , H_2O , Cl , F , SO_3 und manche andere lassen sich heute mit befriedigender Genauigkeit bestimmen. Der Fehler der einzelnen Bestimmungen dieser Stoffe überschreitet in den Händen eines erfahrenen Analytikers nicht 0·1%, ausnahmsweise steigt er bis 0·2%, höchstens bis 0·3%. So müssen wir Bestimmungen, die um 0·5% oder um mehr differieren, schon als nicht präzise betrachten²⁾.

¹⁾ Vergl. Zentralbl. f. Min., 1905, S. 151.

²⁾ Vergleich in dieser Hinsicht die interessante Zusammenstellung von M. Dittrich (N. Jahrb. 1903, II, S. 81) und von H. E. Washington (Manual of the chem. Anal. of Rocks 1904, S. 24).

Aber die Genauigkeit und der Wert der Analyse hängt nicht nur von der individuellen Geschicklichkeit des Analytikers, sondern auch in gleichem Maße von vielen anderen Bedingungen ab, und in erster Linie von der Reinheit, Frische und Menge des analysierten Stoffes, von der Wahl der analytischen Methoden, von der Dauer der Analyse, vom Material der analytischen Gefäße und auch von verschiedenen nicht voraussehbaren Umständen.

Schon der große Bunsen pflegte zu sagen, daß eine Silikatanalyse keine leichte Sache sei. Sie erfordert langwierige Übung und stetige Aufmerksamkeit, stetiges Prüfen der Resultate. Die analytischen, von uns meist verwendeten Methoden sind Gewichtsmethoden. Daher ist die Frage nach der Reinheit der Reagentien von grundlegender Bedeutung. Ein gewissenhafter Analytiker soll sich nie auf die vollkommene Reinheit der käuflichen Präparate verlassen. Er muß sie also jedesmal nachprüfen und reinigen. Sogar die bestrenommierten deutschen Fabriken können in dieser Hinsicht keine volle und stetige Garantie geben. Diese Vorsichtsmaßregel ist sowohl bei festen, wie auch bei flüssigen Reagentien unentbehrlich, und die Reinigung mittels Kristallisation oder Destillation ist eine ständige Nebenbeschäftigung des Analytikers.

Zu den flüssigen Präparaten, welche die wichtigste Bedeutung in der Silikatanalyse haben, gehört z. B. das Ammoniak, dessen Aufbewahrung in reinem Zustande vielleicht die größten Schwierigkeiten bereitet. Durch Destillation des käuflichen Präparates in Gefäßen aus Jenaer Glas erhalten wir eine Flüssigkeit, die im ersten Moment vollkommen rein zu sein scheint, wenigstens in einem Volum von 50 cm³ einer 20% Lösung keine festen Gemengteile aufweist. Aber schon nach 24 Stunden reagiert dasselbe in einem Kolben aus Jenaer Glas aufbewahrte Destillat nach vorsichtigem Verdampfen und Glühen in einer Platinschale, nach Zusatz von einigen Tropfen destillierten Wassers schwach alkalisch. Nach einigen Tagen gibt dasselbe Ammoniak einen Rückstand von schon deutlich alkalischer Reaktion. Diese Alkalien entstehen augenscheinlich vom Glas, welches vom Ammoniak sehr energisch angegriffen wird. Es soll also nur in Platinfaschen, ähnlich wie der in einer Platinretorte destillierte Fluorwasserstoff aufbewahrt werden. „Chemisch reine“ Essigsäure ist sehr oft erst nach zweimaliger Destillation brauchbar und Oxalsäure wird erst nach mehrmaliger Sublimation von den Alkalien befreit u. s. w. Diese Beobachtungen führe ich

an, um zu zeigen, wie umsichtig ein Analytiker zu Werke gehen muß, um in kleinen Mengen praktisch reine Präparate zu erhalten ¹⁾.

Was das zu analysierende Material betrifft, befreien wir es, wie bekannt, von den Beimengungen mittels schwerer Lösungen und eines Elektromagneten, aber diese Methoden führen nicht immer zum Ziele. So lassen sich z. B. in unserem Falle kleine mikrolithische Einschlüsse von Sanidin, Albit und überhaupt von Mineralien, die in bezug auf das spezifische Gewicht dem Nephelin sehr nahe stehen, auf diese Weise von ihrem Wirte nicht ganz trennen. Ähnliche Schwierigkeiten bereitet z. B. der gleichmäßig in der ganzen Masse mancher Eläolithe verteilte, feine Hämatit-Staub. Sogar die schönen, halbdurchsichtigen Nephelin-Kristalle vom Vesuv sind von diesen und ähnlichen Einschlüssen nicht frei. Diese Einschlüsse verunreinigen, da sie in Salzsäure unlöslich sind, das Siliciumdioxid und werden mit ihm zusammen gewogen. Das ist eine der Ursachen für die zu hohen Zahlen von Siliciumdioxid, welche sowohl in alten, als auch in aus letzter Zeit stammenden Analysen angegeben sind. Das wußte Scheerer gut und pflegte sich auf diese Weise zu helfen, daß er das mit den Beimengungen gewogene Siliciumdioxid in konzentrierter Sodalösung auskochte und den unlöslichen Rückstand von der Summe abzog. Aber diese Trennungsmethode, welche auch ich ursprünglich befolgte, wobei ich jedoch statt Natriumkarbonat Natriumhydroxyd verwendete, ist nicht genau genug und gibt aus leicht begreiflichen Gründen schwankende Resultate.

Daher bediente ich mich zur Entfernung der erwähnten Einschlüsse bei dieser Arbeit einer Methode, welche auf der Löslichkeit des Nephelins und des Eläoliths in verdünnter Salzsäure beruht. Es ist eine Eigenschaft, die schon Scheerer bekannt war, obzwar er von ihr zu diesem Zwecke keinen Gebrauch machte. Am zweckmäßigsten erwies sich $\frac{1}{4}$ -normale Salzsäure $\left(\frac{N}{4} \text{ H Cl}\right)$. Aus verschiedenen Versuchen ergab sich folgendes Verfahren: In eine geräumige Platinschale bringen wir ein gewogenes Quantum des fein gepulverten Minerals und setzen etwa 100 cm³ heißes Wasser hinzu; der aufgerührten trüben Flüssigkeit werden nach und nach etwa 100 cm³ 2%-ige Salzsäure, ohne das Umrühren zu unterbrechen, hinzu-

¹⁾ Vergleich Krauch, Die Prüfung der chem. Reagentien, Berlin 1896. W. F. Hillebrand, Bull. U. S. Geol. Survey, Nr. 305, 1907, S. 35.

gefügt. Nach einigen Minuten klärt sich die Flüssigkeit gänzlich, und am Boden der Schale schlägt sich nur ein aus den in Nephelin enthaltenen Einschlüssen bestehendes, kristallinisches Pulver ohne die geringste Beimischung von amorpher Kieselsäure nieder. Durch Filtrieren der Flüssigkeit erhalten wir auf dem Filter die fremden Einschlüsse und im Filtrate haben wir die ganze Substanz des aufgelösten Nephelins. Auf diese Weise können wir nicht nur Einschlüsse, sondern alle mit Nephelin gemengten, in $\frac{1}{4}$ -normaler Salzsäure unlöslichen Minerale trennen (Orthoklas. Albit, Perthit, Pyroxene, Amphibole, Glimmer, Hämatit, Flußspat u. drgl.). Zur Begründung führe ich folgende Versuche an:

Eläolith von Mias, 2 Bestimmungen:

- 1) 0.08% Einschlüsse, 99.92% Nephelinsubstanz
- 2) 0.04% " 99.96% "

Nephelinkristalle vom Vesuv, 2 Bestimmungen:

- 1) 0.21% Einschlüsse, 99.79% Nephelinsubstanz
- 2) 0.27% " 99.73% "

Kleine Nephelinkristalle vom Vesuv, teilweise mit Sanidin gemengt, 3 Bestimmungen:

- 1) 0.54% Beimengungen, 99.46% Nephelinsubstanz
- 2) 0.49% " 99.51% "
- 3) 0.55% " 99.45% "

Eläolith von Mariupol (großes Stück), 2 Bestimmungen:

- 1) 9.97% Einschlüsse, 90.03% Nephelinsubstanz
- 2) 9.70% " 90.30% "

Rötlicher Eläolith von Mariupol mit Mikroperthit gemengt, 2 Bestimmungen:

- 1) 50.51% Perthit und Hämatit, 49.49% Nephelinsubstanz
- 2) 50.43% " " " 49.57% "

Es ist begreiflich, daß die oberwähnten Bestimmungen in starker Salzsäure nicht ausführbar sind, da sich dann aus dem Nephelin gallertartige Kieselsäure ausscheidet, an den unlöslich bleibenden Teilen haftet, samt dem Siliciumdioxyd auf dem Filter zurückbleibt und so sein Plus in den Resultaten der Analyse verursacht.

Konzentrierte Säure kann auch teilweise die oberwähnten Einschlüsse angreifen.

Die abfiltrierte Flüssigkeit, welche die vollkommen reine Nephelinsubstanz enthielt, behandelte ich weiter folgendermaßen: In einer geräumigen Platinschale dampfte ich sie auf dem Wasserbade ein, indem ich den Rückstand einigemal mit Wasser befeuchtete, und filtrierte dann, nach Zusatz von 10 cm³ konzentrierter Salzsäure, das Siliciumdioxyd ab; diese Operation wiederholte ich dreimal, wobei ich beim dritten Male, nach Austrocknen der Salzmasse bei 100^o bis 105^o C, noch bis 0.1% Siliciumdioxyd sammelte. Die Summe des auf diese Weise erhaltenen Siliciumdioxyds glühte ich bis zum konstanten Gewicht und, nach Zusatz von einem Tropfen reiner Schwefelsäure und 1 cm³ destillierter Fluorwasserstoffsäure, verjagte ich es, um in dem Rückstande die geringen Mengen von Eisen und Titan zu bestimmen (gewöhnlich einige Hundertstel Prozente).

Die Tonerde wurde zweimal mit Ammoniak versetzt und beim zweiten Male mittels eines schwachen Saugapparates filtriert, den ich aber erst am Ende der Operation gebrauchte.

Das Eisenoxyd trennte ich von der Tonerde entweder nach der Methode von Jannasch durch Schmelzen des schwach geglühten Gemenges in Natriumhydroxyd, oder schmolz die fein gepulverten Oxyde mit Kaliumpyrosulfat und behandelte dann nach Auflösung der Schmelze in kaltem Wasser mit Natriumhydroxyd, welches stückchenweise in die geräumige Platinschale gebracht wurde. Sowohl das Natriumhydroxyd (Merck, „e natrio metallico“), wie auch das zuvor gereinigte Pyrosulfat enthielten weder Siliciumdioxyd noch dreiwertige Metalle.

Die gewöhnlich geringen Mengen von Kalzium fällte ich mit oxalsaurem Ammonium nach der bekannten Methode, indem ich dieses Verfahren zweimal wiederholte.

Was die Alkalien betrifft, so ist deren genaue Bestimmung im Nephelin nicht so leicht, wie man scheinbar annehmen könnte. Allgemein bestimmt man die Alkalien im Nephelin und überhaupt in Salzsäure löslichen Mineralien zum Schluß der Analyse in derselben Probe, in welcher Kieselsäure, Tonerde u. s. w. ausgeschieden wurden. Aber die Erfahrung hat mich überzeugt, daß diese Methode der Bestimmung der Alkalien, zwar sehr einfach und ökonomisch jedoch nicht ebenso genau ist. Dies ergibt sich sowohl aus den älteren Arbeiten von Scheerer wie aus den spätern von Rammelsberg

und Rauff. Denn die resultierende Menge der auf diesem Wege getrennten Alkalien ist zu hoch und schwankend. Man wird sich darüber kaum wundern, wenn man erwägt, daß sich in der letzten Bestimmung alle alkalischen Verunreinigungen der zur Analyse gebrauchten Reagentien ansammeln. Insbesondere enthält das Ammoniak, wie ich oben gezeigt habe, und auch das oxalsaure Ammonium fast immer Spuren von Alkalien, die aus dem Glase ausgelaugt wurden. Und da die Kieselsäure dreimal mit Salzsäure eingedampft, die Tonerde zweimal mit Ammoniak und das Kalzium auch zweimal mit oxalsaurem Ammonium gefällt werden müssen, und da weiter zu einer normalen Analyse $1\frac{1}{2}$ —2 Liter destilliertes Wasser, das doch nie ideal rein ist, verbraucht werden, so wird unwillkürlich Gelegenheit dazu geboten, daß sich jene Spuren von alkalischen Verunreinigungen schließlich so häufen, daß die Genauigkeit einer solchen Bestimmung der Alkalien und insbesondere derjenigen des Natriums sehr ungünstig beeinträchtigt werden kann. Die Bemerkung von Rammelsberg (Handbuch, Supplement II. 1895, S. 229), als ob „die Bestimmung der Alkalien wohl immer mit einem gewissen Verluste verknüpft wäre“, da sie von der Tonerde mitgerissen werden, ist insofern unrichtig, da der dadurch entstandene Verlust mit einem guten Prozente durch die oben angezeigten Verunreinigungen gedeckt wird. Hier mögen einige Beweise folgen:

Zwei Bestimmungen von Natrium und Kalium im Eläolith von Mias, nach der gewöhnlichen Methode ausgeführt, resultierten scheinbar ziemlich übereinstimmend, und zwar:

$$1) \text{K}_2\text{O} = 6.07\%, \text{Na}_2\text{O} = 17.18\%$$

$$2) \text{K}_2\text{O} = 5.91\%, \text{Na}_2\text{O} = 16.93\%$$

Aber in Wirklichkeit sind diese Bestimmungen nicht genau, da sie in der Summe einen Überschuß von etwa 0.5% und sogar mehr aufweisen. Davon überzeugte ich mich, indem ich diese Bestimmungen nach der Methode von L. Smith (Amer. Journ. of Sc. 1871, B. 50, S. 269) wiederholte.

Dasselbe Pulver des Eläoliths von Mias gab nach der „amerikanischen“ Methode eine konstante Menge von Natrium- und Kalium-Oxyd, was folgende zwei Bestimmungen zeigen:

$$1) \text{K}_2\text{O} = 5.89\%; \text{Na}_2\text{O} = 16.45\%$$

$$2) \text{K}_2\text{O} = 5.83\%; \text{Na}_2\text{O} = 16.46\%$$

Dann ist auch die resultierende Summe richtig.

Man soll also bei genaueren Analysen die Bestimmungen der Alkalien nach der Methode von L. Smith auch in diesen Fällen ausführen, wo das Silikat in Säuren zersetzbar ist. Man muß nur vorräufiges reines Kalziumkarbonat und Chlorammonium haben.

Über die Vorsichtsmaßregeln, welche bei der Trennung des Kaliums vom Natrium nach der Methode von Fresenius zu berücksichtigen sind, wurde schon in diesem Bulletin (1906, November) berichtet.

Daß die Analyse der Silikate, wie überhaupt jede Mineralanalyse, womöglich in Platingefäßen ausgeführt werden soll, darüber kann es keine Meinungsverschiedenheit geben, davon träumt jeder Analytiker. Glas- und Porzellangefäße, auch wenn sie aus besten Fabriken stammen, sollen nur im äußersten Notfall verwendet werden. Insbesondere sollen ammoniakalische Flüssigkeiten in einem sogar „widerstandsfähigsten“ Glas weder gekocht noch aufbewahrt werden, da Ammoniak in kurzer Zeit das Glas ätzt und dessen „Trübung“ oder „Blättern“ verursacht. Geringe Mengen von Kieselsäure, Alkalien, Tonerde gehen auf diesem Wege in die Lösung über und verunreinigen die analysierte Substanz.

Nicht ohne Bedeutung ist auch die Zeitdauer der Analyse. Soviel ich aus eigener Praxis schließen kann, fallen mit mäßig langsamem Tempo ununterbrochen geführte Analysen viel besser aus, als solche analytische Arbeiten, die zulange, mit ziemlich großen Unterbrechungen zwischen den einzelnen Bestimmungen dauerten.

Da mein Bestreben dahinging, den Charakter der Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung des Nephelins aufzuklären, habe ich alle wichtigeren Bestimmungen in den unten angeführten Analysen wenigstens zweimal wiederholt, was überhaupt bei jeder genaueren analytischen Arbeit unentbehrlich ist.

Die Eläolithe von Mariupol.

Der Mariupolit, welcher in Form von Gängen im Balka Walitarama hervortritt, enthält Eläolithe von dreierlei Habitus: 1) in phorphyrartigen Kristallen, 2) in großen, derben Massen und 3) in kleinen rötlichen Körnern. Alle diese drei Entwicklungsarten sind analytisch erforscht worden. Das Reinigen des zur Analyse gewählten Materials habe ich mittels des Elektromagneten und Bromoform

durchgeführt¹⁾. Die Einschlüsse und die Beimengungen, welche auf diese Weise nicht entfernt werden konnten, isolierte ich mittels $\frac{1}{4}$ normaler Salzsäure nach dem oben angegebenen Verfahren.

1. Porphyrkristalle aus dem Mariupolit, der überdies noch Albit, Ägirin, Magnetit, Flußspat und Beckelith enthält (Dieses Bulletin, 1905, S. 216), sind niedrige hexagonale Prismen von etwa 0·5 cm Höhe und 1—2 cm Breite. Die Formen $\{10\bar{1}0\}$ und $\{0001\}$ sind gut entwickelt und die Längsschnitte weisen oft unter dem Mikroskope schwach angedeutete Pyramidalflächen $\{10\bar{1}1\}$ auf. Auf Spaltstücken parallel zur Hauptachse ist der Glanz fett- bis seidenartig. Die basische Spaltbarkeit ist deutlich. Die Farbe ist grau. Die optischen Eigenschaften sind ganz normal. Die Kristalle haben sich vor dem Albit aus dem Magma ausgeschieden. Das spezifische Gewicht dieser Kristalle wurde auf den unter einer Lupe ausgewählten und gereinigten Bruchstücken nach einer Methode, die weiter unten angegeben werden soll, bestimmt und beträgt 2·6310; dieses Ergebnis ist jedoch nicht ganz präzise, da es durch Albit-Einschlüsse, von welchen die gewogenen Bruchstücke nicht ganz frei waren, beeinträchtigt wurde.

Das zur Analyse verwendete Pulver enthielt eine Beimischung von Albit, die etwa 12% betrug. Zwei Analysen ergaben nach Abzug dieser Verunreinigung folgende Resultate:

	I.	II.	Mittel
SiO ₂	43·56	43·74	43·65
TiO ₂	0·10	0·11	0·10
Al ₂ O ₃	33·21	33·04	33·12
Fe ₂ O ₃	0·48	(0·48)	0·48
CaO	0·46	0·52	0·49
MgO	—	—	—
K ₂ O	5·76	5·61	5·69
Na ₂ O	16·02	15·79	15·91
H ₂ O	0·74	(0·74)	0·74
			<hr/> 100·18

Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf nur einmal aus-

¹⁾ Verwendung der Thoulet'schen Lösung ist unzweckmäßig, da das darin enthaltene Jodkalium auf den Nephelin in ersetzender Weise reagieren könnte (Thougutt, Verhandlungen (Rozprawy) der Krak. Ak. 1899, B. 39, S. 96 (poln.).

geführte Bestimmungen. Chlor und Schwefelsäureanhydrid enthält der Eläolith nicht. Das Wasser bestimmte ich durch Glühen des zuvor bei 105° C ausgetrockneten Pulvers bis zum konstanten Gewicht.

Bei der Berechnung der Molekularverhältnisse werde ich aus weiter unten ausgeführten Gründen das Kalzium stets dem Natrium, das Eisen der Tonerde zurechnen und vom Wasser gänzlich absehen. Die Summe von Tonerde mit Eisenoxyd werde ich überall als Einheit nehmen, da ich die Bestimmung dieser Oxyde als eine der genauesten betrachte.

Die Molekularverhältnisse.

SiO ₂	43·65 : 60·4 = 7226	} 7237	2·21
TiO ₂	0·10 : 80·1 = 11		
Al ₂ O ₃	33·12 : 102·2 = 3240	} 3270	1—
Fe ₂ O ₃	0·48 : 160·0 = 30		
CaO	0·49 : 56·0 = 88	} 3251	0·99
K ₂ O	5·69 : 94·3 = 602		
Na ₂ O	15·91 : 62·1 = 2561		

$$K_2O : (Na_2O + CaO) = 1 : 4·4$$

$$CaO : Na_2O = 1 : 29$$

2. Ein großes Eläolithstück aus einem grobkörnigen Mariupolit, der überdies Albit, Ägirin, Beckelith und ein wenig Kalzit und Flußspat enthält. Der Eläolith hat 9·8% Einschlüsse, die wie oben entfernt wurden.

	I.	II.	Mittel
SiO ₂	43·38	43·54	43·46
TiO ₂	0·07	(0·07)	0·07
Al ₂ O ₃	32·84	32·81	32·82
Fe ₂ O ₃	0·75	(0·75)	0·75
CaO	0·31	(0·31)	0·31
MgO	—	—	—
K ₂ O	5·48	5·62	5·55
Na ₂ O	16·18	16·06	16·12
H ₂ O	0·89	(0·89)	0·89
			<hr/> 99·97

Die Molekularverhältnisse.

SiO ₂	7195	}	7204	2·21
TiO ₂	9			
Al ₂ O ₃	3211	}	3258	1·—
Fe ₂ O ₃	47			
CaO	55	}	3240	0·99
K ₂ O	589			
Na ₂ O	2596			

$$\text{K}_2\text{O} : (\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}) = 1 : 4\cdot5$$

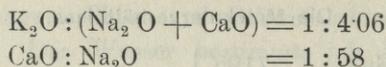
$$\text{CaO} : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 47$$

3. Rötlicher Eläolith. Seine kleinen Körner mit den perlweißen, in der Richtung der Kante (001):(010) ausgezogenen Kristallen von Mikroklin-Mikroperthit und einem eigentümlichen alkalischen Amphibol bilden eine Foyait-Varietät des Mariupolits. Die Kristallisation dieses Eläoliths trat nach der Ausscheidung des Feldspats ein. Von Perthit und von Hämatitpulver wurde er nach oben angeführter Methode befreit.

	I.	II.	Mittel
SiO ₂	43·54	43·55	43·55
TiO ₂	0·03	(0·03)	0·03
Al ₂ O ₃	32·95	32·96	32·96
Fe ₂ O ₃	0·66	(0·66)	0·66
CaO	0·23	(0·27)	0·25
MgO	—	—	—
K ₂ O	5·98	6·20	6·09
Na ₂ O	16·01	15·99	16·00
H ₂ O	0·33	(0·33)	0·33
			<u>99·86</u>

Die Molekularverhältnisse.

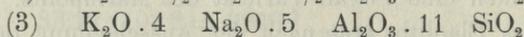
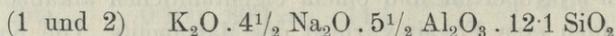
SiO ₂	7210	}	7213	2·21
TiO ₂	3			
Al ₂ O ₃	3225	}	3266	1·—
Fe ₂ O ₃	41			
CaO	45	}	3267	1·00
K ₂ O	646			
Na ₂ O	2576			



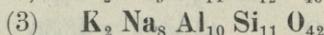
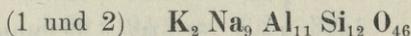
Wenn wir die obigen Resultate zusammenstellen, ersehen wir vor allem, daß in allen drei Eläolithen das grundlegende Verhältnis der alkalischen Oxyde zu Tonerde und Siliciumdioxyd konstant ist und gleicht:

$$1 : 1 : 2.2,$$

daß weiter das Verhältnis des Kaliumoxyds zu Natrium- und Kalziumoxyd in den ersten zwei Fällen fast dasselbe (1 : 4.4 und 1 : 4.5), dagegen im dritten ein anderes ist (1 : 4.06). Nach Abrundung dieser Verhältnisse zu 1 : 4 $\frac{1}{2}$, eventuell zu 1 : 4, erhalten wir unmittelbar die empirischen Formeln:



oder, wenn wir noch 12.1 zu 12 abrunden:



Diese Formeln entsprechen mit befriedigender Genauigkeit den Ergebnissen der angeführten Analysen und zwar umsomehr, da die beiden ersten Analysen an einem Material ausgeführt wurden, welches 0.7%, eventuell 0.9% Wasser enthielt.

Wir kommen also zu dem Schlusse, daß die Eläolithe von Mariupol, obzwar sie einander sehr nahe stehen, dennoch in bezug auf das Verhältnis des Kaliums zum Natrium entscheidend voneinander abweichen. Es ist auch nicht ohne Bedeutung, daß der rötliche, an Kalium reichere Eläolith in Begleitung von Kalifeldspat (Mikrolinperthit), dagegen der an Natrium reichere (der graue) neben Albit vorkommt.

Die an dem Material von Mariupol ermittelten Ergebnisse veranlaßten mich, sie mit dem Eläolith von Mias zu vergleichen, von dem ich ein schönes Handstück aus K. Szyszkowki's Sammlung der Güte Sr. Exc. A. P. Karpinskij's, des Ehrendirektors des geologischen Kommites zu St. Petersburg, verdanke.

Die Eläolithe von Mias.

Das obenerwähnte Stück ist von außen mit schwarzem, stark glänzendem Biotit bedeckt, innen schwach gelblich, durchscheinend, stellenweise in kleinen Partien sogar farblos und durchsichtig. Dieser Eläolith verdient wegen seiner ausnahmsweisen Reinheit und Frische etwas näher betrachtet zu werden.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes¹⁾ führte ich aus, indem etwa 6 gr gröblichen Pulvers auf der analytischen Wage in einem Platintiegel gewogen wurden, welcher auf einem dünnen Platindrät in ausgekochtem und bis zu derselben Temperatur abgekühltem Wasser, bei welcher dieser Tiegel darin ohne Pulver gewogen wurde, aufgehängt war. Der Durchmesser dieses Drates betrug 0·05 mm; das Wägen auf einem dickeren Drate gibt weniger sichere Resultate. Die Bestimmung wiederholte ich dreimal mit demselben Pulver, welches vor jedem Versuche bis zum konstanten Gewicht bei 105° C getrocknet, dann im Wasser an einem dicken Platindräte eine halbe Stunde lang gekocht, an einem feinem Platinfaden nach der Abkühlung der Flüssigkeit bis auf 21° C gewogen wurde, u. s. w. Dabei erhielt ich folgende Resultate:

1. Wägen, $d = 2\cdot6466$; 2. Wägen, $d = 2\cdot6454$; 3. Wägen, $d = 2\cdot6440$
- Durchschnittlich : **2·6453.**

Diese stetige Verminderung der Dichte des Nephelins rührt wahrscheinlich von der chemischen Einwirkung des Wassers auf das gekochte Pulver her. Und wirklich, das vom Pulver abfiltrierte Wasser gibt nach Eindampfen in einer Platinschale einen kleinen Rückstand von deutlich alkalischer Reaktion²⁾. Um diese Erscheinung mehr quantitativ zu schätzen, kochte ich 1·743 gr des zu analytischen Zwecken zerriebenen Pulvers 12 Stunden lang mit 200 cm³ destilliertem Wasser in einer Platinschale. Nach Austrocknen der abfiltrierten Flüssigkeit wog der zurückgebliebene Rückstand 0·0078 gr, d. h. 0·45%. Das ist jedoch ein minimales Gewicht, da infolge des zweimaligen Eindampfens der Flüssigkeit, um die Trübe zu beseitigen, mußte sich ein Teil der ursprünglich gelösten Kiesel-

¹⁾ Vergl. darüber die Bemerkungen von W. F. Hillebrand (Bull. U. S. Geol. Surv. 1907, Nr. 305, S. 39) und Z. Weyberg (Denkschrift der poln. Tatra-Gesellschaft, B. XXIV, S. 112).

²⁾ Vergl. F. Cornn. T. M. P. M., B. 24, S. 417; B. 25, S. 489.

säure und Tonerde aus der Lösung, in welcher überwiegend Alkalien zurückgeblieben waren, ausscheiden. Diese verhältnismäßig energische Wirkung des Wassers auf Nephelin erklärt genügend die Ursache der stetigen Verminderung seiner Dichte.

Zwei Analysen dieses Nephelins ergaben übereinstimmende Resultate:

	I.	II.	Mittel
SiO ₂	42·71	42·70	42·71
TiO ₂	0·04	(0·04)	0·04
Al ₂ O ₃	33·84	33·81	33·83
Fe ₂ O ₃	0·40	(0·40)	0·40
CaO	0·32	0·31	0·32
MgO	Spuren	Spuren	Spuren
K ₂ O	5·89	5·83	5·86
Na ₂ O	16·45	16·46	16·46
H ₂ O	0·18	(0·18)	0·18
Einschlüsse	0·04	0·08	0·06
			<hr/> 99·86

Die Molekularverhältnisse.

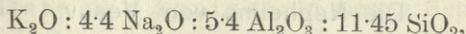
SiO ₂	7071	} 7076	2·121
TiO ₂	5		
Al ₂ O ₃	3311	} 3336	1·—
Fe ₂ O ₃	25		
CaO	57	} 3328	0·998
K ₂ O	621		
Na ₂ O	2650		

$$\text{K}_2\text{O} : (\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}) = 1 : 4·4$$

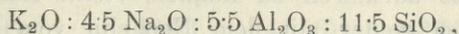
$$\text{CaO} : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 46\frac{1}{2}$$

Wie die angeführten Zahlen zeigen, hat der Nephelin von Mias eine ganz unerwartete Zusammensetzung: die Menge des Siliciumdioxids ist in ihm mehr als um 1% geringer als in den Eläolithen von Mariupol. Das Verhältnis des Siliciumdioxids zur Tonerde hat sich infolgedessen von 2·21 auf 2·12 vermindert. Aber das Verhältnis der Alkalien zur Tonerde, wie auch das des Kaliums zum Natrium blieb das gleiche, wie in den Eläolithen von Mariupol (1 und 2).

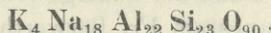
Die berechneten Molekularverhältnisse belehren jedoch, daß wir auch hier mit einer stöchiometrisch bestimmten Verbindung zu tun haben. Denn wir haben hier das Verhältnis:



also nahezu:



oder die empirische Formel:



Bekanntlich wurden die Eläolithe von Mias mehrmals analysiert. Wir kennen 2 Analysen von Bromeis (Pogg. Ann., 1833, B. 48, S. 580), 2 Analysen von Scheerer und Francis (ibid. 1840, B. 49, S. 364), eine von Lemberg (Zeitschr. d. d. geol. Ges., 1876, B. 28, S. 549) und eine von Thugutt (Mineralchem. Studien, Dorpat 1891, S. 67). Die Ergebnisse von Lemberg und Thugutt entsprechen ziemlich gut der oben aufgestellten Formel des Eläoliths von Mariupol (1 und 2) $\text{K}_2 \text{Na}_9 \text{Al}_{11} \text{Si}_{12} \text{O}_{46}$. Die Analysen von Scheerer und Francis weichen auch nicht erheblich von dieser Formel ab, obzwar sie über 44% SiO_2 aufweisen. Das rührt daher, weil Scheerer (a. a. O. B. 49, S. 373) alle diese unlöslichen Rückstände, welche sich stets zu Ende der Analyse nach dem Vertreiben der Ammonsalze ansammeln und in den meisten Fällen aus den Reagentien und dem Glase in die Analyse gelangen, zum Siliciumdioxyd zugerechnet hat. Dagegen erinnert die bessere Analyse von Bromeis, welche 42.33% SiO_2 und das Verhältnis $\text{K}_2\text{O} : (\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}) = 1 : 4.3$ bei 0.92% H_2O aufweist, an meine Analysen und entspricht mit einer Annäherung der Formel $\text{K}_4 \text{Na}_{18} \text{Al}_{22} \text{Si}_{23} \text{O}_{90}$.

Auf Grund dieser Tatsachen müssen wir zwei Typen der Eläolithe von Mias annehmen: einen mit dem Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 2^{2/11}$ und einen andern mit dem Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 2^{1/11}$; in diesen beiden Typen ist das Verhältnis $\text{K}_2\text{O} : (\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO})$ das nämliche und gleich $1 : 4^{1/2}$. Dieses Resultat erklärt und schlichtet in mancher Beziehung den alten Streit zwischen Bromeis und Scheerer, von denen der erstere, wie bekannt, für die Gmelinsche Formel ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 2$) eintrat, während Scheerer auf Grund seiner eigenen Resultate eine Formel aufstellte, die etwa 44.3% SiO_2 ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 2^{1/4}$) erforderte. Es ist jedoch zu bemerken,

daß auch die Analysen von Bromeis um 1% Siliciumdioxid mehr aufweisen, als die Gmelin'sche Formel beansprucht.

Die Nepheline vom Vesuv.

Um die an den Eläolithen von Mariupol und Mias bisher erzielten Resultate aufklären zu können, stellte sich das Bedürfnis heraus, dieselben weiter mit dem Nephelin vom Vesuv, welcher bekanntlich oft in schönen und vollkommen frischen Kristallen vorkommt, zu vergleichen. Dank der außergewöhnlichen Liebenswürdigkeit des Herrn Regierungsrats Fr. Berwerth, Direktor der mineralogischen Sammlung im Wiener Hofmuseum, erhielt ich aus dieser reichen Mineralien-Schatzkammer ein Material, das mir diesen Vergleich ermöglichte. Es war ein Teil eines ziemlich großen „Sani- dinauswürflings“ von der Form einer zerschlagenen Geode, welche innen mit einer 2 mm dicken Schichte nadelförmigen schwarzen Augits, auf welcher 3 aufgewachsene einzelne Nephelinkristalle saßen, bedeckt war¹⁾. Der größte von ihnen war längs der Hauptachse etwa $1\frac{1}{2}$ cm lang und etwas weniger in der zu der Hauptachse senkrechten Richtung; eine gewöhnliche Kombination des hexagonalen Prismas {1010} mit dem basischen Pinakoid {0001} und der schwach ausgebildeten Pyramide {1011}. In den Kanten waren die Kristalle schwach durchscheinend.

Nach dem Zerdrücken und Reinigen mittels des Elektromagneten und im Bromoform erhielt ich ein unter dem Mikroskop gänzlich farbloses und durchsichtiges Pulver. Es erhielt jedoch, wie die unten angeführten Analysen beweisen, 0.24% Einschlüsse, welche aus Augit, Biotit und Sanidin bestanden.

Das spez. Gewicht dieses Pulvers, nach der oberwähnten Methode bestimmt, ist der Dichte des Eläoliths von Mias fast gleich:

1) Bestimmung: $d = 2.6421$

2) „ „ $d = 2.6421$

Durchschnittlich: $d = 2.64$.

Trotz der Übereinstimmung beider Bestimmungen sind die letz-

¹⁾ Die genaue Etiquette dieses Handstückes: „F. 198. 1889. Nephelin, bis 1.5 cm große, wenig gut ausgebildete Kristalle mit Augit. Fundort: Focone“. Der originelle italienische Zettel lautet: „Nefelino cristallizzato trovato nella maseria di Focone“.

ten zwei Ziffern nicht sicher, und zwar nicht in bezug auf die Einschlüsse, als vielmehr darauf, daß beide Wägungen an einem zu dicken Draht (0.1 mm) ausgeführt wurden.

Die Resultate der Analyse. In diesem Nephelin fand ich weder Chlor noch Schwefelsäureanhydrid.

	I.	II.	Mittel
SiO ₂	42.53	(42.53) ¹⁾	42.53
TiO ₂	0.01	(0.01)	0.01
Al ₂ O ₃	33.88	33.97	33.92
Fe ₂ O ₃	0.30	(0.30)	0.30
CaO	2.00	1.94	1.97
MgO	0.07	0.08	0.07
K ₂ O	5.71	5.93	5.82
Na ₂ O	15.20	15.04	15.12
H ₂ O	0.13	(0.13)	0.13
Einschlüsse	0.21	0.27	0.24
			100.11

Die Molekularverhältnisse.

SiO ₂	7041	} 7042	2.11
TiO ₂	1		
Al ₂ O ₃	3320	} 3339	1.—
Fe ₂ O ₃	19		
CaO	351	} 3420	1.02
MgO	17		
K ₂ O	617		
Na ₂ O	2435		

$$\begin{aligned} (K_2O + MgO) : (Na_2O + CaO) &= 1 : 4.4 \\ CaO : Na_2O &= 1 : 7 \end{aligned}$$

Die angeführten Analysen und Molekularverhältnisse beweisen, daß sich die Nephelinkristalle von masseria di Focone in bezug auf

¹⁾ Die zweite Bestimmung des Siliciumdioxids ergab 43.19%, da sie aber in bezug auf Reinheit nicht günstig ausgefallen ist, wiederhole ich das erste Ergebnis als mehr sicher. Aus Mangel an Material war die weitere Prüfung dieser Bestimmung nicht möglich.

ihre chemische Natur vom Eläolith von Mias, dessen Analysen wir oben angegeben haben, nicht wesentlich unterscheiden. Und man kann auch auf sie mit voller Richtigkeit die empirische Formel: $K_4 Na_{18} Al_{22} Si_{23} O_{90}$ beziehen. Die individuellen Eigenschaften des Nephelins vom Vesuv beruhen auf dem bedeutenden Gehalt von Kalk (2%) und einem kleinen Quantum von Magnesia (0.07%), welche wir mit Rauff als in Nephelin chemisch gebunden und nicht als eine zufällige, fremde Beimischung betrachten müssen. Scheerer, welcher auch im Nephelin von Monte Somma zirka 2% Kalziumoxyd gefunden hat, hielt es für einen charakteristischen Bestandteil, durch welchen sich Nephelin vom Eläolith unterscheidet.

Der wesentliche Unterschied zwischen meinen Analysen und den übrigen beruht auf dem Gehalt von Siliciumdioxid und dem Verhältnis vom Kaliumoxyd zur Summe der Natrium- und Kalziumoxyde. Von allen mir bekannten Analysen des Nephelins vom Vesuv kann nur die einzige von St. Thugutt (N. Jahrb. f. Min. B.-B. 9, S. 585) als mit den meinigen ziemlich übereinstimmend betrachtet werden. Thugutt fand in Prozenten: 42.28 Siliciumdioxid, 33.15 Tonerde, 2.54 Kalziumoxyd, 6.19 Kaliumoxyd, 14.68 Natriumoxyd und 1.30 Wasser, wie auch 1.01 eines in Salzsäure unlöslichen Rückstandes. Der Verfasser vermutet, daß ihm die Analyse zu wenig Siliciumdioxid, dagegen zu viel Kalziumoxyd infolge der Beimengung von Wollastonit ergeben hat. Es ist jedoch zu bemerken, daß eine Beimengung von Wollastonit, einem an Siliciumdioxid (52%) reichen Körper, eher ein Plus als ein Minus an Kieselsäure verursachen konnte.

Alle anderen Analysen des Nephelins vom Vesuv — deren es viele gibt — weichen erheblich von meinen Resultaten ab. Scheerer hat dreimal das Nephelin von Monte Somma analysiert (a. a. O. S. 365 und 366), Rauff hat drei vollständige und zwei nicht komplette Analysen dieses Minerals ausgeführt (a. a. O. S. 459 und 450) und von Rammelsberg liegen deren sogar vier vor (Handb. Supplem. I, S. 171). Abgesehen von der ersten Analyse von Rammelsberg (Zeitschr. d. d. geol. Gesel., B. XI, 1859, S. 500), die uns unwahrscheinlich vorkommt, können wir die Resultate der anderen Analysen in folgender Tabelle zusammenstellen:

	Scheerer: 3 Analysen	Rauff: 3 Analysen	Rammelsberg: 4 Analysen
SiO ₂	44.04—44.29	43.79—44.41	44.63—45.65
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	33.43—34.50	32.80—33.56	34.27—34.94
CaO	1.77— 2.01	1.32— 1.76	Spur — 0.67
MgO	0—Spur	0.14— 0.23	—
K ₂ O	4.52— 4.94	4.54— 4.93	4.32— 4.93
Na ₂ O	14.93—15.91	15.58—16.23	15.31—16.35
H ₂ O	0.21— 0.21	0.12— 0.23	Spur — 0.67

Aus dieser Tabelle ersehen wir, daß die Menge von Kaliumoxyd stets geringer als 5%, aber größer als 4% ist. Das Verhältnis (Na₂O + CaO):K₂O ist auch überall größer als 5; bei Scheerer beträgt es durchschnittlich 5.6, bei Rammelsberg 5.3 und bei Rauff 5.2. Wir können also als Mittel zirka 5.4 annehmen, dagegen ist es in meinen, wie auch in Thugutt's Analysen um eine ganze Einheit kleiner und gleicht zirka 4.4. Wir haben also hier mit Differenzen zu tun, die sich unter keiner Bedingung in die Grenzen der analytischen Fehler zwingen lassen. Da auch, wie die Tabelle zeigt, die Menge des Siliciumdioxys stets um 1½ bis 3% größer ist als die von mir und von Thugutt gefundene, so müssen wir, wenn wir sogar einen gewissen Überschuß von Siliciumdioxid als durch Einschlüsse verursacht betrachten, zur Überzeugung kommen, daß Scheerer, Rauff und Rammelsberg doch mit chemisch anderen Stoffen als Thugutt und ich zu tun gehabt haben. Zu demselben Schlusse kommen wir, wenn wir das Verhältnis von Siliciumdioxid zur Tonerde vergleichen. In dem von mir analysierten Nephelin ist dies Verhältnis gleich 2.11, dagegen schwankt es in den Analysen von Scheerer, Rauff und Rammelsberg zwischen 2.18 und 2.28 (Rammelsberg, Handb., Suppl. I, S. 171), wodurch die Entscheidung erschwert wird. Rauff (a. a. O. S. 456) nimmt es als theoretisch gleich 2.25 an und stellt auf Grund dessen seine Formel (R₃ Al₃ Si₉ O₃₄) auf; aber diese Formel ist zu willkürlich, da sie sowohl von den

Resultaten Rammelsbergs als auch von seinen eigenen zu stark abweicht: im Siliciumdioxid (+ 0.68%), in der Tonerde (+ 0.82%) und im Natriumoxyd (- 1.07%). Dasselbe gilt, mutatis mutandis, auch für die Formel von Rammelsberg ($K Na_6 Al_7 Si_8 O_{30}$), welche das Verhältnis $Al_2 O_3 : Si O_2 = 1 : 2.2857 \dots$ erfordert.

Wie es dem auch sein mag, so scheint doch aus dem ganzen unzweifelhaft zu folgen, daß die bisher analysierten Nepheline vom Vesuv zwei besonderen chemischen Typen angehören: 1) einen von ihnen kennzeichnet das durch meine und Thugutt's Analysen mit hoher Wahrscheinlichkeit ermittelte Verhältnis $(Na_2O + CaO) : K_2O = 4\frac{1}{2}$ und $Al_2 O_3 : SiO_2 = 2.09$; 2), in dem anderen Typus sind die Alkalien ungefähr im Verhältnis $K_2O : (Na_2O + CaO) = 1 : 5\frac{1}{2}$ vorhanden, dagegen befinden sich Siliciumdioxid und Tonerde in einem bisher nicht näher bestimmten, aber jedenfalls größeren Verhältnis als 2:1 (Analysen von Scheerer, Rauff und Rammelsberg).

Der andere Typus des Nephelins vom Vesuv.

Um die empirische Formel des Nephelins von dem anderen Typus feststellen zu können, mußte derselbe einer genauen, nach geprüften und oben erwähnten Methoden durchgeführten Analyse unterzogen werden. Aber es bestand die Schwierigkeit, ein geeignetes Material zu bekommen, umsomehr da es gegenwärtig im Handel nicht erhältlich ist. Ich mußte mich also wieder an wissenschaftliche Sammlungen um Hilfe wenden. Aus dem Wiener Hofmuseum erhielt ich, dank der neuerlichen Freundlichkeit des Herrn Direktors Fr. Berwerth, wieder eine Stufe des Nephelins vom Vesuv¹⁾, der aber diesmal zu stark hydratisiert war ($H_2O = 1.79\%$), um aus den erhaltenen Ergebnissen irgendwelche sichere Schlüsse ziehen zu können. Übrigens konnte ich aus diesem Stück kaum 1 gr reines analytisches Material gewinnen, in welchem ich außer Wasser, nur die Alkalien und zwar: 5.35% K_2O und 14.44% Na_2O bestimmte. Wenn wir annehmen, daß auch dieser Nephelin 2% CaO enthält, erhalten wir das Verhältnis $K_2O : (Na_2O + CaO) = 1 : 4.6$, d. h. ein demjenigen nahestehendes, welches wir in dem ersten Typus gefunden haben.

Herr Dr. Ferruccio Zambonini, Dozent an der Universität

¹⁾ Zettel: „1822. XX. 31. Mohs 3738. Vesuv bei Neapel“.

Neapel, besorgte mir mit außergewöhnlicher Liebenswürdigkeit frisches Material vom Vesuv. Durch seine freundliche Vermittlung gelangte ich in den Besitz von einigen nicht großen Bruchstücken von „Sanidinauswürflingen“, auf deren Oberfläche kleine Nephelinkriställchen saßen. Diese Kriställchen waren mehr als sonst in der Richtung der Hauptachse ausgezogen, stellten aber eine ganz gewöhnliche Kombination des Prismas mit dem basischen Pinakoid und schmalen Pyramidenflächen dar. Auf ihrer Oberfläche saßen kleine splitterartige Gebilde eines Minerals von der Werneritgruppe. Die Unterlage dagegen bildete ein Gemenge von Augit, Fuchsit und Sanidin. Dieses Material stammt — nach Zambonis Mitteilung — „genau aus dem Teil der Monte Somma, welcher oberhalb San Sebastiano liegt“. Es gelang mir, aus diesem Material zirka 6 gr von fabrlosem, reinem Nephelinpulver, welches 0·5% in $\frac{1}{4}$ -normaler Salzsäure unlösliche Beimengungen und Einschlüsse enthielt, zu erhalten. Diese Verunreinigungen bestanden aus Sanidin, Augit, Fuchsit und einigen dunklen nicht näher bestimmbarern Körnern¹⁾.

Glücklicherweise gehörte dieses Material, wie es sich herausstellte, dem anderen Typus des Nephelins vom Vesuv an, um welchen es sich eben handelte.

Zwei daran ausgeführte Analysen resultierten wie folgt:

	I.	II.	Mittel
SiO ₂	43·33	43·35	43·34
TiO ₂	Spuren	Spuren	—
Al ₂ O ₃	33·70	33·80	33·75
Fe ₂ O ₃	0·50	0·50	0·50
CaO	2·14	2·26	2·20
MgO	0·19	0·29	0·24
K ₂ O	4·41	4·27	4·34
Na ₂ O	15·71	15·62	15·66
H ₂ O	0·23	(0·23)	0·23
Cl	Spuren	(Spuren)	—
SO ₃	Kein	(Kein)	—
			100·26

¹⁾ Unter den mir eingesandten Stücken fand sich eines von anderer Paragenese: ohne Augit und Fuchsit, sondern mit kleinen Dodekaëdern eines schwarzen Granats und mit dünntafeligem Nephelin. Um mögliche Komplikationen zu vermeiden, habe ich dieses Stück in die Analyse nicht miteingezogen.

Diese Zahlen halten sich in den Grenzen der von Scheerer und Rammelsberg erhaltenen Ergebnisse, nur mit Ausnahme von Siliciumdioxyd, dessen Quantum bei mir noch um 0·44% niedriger, als die niedrigste Zahl bei Rauff ist (vergl. Tabelle S. 981). Für mich ist es klar, daß diese Differenzen methodologischer Natur sind und daß alle drei verdienstvollen Forscher des Vesuv-Nephelins in bezug auf Siliciumdioxyd zu hohe Resultate erhalten haben.

Die Molekularverhältnisse:

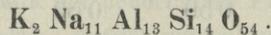
SiO ₂	7175	7175	2·15
Al ₂ O ₃	3302	} 3333	1·—
Fe ₂ O ₃	31		
CaO	393	} 3433	1·03
MgO	59		
K ₂ O	460		
Na ₂ O	2521		

$$(K_2O + MgO) : (Na_2O + CaO) = 1 : 5 \cdot 6$$

$$CaO : Na_2O = 1 : 6 \cdot 5$$

Nehmen wir das Verhältnis von Natrium- und Kalziumoxyd zu Kalium- und Magnesiumoxyd gleich 5·5 an, so erhalten wir direkt die empirische Formel:

$$K_2O \cdot 5\frac{1}{2} Na_2O \cdot 6\frac{1}{2} Al_2O_3 \cdot 14 SiO_2, \text{ oder:}$$



Da in den zwei oben angeführten Analysen die Bestimmungen von Siliciumdioxyd und Tonerde genügend übereinstimmen, so müssen wir das ermittelte Verhältnis (Al₂O₃ : SiO₂) als Norm annehmen. Wir sehen also, daß sich dieser andere, wie es scheint, häufigere Typus des Vesuv-Nephelins von dem ersten durch einen größeren Gehalt an Siliciumdioxyd und ein anderes Verhältnis von Kalium zu Natrium unterscheidet. Diese Differenzen sind so bedeutend, daß sie durch Ungenauigkeit der Analyse oder durch Annahme fremder Beimengung nicht aufgeklärt werden können, sondern sie müssen eine tiefere Ursache haben, die wesentlich in der verschiedenartigen Zusammensetzung beider Verbindungen liegt. Beide Typen besitzen jedoch die gemeinsame Eigenschaft, daß sie

etwa 2% Kalzium- und 0.1 bis 0.3% Magnesiumoxyd enthalten, was wir als ein charakteristisches Kennzeichen der Nepheline vom Vesuv betrachten müssen. Rammelsberg (Handb., Supplement I, S. 172) war der Meinung, daß Kalzium und Magnesium „fremde“ Stoffe im Nephelin bilden, jedoch die Analysen von Scheerer, Rauff, Thugutt und von mir sprechen übereinstimmend dagegen.

Fassen wir die bisher erhaltenen Resultate zusammen. Auf Grund der geprüften analytischen Daten haben wir für die Eläolithe von Mariupol und Mias, wie auch für die Nepheline vom Vesuv folgende empirische Formeln aufgestellt.

Mariupol: 2 Typen.

1. $K_2 Na_8 Al_{10} Si_{11} O_{42}$ (Analytiker: Morozewicz).
2. $K_2 Na_9 Al_{11} Si_{12} O_{46}$ „ „

Mias: 2 Typen.

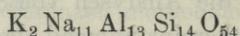
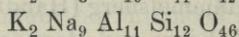
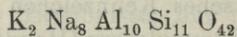
1. $K_4 Na_{18} Al_{22} Si_{23} O_{90}$ (Morozewicz, Bromeis).
2. $K_2 Na_9 Al_{11} Si_{12} O_{46}$ (Scheerer, Lemberg, Thugutt).

Vesuv: 2 Typen.

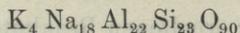
1. $K_4 Na_{18} Al_{22} Si_{23} O_{90}$ (Thugutt, Morozewicz).
2. $K_2 Na_{11} Al_{13} Si_{14} O_{54}$ (Scheerer, Rauff, Rammelsberg, Morozewicz).

Wie wir sehen, sind die Typen nicht ausschließlich an einen Fundort gebunden, sondern sie wiederholen sich, scheinbar unabhängig von den Entstehungsbedingungen und von dem äußeren Habitus: Mariupol und Mias, Mias und Vesuv haben je einen gemeinschaftlichen Typus. Unter diesen Typen können wir leicht zwei Reihen unterscheiden: die eine umfaßt die an Siliciumdioxid reicheren Eläolithe und Nepheline — diese wollen wir die „normale“ Reihe nennen; zu der anderen gehören die an Siliciumdioxid ärmeren Eläolithe und Nepheline und diese werden wir als die „basische“ Reihe bezeichnen. Dann können wir die obigen Formeln, wie folgt, zusammenstellen.

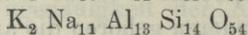
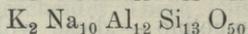
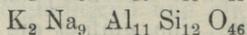
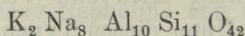
I. Normale Reihe.



II. Basische Reihe.

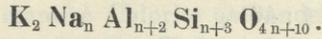


Die Existenz einer basischen Reihe wurde erst durch diese Arbeit konstatiert. Wie wir unten sehen werden, finden sich die basischen Nepheline verhältnismäßig selten, und ihre Kristallisation ist wahrscheinlich ein Ergebnis besonderer physikalisch-chemischer Bedingungen. Dagegen ist die normale Reihe zahlreicher und scheint überwiegend gesteinsbildende Nepheline zu umfassen. In dieser Reihe sehen wir an erster Stelle die empirische Formel von Thugutt, welcher diese Formel als einen allgemeinen und einzigen Ausdruck der chemischen Zusammensetzung aller Nepheline betrachtete. Daß dem aber nicht so ist, beweisen nicht nur die obigen Resultate. J. P. Iddings stellt in seinen „Rock minerals“ (New-York, 1906, S. 250) auf Grund einer Analyse von Harrington, die an einem vorzüglichen Material ausgeführt wurde („of very excellent material in the form of large crystals from Dunganton Township, Ontario“), eine empirische Formel des Nephelins $K_2 Na_{10} Al_{12} Si_{13} O_{50}$ auf, welche eine vorzügliche Vervollkommnung unserer normalen Reihe ist. In der oben angegebenen Reihe besteht zwischen dem zweiten und dem dritten Gliede eine Lücke, welche eben von der Iddingschen Formel ausgefüllt wird. Stellen wir nun nochmals die auf diese Weise ergänzten vier empirischen Formeln des uns interessierenden Minerals zusammen:



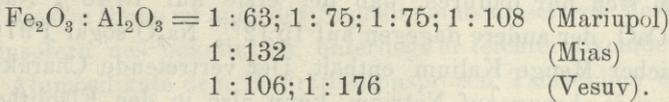
Diese Reihe zeichnet sich in ihren engen Grenzen durch vollkommene Stetigkeit aus: die Zahl der Atome von Natrium, Aluminium und Silicium wächst stetig um 1 und die des Sauerstoffs um

4 Atome, angesichts der konstanten Zahl der Atome vom Kalium gleich 2. Wenn wir also das Verhältnis von Kalium zu Natrium kennen, so ist uns zugleich das Verhältnis von Aluminium zu Silicium und Sauerstoff bekannt, denn alle Glieder dieser Reihe lassen sich in eine allgemeine Formel fassen:



Bis nun haben wir absichtlich die Frage nach der Bedeutung und dem chemischen Charakter der Elemente, welche außer Sauerstoff, Silicium, Aluminium, Natrium und Kalium Bestandteile des Nephelins bilden, beiseite gelassen. Aber alle unsere Analysen haben stets die Anwesenheit von Eisenoxyd, Kalk, Wasser und manche auch kleine Mengen von Titandioxyd und Magnesiumoxyd nachgewiesen. Abgesehen von Titan, dessen vertretender Charakter in bezug auf Silicium allgemein anerkannt ist, werden wir ein wenig bei den übrigen Stoffen verweilen.

Fe_2O_3 . Die Menge des Eisens ist in den oben analysierten Handstücken verschieden. Das Verhältnis vom Eisenoxyd zur Tonerde beträgt in runden Zahlen:



Das Eisen kann in diesem Falle nicht außerhalb der Nephelinsubstanz, von ihren Einschlüssen stammen, denn diese konnten sich nicht während der kurzen Zeitdauer der Auflösung in $\frac{1}{4}$ -normaler Salzsäure und des rasch verlaufenden Filtrierens zersetzt haben: wir haben auch gesehen, daß sogar das feinste Hämatitpulver dabei am Filter geblieben war. Wir müssen also annehmen, daß im Nephelin das Eisenoxyd in engen Grenzen die Tonerde vertritt. Dies folgt übrigens aus den Molekularverhältnissen, welche glatt ausfallen, insofern wir Eisenoxyd mit der Tonerde zu einer Einheit binden. Die Zersetzungs-Reaktionen des farblosen Nephelins vom Vesuv, die Thugutt kennen gelernt hat (a. a. O.), beweisen auch, daß das Eisen hier chemisch gebunden ist: es scheidet sich als Hydroxyd aus der Nephelinsubstanz aus, wenn diese bei Behandlung mit Kaliumkarbonat in Natrolithverbindungen und alkalische Aluminate übergeht.

CaO. Die größte Kalkmenge weisen die Nepheline vom Vesuv auf. Es fehlt aber auch in allen anderen genauer bekannten Eläolithen nicht. Das Verhältnis vom Kalzium zum Natrium bewegt sich in sehr weiten Grenzen:

$$\begin{array}{l} \text{CaO} : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 29; 1 : 47; 1 : 58; 1 : 144^1) \text{ (Mariupol)} \\ \phantom{\text{CaO} : \text{Na}_2\text{O} = } 1 : 46\frac{1}{2} \phantom{\text{ (Mariupol)}} \text{ (Mias)} \\ \phantom{\text{CaO} : \text{Na}_2\text{O} = } 1 : 6\frac{1}{2}; 1 : 7 \phantom{\text{ (Mariupol)}} \text{ (Vesuv).} \end{array}$$

Was die Eläolithe von Mariupol betrifft, so ist bei diesen, wie ich bisher feststellen konnte, die Menge des Kalziumoxyds einfach von der in der allgemeinen Zusammensetzung des Mariupolits enthaltenen Kalkmenge abhängig. Hier mögen zwei Bestimmungen angeführt werden:

$$\begin{array}{l} \text{im Gestein } 0\cdot54\% \text{ CaO, im Eläolith } 0\cdot12\% \text{ CaO} \\ \text{'' '' } 1\cdot10\% \text{ '' '' '' } 0\cdot49\% \text{ ''} \end{array}$$

Alle Forscher sind darin einig, daß Kalzium im Nephelin die Rolle eines Vertreters des Natriums spielt, und ein vielsagender Beweis sind in dieser Hinsicht meine Analysen des Eläoliths von Mias und des Nephelins vom Vesuv der basischen Reihe. Sie unterscheiden sich nur dadurch, daß der erste auf 16·46% Na₂O nur 0·32% CaO, der andere dagegen auf 15·12% Na₂O sogar 1·97% CaO bei gleicher Menge Kalium enthält. Der vertretende Charakter des Kalziums in bezug auf Natrium kann also in den Eläolithen und Nephelinen keinem Zweifel unterliegen. Auf Grund dessen habe ich bei der Ableitung der Molekularverhältnisse stets das Kalziumoxyd mit dem Natriumoxyd gebunden.

MgO. Nur in den Nephelinen vom Vesuv wurde Magnesia in ein wenig größeren Mengen, von 0·1% bis 0·3%, mit Sicherheit konstatiert. Die älteren Bestimmungen der Magnesia in den Eläolithen (Analysen von Gmelin, Bromeis, Thiele), welche die Menge des Magnesiumoxyds auf 0·6%—0·8% angeben, erscheinen unwahrscheinlich. Die von mir ausgeführten Analysen des Nephelins vom Vesuv zeigen, daß Magnesia in sehr geringem Maße Kaliumoxyd ersetzt, und zwar schließe ich es daraus, daß ein an Kalium reicheres Nephelin (5·8% K₂O) wenig Magnesia (0·07% MgO) enthält, wäh-

¹⁾ Dieses Verhältnis habe ich meiner ersten Analyse des Eläoliths von Mariupol entnommen. (Tschermak's Min. Petr. Mitt. B. 21, S. 242).

rend sich in einem Nephelin, welcher nur 4·3% K_2O aufweist, bis 0·24% MgO findet. Angesichts dessen habe ich bei der Ableitung der Molekularverhältnisse der Nepheline vom Vesuv die Magnesia dem Kaliumoxyd zugerechnet. Dazu hat mich auch die bekannte Tendenz des Magnesiums, mit Kalium zusammengesetzte Verbindungen, wie Biotit, manche Chlorite und andere zu bilden, bewogen.

H_2O . Die Mehrheit der Forscher, welche sich mit der Frage nach der Zusammensetzung des Nephelins befaßten, betrachtet das Wasser als einen sekundären, nicht wesentlichen Bestandteil und läßt ihn auch in der Molekularumrechnung außer acht. Nur Rauff nahm einen anderen Standpunkt ein, indem er dem Wasser die Rolle eines konstitutionellen Bestandteiles zuschrieb und die geringen Mengen, welche im Nephelin von Vesuv anwesend sind (0·12%—0·23%), bei der Ableitung der Formel berücksichtigte. Aber Rauff hatte nicht recht. Sein einziges Beweismittel war, daß das Wasser des Nephelins erst bei weißer Glut entflieht. Dazu können wir bemerken, daß sich „Wasser“ dieser Art (eigentlich Verlust in der Glühhitze) und in so geringen Mengen in allen „frischen“ Verbindungen, welche wir doch allgemein als wasserfrei, wie Sanidin, Albit u. dgl. betrachten, finden wird.

In diesem Sinne ist auch der Nephelin eine wasserfreie Verbindung, aber insofern uns bekannt ist, unterliegt er leichter als andere alkalische Alumosilikate dem Hydratisationsprozeß. Tatsächlich enthalten scheinbar ganz frische Eläolithe, welche unter dem Mikroskope keine Neubildungen aufweisen, eine verhältnismäßig bedeutende Menge Wasser, welche bei den Eläolithen von Mariupol sogar bis 0·9% stieg, dagegen in den Eläolithen von Mias bis auf 0·18% und in den Nephelinen vom Vesuv auf 0·13%, eventuell 0·23% sank.

Der chemische Charakter dieser Hydratisation ist uns wenig bekannt. Wie aus dem oben angeführten Versuche (S. 975) zu ersehen ist, wirkt destilliertes Wasser unter normalem Druck ziemlich energisch auf den Eläolith ein, indem es aus ihm überwiegend die Alkalien auszieht. Nach den Versuchen von Thugutt (a. a. O. S. 587), laugt destilliertes Wasser bei 220°C, also unter Druck, aus dem Eläolith von Mias überwiegend Natriumoxyd und Tonerde aus, und zwar in einem Verhältnis, das ungefähr dem Natriumaluminat entspricht, und bindet sich gleichzeitig mit dem Rückstand, der in die Lösung nicht übergegangen ist. Wenn auch in der Natur der Hydratisationsvorgang in derselben Richtung verläuft, so sollte er nicht

das Verhältnis der Alkalien zur Tonerde beträchtlich beeinflussen. In der Tat weisen die oben untersuchten Eläolithe und Nepheline ganz unabhängig davon, ob sie weniger oder mehr hydratisiert sind, mit großer Genauigkeit ein konstantes Verhältnis der Summe der Alkalien zur Tonerde ($= 1$) auf. Der Hydratisationsprozeß des Nephelins ist also überhaupt additiver und nicht vertretender Natur; praktisch genommen, stört er, wenigstens anfangs, das fundamentale Verhältnis zwischen den Alkalien und der Tonerde nicht. Was das Verhältnis von dieser letzteren zu Siliciumdioxid betrifft, sollte es sich bei so aufgefaßter Hydratisation zu gunsten des Siliciumdioxids ändern. Aber in dieser Hinsicht geben die Analysen keine deutlichen Fingerzeige, obwohl unsere „normalen“ Eläolithe, welche stets von 0.5% bis 1% H_2O enthalten, infolgedessen an Siliciumdioxid nicht ärmer werden. Es findet eher das Gegenteil statt. Jedenfalls sind die Veränderungen, welche eine Hydratisation, die 1% nicht übersteigt, hervorruft, in den Molekularverhältnissen des Eläoliths so unbedeutend, daß die Ursprünglichkeit dieser Verhältnisse in beträchtlicher Weise nicht beeinflußt werden kann. Daher habe ich auch bei der Ableitung der Molekularverhältnisse von der Position „ H_2O “ stets abgesehen.

Kritische Übersicht der Analysen des Nephelins von anderen Fundorten.

Bevor wir zu der Frage nach der Interpretierung der oben auf induktivem Wege abgeleiteten empirischen Formeln des Nephelins übergehen, müssen wir das auch andere Fundorte betreffende und bis nun unberücksichtigt gelassene Analysen-Material betrachten und es mit den an den Eläolithen von Mariupol und Mias, wie auch an den Nephelinen vom Vesuv erhaltenen Ergebnissen vergleichen. Man kann im vorhinein schließen, daß dieser Vergleich nicht genau sein kann: erstens weil die zusammengestellten Analysen aus methodologischen Gründen keinen gleichen Wert haben, und zweitens weil sie an einem Materiale von verschiedener Reinheit ausgeführt wurden. Den Vorzug werden wir den von einen oder mehreren Analytikern geprüften Analysen geben; Analysen, welche bedeutend mehr als 1% Wasser aufweisen, werden wir als unsicher betrachten; den aus letzter Zeit stammenden Arbeiten werden wir caeteris paribus größeres Vertrauen entgegenbringen als den

älteren, da die Genauigkeit der heute angewandten Methoden größer ist.

Da das Verhältnis von der Summe der ein- und zweiwertigen Basen zur Tonerde festgestellt und gleich 1 ist, so ist dessen Nachprüfung überflüssig; auch die Berechnung des Verhältnisses der Tonerde zu Siliciumdioxid ist angesichts der unsicheren älteren Methode der Kieselsäure-Bestimmung auch nutzlos; übrigens ist diese Rechnung, was die älteren Analysen betrifft, von Rammelsberg ausgeführt worden. Die Eläolithe und Nepheline, welche ungefähr 43·5% SiO₂ enthalten, werden wir direkt zur normalen und andere mit zirka 42·5% Siliciumdioxid zur basischen Reihe zählen. Dafür werden wir überall das Verhältnis vom Kaliumoxyd zur Summe von Natrium- und Kalziumoxyden angeben, welches Rammelsberg, der den Kalk als einen fremden Gemengteil betrachtet, unberücksichtigt läßt.

Wir beginnen mit Süd-Norwegen, wo die Eläolithe am frühesten gefunden wurden.

Norwegen.

a) Fredriksvärn. Außer den ältesten Analysen von Klaproth und C. G. Gmelin haben wir drei Analysen von Scheerer und eine von Francis (Pogg. Ann. 49, S. 361 u. 363). Die Analyse von Francis, welche weniger genau ist, werden wir nicht berücksichtigen. In der grünen Varietät des Eläoliths fand Scheerer durchschnittlich:

$$5·66\% \text{ K}_2\text{O} : (15·71\% \text{ Na}_2\text{O} + 0·34\% \text{ CaO}) = 1 : 4·3$$

(Molekularverhältnis).

Die Menge des Natriums scheint ein wenig zu klein zu sein. In der braunen Abart:

$$5·02\% \text{ K}_2\text{O} : 16·09\% \text{ Na}_2\text{O} = 1 : 4·9$$

Dasselbe Verhältnis ergibt sich auch aus der Analyse von Thiele (ebda., 119, S. 151):

$$5·01\% \text{ K}_2\text{O} : (15·23\% \text{ Na}_2\text{O} + 0·87\% \text{ CaO}) = 1 : 4·9$$

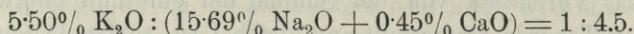
Die Analyse von Lemberg (Zeitschr. d. d. geol. Gesell., 28, S. 603) gibt ein mehr abgerundetes Verhältnis:

$$5·06\% \text{ K}_2\text{O} : 16·36\% \text{ Na}_2\text{O} = 1 : 5.$$

b) Brevig. Zwei Analysen von Scheerer (a. a. O. S. 360) geben:

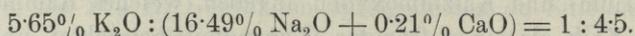
$$5·17\% \text{ K}_2\text{O} : (15·71\% \text{ Na}_2\text{O} + 0·28\% \text{ CaO}) = 1 : 4·7.$$

c) Løven. Langesundsfjord. Verfassers Analyse (Tscherm. Min. Petr. Mitt., B. 18, S. 145):



Alle Eläolithe von Norwegen gehören der normalen Reihe an, wobei das Verhältnis von Kaliumoxyd zu Natrium- und Kalziumoxyd in den einen 1 : 4·5 oder fast soviel (Løven, Brevig, Fredriksvärn, die grüne Varietät), in den anderen 1 : 5 oder fast soviel beträgt (Fredriksvärn, die braune Abart). Die norwegischen Eläolithe reihen sich also ganz in den Grenzen der oben abgeleiteten Typen ein.

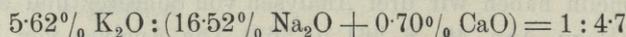
Kola. Iiwaara; Eläolith aus dem Ijolith (Thugutt, N. Jahrb. f. Min., B.-B. IX, S. 586).



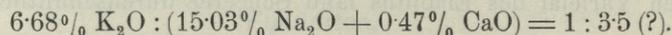
Süd-Grönland, Kreis Julianehaab, Kangerdluarsuk (J. Lorenzen, Refer. N. J. 1883, II., S. 20).

Hier haben wir zwei Analysen, und zwar von einem Kristall und einem derben Stück:

a) Das Kristall enthält 43·39% SiO₂ und



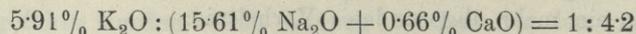
b) Das derbe Stück hat auf 41·87% SiO₂ und 0·94% H₂O:



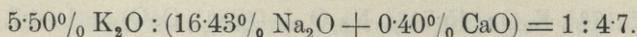
Die zweite Analyse ist trotz ihrer Auffälligkeit nicht geprüft worden. Ist sie richtig, so haben wir hier mit einem „basischen“ Eläolith von ganz ausnahmsweisem Verhältnis des Kaliumoxyds zu Natrium- und Kalziumoxyd zu tun. Die Analyse des Kristalls würde dagegen zur normalen Reihe gehören. Das Verhältnis K₂O : (Na₂O + CaO) beträgt annähernd 1 : 4·5.

Die nordamerikanischen Eläolithe.

a) Magnet Cove (Smith and Brush, Am. Journ. of. Sc. 1853, B. 16, S. 371; Zit. nach Hintze, Handb., S. 868):



b) Salem. Mass. (Kimball, Am. Journ. of. Sc., 1860, B. 29, S. 65; Hintze, Handb., S. 868):



Nach einer Analyse von Balch (Dana, Miner. 1868, S. 328) gibt der Eläolith von Salem:

$$5.09\% \text{ K}_2\text{O} : (17.02\% \text{ Na}_2\text{O} + 0.59\% \text{ CaO}) = 1 : 5.1$$

c) Litchfield (F. W. Clarke, Am. Journ. of. Sc. 1886, B. 31, S. 268):

$$4.55\% \text{ K}_2\text{O} : 16.62\% \text{ Na}_2\text{O} = 1 : 5.5.$$

d) Township of Dunganton (B. J. Harrington, daselbst, 1894, B. 48, S. 10; vergl. auch „Rockminerals“ von Iddings, S. 250):

$$5.40\% \text{ K}_2\text{O} : (16.94\% \text{ Na}_2\text{O} + 0.16\% \text{ CaO}) = 1 : 5.1.$$

Wie wir sehen, gehören oder nähern sich die nordamerikanischen Eläolithe den drei Typen der normalen Reihe:

$$\text{K}_2\text{O} : (\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}) = 1 : 4 \text{ (Magnet Cove)}, 1 : 5 \text{ (Salem, Dunganton)}$$

$$1 : 5\frac{1}{2} \text{ (Litchfield)}.$$

Wenden wir uns nun wieder europäischen Nephelinen zu und beginnen vorerst mit den deutschen.

a) Katzenbuckel (Odenwald). Hier gibt es zwei Analysen von L. Gmelin und Scheerer, welche sich auf das aus dem Nephelinit stammende Material beziehen. Gmelin fand aber infolge eines methodologischen Fehlers, der ihm von Scheerer nachgewiesen wurde (a. a. O. S. 369), zu viel Kalium (7.65% K_2O). Das eigentliche Verhältnis der Basen ist nach Scheerer:

$$5.60\% \text{ K}_2\text{O} : (15.83\% \text{ Na}_2\text{O} + 0.84\% \text{ CaO}) = 1 : 4.5.$$

b) Meiches (Vogelsberg). Es liegt hier nur eine Analyse der Nephelinkristalle vor, welche in den Hohlräumen eines untersuchten „Nephelindolerits“ saßen (A. Knop, N. J. f. Min. 1865, S. 686). Auffallend ist die anormal große Menge von Siliciumdioxid (47.09%!), was der Verfasser durch „Verunreinigung der Substanz“ erklärt. Die Trennung der Alkalien erweckt auch kein Zutrauen, da die Analyse zu viel Kaliumoxyd ergeben hat. Die Summe der Ergebnisse der Analyse, ohne Wasser, dessen Menge nicht angegeben wird, beträgt 100.78. Aus den von Knop erhaltenen Zahlen ließe sich ein Verhältnis ableiten:

$$6.80\% \text{ K}_2\text{O} : (13.38\% \text{ Na}_2\text{O} + 1.05\% \text{ CaO}) = 1 : 3.3 \text{ (?)}$$

Diese Analyse müßte notwendig einer Prüfung unterzogen werden.

c) Löbauer Berg (Sachsen). Heidenpriem hat ein aus einem „Nephelinfels“ mechanisch ausgewähltes Material analysiert. (Zeitschrift d. d. geol. Gesell. 1850, B. II, S. 150). Nur eine Analyse liegt vor und diese weist die größte jemals in einem Nephelin gefundene Kalkmenge (3·55%) auf. Der Verfasser selbst macht darauf aufmerksam und behauptet, daß das überschüssige Kalziumoxyd aus dem beigemengten Apatit herrühre (Phosphorsäureanhydrid in der Tonerde). Da aber diese Beimengung nicht quantitativ bestimmt wurde, so ist eine genaue Berechnung des Verhältnisses unmöglich. Die von Heidenpriem angegebenen Zahlen führen zum Verhältnis:

$$5\cdot03\% \text{ K}_2\text{O} : (14\cdot13\% \text{ Na}_2\text{O} + 3\cdot5\% \text{ CaO}) = 1 : 5\cdot2 \text{ (?)}$$

Die Analyse von Thugutt (Abhandl. der Krak. Ak., 1899, B. 39, S. 96) ist auch an einem weder besonders frischen (1·59% H₂O) noch reinen (eine Beimengung von Apatit) Material ausgeführt worden, was der Analytiker selbst hervorhebt. Infolgedessen ist das unten angegebene Verhältnis wieder unsicher:

$$4\cdot49\% \text{ K}_2\text{O} : (14\cdot24\% \text{ Na}_2\text{O} + 2\cdot50\% \text{ CaO}) = 1 : 5\cdot7 \text{ (?)}$$

Die Frage nach der chemischen Zusammensetzung des Löbauer Nephelins ist also noch offen.

Siebenbürgen. Ditró (Anton Koch, N. Jahrb. f. Min. B.-B. I. 1881, S. 143). Das Material ist aus einem „möglichst reinen Eläolith“ gewählt. Nach zwei nicht vollständigen Analysen von Fr. Koch beträgt der Glühverlust 2·11%, die Bestimmung der Tonerde dagegen erscheint sehr zweifelhaft (29·41%!). Da nun auch die Alkalien nur einmal bestimmt worden sind, so ist das unten angegebene Verhältnis nicht sicher:

$$6\cdot84\% \text{ K}_2\text{O} : (14\cdot36\% \text{ Na}_2\text{O} + 1\cdot69\% \text{ CaO}) = 1 : 3\cdot6 \text{ (?)}$$

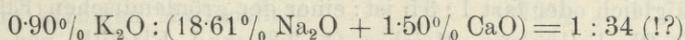
Eine Nachprüfung der Zusammensetzung des Nephelins von Ditró durch einen geschickten Analytiker wäre auch erwünscht.

Portugal. Serra de Monchique. Schreibner, Quart. Journ. geol. Soc. 1879, B. I, S. 42; Hintze, a. a. O. S. 867). Eläolith aus dem Foyait, der 0·13% SO₃ enthält:

$$(4\cdot34\% \text{ K}_2\text{O} + 0\cdot09\% \text{ MgO}) : (15\cdot26\% \text{ Na}_2\text{O} + 0\cdot40\% \text{ CaO}) = 1 : 5\cdot2$$

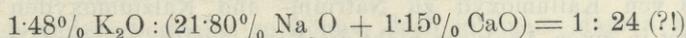
Schließlich haben wir noch zwei überaus eigentümliche Analysen, welche sehr auffallend von allen anderen bekannten Analysen des Nephelins abweichen und die wir nur der Vollständigkeit der Übersicht halber anführen. Sie weisen die niedrigste Menge von Kalium auf, die jemals in Nephelinen gefunden wurde.

Frankreich. Denise près la ville du Puy, Haute Loire. Weiße Nephelinkörner in Oligoklasblöcken, die im Basalt sitzen (Jannetaz, Bull. soc. min. Fran., 1882, B. 5, S. 323). Das spezifische Gewicht dieses Nephelins soll 2.71 betragen, was ganz unwahrscheinlich ist. Jannetaz erhielt:



Trotz so unerwarteten Resultaten unterläßt der Verfasser die weitere Nachprüfung und hält sie merkwürdigerweise für ganz normal. „C'est la composition ordinaire de néphelines et élaolites“. Wir können diesem Schlusse nicht beistimmen und halten die Analyse von Jannetaz für sehr unsicher und deren Prüfung für unentbehrlich. (Die Summe der Analyse beträgt 98.49% und die Tonerde gab aus derselben Flüssigkeit einmal 34.1% und ein andermal 32.9%).

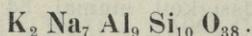
Sibirien. Die Graphitgrube von Maryinsk, westlich von Bajkal. Kokscharow führt in seinen „Materialien zur Mineralogie Rußlands“ (Petersburg, 1858, T. 3, S. 93, russische Ausgabe) eine von P. Puzyrewskij ausgeführte Analyse eines dortigen Eläoliths an. Dies Mineral von grünlicher Farbe ist ein Bestandteil des Syenits, welcher unter anderen auch Cancrinit und Graphit enthält. Aus dieser Analyse soll es sich ergeben, daß



Außer dem enorm niedrigen Gehalte an Kaliumoxyd, ergibt diese Analyse ein zu hohes Quantum Kieselsäure (44.95%) und ein zu niedriges von Tonerde (30.29%). Das auf Grund der Analyse von Puzyrewskij abgeleitete Verhältnis von Kaliumoxyd zu Natrium- und Kalziumoxyden, welches schon ohnehin zweifelhaft erscheint, wird ganz unmöglich, seitdem wir wissen, daß die Eläolithsyenite dieser Ortschaft in ihrer summarischen Zusammensetzung nach W. F. Alexejew, 5.29% K₂O und 5.97% Na₂O enthalten. Aus dem Magma von solchem Gehalte an Kalium konnte sich ein Eläolith, der nur 1.48% K₂O aufweist, nicht ausscheiden (L. Jaczewski: Geol.

Forschungen längs der Sibir. Eisenb. Heft 11, Petersburg, 1899, russisch).

Von den beiden letzten Analysen werden wir aus oben angeführten Gründen in der weiteren Besprechung absehen. Mit gewissem Vorbehalt werden wir hier die drei Analysen, welche wir zwar als zweifelhaft und einer Prüfung bedürftig erkannt haben, einbeziehen, da sie uns insofern als wahrscheinlich vorkommen, da sie mit der Gesamtheit der oben erhaltenen Resultate nicht im Widerspruch stehen. Das sind die Analysen, in denen das Verhältnis von Kaliumoxyd zur Summe von Natrium- und Kalziumoxyden gleich oder fast 1 : 3·5 ist: einer der grönländischen Eläolithen (1 : 3·5), Nephelin von Meiches (1 : 3·3) und Eläolith von Ditró (1 : 3·6). Der erste von diesen sollte, insofern die Analyse von Lorenzen den tatsächlichen Verhältnissen entspricht, zur basischen und die zwei anderen, mit demselben Vorbehalt, zur normalen Reihe eingerechnet werden. Die Formel eines normalen Nephelins mit dem Verhältnis $K_2O : Na_2O = 1 : 3·5$ läßt sich auf Grund der allgemeinen Formel (S. 987) voraussehen und hat die Gestalt:



Aus der obigen Übersicht können wir zwei Schlüsse ziehen:

1) die überwiegende Mehrzahl der gesteinsbildenden Nepheline gehört zur „normalen“ Reihe;

2) alle sicheren Analysen des Nephelins deuten auf Anwesenheit von Kaliumoxyd hin, dessen Gehalt ungefähr 5% beträgt und in den engen Grenzen von $4\frac{1}{2}\%$ bis $6\frac{1}{2}\%$ schwankt. Das Verhältnis von Kaliumoxyd zu Natrium- und Kalziumoxyden überschreitet in guten Analysen nicht die Norm, welche in der Gleichung

$$K_2O : (Na_2O + CaO) = 1 : x, \text{ wo } x = 4 \text{ bis } 5\frac{1}{2},$$

enthalten ist. Nur in drei zweifelhaften oder prüfungsbedürftigen Analysen ist x gleich oder fast gleich $3\frac{1}{2}$.

Dieser zweite Schluß ist von sehr weittragender Bedeutung. Er beweist, daß dem Kalium im Nephelin keineswegs die Rolle eines zufälligen, das Natrium ersetzenden Bestandteiles, wie man es sehr oft annimmt, zugeschrieben werden kann, sondern daß es eine tiefere, eine konstitutionelle Bedeutung hat. Wir finden es hier stets ganz unabhängig von den genetischen Umständen. Es befindet sich

sowohl in den Eläolithen der Tiefengesteine, wie in den Nephelinen der Ergußgesteine oder in den „Vesuv-Auswürflingen“. Das ist eine kennzeichnende Tatsache, daß sich aus den Magmen, welche sich bezüglich der Alkalien bedeutend voneinander unterscheiden, Nepheline von gleichem oder fast gleichem Verhältnis der alkalischen Metalle abscheiden. Einen und denselben Typus des Eläoliths finden wir sowohl in den Miasciten, die an Natrium nicht besonders reich sind, wie in den Mariupoliten — den an Natrium reichsten Syenitgesteinen.

In den Miasciten haben wir durchschnittlich ¹⁾: 5·7% K₂O, 7·5% Na₂O
 in dem körnigen Mariupolit ²⁾: 0·79% „ 11·77% „
 „ „ porphyrtartigen Mariupolit: 2·12% „ 12·00% „

Die entsprechenden Molekularverhältnisse betragen:

$$\text{K}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 2; 1 : 24; 1 : 10.$$

Trotz bedeutenden Differenzen zwischen den Alkalien scheidet sich in allen drei Fällen der Eläolith eines und desselben Typus vom Verhältnis $\text{K}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 4\frac{1}{2}$ aus. Das wäre nun ganz ausgeschlossen, wenn Kalium hier die Rolle eines mit Natrium „isomorphen“ Grundstoffes übernehmen, es nur ersetzen sollte. Denn auf Grund des Gesetzes der chemischen Massenwirkung müßten aus dem Mariupolit Nepheline auskristallisieren, welche viel mehr Natrium als die Nepheline von Mias enthalten müßten. Indessen verhält sich die Sache anders. In dem körnigen Mariupolit, welcher überhaupt nur 0·79% K₂O enthält, kommt ein Eläolith mit 5·40% K₂O vor; dieser Prozentsatz ist selbstverständlich unentbehrlich nötig, damit hier dieses Mineral überhaupt entstehen könnte. Denn wenn es sich anders verhielte, so könnte doch in einem Magma von solcher Beschaffenheit sehr wohl ein reiner Natriumeläolith entstehen, und das Kalium könnte entweder in das Albitmolekül übergehen, oder ein selbstständiges Orthoklas- oder Mikroklinmolekül bilden: es würde sich nur um Übergang des Kaliums aus dem Nephelin in den Albit, und des Natriums aus dem Albit in den Nephelin handeln.

Es gibt also keinen gesteinbildenden Nephelin ohne Kalium!

¹⁾ A. Karpinsky. Guide, VII congr. intern., Petersburg 1907, V, S. 22.

²⁾ J. Morozewicz. T. M. P. M., B. 21, S. 243.

Das beweisen auch in ganz entscheidender Weise die Untersuchungen von Gebrüdern Friedl (Bull. min. Fran. 1890, B. 13, S. 129). Diese Gelehrten haben Muscovit einmal mit Natronlauge bei 500° (in einer mit Platin ausgelegten Stahlröhre) behandelt und erhielten einen Nephelin, in welchem 7·41% K₂O und 16·74% Na₂O gefunden wurde; als sie nochmals Muscovit unter gleichen Bedingungen mit Kalilauge behandelten, erhielten sie auch einen Nephelin, in welchem 9·6% K₂O und 13·2% Na₂O bestimmt wurde, obzwar hier die Kalilauge nur einen 2%-igen Zusatz von Natriumhydroxyd enthielt. Wenn auch die Analysen dieser Produkte nicht ganz genau sein können, da sie an sehr kleinen Mengen ausgeführt wurden (0·4306 gr, eventuell 0·2029 gr), so unterliegt es dennoch keinem Zweifel, daß in die Produkte der Gebr. Friedl in beiden Fällen ziemlich gleiche Mengen von Kalium und Natrium übergegangen sind. Im Falle einer isomorphen Vertretung beider Elemente wäre ein solches Resultat unwahrscheinlich: denn im ersten Falle müßte hauptsächlich oder ausschließlich eine Natriumverbindung, im zweiten — eine Kaliumverbindung entstehen.

Auf die besondere Stellung des Kaliums in der chemischen Struktur des Nephelins deuten auch seine Zersetzungsprodukte hin. Thugutt weist in einem interessanten Studium über Zeagonit (Abhandl. d. Krak. Ak. 1899, B. 39, S. 92) nach, daß dieses Mineral nichts anderes, als nur ein Hydratisationsprodukt des Nephelins ist, dessen Natrium fast ganz durch Kalzium verdrängt worden, während Kalium unversehrt geblieben ist. Das Kalium muß im Nephelin anders gebunden sein als das Natrium, wenn es sich so verschieden bei der Zersetzungsreaktion verhält. Es kann also hier nicht von einem Isomorphismus der Alkalimetalle die Rede sein: auf Grund der erkannten Verhältnisse müssen wir sie eher in besonderen Molekular-komplexen, welche das komplizierte Nephelinmolekül bilden, unterbringen. Schließlich müssen wir noch hier die allgemeine Eigenschaft der in Rede stehenden Alkalimetalle hervorheben, welche auf ihrer Neigung, stöchiometrisch bestimmte Doppelsalze zu bilden, beruht. Die wichtigsten Beispiele dieser Art sind: das sogenannte Seignette-Salz (C₄ H₄ O₆ Na K · 4 H₂O) und der jüngst genau erforschte Gla-serit: (SO₄)₂ K₃ Na = 3 K₂ SO₄ · Na₂ SO₄ ¹⁾.

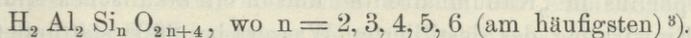
¹⁾ Über den letzteren sieh die interessanten Beobachtungen von R. Nacken. N. Jahrb. 1907, B.-B. 24, S. 56—62.

Interpretation der abgeleiteten empirischen Formeln.

Wie bekannt, gehört der Nephelin zu einer großen und wichtigen Gruppe der Mineralien, welche in chemischer Sprache als Alumosilikate bezeichnet werden. Das sind entweder Salze der wirklich bekannten, oder nur hypothetischen komplexen ¹⁾ Alumokieselsäuren:

$H_2 Al_2 Si_2 O_8$	Alumo-di-kieselsäure		
$H_2 Al_2 Si_3 O_{10}$	" tri-	"	
$H_2 Al_2 Si_4 O_{12}$	" tetra-	"	
$H_2 Al_2 Si_5 O_{14}$	" penta	"	
$H_2 Al_2 Si_6 O_{16}$	" hexa-	"	²⁾

u. s. w.; allgemein:



Das erste, zweite und dritte Glied dieser Reihe sind uns direkt in Form von Kaolin (Nakrit), Cimolit⁴⁾, Pyrophyllit, andere dagegen nur in Salzen bekannt. Am häufigsten sind die Salze von Natrium, Kalium, Kalium und Natrium, Natrium und Kalzium und von Kalzium.

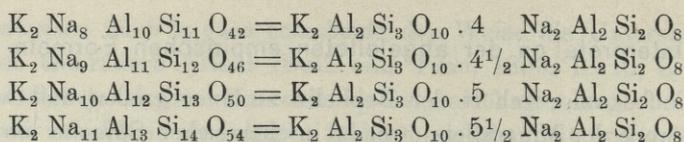
Die Nepheline sind Alumosilikate, welche unmittelbar keiner von den oben angeführten Säuren entsprechen. Jedoch ein einfacher Vergleich zeigt, daß die Verbindungen, deren empirische Formeln wir oben abgeleitet haben, eine Mittelstellung zwischen den Salzen der Alumo-di-kieselsäure und den Salzen der Alumo-tri-kieselsäure einnehmen. Setzen wir voraus, daß das Kalium der Nepheline in Form eines Alumotrisilikates gebunden ist, so sehen wir, daß das Natrium zu einem Alumodisilikat gehören muß, und dann nehmen unsere Formeln folgenden Ausdruck an:

¹⁾ Ihre komplexe Natur tritt deutlich in den Reaktionen hervor: so wird z. B. Kaolin bei Behandlung mit verdünnten alkalischen Lösungen nicht zersetzt und scheidet kein Aluminiumhydroxyd aus, sondern er gibt kristallinische Salzverbindungen, indem Na oder K den Wasserstoff ersetzen. Daher müssen wir im Kaolin die Ionen H_2 und $(Al_2 Si_2 O_8)''$ annehmen.

²⁾ Eine entsprechende chemische Terminologie der Salzverbindungen ist: Alumodisilikat von Natrium, Alumo-tri-silikat von Kalium, Alumo-hexa-silikat von Natrium (Albit) u. s. w.

³⁾ Vergleiche die abweichende Ansicht von Wernadskij (Zeitschr. f. Krist., 1901, B. 34, S. 51).

⁴⁾ Sieh: T. M. P. M., B. 22, S. 101; Scharizer, Jahrb. d. k. k. Reichsanst. B. 32, S. 491; Smirnow, Zeitschr. f. Krist., B. 43, S. 345.



Die Nepheline seien also Doppelverbindungen von dem Alumosilikat von Natrium mit dem Alumotrisilikat von Kalium. Das erste von diesen Alumosilikaten ist in Sodalithen, Noseanen und anderen anwesend, das andere entspricht einem wasserfreien Natrolith.

Eine solche Auslegung stimmt vor allem mit den von Thugutt entdeckten und bearbeiteten chemischen Reaktionen des Nephelins überein, was wir schon in der Einleitung (S. 961) erwähnt haben. Hier wollen wir noch bemerken, daß dieselbe Reaktion der Spaltung des Nephelins in „Kaliumnatrolith“ und in ein alkalisches Aluminat durch Einwirkung des destillierten Wassers bei 200° stattfindet und daß sie trotz ihrem mehr komplizierten Charakter außer den obigen Produkten noch Nebenprodukte gibt, die dem Muscovit nahe stehen (a. a. O. S. 587). Diese gewichtige Reaktion wirft viel Licht auf die chemische Konstitution des Nephelins, auf die Stellung der Tonerde, von der wenigstens ein Drittel deutlich den Charakter einer Säure zeigt, und sie gestattet es, Schlüsse auf das Minimum des Molekulargewichtes des Nephelins zu ziehen u. s. w. Wir wollen uns hier nicht auf eine ausführliche Besprechung der von unserem Thema weiter abliegenden Fragen, welche ohnehin weitere Untersuchungen zur Aufklärung erfordern, einlassen. Wir stellen nur fest, daß die Reaktion von Thugutt die Annahme einer „Natrolithgruppe“ in komplizierten Nephelinmolekül vom chemischen Standpunkte begründet. Ungelöst bleibt aber die andere für uns wichtige Frage, ob wirklich Kalium (nicht Natrium) mit dieser Gruppe gebunden ist? Die Antwort auf diese Frage gibt uns erst die Natur in den Pseudomorphosen von Zeagonit nach Nephelin. Thugutt, dem wir auch diese Aufklärung verdanken, weist nach, daß Zeagonit ($8 \text{CaAl}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 3 \text{K}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 55 \text{H}_2\text{O}$) ein hydratisierter Nephelin sei, dessen Natrium durch Kalzium ersetzt worden ist, während Kalium keine Änderung erlitten hat. Außer dem Substitutionsvorgange mußte auch hier, wie Thugutt annimmt, eine Reaktion der teilweisen Abspaltung des Natriumaluminats von Natriumalumosilikat stattgefunden haben. Dieser Umstand verdient umso mehr Beachtung, da in der Natur Alumosilikate von Kalzium und Kalium zu Seltenheiten gehören.

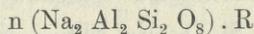
Wenn das Natrium durch Kalium isomorph vertreten werden könnte, so müßte das Kalium in derselben Weise durch das Kalzium verdrängt werden.

Der oberwähnte Spaltungsvorgang von Natriumalumosilikat in Alumotrisilikat und Aluminat wurde mehrmals in der Natur konstatiert. Zu den häufigsten Spaltungsprodukten des Eläoliths gehören, wie bekannt, Natrolith in Verbindung mit Diaspor, Hydrargillit u. a. (Sieh darüber bei Thugutt, a. a. O. S. 609, wo auch die Literatur über diesen Gegenstand angegeben ist).

Da aber der Mechanismus der Abspaltung der Tonerde vom Nephelin noch nicht ganz aufgeklärt ist, so wollen wir uns mit dieser Frage bei anderer Gelegenheit befassen, das im Nephelin anwesende Natriumalumosilikat als ein Ganzes, ein alomodikeselsaures („kaolinsaures“) Salz, betrachten und in der empirischen Formel nur zwei Molekulargruppen: eine „Natrolithgruppe“ ($K_2 Al_2 Si_3 O_{10}$) und eine „Sodalithgruppe“ ($Na_2 Al_2 Si_2 O_8$) berücksichtigen.

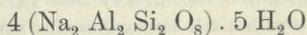
Diese zwei Gruppen vereinigen sich zu Doppelverbindungen nach den Verhältnissen $1:4$, $1:4\frac{1}{2}$, $1:5$, $1:5\frac{1}{2}$, welche sich von den besten geprüften Analysen ableiten lassen. Diese Verbindungen bezeichnen wir mit dem Sammelnamen „Nephelin“.

Die in dem Nephelin dominierende Alumosilikat-(Sodalith)-Gruppe ist an und für sich in der Natur im wasserfreien Zustande nicht bestimmt bekannt, aber sie ist im Kaolin, in den Sodalithen, im Nosean, Häüyn, Cancrinit und wahrscheinlich auch in vielen anderen Verbindungen anwesend. Sie ist also ein „Radikal“, welches sich durch seine stark ausgeprägte Neigung auszeichnet, mit anderen, oft sehr von ihm abweichenden Molekülkomplexen in Verbindung zu treten. In der Mineralogie kennen wir zahlreiche Doppelverbindungen dieser Art, wie der eben erwähnte Sodalith, Nosean, Häüyn, Davyn, Cancrinit. Alle lassen sich durch das empirische Schema:



ausdrücken, in welchem $R = NaCl, Na_2SO_4, CaCO_3$ oder eine Mischung dieser Salze bezeichnet; n ist stets größer als 1.

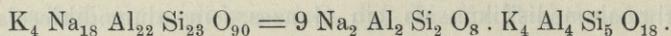
Außerdem haben Lemberg und Thugutt (Studien, S. 13) durch Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Kaolin bei $220^\circ C$. ein rhombisch kristallisierendes „Natriumnephelinhydrat“:



erhalten. Von dieser Verbindung ausgehend, gelang es Thugutt etwa 30 Verbindungen auf nassem Wege darzustellen, in welchen $R = \text{Na Br, Na J, Na ClO}_3, \text{Na}_2 \text{CO}_3, \text{Na}_2 \text{SO}_3, \text{Na}_2 \text{CrO}_4, \text{Na}_2 \text{MoO}_4, \text{Na}_2 \text{WO}_4, \text{Na}_2 \text{B}_2 \text{O}_4, \text{Na NO}_3, \text{Na}_3 \text{PO}_4 \dots$ Es gelang auch, manche von diesen Verbindungen aus dem Schmelzflusse nachzubilden, wie das Z. Weyberg nachgewiesen hat (Tagebuch des X. Kongr. der poln. Naturforscher u. Ärzte in Lemberg 1907).

In den normalen Nephelinen ist dieses R selbstverständlich ein Kaliumalumotrisilikat: $\text{K}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10}$.

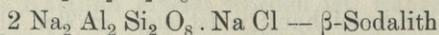
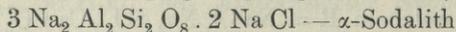
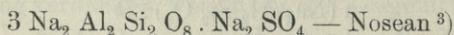
Die „basischen“ Nepheline müssen wir auch analog auffassen. Ihr einziger von uns erkannter Typus würde also folgende Form annehmen:



Wie wir sehen, erscheint R in Form von sehr verschiedenen Salzverbindungen.

Alle Nepheline geben trotz ihrer Schwankung in der chemischen Zusammensetzung hexagonale Kristalle, welche, soweit bekannt, zur hexagonal-pyramidalen Klasse gehören¹⁾. Ob und inwiefern diese Unstetigkeit die physischen und besonders die optischen Eigenschaften des Nephelins beeinflusst, ist aus Mangel an entsprechenden Daten schwer zu beurteilen. Es scheint aber, daß die eventuellen Differenzen sehr unbedeutend wären, da auch die chemischen Schwankungen sehr klein sind. Die basischen Nepheline müssen aber spezifisch schwerer sein als die normalen. Nach den oben angeführten Bestimmungen beträgt das spez. Gewicht der basischen Nepheline 2.64 und das der normalen 2.63, oder vielleicht etwas weniger.

Eine ähnliche Beständigkeit der kristallographischen Gestalt, trotz der bedeutenden Schwankung in der chemischen Zusammensetzung sehen wir in der analogen Sodalithreihe. Zu ihr gehören, so viel es uns bisher bekannt ist, folgende Doppelverbindungen³⁾:



¹⁾ Eine Ausnahme würden die von Esch beschriebenen optisch anomalen Nepheline von Kamerun bilden (Sitzber. Berl. Akad. 1901, S. 400).

²⁾ Vergleiche: T. M. P. M., B. 18, S. 141 und 147.

³⁾ Z. Weyberg erhielt synthetisch einen Nosean von der Zusammensetzung:

Alle kristallisieren, einschließlich Hatyn und Lasurit, deren Zusammensetzung weniger beständig und weniger erforscht ist, tesseral und am häufigsten in Rhombendodekaëdern.

Die Sodalith- und Nephelinreihen (mit dem noch nicht genügend bekannten Cancrinit) weisen also Analogien auf, sowohl in chemischer wie auch kristallographischer Hinsicht.

Die Verwandtschaft beider Reihen weisen auch die bekannten Pseudomorphosen von Cancrinit und Sodalith nach Nephelin nach. In diesen Pseudomorphosen ist das Natrolithradikal des Nephelins (Kaliumalumosilikat) durch das Kalziumkarbonat, eventuell Natriumchlorid ersetzt worden, während das Natriumalumosilikat keine Umwandlung erfahren hat (Vergleiche: Thugutt, N. Jahrb., B.-B. 9, S. 620).

Prozentverhältnisse der normalen Nepheline.

Wenn wir zu den empirischen Formeln, welche aus den Analysen-Ergebnissen abgeleitet worden sind und eine stetige Reihe bilden, noch je ein Glied an beiden Enden dieser Reihe hinzufügen und die entsprechenden Prozenverhältnisse berechnen, so erhalten wir folgende Tabelle:

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Empirische Formel
K	47·97	27·06	—	24·97	K ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀
K : 3 Na	44·10	33·13	15·12	7·65	K ₂ Na ₃ Al ₃ Si ₉ O ₃₄
K : 3½ Na	43·91	33·43	15·80	6·86	K ₂ Na ₇ Al ₉ Si ₁₀ O ₃₈
K : 4 Na	43·77	33·66	16·36	6·21	K ₂ Na ₈ Al ₁₀ Si ₁₁ O ₄₂
K : 4½ Na	43·64	33·85	16·83	5·68	K ₂ Na ₉ Al ₁₁ Si ₁₂ O ₄₆
K : 5 Na	43·55	34·00	17·22	5·23	K ₂ Na ₁₀ Al ₁₂ Si ₁₃ O ₅₀
K : 5½ Na	43·46	34·14	17·55	4·85	K ₂ Na ₁₁ Al ₁₃ Si ₁₄ O ₅₄
K : 6 Na	43·38	34·26	17·84	4·52	K ₂ Na ₁₂ Al ₁₄ Si ₁₅ O ₅₈
Na	42·37	35·85	21·78	—	Na ₂ Al ₂ Si ₂ O ₈

5 (Na₂ Al₂ Si₂ O₈). Na₂ SO₄, welcher auch tesseral kristallisiert (Vergl. Tagebuch des X. Kongr. d. poln. Naturforscher u. Ärzte in Lemberg 1907).

Diese Zahlen sind in mancher Hinsicht lehrreich. Wir sehen, daß die Differenzen im Siliciumdioxid zwischen benachbarten Gliedern dieser Reihe so unbedeutend sind, daß sie beinahe einem Analysenfehler nahe kommen. Sogar die zwei extremen Glieder dieser Reihe differieren nur um 0.72%. In der Tat sind diese Differenzen noch kleiner, wenn wir nur diese Glieder, deren Existenz mit Bestimmtheit festgestellt wurde, in Betracht ziehen: sie beträgt $43.77 - 43.46 = 0.31\%$. Bei der Tonerde ist die Differenz zwischen den einzelnen Gliedern etwas größer und dennoch erreicht sie 0.5% nicht. Bedeutendere Differenzen finden wir im Gehalt der Alkalien. Hier sind sie sogar zwischen benachbarten Gliedern so bedeutend, daß sie immer analytisch festgestellt werden können. Daher ist in diesem Falle eine gute Bestimmung der Alkalien (und des Kalziums) das wichtigste, da sie über den chemischen Typus des Nephelins entscheiden.

Die Tabelle belehrt uns weiter, daß sich das Verhältnis von Siliciumdioxid zu Tonerde je nach dem Verhältnis der Alkalien ändert, und daß es zwischen 2.25 im ersten, und 2.14 im letzten Gliede liegt. Wir begreifen nun, warum sich Rammelsberg, nachdem er eine Beständigkeit der Nephelinverbindung angenommen hatte, nicht entschließen konnte, eine feste Zahl für das obige Verhältnis zu wählen.

Die angeführte Reihe umfaßt die Formeln von Scheerer, Rauff, Thugutt und Iddings, zeigt ihren Zusammenhang und erklärt ihr gegenseitiges Verhältnis. Nur für die zu weit von den tatsächlichen Verhältnissen abweichenden Formeln von Gebr. Gmelin und von Rammelsberg ist hier kein Raum.

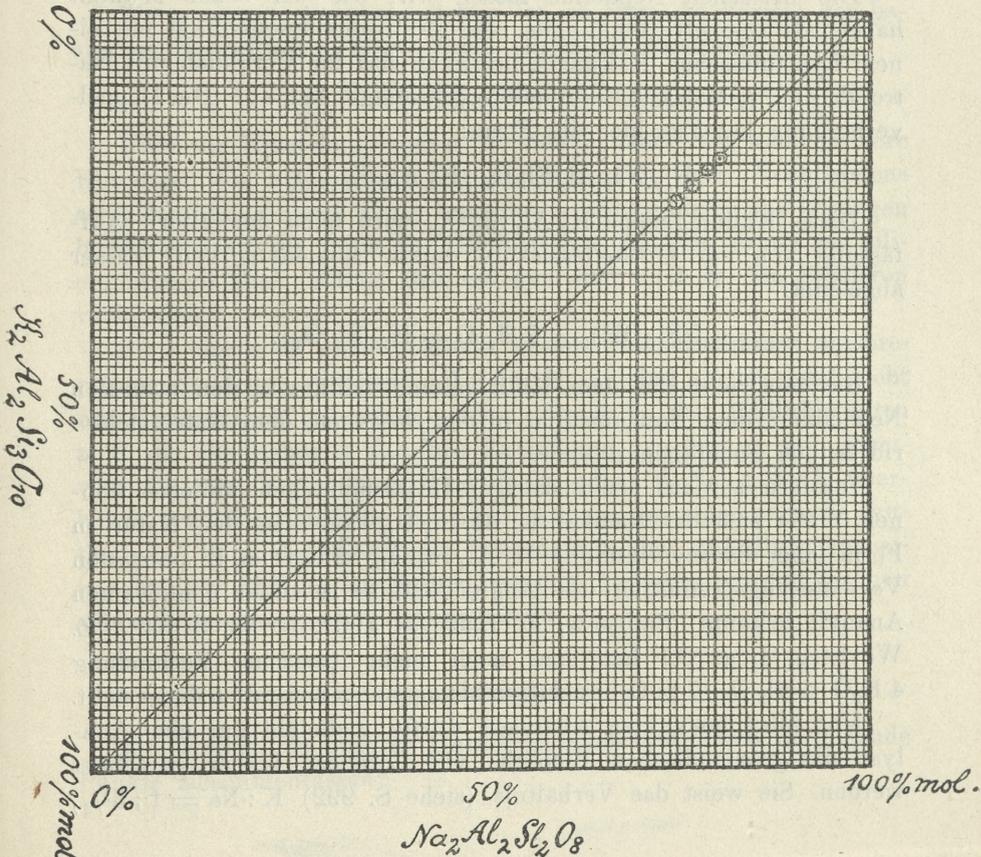
Die Übereinstimmung der in der Tabelle angeführten Zahlen mit den Resultaten der Analysen, auf Grund deren die Formeln abgeleitet wurden, ist befriedigend. Diese Übereinstimmung ist viel größer als jene, welche die älteren Forscher erhalten haben, und nähert sich wahrscheinlich der Grenze, welche überhaupt bei komplizierten Silikaten erreichbar ist.

Unsere bisherigen Kenntnisse über die gesteinbildenden Nepheline berechtigen uns zu der Annahme, daß der am meisten verbreitete Typus derjenige sei, in welchem $K : Na = 1 : 4\frac{1}{2}$ (Mariupol, Mias, Löven, Katzenbuckel). In Amerika scheint der Typus $K : Na = 1.5$ vorzuherrschen und die Nepheline vom Vesuv weisen am häufigsten das Verhältnis $K : Na = 1 : 5\frac{1}{2}$ auf. Seltener findet sich der

Typus vom Verhältnis $K : Na = 1 : 4$. Zweifelhaft und prüfungsbedürftig ist der Typus $K : Na = 1 : 3\frac{1}{2}$. Wenn wir also von diesem absehen, kann uns eine einfache Rechnung überzeugen, daß in vier mit Bestimmtheit festgestellten Typen der Gehalt der überwiegenderen Natriumverbindung (Natriumalumosilikat) in Molekularprozenten beträgt:

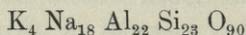
Doppelverbindung	$N_2 Al_2 Si_2 O_8$ in Molek. %
K : 4 Na	75·12
K : $4\frac{1}{2}$ Na	77·26
K : 5 Na	79·05
K : $5\frac{1}{2}$ Na	80·59

Diese engen Grenzen der Schwankungen werden durch das nachfolgende graphische Schema noch deutlicher veranschaulicht.

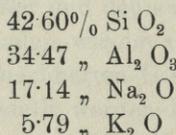


Prozentverhältnisse der basischen Nepheline.

Hieher können wir nur zwei Analysen des Eläoliths von Mias und des Nephelins vom Vesuv (masseria di Focone) mit Bestimmtheit einreihen. Beide Paare von Analysen führen übereinstimmend zur Formel

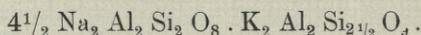


und diese erfordert:

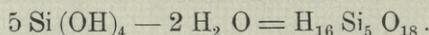


Diese Zahlen entsprechen in ganz befriedigender Weise den Resultaten der Analysen.

Die basischen Nepheline fassen wir, wie wir schon erwähnt haben, als Doppelverbindungen von Natriumalumosilikat mit einem hypothetischen Kaliumalumosilikat, das im Vergleich mit Natrolith um $\frac{1}{2}$ -Molekül Siliciumdioxid weniger hat, auf. Die Doppelverbindung hat also hier die Form:



Diese Kaliumgruppe $K_4 Al_4 Si_5 O_{18}$ wird nach der ältern Auffassung von der Orthokieselsäure durch Entziehung von Wasser abgeleitet:



Sie entspricht also dem Kaliumalumotrisilikat in den normalen Nephelinen, dem Natriumsulfat in den Noseanen, dem Natriumchlorid in den Sodalithen u. s. w.

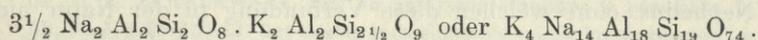
Insofern wir aus den bisherigen Untersuchungen schließen können, findet sich das Radikal $K_4 Al_4 Si_5 O_{18}$ auch in der Natur in Form einer Säureverbindung $H_4 Al_4 Si_5 O_{18} \cdot 2 H_2 O$, z. B. unter den Verwitterungsprodukten des Augits, und es ist unter dem Namen Anauxit bekannt (Smirnow, Z. f. Kryst. 1907, B. 43, S. 342). Z. Weyberg (a. a. O.) hat eine noch mehr basische Verbindung $4 K_2 O \cdot 4 Al_2 O_3 \cdot 7 Si O_2$ in schönen hexagonalen Kristallen dargestellt.

Von allen bekannten Analysen dürfte vielleicht nur eine Analyse des grönländischen Eläoliths von Lorenzen hieher gerechnet werden. Sie weist das Verhältnis (siehe S. 992) $K : Na = 1 : 3\frac{1}{2}$,

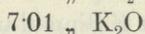
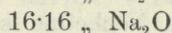
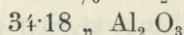
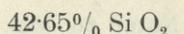
jedoch 41·87% Siliciumdioxid, 0·94% Wasser auf und die Summe beträgt 99·63%.

Ähnlich verhalten sich die Alkalien der anderen zuverlässigeren Analyse des synthetischen Nephelins von den Gebr. Friedel (a. a. O. S. 133). Hier haben wir $K : Na = 1 : 3·4$, SiO_2 41·94% und die Summe 99·31%.

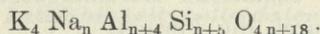
Nehmen wir an, daß die Basen hier wie oben gebunden sind, so erhalten wir die Formel:



Ihr entsprechen:



Wenn unsere Annahme richtig ist, so hätte die Formel der basischen Nepheline im allgemeinen folgenden Ausdruck:



Über die Entstehung dieser Nepheline haben wir keine sichere Kenntnis. Wir können aber aus der Seltenheit ihres Vorkommens schließen, daß sie sich unter besonderen Bedingungen aus Lösungen bilden müssen, die reich an Alkalien und Tonerde, ärmer an Siliciumdioxid sind. Solche Bedingungen sind z. B. in den Schlieren vorhanden.

Sind nun noch mehr basische, reinen Alumodisilikaten entsprechende Nepheline möglich? In der Natur sind sie bis jetzt nicht mit Bestimmtheit gefunden worden, obzwar in den Melilithbasalten z. B. die Bedingungen für ihre Entstehung gegeben zu sein scheinen. Ob die Verbindung $Na Al Si O_4$ oder $(K, Na) Al Si O_4$ überhaupt kristallisationsfähig ist, davon können uns entsprechende synthetische Versuche überzeugen; sie müßten aber unbedingt von einer präzisen Analyse unterstützt werden. Indessen wurden bis nun solche Versuche noch nicht angestellt.

Schluß.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen lassen sich in folgende Punkte zusammenfassen:

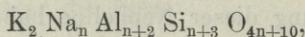
1. Der Nephelin löst sich in $\frac{1}{4}$ -normaler Salzsäure gänzlich auf, was uns die Möglichkeit einer genauen Trennung seiner eigentlichen Substanz von fremden Einschlüssen und dadurch einer richtigen Bestimmung des Siliciumdioxys verschafft.

2. Die Alkalien sollen im Nephelin und in anderen löslichen Silikaten nach der Methode von L. Smith, welche die genaueste ist, bestimmt werden.

3. Das Kalium ist ein wesentlicher, konstitutioneller Bestandteil des Nephelins, ohne welchen diese Verbindung in der Natur nicht vorkommt. Kalzium, Eisen und auch Magnesium haben in ihm einen vertretenden Charakter. Die Hydratisation des Nephelins scheint eine Erscheinung additiver Natur zu sein.

4. Es bestehen zwei Reihen von Nephelinen: eine normale und eine basische. Die normalen Nepheline sind Doppelverbindungen von Natriumalumosilikat mit Kaliumalumosilikat. Die basischen Nepheline sind auch Doppelverbindungen, bei denen das Kaliumradikal um $\frac{1}{2}$ Molekül Siliciumdioxid weniger enthält.

5. Die allgemeine chemische Zusammensetzung der normalen Nepheline läßt sich durch die Formel:



in welcher $n = 8, 9, 10$ und 11 ist, ausdrücken. Der häufigste gesteinsbildende Nephelin scheint derjenige zu sein, in dessen Formel $n = 9$.

6. Die basischen Nepheline können wir genauer nur in einem Typus: $K_4 Na_{18} Al_{22} Si_{23} O_{90}$. Sein Kaliumradikal $K_4 Al_4 Si_5 O_{18}$ kommt in der Natur in Form einer Komplexsäure ($H_4 Al_4 Si_5 O_{18} \cdot 2 H_2O$ — Anauxit) vor.

Aus dem mineralogischen Institut der Jagell. Univ. in Krakau.

Nakładem Akademii Umiejętności.

Pod redakcją

Sekretarza Wydziału matem.-przyrod. Józefa Rostafińskiego.

Kraków. 1907. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, pod zarządkiem J. Filipowskiego.

20 Listopada 1907.

