

807

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

N^o 5. Mai. 1909.



- Sommaire:** 33. J. KOWALSKI und U. RAPPEL. Entladungs-Potentiale bei Wechselstrom; Einfluß der Krümmung der Elektroden auf dieselben.
34. J. DZIERZBICKI und J. KOWALSKI. Über die Phosphoreszenz von organischen Substanzen bei niedrigen Temperaturen.
35. M. STRZELECKA. Über Xylol-Sylfocyanate.
36. T. KOŹNIEWSKI. Jodderivate der Chinaalkaloide.
37. J. DUNIN-BORKOWSKI und Z. SZYMANOWSKI. Agglutination und Hämolyse von roten Blutkörperchen unter dem Einfluß von Salzen schwerer Metalle.
38. ST. WEIGNER. Studien im Gebiete der Cenomanbildungen von Podolien. I. Die Fauna der cenomanen Sande von Niżniów.
39. J. SIEMIRADZKI. Sur la faune dévonienne des environs de Kielce d'après les collections originales du feu le prof. L. Zejszner.

Séance du lundi 3 Mai 1909.

PRÉSIDENCE DE M. ED. JANCZEWSKI.

33. *O potencyalach wyładowania w przypadku prądu przemiennego i o ich zależności od krzywizny elektrod. — Entladungs-Potentiale bei Wechselstrom; Einfluß der Krümmung der Elektroden auf dieselben.* Mémoire de MM. J. KOWALSKI et U. RAPPEL, présenté par M. Lad. Natanson m. t.

Einleitung.

Mit den Erscheinungen der disruptiven Entladung, wie auch mit der Messung der entsprechenden Entladungspotentiale haben sich manche Physiker beschäftigt. In dem ausgezeichneten Werke von J. J. Thomson¹⁾ finden wir eine ausführliche Zusammenstellung der darauf bezüglichen Arbeiten. Speziell sind sorgfältige Messungen von Lord Kelvin, Paschen, Baille, Heydweiller, Orgler, v. Kowalski, Voigt, Algermissen und C. Müller ausgeführt worden, und zwar alle mit Gleichstrom. Alle bisherigen mit Wechselstrom ausgeführten Messungen haben mehr technischen Charakter, vielleicht mit Ausnahme der Arbeiten von C. Stein-

¹⁾ J. J. Thomson: Elektrizitäts-Durchgang in Gasen. 1906. S. 366. u. ff.

metz¹⁾. Aber auch diese letzteren können mit den heute vorliegenden Methoden in mancher Hinsicht vollkommener durchgeführt werden, und daher schien es uns von Interesse zu sein, die folgende Arbeit zu unternehmen. Dabei haben wir uns bemüht, eine Methode zu gebrauchen, welche eine möglichst große Genauigkeit gestattet, da uns die bisherige (1% bis 2%) als nicht genügend für die Verwertung der Messungen für theoretische Folgerungen erschien.

Im ersten Teile der Arbeit beschreiben wir die Methoden, die wir zu diesem Zwecke gebraucht haben, und geben die Resultate der direkten Messungen an. Im zweiten Teile werden die erhaltenen Zahlen verwertet, um die von verschiedenen Forschern vorgeschlagenen Erklärungen der Abhängigkeit der Entladungspotentiale von der Krümmung der Elektroden näher zu prüfen.

I. TEIL.

Methode und Apparat. Die Anordnung des Stromkreises ergibt sich aus Fig. 1. *B* bezeichnet eine Akkumulatoren-

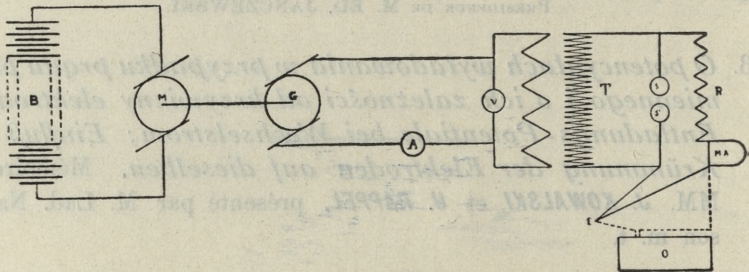


Fig. 1.

Batterie, welche einen sehr konstanten Gleichstrom liefern und deren Spannung zwischen 110 und 130 Volt geregelt werden kann. *M* ist ein Gleichstrommotor mit Nebenschlußwicklung und entsprechenden Anlaß-Widerständen. Direkt mit dem Motor ist ein Einphasen-Wechselstrom-Generator von 3.5 Kw. gekuppelt, welcher speziell für diese Messungen von der *Comp. él. de Genève* konstruiert worden ist. Die Spannungskurve desselben ist beinahe eine Sinuskurve, wie man sich davon aus dem aufgenommenen und in Fig. 2 reproduzierten Oszillogramm überzeugen kann.

¹⁾ C. Steinmetz: *Trans. of Amer. Inst. of El. Eng.* Bd. XV, S. 281, 1898.

Die Klemmen des Generators sind unter Vermittlung eines Rheostaten mit den Primär-Klemmen eines Hochspannungs-Transformators von Brown, Boverie & Co. in Baden (Schweiz) verbunden. Der Transformator konnte bei 70 Volt Primär-Spannung eine sekundäre Spannung von 50.000 Volt geben.

V und A bezeichnen ein Voltmeter und ein Amperemeter, welche in den primären Stromkreis zur Orientation eingeschaltet waren.

Die Hochspannungsklemmen sind mit dem Entlader verbunden, deren Ansicht in Fig. 3 gegeben ist. Der Entlader wurde zum

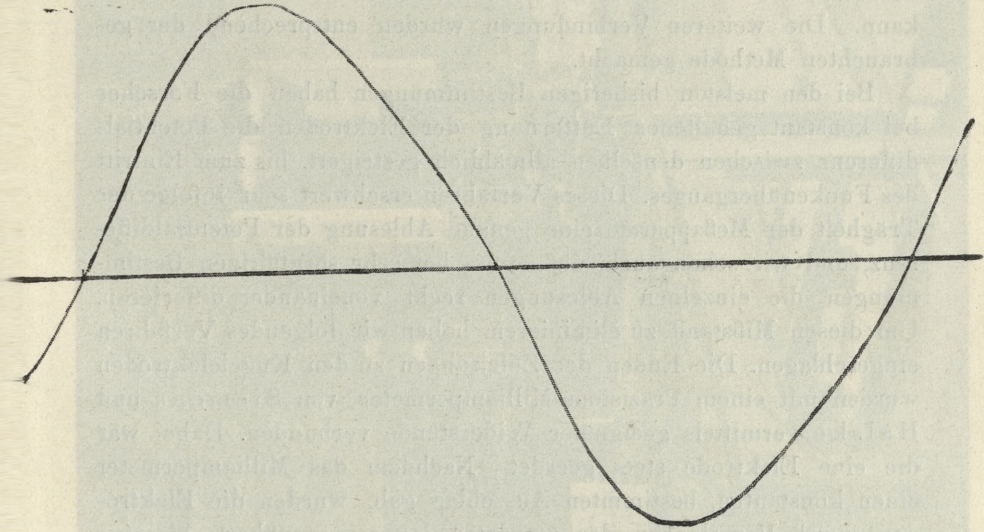


Fig. 2.

Zwecke unserer Arbeit nach den Angaben des einen von uns von der *Société genevoise pour la construction d'instruments de physique* in Genf konstruiert. Eine von den zwei in Fig. 3 sichtbaren Marmorsäulen ist stabil und fest unter Vermittlung eines Ebonitblockes mit einer soliden, aus Eisenguß konstruierten Bank verbunden; die andere Marmorsäule ist in einem ähnlichen Ebonitblock befestigt, der letztere ist aber längs der Bank mittels einer Schraube verschiebbar. Die Schraube wurde mit der bekannten Sorgfalt von der *Société genevoise* ausgeführt; der Schraubengang war bis auf ein Hundertstel mm genau gearbeitet und gleich 1 mm. Parallel mit der Schraube läuft eine Millimeterskala, und ein Zeiger erlaubt, die ganzen Millimeter abzulesen. Eine mit der Schraube verbundene

Kreisteilung erlaubt noch, die Hundertstel mm abzulesen. Das Ende der Schraube ist mittels eines Kugelgelenkes mit einem zylindrischen Ebonitstab von 85 cm Länge und 4 cm Durchmesser verbunden. Das andere Ende dieses Stabes ist mit einer Kurbel und einer Kreisteilung versehen, so daß man ohne Gefahr, wenn auch eine Hochspannung an den Entlader angeschlossen ist, die Schraube in Bewegung setzen und deren Fortschreiten bis auf 0.01 mm genau ablesen kann. Auf den Marmorsäulen sind zwei Metallzylinder sorgfältig zentriert und stabil befestigt; diese sind mit Schrauben versehen, auf die man verschiedene Kugel-Elektroden aufschrauben kann. Die weiteren Verbindungen wurden entsprechend der gebrauchten Methode gemacht.

Bei den meisten bisherigen Bestimmungen haben die Forscher bei konstant gehaltener Entfernung der Elektroden die Potentialdifferenz zwischen denselben allmählich gesteigert, bis zum Eintritt des Funkenüberganges. Dieses Verfahren erschwerte sehr infolge der Trägheit der Meßapparate eine genaue Ablesung der Potentialdifferenz, und wir sehen auch, daß öfters bei sehr sorgfältigen Bestimmungen die einzelnen Ablesungen recht voneinander differieren. Um diesen Mißstand zu eliminieren, haben wir folgendes Verfahren eingeschlagen. Die Enden der Zuleitungen zu den Kugelelektroden wurden mit einem Präzisions-Milliamperemeter von Siemens und Halske mittels geeigneter Widerstände verbunden. Dabei war die eine Elektrode stets geerdet. Nachdem das Milliamperemeter einen konstanten, bestimmten Ausschlag gab, wurden die Elektroden durch Verschieben der geerdeten langsam genähert, bis eine Entladung eintrat. Man konnte auf diese Weise, indem man noch die von Warburg¹⁾ und anderen beobachtete Verzögerung durch Belichtung mit einer Bogenlampe aufhob, Resultate erhalten, welche für dieselbe Ablesung des Milliamperemeters höchstens um 0.2% voneinander differierten.

Das Wechselstrom-Milliamperemeter wurde sorgfältigst kalibriert. Es konnte bis 30 Milliampère angeben, aber es wurde nur die Skala zwischen den Teilungen 10 und 27 benutzt, wo die Ablesung bis auf ein Hundertstel Teilung genau geschehen konnte.

Als Vorschaltwiderstände wurden genau geeichte, von Siemens u. Halske selbstinduktionsfrei und kapazitätsfrei gewickelte Man-

¹⁾ Warburg, Ann. d. Phys. 5. S. 811, 1901.

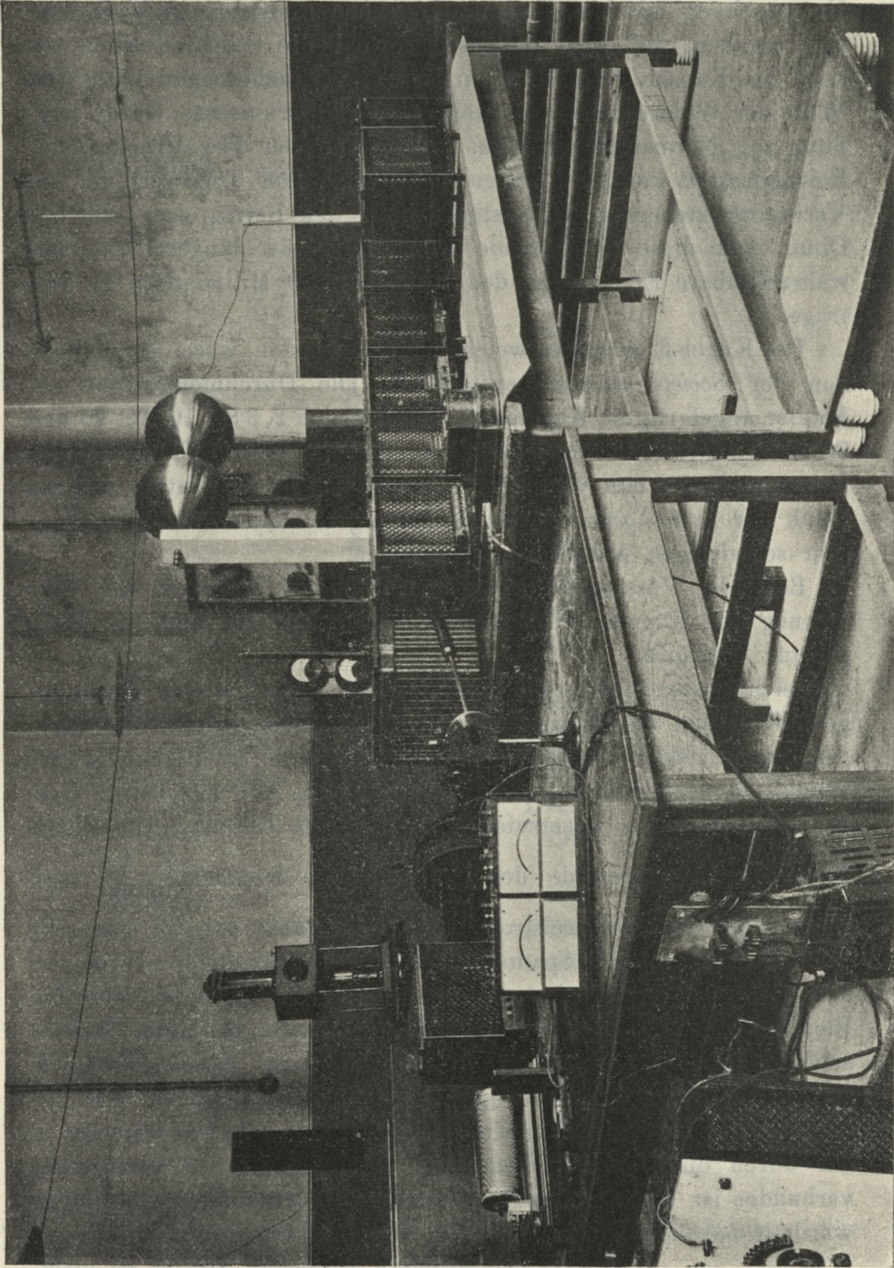


Fig. 3.

ganinwiderstände gebraucht. Messungen, welche bei einer anderen Untersuchung mit dem Helmholtz'schen Pendel ausgeführt wurden, ergaben, daß man praktisch sowohl die Selbstinduktion wie auch die Kapazität derselben in der Tat vernachlässigen kann. Der Wert der Widerstände, wie auch des Meßinstrumentes wurde sorgfältig mit Normalwiderständen, welche von der Phys.-Technischen Reichs-Anstalt kalibriert waren, verglichen. Der Totalwert der zur Verfügung stehenden Widerstände hatte den Betrag von 1.298.800 Ohm. Alle diese Widerstände waren imstande, längere Zeit ohne wahrnehmbare Erwärmung den Strom von 30 Milliampere zu vertragen.

Die Kugel-Elektroden, welche benutzt wurden, waren sorgfältigst von der *Société genevoise* ausgeführt. Die Durchmesser der aus Kupfer angefertigten Kugelpaare waren gleich 2, 3·85, 10, 15, 20 und 30 cm. Kathetometrische Messungen ergaben, daß die Unregelmäßigkeiten nicht 0·2 mm übersteigen. Es sei uns hier gestattet, unseren Dank der *Société genevoise* für die so ausgezeichnete Ausführung der sehr schwierigen Aufgabe auszusprechen.

Bei jeder Versuchsreihe wurde sowohl der Nullpunkt der Entfernung der Kugeln, wie auch der Barometerstand und die Temperatur bestimmt.

Selbstverständlich ergibt die Messung die effektiven Spannungen. Will man die Maximalspannungen erhalten, so muß die Form der Spannungskurve aufs genaueste bekannt sein. Zu diesem Zwecke wurde ein nach dem Blondel'schen Prinzip von der Firma Siemens u. Halske konstruierter Oszillograph benutzt. Die kleine Eigenschwingungsperiode des Galvanometer-Systems ($\frac{1}{6000}$ sec) erlaubte bei dem Wechselstrom von der Frequenz von 33 eine sehr genaue Aufnahme der Spannungskurve. Die Messungen wurden in dem Hochspannungskreise unter Anschluß an die entsprechenden Elektroden und den durch das Milliampere-meter bedingten Nebenschluß ausgeführt. Trotz des Anschlusses eines Wechselstrompols an die Erde müssen derartige Oszillogrammaufnahmen mit der größten Vorsicht vorgenommen werden, da ein falsches Manöver in der durch die Versuche bedingten Dunkelheit mit Lebensgefahr verbunden ist. Aus den Oszillogrammen und Milliampere-Ablesungen wurde in bekannter Weise der Wert der Maximalspannung bestimmt.

In der folgenden Tabelle sind die gefundenen Werte des Formfaktors zusammengestellt.

TABELLE I.

Durchmesser der Kugelelektroden in cm	Anzahl der Widerstandssätze	Formfaktor	Mittelwert des Formfaktors
2	3	1.442	1.44
	6	1.439	
	7	1.438	
	9	1.439	
3.85	3	1.440	1.44
	5	1.443	
	7	1.441	
	9	1.437	
10	4	1.430	1.43
	6	1.432	
	8	1.430	
	10	1.431	
15	3	1.432	1.43
	4	1.430	
	6	1.429	
	8	1.429	
	9	1.429	
20	3	1.432	1.43
	6	1.428	
	7	1.430	
	8	1.431	
30	2	1.432	1.43
	3	1.429	
	5	1.428	
	6	1.433	

Die Zusammenstellung der Resultate für die Entladungspotentiale ist in den folgenden Tabellen gegeben.

TABELLE II.

Durchmesser der Kugelelektroden 2 cm, Formfaktor 1·44, Wechselstrom-
frequenz 33, Druck 745 mm, Temperatur 20° C.

Schlagweite in cm	Effektive Spannung in Volt	Entladungspotential in Volt
0·0850	2730	3931
0·1364	3884	5593
0·1767	4733	6816
0·2200	5680	8179
0·3163	7607	10954
0·3723	8764	12620
0·4936	11094	15975
0·5370	11876	17101
0·6724	14349	20663
0·8752	17802	25635
0·9533	19028	27400
1·0689	20830	29995
1·3536	24383	35112
1·5316	26332	37918
1·7473	28047	40388
2·2151	31207	44938

TABELLE III.

Durchmesser der Kugelelektroden 3·85 cm, Formfaktor 1·44, Wechselstrom-
frequenz 33, Luftdruck 720 mm, Temperatur 19° C.

Schlagweite in cm	Effektive Spannung in Volt	Entladungspotential in Volt
0·1030	3106	4472
0·1452	4026	5797
0·1812	4779	6882
0·2379	5982	8614
0·3110	7442	10716
0·3871	8992	12948
0·5070	11291	16259
0·6903	14674	21130
0·8425	17492	25188
0·9293	19055	27439
1·0416	20966	30191
1·2526	24555	35359
1·3703	26482	38134
1·4735	28194	40599
1·6597	31032	44686

TABELLE IV.

Durchmesser der Kugelelektroden 10 cm, Formfaktor 1.43, Wechselstrom-
frequenz 33, Luftdruck 716 mm, Temperatur 19° C.

Schlagweite in cm	Effektive Spannung in Volt	Entladungspotential in Volt
0.1119	3279	4689
0.1549	4180	5977
0.1981	5094	7284
0.2475	6140	8780
0.3057	7295	10432
0.4030	9220	13185
0.5185	11454	16379
0.6425	13722	19622
0.8632	17761	25398
0.8848	18161	25970
0.9902	20050	28674
1.2365	24259	34692
1.3404	26071	37280
1.4360	27805	39761
1.5932	30368	43429
1.7800	33450	47834

TABELLE V.

Durchmesser der Kugelelektroden 15 cm, Formfaktor 1.43, Wechselstrom-
frequenz 33, Luftdruck 714 mm, Temperatur 20° C.

Schlagweite in cm	Effektive Spannung in Volt	Entladungspotential in Volt
0.1154	3318	4744
0.1534	4118	5888
0.1900	4868	6961
0.2365	5823	8326
0.2927	6940	9924
0.3766	8600	12298
0.4627	10231	14630
0.5426	11755	16809
0.6560	13882	19851
0.8172	16737	23933
0.9410	18995	27162
1.0109	20306	29037
1.2380	24201	34607
1.3546	26245	37530
1.4793	28268	40423
1.6514	31085	44451
1.8730	34683	49597

TABELLE VI.

Durchmesser der Kugelelektroden 20 cm, Formfaktor 1.43, Wechselstrom-
frequenz 33, Luftdruck 716.4 mm, Temperatur 21° C.

Schlagweite in cm	Effektive Spannung in Volt	Entladungspotential in Volt
0.1148	3290	4704
0.1504	4063	5810
0.2357	5845	8358
0.2883	6896	9861
0.3817	8731	12485
0.4717	10436	14923
0.5444	11822	16905
0.6546	13888	19859
0.8123	16684	23858
0.9961	19993	28589
1.1088	21967	31412
1.2419	24252	34680
1.3540	26202	37468
1.4430	27756	39691
1.6310	30969	44285

TABELLE VII.

Durchmesser der Kugelelektroden 30 cm, Formfaktor 1.43, Wechselstrom-
frequenz 33, Luftdruck 716.9 mm, Temperatur 19° C.

Schlagweite in cm	Effektive Spannung in Volt	Entladungspotential in Volt
0.1144	3273	4680
0.1493	4029	5761
0.2311	5758	8233
0.2846	6801	9725
0.3777	8644	12360
0.4666	10335	14779
0.5380	11700	16731
0.6485	13783	19709
0.8040	16540	23652
1.0360	20618	29483
1.1166	22100	31600
1.2470	24324	34783
1.3595	26311	37624
1.4606	28023	40072

Ein direkter Vergleich der erhaltenen Zahlen mit den Messungen anderer Forscher ist schwer durchzuführen. Entladungs-Potentiale für Wechselstrom sind selten in wohl definierten Verhältnissen gemessen worden. Die Steinmetz'schen Bestimmungen, welche bis jetzt als die zuverlässigsten gelten, berücksichtigen gar nicht die Erscheinung der Verzögerung, welche speziell bei kleineren Abständen viel zu hohe Werte der Funkenspannungen ergeben kann, wie das übrigens Warburg¹⁾ und Starke²⁾ genügend nachgewiesen haben. Dementsprechend sind unsere Werte für die Funkenspannungen bei gleichen Entfernungen kleiner, als die von Steinmetz erhaltenen. Da aber die Übereinstimmung zwischen den Einzelbeobachtungen von Steinmetz keine größere Genauigkeit als 4% zuläßt³⁾, so sind die Abweichungen von 4% bis 6% wohl auf den erwähnten Grund zurückzuführen. Es ist aber ein indirekter Vergleich mit den für Gleichstromspannungen von anderen Forschern erhaltenen Werten möglich. Nach dem von M. Toepler⁴⁾ ausgesprochenen Grundsatz gilt folgende Beziehung: Betrachtet man die Funkenspannung in Teilen der Funkenspannung, die dem Verhältnis $\frac{x}{d} = 1$ entspricht, wo x die Schlagweite und d der Durchmesser der Kugeln ist, so ist der Verlauf der so erhaltenen relativen Funkenspannungen ein ganz bestimmter.

In der folgenden Tabelle ist dieser Verlauf für unsere Bestimmungen mit denen anderer Forscher zusammengestellt.

Beobachter:	Freyberg		Heydweiller		Kowalski u. Rappel	
d in cm:	1.0	2.0	1.0	2.0	2.0	3.85
$x : d = 0.1$	0.18	0.19	—	0.18	0.18	0.18 ⁵⁾
0.2	0.37	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32
0.3	0.45	0.44	—	0.45	0.44	0.44
0.4	0.54	0.55	0.53	0.58	0.55	0.53
0.5	0.65	0.65	—	0.69	0.66	—
0.6	0.75	0.74	0.74	0.79	0.75	—
0.7	0.82	—	—	—	0.83	—
0.8	0.90	—	0.90	—	0.90	—
0.9	0.98	—	—	—	0.96	—

1) Warburg, Ann. d. Phys. 5, S. 811, 1901.

2) Starke, Wied. Ann. 66, S. 1009, 1898.

3) Russell, Phil. Mag. Bd. 11. VI Ser., S. 265, 1906.

4) M. Toepler, Elektr. Zeitsch., S. 998, 1907.

5) Die Zahl 0.18 ist diesen Rechnungen zugrunde gelegt worden.

Der allgemeine Verlauf stimmt also mit dem von anderen Physikern erhaltenen sehr gut überein. Dagegen sind die absoluten Werte der Spannungen durchwegs um 4% bis 6% kleiner als diejenigen, welche man bei Gleichstromspannungen erhalten hat (unter Berücksichtigung des Paschen'schen Gesetzes). Ob der Grund dafür in der Aufhebung der Verzögerung oder in der Natur der Messungen mit Wechselstrom liegt, ist vorläufig schwer zu entscheiden. Dementsprechende Versuche sind im Gange.

II. TEIL.

Abhängigkeit des Entladungspotentials vom Krümmungsradius der Elektroden.

In der letzten Zeit hat A. Russell¹⁾ versucht, eine Theorie der Abhängigkeit des Entladungspotentials von der Krümmung der Elektroden aufzustellen. Früher wurde öfters angenommen, daß die Entladung immer dann eintritt, wenn die maximale Feldstärke zwischen den Elektroden eine gewisse Grenze überschritten hat. Da sich diese Annahme zur Erklärung der beobachteten Tatsachen als nicht zureichend erwiesen hat, versucht A. Russell eine Zusatzhypothese zu Hilfe zu ziehen. Er nimmt an, daß für Entladungsentfernungen, welche größer als 0.1 cm sind, bei der Berechnung der maximalen Beanspruchung (stress) vom gemessenen Entladungspotential ein gewisser Betrag ϵ abzuziehen ist, welchen er als Verlust-Spannung (lost Volts) bezeichnet. Für die Luft setzt Russell diese Verlustspannung gleich 800 Volt. Die folgenden Betrachtungen sollen zur Prüfung der vorgeschlagenen Theorien dienen.

Formeln für die Feldstärke zwischen Kugelelektroden.

Die Formeln für die Feldstärke zwischen zwei Kugeln von gleichem Radius wurden schon von Kirchhoff²⁾ angegeben und sind neuerdings von Russell in eine elegante Form gebracht worden.

Sind die beiden Kugeln auf die Potentiale V_1 und V_2 gebracht, so gilt die Formel:

¹⁾ A. Russell, Phil. Mag. Bd. XI, Ser. 6. S. 237, 1906.

²⁾ Kirchhoff, Crelle's Journal, S. 89, 1860.

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\max} &= \frac{V_1}{a} \cdot \frac{(1+q)^2}{1-q} \sum_1^{\infty} \frac{1-q^{4n-3}}{(1+q^{4n-3})^2} q^{2n-2} & \text{I.} \\ &\quad - \frac{V_2}{a} \cdot \frac{(1+q)^2}{1-q} \sum_1^{\infty} \frac{1-q^{4n-1}}{(1+q^{4n-1})^2} q^{2n-1}, \end{aligned}$$

wo a der Kugelradius ist und q durch folgende Gleichung definiert ist:

$$2q = \frac{A}{a} - \frac{\sqrt{A^2 - 4a^2}}{a},$$

wo A die Entfernung zwischen den beiden Zentren der Kugeln ist.

Im Fall, wenn $V_1 = -V_2 = \frac{V}{2}$ ist, erhalten wir:

$$\mathcal{E}_{\max} = \frac{V}{x} \cdot f, \quad \text{II.}$$

wo

$$f = \frac{x}{2a} \cdot \frac{(1+q)^2}{1-q} \sum_1^{\infty} \frac{1-q^{2n-1}}{(1+q^{2n-1})^2} q^{n-1}, \quad \text{III.}$$

wenn wir mit x die kleinste Entfernung zwischen den beiden Kugeln bezeichnen.

Ist $V_1 = V$ und $V_2 = 0$, wie dies in unserem Falle ist, so erhalten wir:

$$\mathcal{E}_{\max} = \frac{V}{x} f_1,$$

wo

$$f_1 = \frac{x}{a} \cdot \frac{(1+q)^2}{1-q} \sum_1^{\infty} \frac{1-q^{4n-3}}{(1+q^{4n-3})^2} q^{2n-2}.$$

Zur Berechnung von f_1 haben wir uns folgender Formeln bedient, welche alle eine Genauigkeit von über 0.001 geben.

$$\frac{x}{a} < 0.1 \quad f_1 = 1 + \frac{1}{3} \frac{x}{a} \quad \text{1)}$$

$$\frac{x}{a} < 0.2 \quad f_1 = 1 + \frac{1}{3} \frac{x}{a} + \frac{1}{45} \frac{x^2}{a^2} \quad \text{2)}$$

$$\frac{x}{a} < 0.3 \quad f_1 = 1 + \frac{1}{3} \frac{x}{a} + \frac{1}{45} \frac{x^2}{a^2} + \frac{73}{53760} \frac{x^3}{a^3} \quad \text{3)}$$

$$0.3 < \frac{x}{a} < 0.7 \quad f_1 = f + \Delta,$$

wo

$$f = 1 + \frac{1}{3} \frac{x}{a} + \frac{1}{45} \frac{x^2}{a^2} + \frac{73}{53760} \frac{x^3}{a^3}$$

und

$$\Delta = \sqrt{\frac{x}{a}} \cdot \frac{x+4a}{2a} \cdot \frac{kk'K^2}{\pi^2},$$

4) wo man k , k' und K aus folgenden Beziehungen berechnet:

$$\sqrt{\frac{2K}{\pi}} = 1 + 2 \sum_1^{\infty} q^{n^2} = 1 + 2(q + q^4 + q^9 + \dots)$$

$$\sqrt{\frac{2Kk'}{\pi}} = 1 + 2 \sum_1^{\infty} (-1)^n q^{n^2} = 1 + 2(-q + q^4 - q^9 + \dots)$$

$$k = \sqrt{1 - k'^2}$$

$$2q = \frac{A}{a} - \frac{\sqrt{A^2 - 4a^2}}{a}$$

A bezeichnet die Entfernung der Zentren.

$$0.7 > \frac{x}{a} > 1$$

$$f_1 = f + \Delta,$$

wo

$$5) \quad f = \frac{1}{2} \left(\frac{x}{a} + 1 \right) + \frac{1}{\frac{x}{a} + 2} + \frac{\frac{x}{a}}{2 \left(\frac{x}{a} + 2 \right)^3} + \frac{\frac{x}{a}}{2 \left(\frac{x}{a} + 2 \right)^4} \\ + \frac{\frac{x}{a}}{2 \left(\frac{x}{a} + 2 \right)^5} - \frac{\frac{x}{a}}{\left(\frac{x}{a} + 2 \right)^7} - \frac{2 \frac{x}{a}}{\left(\frac{x}{a} + 2 \right)^8}$$

und Δ dieselbe Bedeutung hat wie in Formel 4)

$$6) \quad \frac{x}{a} > 1 \quad f_1 = \frac{x}{a} + \frac{1}{\frac{x}{a} + 1} + \frac{1}{\left(\frac{x}{a} + 1 \right) \left(\frac{x}{a} + 2 \right)^3}.$$

In den folgenden Tabellen sind die Resultate der Rechnung zur Prüfung der Russell'schen Theorie zusammengestellt:

Durchmesser der Kugeln: 2 cm.

Schlagweite in cm	$\frac{x}{a}$	f_1	Maxim. Feldstärke in $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$	Beanspruchung nach Russell in $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$
0.085	0.085	1.0285	47568	37888
0.1364	0.1364	1.0459	42871	36739
0.1767	0.1767	1.0596	40856	36063
0.2200	0.2200	1.0744	39944	36038
0.3163	0.3163	1.1131	38549	35689
0.3723	0.3723	1.1372	38549	36106
0.4936	0.4936	1.1956	38696	36759
0.5370	0.5370	1.2184	38801	36986
0.6724	0.6724	1.2960	39827	38285
0.8752	0.8752	1.4290	41853	40547
0.9533	0.9533	1.4837	42645	41400
1.0689	1.0689	1.5690	44028	42854
1.3536	1.3536	1.7897	46423	45366
1.5316	1.5316	1.9356	47918	46907
1.7473	1.7473	2.1183	48960	47991
2.2151	2.2151	2.5303	51332	50418

Durchmesser der Kugeln: 3.85 cm.

Schlagweite in cm	$\frac{x}{a}$	f_1	Maxim. Feldstärke in $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$	Beanspruchung nach Russell in $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$
0.1030	0.0535	1.0178	44196	36291
0.1452	0.0754	1.0251	40929	35281
0.1812	0.0941	1.0314	39159	34607
0.2379	0.1236	1.0415	37713	34211
0.3110	0.1615	1.0541	36332	33620
0.3871	0.2011	1.0679	35716	33509
0.5070	0.2634	1.0893	34934	33216
0.6903	0.3586	1.1310	34620	33310
0.8425	0.4377	1.1676	34908	33800
0.9293	0.4827	1.1900	35137	34113
1.0416	0.5411	1.2206	35385	34448
1.2526	0.6507	1.2742	35970	35156
1.3703	0.7118	1.3216	36780	36009
1.4735	0.7654	1.3567	37383	36647
1.6597	0.8622	1.4201	38235	37551

Durchmesser der Kugeln: 10 cm.

Schlagweite in cm	$\frac{x}{a}$	f_i	Maxim. Feldstärke in $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$	Beanspruchung nach Russell in $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$
0.1119	0.0223	1.0075	42226	35021
0.1549	0.0309	1.0103	38986	33769
0.1981	0.0396	1.0132	37154	33063
0.2475	0.0495	1.0165	35038	31753
0.3057	0.0611	1.0204	34820	32150
0.4030	0.0806	1.0269	33596	31558
0.5185	0.1037	1.0348	32689	31093
0.6425	0.1285	1.0432	31860	30562
0.8632	0.1726	1.0582	31151	30171
0.8848	0.1769	1.0597	31101	30143
0.9902	0.1980	1.0669	30892	30030
1.2365	0.2473	1.0838	30683	29982
1.3404	0.2680	1.0937	30419	29767
1.4360	0.2872	1.1012	30480	29867
1.5932	0.3186	1.1343	30919	30349
1.7800	0.3560	1.1553	31046	30527

Durchmesser der Kugeln: 15 cm.

Schlagweite in cm	$\frac{x}{a}$	f_i	Maxim. Feldstärke in $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$	Beanspruchung nach Russell in $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$
0.1154	0.0153	1.0051	41335	34366
0.1534	0.0204	1.0068	38649	33399
0.1900	0.0253	1.0068	36945	32700
0.2365	0.0315	1.0105	35578	32160
0.2927	0.0390	1.0130	34339	31571
0.3766	0.0502	1.0167	33200	31041
0.4627	0.0617	1.0205	32661	30897
0.5426	0.0723	1.0241	31725	30216
0.6565	0.0874	1.0291	31144	29889
0.8172	0.1089	1.0365	30358	29344
0.9410	0.1254	1.0421	30082	29197
1.0109	0.1347	1.0453	30025	29198
1.2380	0.1650	1.0556	29507	28825
1.3550	0.1806	1.0609	29393	28697
1.4793	0.1972	1.0665	29144	28568
1.6514	0.2202	1.0744	28921	28401
1.8730	0.2497	1.0846	28722	28259

Durchmesser der Kugeln: 20 cm.

Schlagweite in cm	$\frac{x}{a}$	f_1	Maxim. Feldstärke in Volt cm	Beanspruchung nach Russell in Volt cm
0-1148	0-0115	1-0038	41118	34126
0-1504	0-0150	1-0050	37705	32361
0-2357	0-0236	1-0078	35733	32313
0-2883	0-0288	1-0096	34526	31725
0-3875	0-0387	1-0127	33120	30998
0-4717	0-0472	1-0157	32133	30411
0-5444	0-0544	1-0181	31615	30119
0-6546	0-0655	1-0218	30999	29751
0-8123	0-0812	1-0270	30167	29156
0-9961	0-0996	1-0332	29653	28823
1-1088	0-1109	1-0372	29384	28636
1-2419	0-1242	1-0417	29089	28428
1-3540	0-1354	1-0455	28932	28315
1-4430	0-1443	1-0486	28842	28261
1-6310	0-1631	1-0549	28645	28128

Durchmesser der Kugeln: 30 cm.

Schlagweite in cm	$\frac{x}{a}$	f_1	Maxim. Feldstärke in Volt cm	Beanspruchung nach Russell in Volt cm
0-1144	0-0076	1-0025	41012	34002
0-1493	0-0099	1-0033	38707	33331
0-2311	0-0154	1-0051	35802	32324
0-2846	0-0189	1-0063	34387	31559
0-3777	0-0252	1-0084	33000	30865
0-4666	0-0311	1-0104	32000	30268
0-5380	0-0358	1-0119	31468	29964
0-6485	0-0432	1-0144	30831	29580
0-8040	0-0536	1-0178	29944	28932
1-0360	0-0690	1-0230	29115	28325
1-1160	0-0744	1-0248	29049	28315
1-2470	0-0831	1-0277	28666	28007
1-3595	0-0906	1-0302	28511	27905
1-4606	0-0973	1-0324	28328	27763

Es ergibt sich aus diesen Tabellen, daß die nach Russell berechnete Beanspruchung keine konstante Zahl ist. Vielmehr sieht man eine gewisse Regelmäßigkeit des Verlaufes der Russell'schen Zahl, und zwar scheint dieselbe für eine bestimmte Schlagweite ein Minimum zu erreichen. Eine Erklärung für die beobachteten Tatsachen gibt also die Russell'sche Theorie nicht.

-
34. *O fosforescencyi ciał organicznych w temperaturach niskich. — Über die Phosphoreszenz von organischen Substanzen bei niedrigen Temperaturen.* — Mémoire de MM. **J. DZIERZBICKI** et **J. KOWALSKI**, présenté par M. A. Witkowski m. t. ¹⁾

Mit der Phosphoreszenz bei niedrigen Temperaturen hat sich zunächst Dewar ²⁾ beschäftigt; er hat gefunden, daß zahlreiche organische Stoffe, welche bei gewöhnlicher Temperatur keine Phosphoreszenzfähigkeit besitzen, eine solche bei der Temperatur der flüssigen Luft erlangen. Weitere Beobachtungen wurden angestellt von C. C. Trowbridge ³⁾, F. J. Micheli ⁴⁾ und in letzter Zeit von E. L. Nichols und Merritt ⁵⁾, sowie von P. Borissoff ⁶⁾. Die beiden letztgenannten haben bis jetzt am ausführlichsten die Phosphoreszenz einiger organischen Verbindungen untersucht. Sie gebrauchen meistens einheitliche Körper, Borissoff untersucht auch Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln, und zwar meistens ziemlich konzentrierte Lösungen. Eine Beziehung zwischen der Konstitution und Phosphoreszenz ist bei diesen Untersuchungen nicht gefunden worden, auch wurde auf die Reinheit der Präparate kein besonderes Gewicht gelegt. Infolgedessen erschien uns eine metho-

¹⁾ Diese Arbeit wurde aus den Mitteln des „Elisabeth Thompson Fund“ in Boston ausgeführt und wir erlauben uns, dem Kuratorium desselben unseren Dank auszusprechen.

²⁾ Dewar, Proc. Roy. Soc., Bd. 5, S. 340 und Proc. Roy. Soc., Bd. 14, S. 665. 1895.

³⁾ C. C. Trowbridge, Science, 10, S. 245. 1899.

⁴⁾ F. J. Micheli, Arch. de Genève. IV. 12, S. 5. 1901.

⁵⁾ Nichols and Merritt, Phys. Rev. 18, S. 355.

⁶⁾ P. Borissoff, Luminiszenz einiger organischen Verbindungen. St. Petersburg 1906.

dische Durchforschung der *Phosphoreszenz* bei niedriger Temperatur für eine bestimmte Gruppe von organischen Verbindungen von großem Interesse um so mehr, da in letzter Zeit interessante Beziehungen zwischen *Fluoreszenz* und Konstitution der organischen Verbindungen gefunden worden sind.

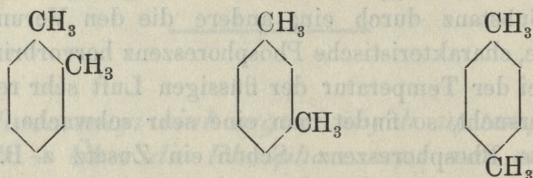
Die Vorversuche zeigten, daß schon sehr geringe Verunreinigungen einer Substanz durch eine andere die den Verunreinigungen zukommende, charakteristische Phosphoreszenz hervorbringen. Wenn man z. B. bei der Temperatur der flüssigen Luft sehr reinen Äthylalkohol untersucht, so findet man eine sehr schwache, kaum sichtbare, violette Phosphoreszenz. Schon ein Zusatz z. B. von 0.1 % Nitranilin bringt eine zwar kurz dauernde aber außerordentlich intensive, gelbe Phosphoreszenz hervor. Daraus folgt, daß eine Untersuchung einheitlicher organischer Substanzen sehr erschwert ist, da es in den meisten Fällen sehr schwer wäre, eine genügende Reinheit zu erzielen. Infolgedessen haben wir uns entschlossen, verdünnte äthyl-alkoholische Lösungen zu untersuchen. Wenn wir nämlich die organische gelöste Substanz sorgfältig reinigen, so können wir erwarten, daß die Verunreinigungen dann in solcher Verdünnung vorkommen, daß sie nicht mehr den Charakter der Phosphoreszenz beeinflussen können.

Auf diese Weise ausgeführte Versuche bestätigten diese Vermutung. Die Versuchsanordnung war die folgende: in einen flachen, gegen Erwärmung durch entsprechende Packungen geschützten Behälter für flüssige Luft konnten 3 bis 6 kleine Porzellannäpfe hineingestellt werden. Dieselben waren ganz von flüssiger Luft umspült und enthielten die zu untersuchenden alkoholischen Lösungen. Nachdem diese längere Zeit in der flüssigen Luft eingetaucht waren, so daß man sicher annehmen konnte, daß sie bereits die Temperatur der flüssigen Luft angenommen hatten, wurden sie von oben mit einer Quecksilberquarzbogenlampe von Haereus belichtet. Die Belichtung dauerte beinahe immer je 15 Sek.; Vorversuche haben gezeigt, daß bei längerer Belichtung als 5 Sek. ein Einfluß der Belichtungsdauer nicht mehr zu beobachten ist, was übrigens schon früher Borissoff gefunden hat. Sodann wurde der die Lampe speisende Strom unterbrochen und eine Vergleichs-Untersuchung über die Intensität und Dauer der Phosphoreszenz ausgeführt. Diese Lichterscheinung wurde stets mit ausgeruhten Augen beobachtet, indem einer von uns alle Manipulationen ausführte und

der andere nur im Augenblick der Beobachtung die Augen öffnete. Diese in voller Dunkelheit abwechselnd von beiden Beobachtern ausgeführten Untersuchungen wurden vielmals wiederholt und nur übereinstimmende Resultate notiert.

Auf diese Weise wurden folgende Resultate erhalten:

1. Lösungen von 0·1 Normal von Ortho-, Meta- und Paraxylol:

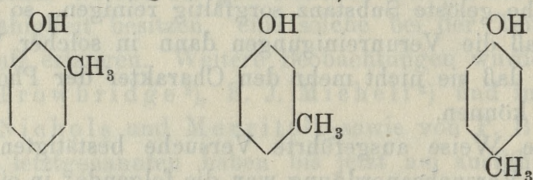


Farbe der Phosphoreszenz: violett.

Die größte Intensität der Phosphoreszenz sofort nach der Belichtung¹⁾ zeigt die Para-Verbindung, sodann die Meta- und die schwächste die Ortho-Verbindung.

Dieselbe Reihenfolge gilt auch für die Dauer der Phosphoreszenz.

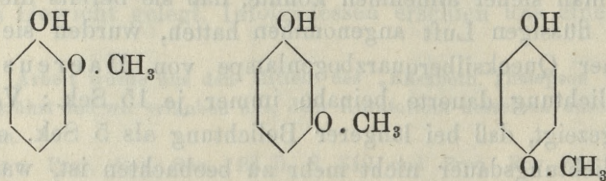
2. 0·1 Normal-Lösungen von Ortho-, Meta- und Para-Kresol:



Farbe der Phosphoreszenz: violett.

Reihenfolge der Intensität der Phosphoreszenz sofort nach der Belichtung: 1) Para-, 2) Meta-, 3) Ortho-Verbindung. Dieselbe Reihenfolge für die Dauer der Lichterscheinung.

3. 0·1 Normal-Lösungen von Ortho-, Meta- und Para-Kresol-Methyläther:



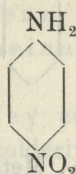
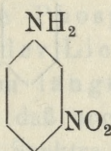
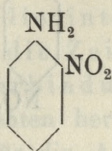
Violette Phosphoreszenz.

Am intensivsten und am längsten phosphoresziert die Para-

¹⁾ Jedesmal, wo wir schlechtweg über Intensität der Phosphoreszenz sprechen verstehen wir die unmittelbar nach der Belichtung beobachtete Intensität.

Verbindung. Eine Differenz zwischen der Meta- und Ortho-Verbindung ist kaum zu erkennen.

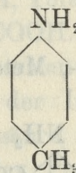
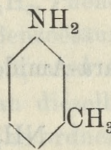
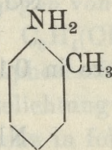
4. Sehr verdünnte Lösungen von Ortho-, Meta- und Para-Nitranilin (ungefähr 0.01 Normal):



Sehr kurze, aber intensive gold-gelbe Phosphoreszenz.

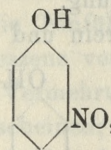
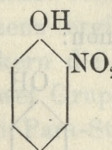
Sowohl die Intensität wie die Dauer der Erscheinung ist bei der Para-Verbindung am größten. Eine Differenz zwischen der Meta- und Ortho-Verbindung ist schwer festzustellen.

5. Ortho-, Meta- und Para-Toluidin in 0.1 Normal-Lösung:



Schöne, intensive und andauernde blau-violette Phosphoreszenz. Gleich nach der Belichtung beobachtet man eine ausgeprägte Differenz in der Intensität, und zwar ist wiederum die Erscheinung am intensivsten bei der Para-Verbindung; sodann folgen die Meta- und Ortho-Verbindung. Die Dauer ist merklich größer bei Paratoluidin. Zwischen der Dauer der Phosphoreszenz bei Meta- und Orthotoluidin ist kaum ein Unterschied vorhanden, doch scheint die Erscheinung bis zu vollständiger Auslöschung intensiver bei der Meta-Verbindung zu sein.

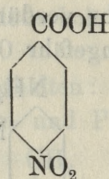
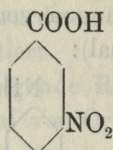
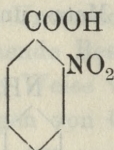
6. Ortho-, Meta- und Para-Nitrophenol:



geben erst in äußerster Verdünnung eine schwache gelbliche Phosphoreszenz, welche sehr kurz andauert. Man kann trotzdem sehr gut beobachten, daß die Para-Verbindung die intensivste und am längsten dauernde Lichterscheinung ergibt.

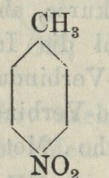
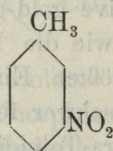
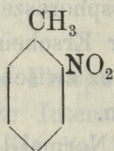
Genau dieselbe Beobachtung wurde gemacht mit:

7. Ortho-, Meta- und Para-Nitrobenzoesäure



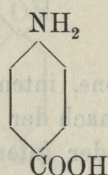
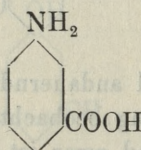
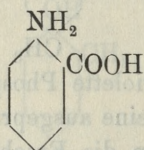
und mit

8. Ortho-, Meta- und Para-Nitrotoluol



sowie mit

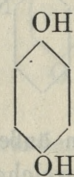
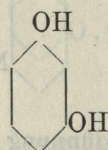
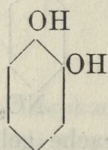
9. Ortho-, Meta- und Para-Amidobenzoessäure in 0.1% Normal-Lösung



Die Ortho-Verbindung gibt eine hell-blaue Phosphoreszenz, die Meta-Verbindung eine gelb-grüne und die Para-Verbindung eine violett-blaue Lichterscheinung.

Trotz des Farbenunterschiedes ist im ersten Augenblick nach der Belichtung auch hier die Phosphoreszenz der Para-Verbindung als die intensivste zu erkennen, und die Erscheinung dauert auch am längsten bei dieser Verbindung.

10. Brenzkatechin, Resorcin und Hydrochinon:



Die Phosphoreszenz des Brenzkatechins ist dunkel-violett, die des Resorcins grünlich und die des Hydrochinons hellblau. Am in-

tensivsten und am andauerndsten ist die Erscheinung bei Hydrochinon; die beiden anderen Verbindungen sind infolge der Farbdifferenz schwer miteinander zu vergleichen.

In allen diesen Fällen scheint also die Para-Verbindung die intensivste Phosphoreszenz zu geben und auch die Zeitdauer der Lichterscheinung ist bei diesen Verbindungen am längsten.

Wir möchten hervorheben, daß auch Hartley ein ähnliches Verhalten für die Absorptions-Spektren der Benzolderivate konstatierte. Er findet nämlich, daß die Oberfläche, welche durch von ihm erhaltene Absorptionskurven beschrieben wird, bei den Para-Verbindungen stets größer ist, als bei den Meta- und Ortho-Verbindungen.

Es wurden weiter untereinander verglichen:

11. Lösungen von Benzol C_6H_6 , Phenol C_6H_5OH , Toluol $C_6H_5CH_3$, Para-Kresol $C_6H_4(CH_3)OH$, Benzoësäure C_6H_5COOH . Alle diese Körper phosphoreszieren violett, und zwar im ersten Augenblick nach der Belichtung kann man dieselben nach der Intensität der Phosphoreszenz in folgende Reihe ordnen: Benzoësäure, Para-Kresol, Toluol, Phenol und Benzol. Nach der Dauer der Phosphoreszenz läßt sich aber eine andere Reihe bilden, und zwar: 1) Toluol, 2) Benzol, 3) Kresol, 4) Benzoësäure, 5) Phenol.

12. Lösungen von Benzol C_6H_6 , Anilin $C_6H_5NH_2$, Toluol $C_6H_5CH_3$, Anilinchlorhydrat. Die Phosphoreszenz von Benzol und Toluol ist violett, von Anilin und Anilinchlorhydrat blau-violett. Reihenfolge nach der Intensität: 1) Anilin, 2) Anilinchlorhydrat, 3) Toluol, 4) Benzol; nach der Dauer der Erscheinung: 1) Toluol, 2) Benzol, 3) Anilinchlorhydrat, 4) Anilin.

13. Lösungen von Benzol, Toluol, Ortho-, Meta- und Para-Xylol. Phosphoreszenz violett. Die Reihenfolge nach der Intensität der Phosphoreszenz ergibt, daß die Einführung einer CH_3 -Gruppe in den Benzolkern die Phosphoreszenz vermehrt und daß die Einführung von zwei Gruppen eine Vermehrung nur dann bewirkt, wenn dieselben in Para-Stellung erscheinen; in der Tat erhalten wir folgende Reihe: 1) Para-Xylol, 2) Toluol und Meta-Xylol gleich, Ortho-Xylol kaum schwächer, 3) Benzol.

14. Eine weitere Einführung einer CH_3 -Gruppe vermehrt noch die Intensität der Phosphoreszenz; es zeigt sich, daß Mesitylen $C_6H_3(CH_3)_3$ (symmetrische Form), wie auch das Pseudocumol

$C_6H_3(CH_3)_3$ (1. 2. 4) in alkoholischer Lösung stärker als das Para-Xylol phosphoreszieren.

15. Lösungen von Benzol C_6H_6 , Anilin $C_6H_5NH_2$ und Ortho-, Meta- und Para-Toluidin $CH_3 \cdot C_6H_4NH_2$ ergeben ein ähnliches Verhalten; nach der Intensität der Phosphoreszenz geordnet, ergeben dieselben folgende Reihe: 1) Para-Toluidin, 2) Anilin und Meta-Toluidin, 3) Ortho-Toluidin, 4) Benzol. Die Einführung der NH_2 -Gruppe verstärkt die Phosphoreszenz; eine weitere Einführung der CH_3 -Gruppe verstärkt diese Lichterscheinung nur dann, wenn sie zur NH_2 -Gruppe in Para-Stellung steht.

16. Aus dem Vergleich der Lösungen von Benzol C_6H_6 , Toluol $C_6H_5CH_3$, Phenol C_6H_5OH und Anilin $C_6H_5NH_2$ ergibt sich, daß die Gruppe NH_2 im ersten Augenblick nach der Belichtung die Total-Intensität der Phosphoreszenz mehr vergrößert als die Gruppen OH und CH_3 ; in zweiter Linie kommt die Wirkung der OH -Gruppe und am schwächsten wirkt die Einführung der Methylgruppe. Was aber die Dauer der Phosphoreszenz anbetrifft, so phosphoresziert am längsten die Toluollösung, sodann diejenige des Benzols, dann die des Anilins und am kürzesten leuchtet die Lösung des Phenols.

17. Ein Vergleich von Benzol C_6H_6 und Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$ ergibt, daß auch die NO_2 -Gruppe die Phosphoreszenz-Intensität vermehrt.

18. Benzol C_6H_6 , Chlorbenzol C_6H_5Cl , Ortho-, Meta- und Parachlortoluol $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ und Toluol $C_6H_5CH_3$, in sehr verdünnten alkoholischen Lösungen miteinander verglichen, ergeben, nach der Intensität der Phosphoreszenz geordnet, folgende Reihe: 1) Toluol, 2) Benzol, 3) Ortho-Chlortoluol (schwach), 4) Meta-Chlortoluol (schwach), 5) Para-Chlortoluol (sehr schwach), 6) Chlorbenzol (sehr schwach).

Ein Vergleich von Anilin, Ortho- und Para-Chloranilin ergab, daß auch hier die Einführung des Chlors eine Schwächung hervorbringt. Sehr interessant ist die Tatsache, daß in diesem Falle die hervorgebrachte Schwächung am geringsten ist, wenn sich die schwächende Gruppe zur anderen in der Ortho-Stellung befindet, am größten dagegen in der Para-Stellung.

Um die Versuche zu deuten, könnte man analoge Betrachtungen anstellen, wie es H. Kaufmann, R. Meyer und andere über Fluoreszenz getan haben. Da aber eine Erweiterung dieser

Untersuchung unsererseits augenblicklich im Gange ist und speziell auch spektrographische Studien über diese Erscheinung von einem von uns vorgenommen worden sind, so ziehen wir es vor, mit der theoretischen Deutung diese weiteren Versuche, welche ein vollständigeres Material darbieten werden, abzuwarten. Inzwischen wollen wir nur bemerken, daß wir mit Sicherheit die Phosphoreszenzfähigkeit der Nitraniline und Nitrophenole nachgewiesen haben. Da dabei Versuche mit Parachinon-Lösungen eine vollständige Abwesenheit der Phosphoreszenz bei dieser Substanz zeigen, so glauben wir, daß dies Verhalten nicht für eine chinoide Konstitution der Nitraniline spricht.

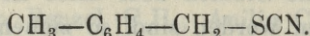
35. *O siarkocyanianach ksylolowych. — Über Xylol-Sulfocyanate.* Note de M^{lle} **MARIE STRZELECKA**, présentée par M. Br. Radziszewski m. t.

Die aromatischen Sulfocyanate $R-S-CN$ haben im Vergleich mit den Isosulfocyanaten oder sogenannten Senfölen $R-N-CS$, welche viel eingehender studiert wurden, bis jetzt ziemlich geringe Beachtung gefunden. Deswegen richtete ich meine Aufmerksamkeit auf dieses weniger behandelte Gebiet. Ich erhielt sechs Xylol-Sulfocyanate $R-S-CN$.

Diese Arbeit habe ich im Laboratorium des Herrn Prof. Radziszewski ausgeführt; ich möchte mir gestatten, Ihm an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Ich erhielt die erwähnten Verbindungen aus Xylyl- und Xylylenbromiden, indem ich sie mit Sulfocyanalkalium in verdünnter alkoholischer Lösung erwärmte. Alle entstehen leicht, manche sogar ohne vorhergehende Erwärmung. Die Xylylsulfocyanate schmelzen bei niedrigerer Temperatur als die Xylylen-Isomere. Alle zeichnen sich durch sehr unangenehmen und ätzenden Geruch aus, welcher die Schleimhäute angreift.

Um genauer die genannten Sulfocyanate zu charakterisieren, habe ich sie der Einwirkung des Ammoniaks ausgesetzt. Diese Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen, deshalb beschränke ich mich nur darauf, die Darstellungsweise und die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen kurz zu beschreiben.

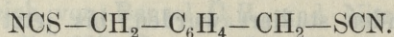
1. p-Xylylsulfocyanat¹⁾

p-Xylylbromid wurde mit Sulfocyanalkalium in alkoholischer Lösung einige Stunden lang erwärmt, dann der Alkohol abgedampft und das Kaliumbromid in Wasser gelöst. Die ausgeschiedene ölarartige Flüssigkeit erstarrt allmählich in der Kälte. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet das p-Xylylsulfocyanat einen glasartigen Körper, welcher bei 21·5—22·5° C schmilzt. Er zeichnet sich durch einen nicht sehr ätzenden Geruch aus und ist in Äther löslich.

0·1859 g Subst. ergaben 0·2707 g BaSO₄
 0·1328 g " " 11 ccm N (20°, 716 mm)

	S	N
Gef.:	19·97	8·56
Berech.: für C ₉ H ₉ NS	19·65	8·60

2. p-Xylylsulfocyanat

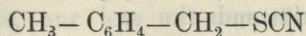


Es wurde auf dieselbe Weise wie der oben besprochene Körper aus p-Xylylenbromid erhalten. Aus Chloroform umkristallisiert, bildet es kleine, farblose, bei längerer Wirkung der Luft vergilbende Nadeln, welche in Alkohol und Äther unlöslich sind. Schmelzpunkt 134° C. Dieses Sulfocyanat zeichnet sich durch einen milderen Geruch als die übrigen aus.

0·0849 g Subst. ergaben 0·02468 g BaSO₄
 0·1064 g " " 12·2 ccm N (17°, 732 mm)

	S	N
Gef.:	29·06	12·71
Berech.: für C ₁₀ H ₈ N ₂ S ₂	29·11	12·73

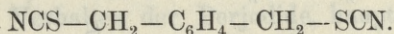
¹⁾ Im Jahre 1902 habe ich (Bull. de l'Acad. d. Sciences de Cracovie 1902, 13) eine Verbindung als p-Xylylsulfocyanat beschrieben, die bei späterer Untersuchung sich als p-Xylylsulfocyanat erwies. Ich wurde damals durch eine Schwefelbestimmung (I. Messinger. Ber. 21, 2910) irreführt, was ich jetzt berichtige.

3. m-Xylylsulfoeyanat ¹⁾

Das erhaltene Produkt ist eine ölartige, hellgelbe Flüssigkeit, welche nicht erstarrt. Die Hauptfraktion siedet unter vermindertem Druck (30 mm) bei 170°; bis -40° abgekühlt, gefriert sie und bildet schöne, seidenartige, große, weiße Nadeln, welche in Alkohol und Äther löslich sind und wahrscheinlich bei ungefähr 0° schmelzen. Der Geruch ist außerordentlich widrig und greift stark die Schleimhäute an.

0.1498 g Subst. ergaben	0.2152 g BaSO ₄		
0.1114 g „ „	0.6 ccm N (11°, 710 mm)		
		S	N
Gef.:		19.66	8.56
Berech.: für C ₉ H ₉ NS		19.65	8.60

4. m-Xylylensulfoeyanat

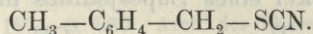


Dieses Produkt entsteht augenblicklich, sogar bei Zimmertemperatur. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet es kleine, farblose Nadeln, welche bei 60° schmelzen und in Äther unlöslich sind.

Dabei zeichnet sich dieses Sulfoeyanat durch einen höchst ätzenden Geruch aus, welcher die Kleider und die Geräte durchdringt und lange Zeit nicht verschwindet.

0.0623 g Subst. ergaben	0.0182 g BaSO ₄		
0.0634 g „ „	7.5 ccm N (18°, 731.46 mm)		
		S	N
Gef.:		29.11	13.13
Berech.: für C ₁₀ H ₈ N ₂ S ₂		29.11	12.73

5. o-Xylylsulfoeyanat



Das rohe Produkt erstarrt bei längerer Abkühlung. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet es einen glasartigen Körper, welcher

¹⁾ Diese Verbindung wurde schon früher von Henry L. Wheeler und Treat B. Johnson als bei 147° (12 mm) siedendes Öl beschrieben. Zentralblatt 1901, II., S. 766.

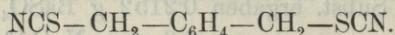
bei 18°—18½° schmilzt und in Alkohol und Äther löslich ist. Der Geruch ist auch sehr ätzend.

0.2181 g Subst. ergaben 0.3101 g BaSO₄

0.1524 g „ „ 12.1 ccm N. (40°, 717 mm)

	S	N
Gef.:	19.50	8.79
Berech.: für C ₉ H ₉ NS	19.65	8.60

6. o-Xylylsulfocyanat



Aus Chloroform umkristallisiert, bildet es ziemlich große Prismen, welche bei 79° schmelzen und in Alkohol und Äther unlöslich, aber in Chloroform löslich sind. Der Geruch ist auch ätzend.

0.0941 g Subst. ergaben 0.02736 g BaSO₄

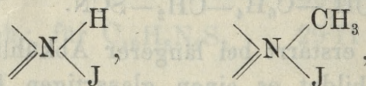
0.0991 g „ „ 11.7 ccm N. (21°, 731.64 mm)

	S	N
Gef.:	29.07	12.88
Berech.: für C ₁₀ H ₈ N ₂ S ₂	29.11	12.73

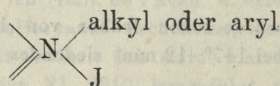
Lemberg, I. Chem. Universitätslaboratorium.

36. *Jodowe pochodne alkaloidów chinowych.*—*Jodderivate der Chinaalkaloide.* Mémoire de M. **T. KOŹNIEWSKI**, présenté par M. L. Marchlewski m. t.

Bis zur letzten Zeit sind die sogenannten Perjodide oder Superjodide, welche ihrer Natur nach zu den Salzen der Alkaloide gehören, die einzigen Repräsentanten der Jodderivate der Alkaloide gewesen. In der Molekel eines Superjodides findet sich das System



im allgemeinen



und außerdem zwei oder auch mehr Jodatome, die, wie man allgemein zu sagen pflegte, nur lose mit dem übrigen Teil der Molekel verbunden sind. Einerseits infolge der ungemein einfachen Darstellungsweise der Superjodide, — da diese direkt unter Einwirkung einer wäßrigen Jodjodkalium-Lösung auf neutrale oder nur schwach saure wäßrige Lösungen von Alkaloidsalzen entstehen, — und andererseits infolge ihrer großen Kristallisationsfähigkeit bei ziemlich verschiedenen Bedingungen, sind bis jetzt die Superjodide aller gemeinen und mehrerer selteneren Alkaloide dargestellt und beschrieben worden. Das von Pelletier und Bouchardat¹⁾ angebahnte Studium der Perjodide wurde von Jörgensen²⁾, Bauer³⁾, Hilger⁴⁾ und Hesse⁵⁾ in den Jahren 1869—1877 weiter fortgesetzt. Prescott und Gordin⁶⁾ und auch Kippenberger⁷⁾ haben die Fähigkeit der Alkaloide, Perjodide zu bilden, zu ihrer maßanalytischen Bestimmung benutzt, ohne indessen die entsprechenden Perjodide in reinem Zustande abzusondern und zu untersuchen. Die meisten Daten, die sich auf die chemische Zusammensetzung und das Verhalten der Perjodide, hauptsächlich aber auf deren kristallographische und optische Eigenschaften beziehen, finden sich in den schönen Arbeiten von Jörgensen.

Bezüglich der Konstitution dieser Verbindungen vertritt dieser Autor zwei folgende verschiedene Meinungen: 1) Es sollen Verbindungen von Alkaloidsalzen mit lose gebundenem Jod sein, der passend „Molekularjod“ genannt wird, da er in mancher Beziehung die Eigenschaften des freien Jods besitzt. Jörgensen betrachtet somit diese Verbindungen als Molekularverbindungen, indem er dieselben als solche bezeichnet, „die sich der Theorie der konstanten Atomigkeit nicht anpassen wollen“⁸⁾. 2) „Wenn man aber

¹⁾ Manuel de Matière médicale, de Thérapeutique et de Pharmacie. 4. Edition, 1864. 2. Vol.

²⁾ Journ. f. Prakt. Chemie [2] 2, S. 433. 1870; 3, S. 145, 328. 1871; 14, S. 213, 356. 1876; 15, S. 65, 418. 1877.

³⁾ Jahresber. Chem. 1874. S. 860. Arch. der Pharm. 205, S. 289.

⁴⁾ Über die Verbindungen des Jods mit den Pflanzenalkaloiden. Würzburg 1869.

⁵⁾ Ann. 135, (328) 1865.

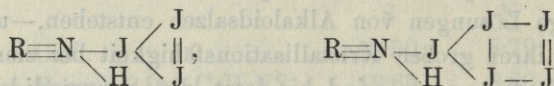
⁶⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 20, S. 329 — 339, 716 — 729.

Chem. Zentrbl. 1898. II. S. 113, 512, 861.

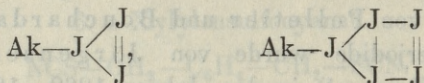
⁷⁾ Zeitschrift f. Anal. Ch. 34, S. 295. 1895; 35. S. 10, 407, 422. 1896; 38, S. 230 (226, 278), 280. 1899; 39, S. 435. 1900.

⁸⁾ Journ. f. Pr. Ch. [2] 15, 1877. S. 422, 423.

dieselben“, sagt er weiter ¹⁾, „als chemische Verbindungen betrachten will, so scheint es mir am einfachsten, ihre Theorie aus der Vielwertigkeit des Jods zu entwickeln“. Die Addition des loser gebundenen Jods würde somit vermittelt des sich am Stickstoff befindenden Jods im Sinne des Schemas



zustande kommen, oder im Sinne des Schemas ²⁾



Außer den Arbeiten Jörgensens scheint die Literatur über die Konstitution der Alkaloidperjodide sehr spärlich zu sein, ich finde wenigstens in der diesbezüglichen Literatur keine Angaben darüber. In einer Arbeit über „Jodderivate des Strychnins und Brucins“ von J. Buraczewski und T. Koźniewski ³⁾, werden zwei Verbindungen Dijodstrychnin und Dijodbrucin angeführt, die zu einer anderen Reihe der Alkaloidjodderivate gehören.

Diese sind durch Einwirkung von CS₂-Jodlösung auf alkoholische Lösungen von freien Strychnosbasen erhalten worden. Es sind kristallinische, schwer zersetzliche Verbindungen, deren charakteristisches, sie von aller möglichen Superjodiden scharf unterscheidendes Merkmal ihre sehr geringe Löslichkeit in Alkohol und Aceton bildet, während alle Superjodide der Alkaloide in heißem Alkohol verhältnismäßig leicht, in Aceton aber schon in der Kälte ungemein leicht löslich sind.

Gegenwärtig ist es mir auf demselben Wege gelungen, Dijodderivate einiger Chinaalkaloide, und zwar des Cinchonins und des Chinidins (Conchinins) von der Zusammensetzung C₁₉H₂₂N₂OJ₂ und C₂₀H₂₄N₂O₂J₂ zu erhalten.

Diese sind ihrem äußeren Aussehen so wie auch ihren allgemeinen physischen und chemischen Eigenschaften nach dem Dijodstrychnin und Dijodbrucin, hauptsächlich aber dem ersteren sehr ähnlich.

¹⁾ Journ. f. Pr. Ch. [2] 15, 1877. S. 430. B. d. Ch. Ges. 2, S. 465. 1869.

²⁾ Guareschi, Einführung in das Studium der Alkaloide. Deutsche Bearbeitung v. Dr. Kunz-Krause, S. 435.

³⁾ Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie. 1908.

Die chemischen Eigenschaften aller diesen Körper lassen keinen Zweifel darüber, daß eine Addition, nicht aber eine Substitution der Jodatome zustande kommen mußte. Es ist dies auch schon von vornherein wahrscheinlich, wenn man die direkte, sofortige Ausscheidung dieser Körper nach Zusatz von CS_2 -Jodlösung berücksichtigt. Die Tatsache, daß in allen diesen Körpern ein Jodatom weder eliminiert, noch durch ein H-Atom, CN oder irgend eine andere Gruppe substituiert werden kann, bestätigt noch die Annahme einer Addition der Jodatome; andererseits wird unter Einwirkung der alkoholischen Kalilösung die ganze Menge Jod abgeschieden, indem die freie Base dabei unverändert regeneriert wird. Bei dieser Operation ist es zweckmäßig, eine Auflösung von Kaliumhydroxyd in reinem Methylalkohol anzuwenden, um die Entfernung des andernfalls entstehenden Jodoforms zu vermeiden.

Das Verhalten des Dijodeinchonins und Dijodchinidins gegen alkoholisches Kali ist demgemäß gänzlich von dem Verhalten des von Comstock und Königs¹⁾ dargestellten Dibromeinchonins verschieden; das letztere gibt bei dieser Behandlung Dehydrocinchonin.

In wäßrigen, nicht allzu konzentrierten Alkalien, Ammoniak und Mineralsäuren sind die Dijodderivate der Chinaalkaloide unlöslich, erleiden aber eine allmähliche Zersetzung bei Einwirkung von konzentrierteren Säuren. Schüttelt man sie mit 40—50%-iger wäßriger Kalilösung, 10 bis 15%-iger Silbernitratlösung oder einer Suspension von metallischem Quecksilber, so geben sie einen Teil des Jods ab.

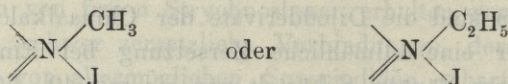
In Ligroin sind sie absolut unlöslich; Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff werden von ihnen kaum gefärbt; etwas besser lösen sie sich in Aceton, absolutem Äthylalkohol, Essigäther, Amylalkohol und Chloroform. Dijodeinchonin mit größerer Menge Alkohol unter Rückflußkühler erhitzt, löst sich ziemlich geschwinde auf, wird aber dabei zersetzt, und beim Abkühlen scheiden sich aus solcher Lösung keine kristallinischen Körper ab. Dijodchinidin löst sich in warmem Alkohol viel leichter auf und kann bei gewisser Vorsicht aus 90%-igem Alkohol umkristallisiert werden; es ist aber angezeigt, dasselbe nicht zum Sieden zu erhitzen. Bei wiederholtem Umkristallisieren erhält man sicher ein jodärmeres Produkt, da der Jodver-

¹⁾ B. d. J. Chem. Ges. 17, S. 1995. 1884; 19, 2856. 1886.

lust von 1% bis 1.5% steigt; dieser Jodverlust kann durch Hinzufügen einer geringen Menge CS₂-Jodlösung zu der Flüssigkeit vor dem Filtrieren vermieden werden.

Jedenfalls sind warmer Methyl- und Äthylalkohol die einzigen Lösungsmittel, wenn man Djodeinchonin oder Djodechinidin gewissen Reaktionen unterziehen will, bei denen der Zusammenhang zwischen der Jod- und Alkaloidmolekel weder eine Auflösung noch eine Veränderung zu erleiden scheint.

Erwärmt man eben gepulvertes Djodeinchonin mit Jodmethyl und Alkohol unter Rückflußkühler, so tritt eine Verbindung zwischen Djodeinchonin und einer Molekel Jodmethyl ein, indem ein Körper von der Zusammensetzung C₁₉H₂₂N₂O · CH₃J entsteht; Djodechinidin reagiert mit Jodmethyl, Jodäthyl und sogar mit anderen Hologenalkylen, wie z. B. mit C₂H₅Br. Die Fähigkeit des Djodechinidins, auch andere höhere Halogenalkyle aufzunehmen, hängt wahrscheinlich mit seiner größeren Stabilität beim Erwärmen mit Alkohol zusammen. Die Produkte der letztgenannten Reaktionen gehören zur Reihe der Superjodide, die ungemein leicht in Aceton und ziemlich leicht in Alkohol löslich sind und das charakteristische System



besitzen, außer den zwei schon in Djodderivaten befindlichen Jodatomen.

Die Tatsache, daß die Verbindungen C₁₉H₂₂N₂OJ₂ · CH₃J, C₂₀H₂₄N₂O₂J₂ · CH₃J, C₂₀H₂₄N₂O₂J₂ · C₂H₅J u. s. w. durch vorheriges Einführen von zwei Atomen Jod und nachheriges Hinzufügen von einer Molekel Haloidalkyl entstehen, spricht gegen die Annahme, daß diese zwei Jodatome mit dem Rest der Molekel vermittels des am Stickstoff stehenden Jods verbunden sein sollen, und bezeugt die gegenseitige Unabhängigkeit jener zwei „Jodgestalten“.

Man kann die Reihenfolge ändern, indem man vorerst eine Molekel Jodmethyl, resp. Jodäthyl hinzufügt und die auf diese Weise erhaltene Jodalkylverbindung der Jodierung auf eben dieselbe Weise wie bei freier Base unterwirft.

Man bekommt in diesem Falle ein mit dem früheren ganz identisches Produkt, das dieselbe Zusammensetzung und dieselben chemischen Eigenschaften, denselben Schmelzpunkt und dieselbe kri-

stallinische Struktur besitzt. Auf diese letzte Weise hat eben Jörgensen seine Superjodide der Chinabasen erhalten; sein Verfahren zeigte nur den Unterschied, daß er in größeren Verdünnungen und häufig auch mit wäßrigem Alkohol operierte, da er nicht CS_2 -, sondern Alkoholjodlösung gebrauchte.

Die von ihm dargestellten Superjodide besitzen um 20° — 25° niedrigere Schmelzpunkte als die meinigen; es ist höchst wahrscheinlich, daß sie Kristallisationswasser enthielten.

In seinen Superjodiden bestimmte Jörgensen nur den Jodgehalt, indem er dieselben mit Zink und Ammoniak zerlegte und das Filtrat mit Silbernitrat fällte. Es konnten wohl bei der Aufstellung der Formel für so große Molekeln auf Grund der Jodzahl allein Differenzen bezüglich anderer Elemente oder Gruppen entstehen. Die totale Analyse wurde von ihm nur für Cinchoninsuperjodid¹⁾ ausgeführt, in welchem er auch die Anwesenheit einer Molekel Kristallisationswasser feststellte, wobei er als Formel desselben $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{OHJ}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aufstellte (für Cinchonin war damals bekanntlich die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ in Geltung). Die von mir beabsichtigten kristallographischen Messungen werden wahrscheinlich auf diese Frage ein besseres Licht werfen; ebenso hoffe ich durch Umkristallisieren meiner Superjodide aus wäßrigem Alkohol Körper zu erhalten, die die Schmelzpunkte der Jörgensen'schen Superjodide besitzen.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in den weiter unten beschriebenen Präparaten wurde in einer mit Kupferoxyd gefüllten und neben einer kupfernen Spirale noch mit einer silbernen Spirale versehenen Röhre ausgeführt. Die Jodbestimmung wurde nach Carius und nach Pringsheim²⁾ durch Verbrennen der Substanz mit Hilfe des Natriumsuperoxyds in einem speziellen Tiegelchen ausgeführt. Diese letztere Methode gab bei sorgfältiger Ausführung ganz gute Resultate, die mit den nach Carius erhaltenen sehr gut stimmten.

Die Bestimmung des Jods nach Carius in den an Jod so reichen (gegen 50%) Körpern erwies sich jedoch immer als die zuverlässigste und entsprechendste, umsomehr da es in diesem Falle vollständig genügte, die Röhre nur auf 220 — 240° zu erwärmen.

¹⁾ Journal f. Prakt. Ch. [2] 3, S. 149, 150. 1871.

²⁾ Ber. d. deut. chem. Ges. 36, 4244. 1903; 38, 2459, 1905; 41, 4267. 1908.

In den Superjodiden können $\frac{2}{3}$ der ganzen Jodmenge, also die den zwei Atomen entsprechende Menge, maÑanalytisch bestimmt werden, wenn man 0·5—0·8 g Superjodid in 15—20 g Aceton auflöst, wobei sich dieser braun färbt, und mit $\frac{1}{10}$ n Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung, welche ganz scharf zustande kommt, titriert.

Kippenberger, der als erster die charakteristische Lösungsfähigkeit der Alkaloidperjodide in Aceton beobachtete, berichtet über seine Versuche, solche Lösungen mit Natriumthiosulfatlösung zu titrieren; er war aber mit den Resultaten wenig zufrieden, weil diese immer zu niedrig ausfielen; die bei der Bestimmung verloren gegangene Jodmenge war immer ziemlich hoch, wenn die Aceton-superjodidlösung vor der Bestimmung längere Zeit (einige Stunden) stehen gelassen wurde. Die Ursache davon ist, daß das Jod sogar in neutralen Lösungen auf Aceton einwirkt; und in diesem Falle muß eine langsame Jodabspaltung vor sich gehen. Der Verfasser hat sich aber überzeugt, daß man ganz unbedeutende Differenzen bekommt, „wenn man sofort nach dem Auflösen des Superjodids in Aceton titriert“¹⁾. Leider gibt er aber die Zahlen nicht an. Ich habe mich überzeugt, daß die Resultate genügend genau sind, wenn man reine, trockene Superjodide, die genau in einem kleinen Erlenmayerkolben abgewogen werden sollen, und als Lösungsmittel ganz reines, trockenes Aceton verwendet. Es ist selbstverständlich, daß die Titration sofort nach Auflösung des Superjodids ausgeführt werden kann und muß; eine Verzögerung der Titration um 15—20 Minuten ist jedoch ohne jede Bedeutung. Jörgensen hat einige in kaltem Alkohol leicht lösliche Superjodide, wie Cinchonin- und Morphin-Superjodid, in alkoholischen Lösungen mit Natriumthiosulfat titriert und dabei gute Resultate erhalten, die den $\frac{2}{3}$, resp. $\frac{3}{4}$ des ganzen Jods entsprachen. Diese $\frac{2}{3}$, resp. $\frac{3}{4}$ sind, wie er sagt, loser gebunden. Aber die Anwendung von Aceton ermöglicht und vereinfacht die Titration aller Superjodide.

Dijodcinchonin

bildet orangegelbe Kriställchen, die, unter dem Mikroskope betrachtet, kurze, immer einartige Prismen darstellen. Der Schmelzpunkt, der zugleich auch Zersetzungspunkt ist, wurde zu 147—149° be-

¹⁾ Z. f. Anal. Chem., 35, S. 407.

stimmt. Die Kristalle sind schwer und sinken in der Flüssigkeit leicht zu Boden. Man sammelt sie am besten auf einem harten Filter unter vermindertem Druck und wäscht mit Alkohol und Äther aus.

Analyse:

0.1926 g Sub.	gaben	0.294 CO ₂ und 0.0752 H ₂ O
0.1740 „ „ „		8.5 cm ³ N bei t ^o 20 ^o und Druck 742 mm
0.2109 „ „ „		0.181 g AgJ (Carius)

Gefunden

Berechnet nach der Formel

	$C_{19}H_{22}N_2OJ_2$
C ^o / _o = 41.59	C ^o / _o = 41.61
H ^o / _o = 4.37	H ^o / _o = 4.05
N ^o / _o = 5.45	N ^o / _o = 5.12
J ^o / _o = 46.37	J ^o / _o = 46.30

Dijodchinidin

bildet ein analoges Produkt. Der Schmelzpunkt und zugleich Zersetzungspunkt 157—159°.

Analyse:

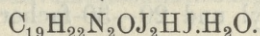
0.1797 g Sub.	gaben	0.2714 CO ₂ und 0.0683 H ₂ O
0.21675 „ „ „		0.1763 „ AgJ (Carius)

Gefunden

Berechnet nach der Formel

	$C_{20}H_{24}N_2O_2J_2$
C ^o / _o = 41.19	C ^o / _o = 41.52
H ^o / _o = 4.26	H ^o / _o = 4.19
J ^o / _o = 43.94	J ^o / _o = 43.89

Cinchoninsuperjodid (Dijodcinchoninhydrojodid).



Wenn man bei Einwirkung von Jod auf Cinchonin etwa 10—15% Jod mehr verwendet, als theoretisch zur Bildung von Dijodcinchonin nötig, so wird die Qualität des erhaltenen Produktes gar nicht beeinträchtigt, die quantitative Ausbeute aber erleidet eine erhebliche Verminderung.

Die von der kristallinischen Masse abfiltrierte Flüssigkeit hinterläßt beim freien Abdampfen an der Luft in einem flachen Gefäße eine dunkle, mehr oder weniger spröde Masse, die eine etwas

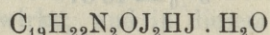
unbestimmte kristallinische Struktur aufweist. Das Umkristallisieren aus 90—96%-igem Alkohol gelingt nicht. In 50%-igem Alkohol in der Wärme löst sich der größte Teil dieses Rückstands auf und beim längeren Stehen nach Abkühlung scheiden sich aus der Lösung schöne kirschrotgefärbte Kristalle aus vom Schmelzpunkt 89—91°. Diese Kriställchen lösen sich außerordentlich leicht in Aceton und sind, wie sich aus ihrer Analyse erweist, nichts anderes als ein Superjodid des Cinchonins mit einer Molekel Kristallisationswasser.

Analyse:

0.1992 g Substanz gaben 0.2414 CO₂ und 0.0835 H₂O
 0.2074 „ „ „ 0.211 g AgJ.

Gefunden

Berechnet nach der Formel



C% = 33.05

C% = 32.86

H% = 4.7

H% = 4.57

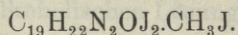
J% = 54.97

J% = 54.85

Zur Entfärbung von 0.7277 g Substanz, welche in 25 g Aceton gelöst war, wurden 20.75 cm³ Natriumthiosulfatlösung verbraucht, von der 1 cm³ 0.012543 g Jod entspricht.

Diese Menge Natriumthiosulfat entspricht 35.78% J und nach der obigen Formel entsprechen zwei Atome 36.56% Jod.

Das Produkt der Einwirkung des Jodmethyls auf Dijodcinchonin.
 Dijodcinchoninjodmethylat.



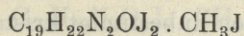
Wenn man das gepulverte Dijodcinchonin mit etwas mehr als einer Molekel Jodmethyl und 20—30-facher Menge 96%-igen Alkohol erwärmt, so geht es in Lösung über, aus welcher sich später dunkle Kristalle abscheiden. Man filtriert und wäscht sie wie gewöhnlich und trocknet im Exsikkator. Sie schmelzen und zersetzen sich bei 193—195°. In Aceton lösen sie sich außerordentlich leicht.

Analyse:

0.1875 g Substanz gaben 0.24085 CO₂ und 0.0629 H₂O

0.1793 „ „ „ 0.1832 AgJ.

Gefunden	Berechnet nach der Formel
----------	---------------------------



C% = 35.02

C% = 34.79

H% = 3.76

H% = 3.65

J% = 55.2

J% = 55.16

Zur Entfärbung von 0.7045 g in Aceton gelöster Substanz wurden 20.15 cm³ der oben erwähnten Natriumthiosulfatlösung verbraucht. Dies entspricht 35.88% Jod; J₂ beträgt in Prozenten berechnet nach der obigen Formel, 36.78%.

Da das von Jörgensen aus Jodmethylcinchonin erhaltene Superjodid, von demselben Methylcinchonintriiodid genannt, den Schmelzpunkt 161—162° besaß, so lag die Vermutung nahe, daß bei Einwirkung von Jodmethyl auf Dijodcinchonin das Jodmethyl sich am N-Atome in dem Lepidin- und nicht in dem Loiponteile des Alkaloids binde. Diese Vermutung ist aber nicht richtig.

Das nach Freund¹⁾ und Rosenstein oder Stahl Schmidt²⁾ dargestellte Jodmethylcinchonin wurde durch Umkristallisieren gereinigt, so daß sein Schmelzpunkt genau bei 254° lag; sodann wurde es mit CS₂-Jodlösung versetzt. Das Produkt der Reaktion war mit dem bei Einwirkung von Jodmethyl auf Dijodcinchonin erhaltenen identisch. Schmelzpunkt 195°—196°.

Ein anderes Präparat ergab 194—195°.

Jodbestimmung.

0.2102 g Subst. gaben 0.2142 g AgJ.

Gefunden

Berechnet

J% = 55.05

J₃% = 55.16

Auf 0.447 g der in Alkohol gelösten Substanz wurden 12.7 cm³ der oben genannten Natriumthiosulfatlösung verbraucht.

Gefunden

Berechnet

J% = 35.63

J₂% = 36.78

Dijodcinchonin verbindet sich nicht mit Jodäthyl. Bei dem wie bei Methylierung analog angestellten Versuche scheiden sich aus der alkoholischen Lösung auch bei längerem Stehen keine Kri-

¹⁾ Ann. 277 (277) 1893.

²⁾ Ann. 90 (219).

stalle aus. An der Luft abgedampft, gibt die Lösung einen Rückstand von unbestimmt kristallinischer Struktur, der nach Umkristallisieren aus 50%-igem Alkohol sich einfach als Cinchoninsuperjodid von der Formel $C_{19}H_{22}N_2OJ_2 \cdot HJ \cdot H_2O$ und Schmelzpunkt $89 - 91^\circ$ erweist.

Das α -Jodäthyleinchonin (nicht aber das Skrapup'sche isomere β -Jodäthyleinchonin) gibt aber bei auf gewöhnlichem Wege durchgeführter Jodierung ein Trijodderivat. Dieses Superjodid schmilzt bei $160 - 162^\circ$, während der Schmelzpunkt des von Jörgensen dargestellten Äthyleinchonintrijodids bei $141 - 142^\circ$ liegt.

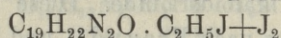
Analyse:

0.2017 g Subst. gaben 0.2670 CO_2

0.1675 g Subst. gaben 0.1664 AgJ

Gefunden

Berechnet nach der Formel



C% = 36.10

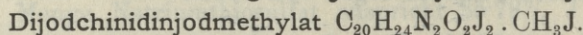
C% = 35.81

J% = 53.68

J% = 54.07

Das einfachste Superjodid des Chinidins habe ich in kristallinischer Form nicht erhalten können.

Das Produkt der Einwirkung des Jodmethyls auf Dijodchinidin.



Dijodchinidin mit Jodmethyl gab, wie oben behandelt, einen schönen kristallinischen Körper, der etwas heller zimmtfärbig ist als die Superjodide des Cinchonins. Der Schmelzpunkt verschiedener Präparate beträgt $195 - 197^\circ$, $195 - 196^\circ$, 194° .

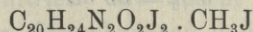
Analyse:

0.1722 g Substanz gaben 0.2196 CO_2 und 0.0587 H_2O

0.1930 " " " 0.1885 AgJ

Gefunden

Berechnet nach der Formel



C% = 34.78

C% = 35.01

H% = 3.82

H% = 3.78

J% = 52.77

J% = 52.86

Zur Entfärbung von 0.5351 g Subst. wurden 15.0 cm^3 Natriumthiosulfatlösung verbraucht.

Gefunden	Berechnet nach der Formel
	$C_{20}H_{24}N_2O_2J_2 \cdot CH_3J$
$J^{\circ}/_0 = 35.16$	$J_2^{\circ}/_0 = 35.24$

Vergleichshalber habe ich das Jodmethylat des Chinidins dargestellt und dasselbe nach Auflösen in heißem Alkohol mit CS_2 -Jodlösung behandelt. Das auf diese Weise erhaltene Produkt war mit dem obigen identisch; sein Schmelzpunkt beträgt $194-195^{\circ}$. Das entsprechende Superjodid Jörgensen's schmolz bei $164-165^{\circ}$ 1).

Die Jodbestimmung in meinem Superjodid ergab folgende Resultate:

0.1879 g Subst. gaben 0.1839 AgJ (Pringsheim).

Gefunden	Berechnet
$J^{\circ}/_0 = 52.88$	$J_3^{\circ}/_0 = 52.86$

Zur Entfärbung von 0.7236 g meines in Aceton gelösten Superjodids wurde 1) 20.2 cm^3 Natriumthiosulfat verbraucht 2) von 0.7882 g — 22.15 cm^3 .

Gefunden	Berechnet
1) $J^{\circ}/_0 - 35.02\%$	$J_2^{\circ}/_0 = 35.24$
2) " — 35.17%	

Das Produkt der Einwirkung des Jodäthyls auf Dijodchinidin.

Dijodchinidinjodäthylat $C_{20}H_{24}N_2O_2J_2 \cdot C_2H_5J$

wird auf analoge Weise erhalten; die Ausbeute ist viel kleiner. Dasselbe ist ein kristallinischer, zimmtgelbgefärbter Körper, der sich in kaltem Alkohol viel leichter als die früheren Superjodide löst.

In heißem Alkohol löst er sich sehr leicht. Schmelzpunkt $176^{\circ}-178^{\circ}$

Analyse:

0.1965 g Subst. gaben 0.1876 g AgJ.

Gefunden	Berechnet nach der Formel
	$C_{20}H_{24}N_2O_2J_2 \cdot C_2H_5J$
$J^{\circ}/_0 = 51.58$	$J_3^{\circ}/_0 = 51.85$

Titration: Zur Entfärbung von 0.7156 g des in Alkohol gelösten Superjodids wurden 19.4 cm^3 Natriumthiosulfat verbraucht.

Gefunden
J₂% = 34.36

Berechnet für J₂
J₂% = 34.57

Über die Produkte der Einwirkung des Brommethyls und anderer Halogenalkylate auf die beschriebenen Dijodderivate werde ich später berichten.

Was die Dijodderivate anderer Alkaloide betrifft, so habe ich folgende erhalten:

Dijodpapaverin (goldgefärbte Nadeln, Schm.-P. 126°—127°), Dijodberberin (dunkelgelbe Nadelchen), ein Jodderivat des Narceins, Dijodthebain (rote Prismen, dem Dijodstrychnin sehr ähnlich), dagegen konnte ich entsprechende Körper weder aus dem in Alkohol schwer löslichen Morphin, noch aus dem leicht in Alkohol löslichen Kodein erhalten. Ebenso mißglückten mir die Versuche mit Akonitin, Kolchicin und Veratrin. Mit dem Studium der Jod- und Bromderivate des Chinins ist zur Zeit, so viel ich weiß, Dr. J. Buraczewski, mit dem ich gemeinschaftliche Studien über die Jodderivate der Alkaloide begonnen habe, beschäftigt. Aus den bisher erhaltenen Resultaten kann man schließen, daß die Fähigkeit, additive Dijodderivate zu bilden, denjenigen Alkaloiden eigen ist, die den Chinolin- oder Isochinolinkern besitzen.

Diese Verbindungen könnte man als jodsubstituierte Dihydrochinolinderivate betrachten.

Zu dieser Auffassung berechtigt uns die Tatsache, daß entsprechende Derivate der einfachsten Chinolinkörper wirklich existieren (Dijodchinolin etc.)¹⁾.

-
37. *Aglutynacya i hemoliza ciałek krwi za pomocą soli metali ciężkich. — Agglutination und Hämolyse von roten Blutkörperchen unter dem Einfluß von Salzen schwerer Metalle.* Mémoire de MM. J. DUNIN-BORKOWSKI et Z. SZYMANOWSKI, présenté par M. L. Marchlewski m. t.

Die Forschung nach hämolytisch wirksamen Verbindungen wird heutzutage mit Eifer betrieben. Diese Forschung bezieht sich jedoch

¹⁾ Die entsprechende Literatur siehe bei Roscoe-Schorlemmer, Lehrbuch der Organischen Chemie. Band VII, S. 535.

vorwiegend auf die Wirkung von Säuren, Basen und organischen Verbindungen; dagegen sind die anorganischen Salze fast unbeachtet geblieben. Für die Theorie der Hämolyse wäre es wichtig zu wissen, inwiefern die hämolytische oder agglutinierende Wirkung einer Verbindung der chemischen Verwandtschaft der Elemente parallel ist. So z. B. wissen wir nicht, ob die mit den Quecksilbersalzen so nahe verwandten Kupfersalze gleichfalls eine starke hämolytische Wirkung entfalten. Das Wesen der Agglutination ist bis jetzt noch wenig aufgeklärt. Man sollte erwarten, daß eine Blutkörperchensuspension sich unter gewissen Umständen ähnlich verhält wie eine Kolloidemulsion.

Unsere Versuche haben orientierenden Charakter; sie verfolgen den Zweck, Tatsachenmaterial zu liefern, um tieferes Eindringen in das Wesen der hämolytischen und der Agglutinationsreaktion zu ermöglichen.

Die zum Versuch verwendeten Blutkörperchen sind zunächst mindestens dreimal in isotonischer, 1·307% Lösung von reinstem NaNO_3 (Kahlbaum) gewaschen worden. Als Reagentien wurden nur reinste Präparate von Merck benutzt, gleichfalls in 1·307% NaNO_3 -Lösung. Es wurde nach der üblichen Methodik der hämolytischen Untersuchungen verfahren. In eine Reihe möglichst gleicher Eprouvetten wurde zunächst die hämolysierende Lösung gegossen und mit physiologischer NaNO_3 -Lösung bis 5 ccm aufgefüllt; dann wurden 5 ccm einer 4% Blutkörperchensuspension zugefügt. Nach genauer Durchmischung kamen die Röhren auf 2 Stunden in einen Brutschrank von 37° und dann auf 12 Stunden in den Eiskasten.

Leichte Metalle und alkalische Erden haben wir bei Seite gelassen, da die Untersuchungen über Isotonie eine Fülle von diesbezüglichen Tatsachen enthalten.

Versuche mit Eisensalzen haben wir in der Literatur fast nicht gefunden, wenn wir von einer Mitteilung über die Wirkung der Adsorption von kolloidalem Eisen durch Blutkörperchen auf die hämolytische Wirkung des Saponins¹⁾ absehen.

Unsere Versuche sind in den Tabellen I und IA zusammengestellt:

¹⁾ Comptes Rendus de la Soc. de Biologie, Band 61, SS. 39, 41, 124, 1906.

TABELLE I.

	FeSO ₄	Hämol		FeCl ₃	Hämol	
0.001 n	0.1—0.9 ccm	0%	0.001 n	0.1—0.9 ccm	4%	} Sedi- ment rot
0.01 n	0.1	90 „	0.01 n	0.1	4 „	
	0.2	100 „		0.2	4 „	
	0.3	100 „		0.3	8 „	
	0.4	90 „		0.4	17 „	} Flüssigkeit und Sediment braun
	0.5	} Flüssigkeit bierbraun, von zu- nehmender Sättigung, Niederschlag flockig		0.5	} Flüssigkeit und Sediment braun	
	0.6					
	0.7					
	0.8					
0.1 n	0.1		0.1 n	0.1		} Flüssigkeit hellgelb Sediment grau, kompakt
	0.2	} Der Nieder- schlag wird immer reichlicher		0.2	} Flüssigkeit hellgelb Sediment grau, kompakt	
	0.3					
	0.4					
	0.5					
	0.6					
	1.5		Flüssigkeit gelb, Niederschlag kompakt			1.5
	2.0	Fl. hellgelb		2.0	Fl. hellgelb	} Niederschlag braun
	4.0	Fl. wasserklar		4.0	Fl. wasserklar	

TABELLE I A.

	Fe(NO ₃) ₃	
0.25%	0.1 ccm	} Flüssigkeit klar, farblos; Blutkörperchen mikroskopisch unverändert, deutlich am Boden agglutiniert
	0.2	
	0.3	
	0.5	
	0.6	
	0.7	
	0.8	Flüssigkeit gelblich
	0.9	Flüssigkeit gelblich-rot
2.5%	0.1	} Hämolyse zirka 40%, Niederschlag flockig
	0.3	
	0.5	
	0.7—4.0 ccm	Blutkörperchen im Sediment (von schwarzer Farbe) gut erhalten

Nach unseren Versuchsergebnissen wird vollständige Hämolyse nur durch FeSO₄ erzeugt. Der Farbumschlag bei 0.5—0.9 ccm

einer 0·01-normalen Lösung wird wahrscheinlich durch sekundäre Einwirkung von Eisen auf die hämolysierte Flüssigkeit verursacht. Das Sediment ist flockig und enthält keine Blutkörperchen. Ganz anders als FeSO_4 und FeCl_3 verhält sich $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Bei den schwächsten Konzentrationen 0·1—0·6 ccm einer 0·25% Lösung erfolgt eine deutliche Agglutination von morphologisch unveränderten, rot gefärbten Blutkörperchen. Von 0·7 ccm ab bekommt die Flüssigkeit eine rötlich-gelbe Farbe von zunehmender Sättigung; die Blutkörperchen werden dunkel und trübe; das Sediment zeigt immer mehr flockige Beschaffenheit, die Farbe der Flüssigkeit, welche jedenfalls als Effekt einer der Hämolysen sehr nahe stehenden Erscheinung zu betrachten ist, erreicht bis 40% der Skala. Weiter wird die Farbe immer heller, die Blutkörperchen bilden einen kompakten, fast schwarzen Klumpen am Boden der Epruvette und sind mikroskopisch fast unverändert geblieben.

Mangansalze erzeugen weder Hämolysen noch Agglutination.

Chromsalze sind für hämolytische Beobachtungen wegen ihrer intensiven Farbe wenig geeignet, CrO_3 wirkt agglutinierend; in Gegenwart von 0·1—0·9 ccm einer 0·01% Lösung wird das anfänglich rote Blutkörperchensediment nach und nach chokoladebraun; von 0·6 ccm einer 0·1% CrO_3 -Lösung ab wird das Sediment intensiv braun gefärbt.

Kobalt- und Nickelsalze wirken verschieden. CoSO_4 und NiSO_4 sind hämolytisch unwirksam. Anders verhalten sich die Chloride dieser Metalle.

TABELLE II.

	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
0·1 n	0	0	
0·1—0·5 ccm	0	0	
1·0	30%	0	
2·0	40 "	0	Spuren von Agglutination
3·0	50 "	0	
4·0	40 "	0	Agglutination von zunehmender Stärke
5·0	30 "	0	
6·0	30 "	0	
7·0	25 "	0	
8·0	20 "	0	Vollständige Agglutination, Blutkörperchen kompakt am Boden zusammengeballt
9·0	20 "	0	

Zinksalze ($ZnCl_2$ und $ZnSO_4$) in 0.1 *n*-Lösung wirken stark agglutinierend, ohne die rote Farbe der Blutkörperchen zu verändern.

Kupferchlorid ($CuCl_2$) agglutiniert ebenfalls sehr stark schon in 0.001 *n*-Lösung, ohne Hämolyse zu erzeugen.

0.001 <i>n</i>	0.1 ccm	}	Hämolyse = 0 Agglutination sehr stark, Sediment rot
	0.2		
	0.5		
	1.0		
	2.0		
	3.0—9.0		Sediment grau bis braun.

Eine 0.1 *n*- $CuCl_2$ -Lösung agglutiniert nahezu momentan.

Von den Bleisalzen haben wir $Pb(NO_3)_2$ und $PbCl_2$ untersucht.

TABELLE III.

	$Pb(NO_3)_2$		$PbCl_2$		
0.01 <i>n</i>	0.1—0.9 ccm	}	0.1 ccm	0%	
0.1 <i>n</i>	0.2		5%	0.2	3 "
	0.3	15 "	0.4—0.9	5 "	
	0.4—0.6	15 "	0.1	5 "	
	0.7—0.9	7 "	0.2	30 "	
	1.5	3 "	0.3	60 "	
	2.0	2 "	0.4	50 "	
	4.0	}	0.5	40 "	
	5.0		0 "	0.6—0.8	30 " Sedim. braun
	6.0			1.5	10 "
	7.0			4.0	5 "

Über die Wirkung der Bleisalze berichtet Preti¹⁾: Bleinitrat soll die stärkste, das Hydroxyd die schwächste Wirkung ausüben; das Phosphat und das Karbonat sind unwirksam; nach unseren Erfahrungen wirkt $PbCl_2$ stärker als $Pb(NO_3)_2$.

Für die Versuche mit Silbersalzen wurden die Blutkörperchen so lange mit $NaNO_3$ gewaschen, bis das Waschwasser keine Reaktion mehr auf Chlorionen gab. Die Silbersalze zeichnen sich durch außerordentlich starke hämolytische Reaktion aus: auch in Zimmertemperatur dauert die vollständige Lösung nur wenige Mi-

¹⁾ C. R. de la Soc. de Biol. 65, S. 52. 1908.

nuten. In stärkeren Konzentrationen wird die Hämolyse schwächer, die Blutkörperchen klumpen sich rasch am Boden der Eprouvetten zusammen, wobei sie morphologisch fast unverändert bleiben, obgleich das Sediment einen Farbenschlag aufweist. Dabei ist eine eigentümliche Erscheinung zu notieren: bei einer gewissen, gewöhnlich für das gegebene Salz konstanten Konzentration — in der Tabelle mit * bezeichnet — bleibt das Sediment fast in der ganzen Flüssigkeitsmenge verteilt und fällt nur äußerst langsam nieder. Wir haben hier mit einer auffallenden Hemmung der Sedimentierung zu tun, welche bei allen Silbersalzen auftritt; man könnte hier von partieller Agglutination sprechen, da die Blutkörperchen in kleinen Klümpchen zusammengeballt, nicht vereinzelt auftreten. Bei etwas stärkerer Konzentration, in den nächst folgenden Röhren, findet eine sehr starke Agglutination statt: die Blutkörperchen fallen fast momentan zu Boden und geben auch mikroskopisch das typische Bild der Agglutination. Am schönsten tritt diese Erscheinung auf mit Borsilber in einer Konzentration von 0.5—0.7 ccm einer gesättigten Lösung. Überhaupt erzeugen alle Silbersalze in Konzentrationen, die höher sind als diejenigen, welche die vollständige Hämolyse herbeiführen, eine typische Agglutination, wobei die Blutkörperchen mit erhöhter Geschwindigkeit zu Boden sinken und charakteristische Klümpchen bilden. Gleichzeitig ist ein deutlicher Farbenschlag zu verzeichnen: die Blutkörperchen gewinnen eine exquisit chokoladebraune Farbe, obgleich sie morphologisch unverändert bleiben.

TABELLE IV.

	AgNO ₃		AgClO ₃	
0.0002 n	0.1 ccm	1%	0.1 ccm	40%
	0.2	30 "	0.2—0.3	40 "
	0.3	70 "	0.4—0.5	50 "
	0.4	80 "	0.7	60 "
	0.5	90 "	0.8	70 "
	0.6—0.9	100 "	0.9	90 "
0.002 n	0.1—0.9	100 "	0.1—0.9	100 "
0.01 n	0.2	90 "	0.1—0.6	100 "
	0.4	80 "	0.8	60 "
	0.6	70 "	1.0	50 "
	0.8	70 "	1.2	40 "

1.0 ccm	60%	1.4 ccm	15%*
1.5	25 "	1.6	6 "
2.0	9 "	1.8	6 "
2.5	6 "	2.0	6 "
3.0	0 "	4.0	0 "

TABELLE V.

Silbersulfat				Siberborat			
n 10 ccm = 6.5 ccm 0.1 n AgNO ₃				n 10 ccm = 1.2 ccm 0.1 n AgNO ₃			
	0.001 n	0.1 ccm	0%	0.01 n	0.1 ccm	1%	
		0.3	1 "		0.3	20 "	
		0.5	3 "		0.4—0.5	25 "	
		0.8	80 "		0.6	50 "	
	0.01 n	0.1	100 "		0.7	70 "	
		0.2—0.9	100 "		0.8—0.9	100 "	
	0.1 n	0.1	100 "		0.1 n 0.1—0.9	100 "	
		0.2—0.9	100 "		n 0.1—0.5	100 "	
	n	0.1	100 "		0.6	90 "	
		0.2	10 "		0.7	50 "	
		0.3	0 "		0.8	30 "	
		0.4—2.0	0 "		0.9	20 "	
		3.0	0 "		1.0	8 "	
		4.0	0 "		1.5	0 "	

TABELLE VI.

KAg(CN) ₂				Arg. lactic. (gesättigt = n)			
	0.1 n	0.1 ccm	0%	0.01 n	0.01 ccm	3%	
		0.2	1 "		0.03	6 "	
		0.3	1 "		0.05	10 "	
		0.4	6 "		0.1	100 "	
		0.5	10 "		0.3—1.0	100 "	
		0.6	25 "		1.0—5.0	100 "	
		0.7	30 "		n 0.1	25 "	
		0.8	40 "		0.3	0 "	
		0.9	50 "		0.5	0 "	
	0.5 n	0.2	90 "		0.8	0 "	
		0.4	100 "		1.0—5.0	0 "	
		0.6—4.8	100 "				

TABELLE VII.

Arg. colloidale (0.2 g in 1000 ccm NaNO ₃)		
0.01 ccm	10%	
0.02	30 "	
0.05	100 "	
0.1	100 "	
0.3	100 "	} Flüssigkeit dunkelschwarz
0.5	100 "	

KAg(CN)₂ verhält sich ganz anders als die übrigen Silbersalze; die Hämolyse beginnt bei viel höheren Konzentrationen und selbst 4.8 ccm $\frac{1}{2}$ n-Lösung erzeugt noch keine Agglutination. Man könnte denken, daß die Agglutination in höherem Grade als die Hämolyse von der Konzentration der freien Ionen abhängig sei. Diese Annahme wird unterstützt durch die Wirkungsweise von AgNO₃, AgClO₃ und Ag₂SO₄, welche bei folgenden Konzentrationen Agglutination erzeugen:

0.3 ccm AgNO₃ 0.1 n 0.39 ccm Ag₂SO₄ 0.1 n 0.4 ccm AgClO₃ 0.1 n.

Wismutsalze sind sehr schwer löslich: sogar in gesättigten Lösungen wird keine Wirkung auf die roten Blutkörperchen ausgeübt. Man kann die Löslichkeit durch Säurezusatz steigern, dann aber muß die hämolytische Wirkung derselben berücksichtigt werden.

TABELLE VIII.

Bi ₂ O ₃ gesätt. in $\frac{1}{20}$ n HNO ₃		HNO ₃ $\frac{1}{20}$ n	
0.2 ccm	0%	0.2 ccm	0%
0.5	0 "	0.5	5 "
0.8—2.0	0 "	0.8	10 "
3.0	5 "	1.0	10 "
4.0	10 "	2.0—7.0	40 "
5.0	20 "	8.0	20 "
6.0—9.0	60 "	9.0	20 "

Bi(NO₃)₃ gesätt. in $\frac{1}{20}$ n HNO₃

0.2 ccm	10%
0.5	10 "
0.8—1.0	10 "
2.0—7.0	40 "
8.0—9.0	20 "

Somit verhält sich Bi_2O_3 der Säure gegenüber wie eine schwache Base, da es deren hämolytische Wirkung herabsetzt. Mit zunehmender Konzentration wird die Hämolyse stärker und übertrifft sogar die Wirkung der Säure. Wismutnitrat verhält sich anders, indem es von vornherein die Säurewirkung verstärkt.

TABELLE IX.

SbCl_3 — gesättigte Lösung

$\frac{1}{100}$ gesätt.	4·0 ccm	100%	
	5·0	80 "	— Flüssigkeit braun
	6·0—9·0	60 "	— Niederschlag
Gesätt.	0·1—3·0	10 "	
	4·0—9·0	0 "	

SbCl_3 wird bekanntlich durch Wasser zersetzt; es bilden sich Oxychlorverbindungen, die weiter in Oxyde und HCl zerfallen; die Anwesenheit des letzteren verursacht wahrscheinlich die starke Hämolyse.

As_2O_3 in gesättigter Lösung erzeugt weder Hämolyse noch Agglutination.

TABELLE X.

Na_3AsO_4 2 n

1·0 ccm	0%
2·0	5 "
5·0	8 "
6·0	10 "
7·0	12 "
8·0	15 "
9·0	20 "

TABELLE XI.

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

0·01 n	0·8 ccm	0%
	1·0	10 "
	1·2	15 "
	1·5	30 "
	2·0	30 "
	2·5	50 "
	4·0	60 "
	5·0	80 "
0·1 n	0·8	100 "
	1·0—5·0	100 "

Die SnCl_2 -Kristalle sind gewöhnlich an der Oberfläche etwas oxydiert, so daß man keine vollständig klare Lösung bekommt; unsere 0·1 n-Lösung mußte filtriert werden. Die Farbe der hämolytierten Flüssigkeit ist durchwegs bräunlich.

Goldsalze wirken sehr intensiv hämolytisch, aber sie agglutinieren auch in stärksten Konzentrationen nicht. Die Schätzung des

Hämolysegrades ist wegen der intensiv braunen Farbe der Lösung nur annähernd möglich.

Platin wirkt ähnlich wie Gold, nur tritt bei höheren Konzentrationen Agglutination auf.

TABELLE XII.

AuCl ₃			
0.02%	0.1	ccm	3%
	0.2		10 "
	0.3		10 "
	0.4		30 "
	0.5		50 "
	0.6		100 "
	0.8—1.0		100 "
0.2%	0.1		100 "
	0.3—0.8		100 "
	0.9		100 "
PtCl ₄			
0.3%	0.6—0.9	ccm	100%
"	5.0		0 "

die Flüssigkeit ist von tief brauner Farbe von zunehmender Intensität kein Niederschlag

Wenn wir die Ergebnisse aller mit unserem Material angestellten Untersuchungen zusammenfassend betrachten, so sehen wir, daß die hämolysierende und agglutinierende Wirkung der Metallverbindungen weder zur Wertigkeit, noch zur chemischen Verwandtschaft und zur Konzentration, welche dem elektrolytischen Druck des Metalls entspricht, in irgend welcher Beziehung steht.

Es drängt sich aber hier eine Reihe von anderen zum größten Teil neuen Fragen auf. Vor allem haben wir schon oben die Erscheinung der Hemmung von Sedimentation agglutinierten Blutkörperchen unter der Wirkung von Silbersalzen von ganz bestimmter Konzentration hervorgehoben; es besteht hier vielleicht eine Analogie mit der Stabilisierung der Kolloide. Ferner haben wir auch mehrere Male den Farbumschlag der agglutinierten Blutkörperchen erwähnt. Die spektroskopische Untersuchung ergab die Anwesenheit von Oxyhämoglobin in den chokoladebraunen Blutkörperchen. Diese scheinbar paradoxe Tatsache ließe sich nur dadurch erklären, daß der Farbumschlag sich vielleicht ausschließlich auf die Oberfläche der Blutkörperchen beschränkt, während die inneren Partien unver-

ändert bleiben. Eine exakte Feststellung dieser Tatsache wäre ein schlagender Beweis dafür, daß die Oberflächenschichten in der Agglutination der roten Blutkörperchen die entscheidende Rolle spielen ¹⁾.

Besondere Aufmerksamkeit mußte der kombinierten Wirkung von zwei hämolytischen Verbindungen zugewendet werden, hauptsächlich wegen des komplexen Charakters hämolytischer Sera. Bekanntlich werden die roten Blutkörperchen erst dann durch inaktives hämolytisches Serum gelöst, wenn frisches normales Serum (Komplement) zugesetzt wird; es ist weiter bekannt, daß rote Blutkörperchen die Fähigkeit besitzen, aus inaktivem Serum dessen spezifische Bestandteile zu fixieren (Amboceptor). Die Wirkung von H_3BO_3 und KCN bietet in dieser Beziehung eine weitgehende Analogie.

Der Versuch wurde folgendermaßen angestellt. Die Blutkörperchen wurden eine Zeitlang in Berührung mit KCN ²⁾ belassen und dann abzentrifugiert. So vorbehandelte Blutkörperchen wurden von einer gesättigten Lösung von H_3BO_3 aufgelöst, während frische Blutkörperchen in H_3BO_3 keine Hämolyse zeigten.

7·5 ccm gründlich gewaschene Blutkörperchen wurden mit 35 ccm $NaNO_3$ und 7·5 ccm $\frac{1}{10}$ n KCN vermischt. Nach $1\frac{1}{2}$ Stunden wurden die Blutkörperchen abzentrifugiert und mit ihnen die übliche Versuchsreihe mit gesättigtem H_3BO_3 angestellt (Kolonne II). Gleichzeitig wurden Versuche (Kolonne I) mit frischen Blutkörperchen mit gleichen Mengen von H_3BO_3 gemacht. In den in Kolonne III zusammengestellten Experimenten wurden zu frischen Blutkörperchen zu gleicher Zeit H_3BO_3 und 0·1 ccm $\frac{1}{10}$ n KCN zugesetzt.

¹⁾ Die oben angeführte Erklärung verdanken wir Herrn Prof. Cybulski. Die Beobachtungen am Spektroskop sind von uns vorläufig in zu bescheidenen Grenzen ausgeführt worden, als daß wir berechtigt wären, daraus weitergehende Schlußfolgerungen zu ziehen. Es wäre interessant zu untersuchen, ob die Geschwindigkeit und der Grad der Agglutination in irgend welcher Beziehung zu der Abnahme des Oxyhämoglobingehaltes steht.

²⁾ KCN wirkt zwar an und für sich hämolytisch, aber erst in erheblich stärkerer Konzentration als die von uns in diesen Versuchen angewandten Lösungen

TABELLE XIII

H ₃ BO ₃ gesättigt	Hämolyse in %		
	I	II	III
0·5	0	9	0
1·0	0	15	0
1·5	0	20	0
2·0	0	30	0
3·0	0	60	0
4·0	0	80	0

Die quantitative Bestimmung von KCN¹⁾ in der von den zentrifugierten Blutkörperchen abpipettierten Lösung ergab, daß in der Kolonne II auf jedes Röhrchen 0·048 cem $\frac{1}{10}$ n KCN entfiel. 10 cem der abpipettierten Lösung entspricht 3·1 cem $\frac{1}{10}$ n AgNO₃, so daß 42·5 cem der Lösung = 13·17 $\frac{1}{10}$ n AgNO₃. Die von 7·5 cem Blutkörperchen fixierte Menge von KCN = 15 — 13·17 = 1·83. Da in unseren Versuchen jedes Röhrchen 10 cem einer 2% Blutkörperchenaufschwemmung enthielt, befand sich in jedem Röhrchen der Kol. II 0·048 $\frac{1}{10}$ n KCN. Die in den Röhrchen der Kol. III zugesetzte Menge ist mehr als zweimal größer; trotzdem aber ist hier die Hämolyse = 0.

Ähnliche Ergebnisse erhielten wir mit der Wirkung von Fe- und Mn-Salzen auf cyanisierte Blutkörperchen; hier scheinen sich jedoch die Verhältnisse komplizierter zu gestalten wegen der zwischen den Salzen und KCN auftretenden Niederschläge.

Es muß hervorgehoben werden, daß diese Sensibilisierung von Blutkörperchen von der Wirkung von Doppelsalzen grundsätzlich verschieden ist; wir haben schon oben gesehen, daß z. B. KAg(CN)₂ eine bedeutend schwächere Wirkung entfaltet als seine beiden Komponenten.

Zum Schluß erfüllen wir die angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Dr. J. Nowak, in dessen Institute diese Untersuchung ausgeführt worden ist, unseren verbindlichsten Dank auszusprechen.

Während der Drucklegung unserer Arbeit ist zu unserer Kenntnis die Abhandlung von L. Hirschfeld²⁾ gelangt, in welcher sich der Verfasser mit der Agglutination der roten Blutkörperchen

¹⁾ Nach Volhard; nach AgNO₃-Zusatz wurde rasch filtriert.

²⁾ Arch. für Hygiene 63. 237. 1907.

unter dem Einfluß von Sera, Kolloiden und schweren Metallen beschäftigt. Auf Grund seiner Versuche kommt er unter anderem zu dem folgenden Schlusse: „Die Ionen der zweiwertigen Metalle wirken um so besser agglutinierend, je kleiner ihre Entladungsspannung ist“. Auf Grund unserer Versuche sind wir zu einer entgegengesetzten Schlußfolgerung gelangt. Wir hoffen demnächst näher auf diese Angelegenheit zurückzukommen.

Krakau. Mikrobiologisches Institut (Direktor: Prof. Dr. J. Nowak).

38. *Studia nad cenomanem podolskim. I. Fauna piasków niżniowskich. — Studien im Gebiete der Cenomanbildungen von Podolien. I. Die Fauna der cenomanen Sande von Niżniów.* Mémoire de M. **STAN. WEIGNER**, présenté par M. Lad. Szajnocha m. c.

Am westlichen Rande der podolischen Platte ist das Cenoman in Form von lichten, grauen und gelblichen Sanden, sandigen Konglomeraten, welche lokal in eine Phosphoritschicht übergehen können, und von grobbankigen, grauen, sandigen Mergeln entwickelt. Diese in den Tälern der Flüsse Złota Lipa, Koropiec und im Dniestr-Tale von Ujście Zielone bis ungef. Zaleszczyki gut abgeschlossenen Schichten waren schon längst bekannt, ebenso wie ihre Zugehörigkeit zu der cenomanen Stufe. Die nähere Horizontierung aber und deren Parallelisierung mit anderen, an der podolischen Platte entwickelten Cenoman-Ablagerungen war unmöglich wegen der großen Armut an bezeichnenden Fossilien.

Während meiner Cenoman-Studien in Podolien habe ich meine Aufmerksamkeit auch diesen Schichten zugewendet, und es gelang mir, in ihnen eine Fauna aufzufinden, welche zwar an Gattungen nicht besonders reich, jedoch immerhin geeignet war, auf diese Fragen ein Licht zu werfen.

Die Fauna fand sich in der längst bekannten und von Alth¹⁾ beschriebenen Entblößung am rechten Dniestr-Ufer, 3 km nördlich vom Städtchen Niżniów.

¹⁾ Alth: Die Gegend von Niżniów und das Tal der Złota Lipa in Ost-Galicien. — Jahrb. d. k. k. geol. Reichs-Anstalt. XXVII, Wien 1877, S. 319.

Man sieht dort folgende Schichtfolge, welche für die Ausbildung des Cenomans dieses Gebietes als typisch angesehen werden kann (vergl. Fig. 1).

Bis ungef. zur Mitte der Uferwand reichen gelbliche und weiße, grobbankige, etwas dolomitische Jurakalke mit Feuersteinen. Über ihnen liegt eine Serie der cenomanen Schichten.

1) Unmittelbar auf dem Jurakalke bemerkt man eine Konglo-

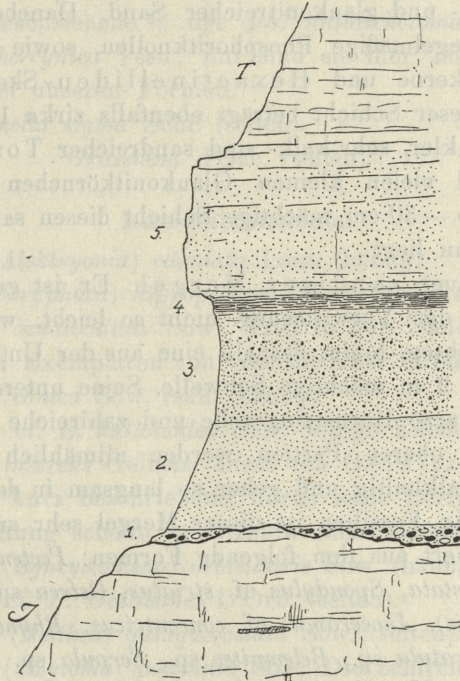


Fig. 1.

merat-Schicht von geringer und wechselnder Mächtigkeit (bis zirka 20 cm). Schwarzes Hornstein-Geröll, Jurakalk-Brocken, mitteldevonische Dolomite und Kalke von Wallnuß- bis Faustgröße bilden die Komponenten dieses Konglomerats, grobkörniger, glaukonitreicher Sand tritt als Bindemittel auf.

2) Es folgt eine 1·5 m mächtige Sandschicht. Der Sand ist hell, von graulicher bis gelblicher Farbe und besteht aus mittelgroßen, gut abgerundeten durchsichtigen Quarzkörnchen; manche

Partien des Sandes sind durch ein kalkiges Bindemittel verkittet und bilden einen lockeren, leicht verwitternden Sandstein. In den oberen Teilen der Schicht sind hie und da unregelmäßige, abgerundete, kleine, schwarze Hornsteinsplitter zerstreut, deren Zahl nach oben rasch zunimmt, so daß die Sandschicht in einen

3) sandigen Konglomerat übergeht. Die Hauptmasse dieses Konglomerats bilden die oben erwähnten schwarzen, kleinen Hornstein-Splitter und -Gerölle und ein grünlicher, ziemlich grobkörniger, kalk- und glaukonitreicher Sand. Daneben treten auch zahlreiche unregelmäßige Phosphoritknollen, sowie phosphoritische Molluskensteinkerne und Hexactinelliden-Skelette auf. Die Mächtigkeit dieser Schicht beträgt ebenfalls zirka 1·5 m.

4) Ein dunkler, sehr kalk- und sandreicher Ton mit Phosphoritknollen und vielen kleinen Glaukonitkörnchen überlagert als eine dünne, 25 — 30 cm mächtige Schicht diesen sandigen Konglomerat. Über ihn liegt

5) licht-grauer sandiger Mergel. Er ist grobbankig, hart und unterliegt der Verwitterung nicht so leicht, wie die unteren sandigen Schichten, bildet deshalb eine aus der Unterwand hervorragende, zirka 2 m mächtige Schwelle. Seine unteren Partien führen noch schwarze Hornsteingerölle und zahlreiche Phosphoritkonkretionen, die oberen Partien werden allmählich immer heller, immer mehr kalkhaltig und gehen so langsam in den weißen Kreidekalk über. An Fossilien ist dieser Mergel sehr arm, Alth (a. a. O., S. 334) zitiert aus ihm folgende Formen: *Pecten laminosus*, *Neitheia quinquecostata*, *Spondylus* cf. *striatus*, *Ostrea* sp., *Terebratulina* sp. (*T. chrysalis*), *Inoceramus* cf. *concentricus*, *Rhynchonella octoplicata* (?), *Terebratula* sp., *Belemnites* sp., *Serpula* sp.

Der sandige Mergel schließt die Serie der cenomanen Schichten: auf ihm liegt die turone, bzw. senone „weiße Kreide ohne Flinten“ (ohne Versteinerungen), welche von diluvialen Schottern und Löß überlagert ist.

Aus der großen Zahl der Fossilien, welche ich in den Schichten 2), 3) und 4) gesammelt habe, ließen sich folgende Formen bestimmen ¹⁾.

¹⁾ Die aus dem galiz. Podolien bisher nicht angeführten Formen sind mit Sternchen * bezeichnet.

Brachiopoda.

1. *Rhynchonella compressa* Lam., seltene kleine Exemplare, den bei Geinitz¹⁾ Taf. 36. F. 22. abgebildeten ähnlich.

*2. *Rhynchonella antidichotoma* Buv. Unsere Formen gehören unzweifelhaft dieser Gattung an, obgleich sie einige von den typischen²⁾ etwas abweichende Merkmale zeigen: etwas niedrigeren Schnabel, größere Wölbung der kleinen Schale, etwas tieferen Sinus. Diese Merkmale zeigt auch die von Tiessen aus subherzynen Tourtiabildungen beschriebene³⁾, der *Rh. antidichotoma* Buv. nahestehende *Rh. subhercynica* Tssn., nur sind sie hier noch stärker ausgebildet, als bei unseren Formen.

3. *Rhynchonella sigma* Schl. (selten).

*4. „ *Grassiana* d'Orb. (selten).

Lamellibranchiata.

5. *Ostrea (Alektryonia) carinata* Lam. (häufig).

6. „ (*Gryphaea*) *hippopodium* Nilss. (nicht selten).

7. *Exogyra canaliculata* Sow. Tritt in den Sanden (Sch. 2) in Hunderten von Exemplaren von verschiedener Größe und Form auf.

8. *Exogyra conica* Sow. (sehr häufig).

*9. „ cf. *E. haliotoidea* Sow. (einige Exemplare).

*10. *Pecten inserens* Geinitz. Diese von Geinitz (a. a. O., S. 197, T. 44, Fig. 7) kurz beschriebene, durch seine Berippung leicht erkenntliche Gattung scheint in Nizniów nicht selten zu sein.

11. *Pecten (Syncyclomena) orbicularis* Sow. (häufig).

*12. „ cf. *P. Galliennei* D'Orb. (selten).

13. *Janira (Neithea) quinquecostata* Sow. (selten).

*14. *Pteria (Oxytoma) pectinata* Sow. Die zahlreichen Exemplare stimmen gut mit den Formen überein, welche Woods⁴⁾ aus englischem Gault und Cenoman beschrieben und abgebildet hat.

*15. *Plicatula gurgitis* Piet. et Roux. Unsere Formen unterscheiden sich von den von Woods (a. a. O., S. 137, Taf. 25, Fig. 13 bis 21) abgebildeten durch ihren regelmäßigeren Verlauf der Rip-

1) Geinitz, Elbtaigeb. Paläontographica. XX. 1.

2) Z. B. bei Orbigny, Paleont. Franc. IV. Taf. 500, F. 1—4.

3) Tiessen. Die subhercynen Tourtia. Zeitschr. d. deutschen geol. Ges. 1895. S. 461, Taf. XVII. F. 4.

4) Woods. A Monograph of the cret. Lamellibr. of Engl. Pal. Soc. 1905. T. VIII. Fig. 8—14.

pen und ähneln in dieser Hinsicht mehr den Figuren 6 und 7, Taf. 463 bei d'Orbigny (Pal. France. — *Plicatula radiola* = *Pl. gurgitis*).

*16. *Aucellina gryphaeoides* Pomp. Zahlreiche Steinkerne und beschulte Exemplare habe ich in Nizniów in den Schichten 3 und 4 gefunden. Sie stimmen mit den Beschreibungen und Abbildungen, wie wir sie z. B. bei d'Orbigny¹⁾, Pompeckij²⁾ und Woods³⁾ finden, überein.

17. *Inoceramus striatus* Mant. Goldf., ein Bruchstück.

Cephalopoda.

18. *Belemnites ultimus* d'Orb. Aus dem sandigen Konglomerate (Sch. 3) und dem sandigen Ton (Sch. 4) habe ich zahlreiche Exemplare dieser an dem elliptischen Alveolarende, der kurzen Fissur, der leicht spindelförmigen Gestalt des Rostrums nicht schwer erkennbaren Belemniten gefunden. Sie stimmen mit den Angaben und Abbildungen Schlüters⁴⁾ vollständig überein.

*19. *Belemnites Tourtiaie* sp. n. Der Konglomerat (Sch. 3) lieferte neben dem *Belemnites ultimus* noch eine Anzahl von Belemniten, welche ich als neue Art bezeichnet habe. Diese Formen (Fig. 2, 3, 4) zeichnen sich durch ihre geringe Größe aus: sie überschreiten 30 mm nicht, die Länge der Durchschnittsexemplare beträgt zirka 28 mm. Die Gestalt des Rostrums ist mehr oder weniger spindelförmig: die größte Dicke befindet sich etwas unterhalb der Mitte, während nach unten das Rostrum rasch abnimmt und sich auch oben ein wenig verschmälert. Das Alveolarende hat elliptischen Querschnitt, ebenso wie die seichte kleine Alveole. Der Schlitz ist an den meisten Exemplaren nicht sichtbar, einige zeigen jedoch an der dorsalen Seite eine sehr kurze Vertiefung. An beiden Seiten des Rostrums sieht man immer deutliche, obzwar nicht tiefe Furchen verlaufen, welche bis ungef. zu dessen Ende reichen. Unter der Loupe bemerkt man an besser erhaltenen Exemplaren außerdem noch zwei parallele vertiefte Linien, welche den Gefäßeindrücken mancher Belemniten nicht unähnlich sind. — So gestaltete Formen

¹⁾ D'Orbigny, a. a. O., T. 403, Fig. 6—8 (*Inoc. Coquandianus*).

²⁾ Pompeckij. Über Aucellen. Neues Jahrb. f. Min. u. Geol. Beil.-Bd. XIV, S. 354, 365, Taf. 16, Fig. 6—8.

³⁾ Woods, a. a. O., II. S. 72, Taf. X.

⁴⁾ Schlüter, Cephalopoda. Paläontogr. XXIV, S. 184, T. 52, Fig. 1—5.

unterscheiden sich wohl von dem nahe verwandten *Bel. ultimus*: der Querschnitt, welcher bei *Bel. ultimus* nur am Alveoralende elliptisch, im übrigen aber rund ist und an unseren Formen infolge der Seitenimpressionen immer etwas verdrückt erscheint, das Vorhanden-

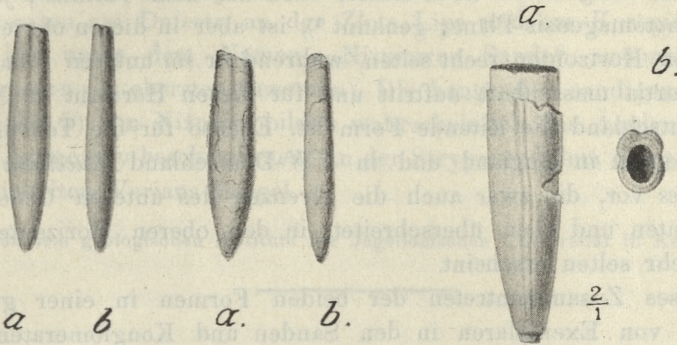


Fig. 2. u. 3.
Bel. Tourtia a) Seitenansicht,
b) Rückenansicht.

Fig. 4. a) untere Hälfte des
Rostrums, b) Alveoralende von
oben gesehen, zweimal vergrößert.

sein der Furchen und Gefäßeindrücke, die bei *Bel. ultimus* gänzlich fehlen, endlich die allgemeine, mehr ausgesprochen spindelförmige Gestalt können als trennende Merkmale gelten.

Sehr ähnliche, wenn nicht identische Belemniten erwähnt und zeichnet Schlüter¹⁾ aus dem Grünsande mit *Pecten asper* von Herten in Westphalen. Die Dürftigkeit des Materials — er besaß nur einige kleine Bruchstücke — erlaubte ihm nicht, eine neue Gattung auszuscheiden.

Vermes.

20. *Serpula gordialis* Schl. ziemlich häufig.

Außerdem fanden sich in unseren Schichten einige unbestimmbare *Gasteropoden*-Steinkerne, Fisch-Wirbel und -Zähne (*Lamma*, *Oxyrhina*, *Pycnodus complanatus* Ag.), Saurier-Zähne, eine große Anzahl Schwämme und Stücke von versteinertem Holz. Die Komponenten des unteren Konglomerats zeigen häufig Bohrlöcher von *Gastrochaena* *Ostreae* Gein.

¹⁾ Schlüter, a. a. O., S. 185, Fußnote. Taf. 52, Fig. 6—8.

Wollen wir jetzt auf Grund der angeführten Fauna an die Horizontierung unserer Schichten herantreten. Es kommen hier besonders zwei Formen in Betracht, nämlich *Belemnites ultimus* d'Orb. und *Aucellina gryphaeoides* Pomp. Der erstere ist eine untercenomane Form; er steigt zwar auch höher, wird aus dem Varians-, ja aus dem Rhotomagensis-Pläner genannt¹⁾, ist aber in diesen oberen cenomanen Horizonten recht selten, während er im unteren Cenoman, der Tourtia massenhaft auftritt und für diesen Horizont in Nordwestdeutschland die leitende Form ist. Ebenso für die Tourtia leitend kommt in England und in NW-Deutschland *Aucellina gryphaeoides* vor, die zwar auch die Grenzen des unteren Cenomans nach unten und oben überschreitet, in den oberen Horizonten jedoch sehr selten erscheint.

Dieses Zusammentreten der beiden Formen in einer großen Anzahl von Exemplaren in den Sanden und Konglomeraten von Nizniów spricht für das untercenomane Alter derselben.

Die übrige dort gefundene Fauna widerspricht diesem Schlusse in keiner Weise. In der ganzen Liste der 19 Arten, die wir in derselben finden, gibt es nur eine einzige Form, die aus der Tourtia noch nicht bekannt war, die unterkretazische *Rhynchonella antidiotoma* Buv. Einige Formen sind oberhalb des unteren Cenomans nicht bekannt (*Rhynchonella sigma*, *Pecten inserens*, *Pteria pectinata*, *Plicatula gurgitis*), die anderen im ganzen Cenoman verbreitet. Bemerkenswert ist hier die große Zahl von Formen, welche aus der unteren Kreide bekannt sind: auf 19 Arten der Liste finden sich 10 (also mehr als die Hälfte) von solchen, die die Grenze des Cenomans nach unten überschreiten.

Der untere Cenoman ist bisher von Podolien nicht bekannt. Nach der Auffassung Zaręczny's²⁾ (welche dann von allen späteren Forschern übernommen wurde) bildeten die untersten Glieder des podolischen Cenomans die Spongien-Schichten von Warwaryńce (am Seret), die Zaręczny als Äquivalent des untersten Varianspläners betrachtet. Die Sande und Konglomerate am Dniestr, Koropiec u. s. w. entsprachen nach Zaręczny's Meinung dem obersten Cenoman, dem Horizonte mit *Acanth. Rhotomagensis*.

¹⁾ Stolley, Zur Kenntnis der NW-deutschen oberen Kreide. Jahresber. des Ver. f. Naturwiss. zu Braunschweig, XIV, Braunschw. 1905, S. 6.

²⁾ Zaręczny, O średnim ogniwie warstw cenomańskich w Galicyi Wschodniej. Berichte des Physiogr. Komm. der Krakauer Akad. 1873.

Unsere Resultate führen uns zu einem anderen Schlusse: Die untere Grenze des Cenomans und der Beginn der cenomanen Transgression über den westlichen Rand der podolischen Platte müssen nach unten verschoben sein. Die untersten transgredierenden Bildungen des Cenomans sehen wir hier in den Sanden und Konglomeraten am Dniestr, an der Złota Lipa und am Koropiec, welche ich unter dem Namen „Nizniower Sande“ zusammenfasse (Zaręczny's oberster Cenoman). Die hangenden sandigen Mergel (Schichte 5) von Nizniów bilden wahrscheinlich das Äquivalent der von Zaręczny beschriebenen, an der Strypa und dem Seret typisch entwickelten Varians-Mergel.

Aus dem geologischen Institute der Jagellonischen Universität in Krakau.

39. *Zbiory L. Zejsznera z Kieleckiego dewonu. — Sur la faune dévonienne des environs de Kielce d'après les collections originales du feu le prof. L. Zejszner. Note de M. J. SIEMIRADZKI, présentée par M. F. Kreutz m. t.¹⁾*

(Planches XIII et XIV).

Malgré la publication d'une belle monographie sur les fossiles paléozoïques de la Pologne par M. Gürich, il m'est possible de compléter son important travail par une riche série qui provient de la collection du feu le prof. Zejszner et qui contient un nombre considérable d'espèces nouvelles pour le Dévonien polonais. En renvoyant le lecteur à la monographie de M. Gürich pour l'ensemble de la faune dévonienne, je me borne dans les lignes suivantes à l'énumération des espèces qui n'ont pas été recueillies par ce savant.

1) *Cyathophyllum obtortum* M. Edw. e. Haime. 1853 Brit. Foss. Corals, p. 225 tb. 49, fg. 7.

Une espèce différente de *C. heterophyllum*. Polypier cylindrique, avec une épithèque rayée, 70 cloisons divisées nettement en deux séries. Les cloisons primaires atteignent le centre et sont enroulées à gauche. Dans leur partie extérieure ces cloisons sont fortement épaissies par la superposition de deux lamelles de stéréoplasme, tan-

¹⁾ Cette Note est le résumé d'un Mémoire paru dans les *Sprawozdania* de la Commission de Physiographie de l'Académie des Sciences de Cracovie, Vol. 43.

dis que les cloisons secondaires restent fines et ne se prolongent pas jusqu'au centre. La différence de la coupe transversale entre notre espèce et *C. heterophyllum* consiste en ce que les cloisons primaires y sont réunies dans leur moitié extérieure par 15 lamelles verticales; dans la partie intérieure on ne voit que des simples vésicules qui ne touchent pas les cloisons.

Localités: Skały (horizon à *Calceola sandalina*).

- 2) *Cyathophyllum helianthoides* var. *philocrina* Frech. (Mitteldevon, p. 36, pl. 4, fig 1—4).

Un seul individu des calcaires à *Stringocephalus* de Skały.

- 3) *Cyathophyllum quadrigeminum*. Gf.

(1886 Frech, Cyathophylliden u. Zaphrentiden d. Mitteldevons, p. 72, pl. 3, fig. 1).

Skały (Dévonien moyen).

- 4) *Cyathophyllum Sedgwickii* M. Edw. e. Haime. (Brit. Devon. Corals, p. 231, pl. 52, fig. 3).

Localités: Wietrznia, Brzeziny (couches à *Rhynch. cuboides*).

- 5) *Cyathophyllum* aff. *anisactis* sp. nova.

Voisine du *C. anisactis* Frech (Cyathophylliden u. Zaphrentiden etc., p. 76, pl. 7, fig. 14), cette espèce en diffère par sa taille plus grande, par ses cloisons secondaires plus faibles, ainsi que par l'enroulement des cloisons primaires au milieu. *C. isactis* en diffère par ses cloisons qui sont égales dans les deux ordres.

Localités: Żyźnów et Radzimice (couches à *Rh. cuboides*).

- 6) *Cystiphyllum vesiculosum* Gf.

plusieurs échantillons de Skały, Łagów et Wietrznia.

- 7) *Cystiphyllum cristatum* Frech (Cyathoph. u. Zaphrentid. etc., p. 109, pl. 8, fig. 26).

Localité: Skały.

- 8) *Cystiphyllum lateseptatum* Frech (Cyathophyllid. etc., p. 108, pl. 8, fig. 2. fig. 22).

Localité: Skały.

- 9) *Clisiophyllum (Dibunophyllum) praecursor* Frech (Korallen d. Oberdevon, p. 91, pl. 7, fig. 1).

Localité: Łagów.

- 10) *Actinocystis granulifera* Frech. (1885: Üb. d. Kalkgerüst der Tetrakorallen. Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges., pl. 41, fig. 1).

Un bel échantillon de Skały est identique à la figure citée de Frech.

- 11) *Zaphrentis Guilleri* Barrois. (1831. Recherches s. l. terrains anciens des Asturies, p. 197, pl. 7, fg. 3).

Un échantillon de Łagów.

- 12) *Hallia callosa* Ludw. (Frech. l. c. Mitteldevon, p. 84, pl. 8, fg. 1, 4, 4—a, 11—15, 18, 19).

Localité: Śniadka.

- 13) *Microcyclus Eifliensis* Kays. (Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. 1872, p. 692, pl. 27, fg. 8).

Localité: Sitka.

- 14) *Acanthocyclus devonicus* n. sp.

Petit polypier discoïde, à cloisons composées de 100 rangées radiales de tubercules qui sont également visibles sur les deux faces du disque. Epithèque ornée de tubercules serrés qui se groupent en anneaux concentriques et de côtes radiales irrégulières. Localité: Sitka; échantillon unique.

- 15) *Aulopora serpens* Šchlth. de Sitka.

16) *Plasmopora devonica* n. sp.
diffère des espèces siluriennes de ce genre par la disparition des cloisons et par les vésicules plus grandes du réseau intercellulaire.

Localité: Skały; échantillon unique.

- 17) *Emmonsia hemisphaerica* M. Edw. e. Haime.

Localité: Sitka.

- 18) *Polypora striatella* Sandb. Sitka.

- 19) *Lingula anatinaeformis* Pusch. (*L. subparallela* Sandb.) Łagów.

- 20) *Lingula paralleloides* Gein. Localité: Kostomłoty.

- 21) *Orbiculoidea discoides* Pusch. (Polens Paläontologie p. 93, pl. 9, fg. 3).

Diffère de *O. nitida*, avec laquelle M. Gürich la confond, par la position différente du sommet de la valve inférieure qui est rapproché du bord antérieur, tandis qu'il est central chez *O. nitida*. Bratków (schistes à *Posidonia venusta*).

- 22) *Orthis interlineata* Sw. (Davids, Brit. foss. Brachiop). Localité:

Wietrznia, Skały (couches à *Rhynch. cuboides*).

- 23) *Skenidium (Mystrophora)* n. sp. indet.

Kadzielnia (couches à *Rh. cuboides*).

- 24) *Leptaena retrorsa* Kays. (Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges., 1881, p. 335, pl. 19, fg. 5).

D'après M. Gürich, dans le calcaire dévonien supér. de Kadzielnia doit se trouver *Strophomena interstitialis*; pourtant, cette

espèce ne dépassant pas la limite du Dévonien moyen, cette affirmation me paraissait douteuse. En effet un échantillon bien conservé des calcaires à *Rh. cuboides* de Brzeziny appartient sans aucun doute à *L. retrorsa* Kays.

25) *Leptaena Sedgwickii* Arch. e. Vern. 1890 (Oehlert, Dévonien d'Angers, p. 776, pl. 19, fg. 8, pl. 20, fg. 1).

Un peu plus bombée et plus courte que la forme type. Localités: Skiby et Brzeziny (calcaires à *Rh. cuboides*).

26) *Strophomena anaglypha* Kays. (1871, Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges., p. 628, pl. 14, fg. 3).

Localité: Skały.

27) *Thecidea Kielcensis* n. sp.

constitue probablement un genre nouveau. Je possède deux valves séparées des marnes à *Calceola* de Skały que je ne puis encore décrire positivement. Le test très épais est ponctué et montre des impressions des muscles et des veines très bien conservées qui ne laissent pas de doute que cette forme appartient à la famille des *Thécidéidés*.

28) *Atrypa flabellata* Gf., de Skały.

29) *Pentamerus brilonensis* Kays., un échantillon de Sitka.

30) *Rhynchonella uralensis* n. (nov. nomen)

1885. *Rh. nympa* var. *emaciata* Tschernyschew (non Barande), Fauna des unt. Devon am Westabhang des Ural, p. 50, pl. 7, fg. 88).

Localité: Skały (marnes à *Calceola*).

31) *Dielasma Whidbornei* Dav.

Cette espèce est ordinairement confondue avec *D. sacculus* qui est une espèce du Carbonifère inf. Pour la forme dévonienne, il convient d'appliquer le nom donné par Davidson.

Localité: Skały (couches à *Stringocephalus*).

32) *Dzieduszyckia* nov. gen.

Dzieduszyckia Kielcensis F. Röm. (sp.)

1837. *Terebratula amphitoma* Pusch, Polens Paläontologie, pl. fg. 10. — 1866. *Terebratula Kielcensis* F. Römer (Zeitschr. d. deutsch. g. Ges., p. 671).

Plusieurs valves bien conservées dont une, tout à fait semblable à la figure de Pusch, a conservé ses spirales. Les noyaux sans test rappellent par leur forme à s'y méprendre *Rhynchonella inconstans* du Jurassique supérieur. Bec perforé, avec une aréa triangulaire.

laire. Un échantillon qui a conservé son test montre une structure fibreuse, avec des côtes plates et larges, séparées par des interstices étroits. Du sommet recourbé naît une forte cloison médiane qui se dirige vers le bord frontal. L'appareil brachial se compose d'une simple spirale étroitement serrée dont les sommets coniques diffèrent par leur position de tous les genres connus des *Atrypidés*: les sommets des cônes divergent vers les angles extérieurs de la charnière. La surface ornée de 25—40 côtes plates est entrecoupée de stries d'accroissement onduleuses et serrées.

Localité: Kadzielnia (couches à *Rh. cuboides*(?)).

33) *Cucullaea tenuiarata* Sandb. Localité: Skały.

34) *Posidonia acuticosta*(?) Sandb.

Une *Posidonie* appartenant au groupe de *P. Becheri* se trouve dans les schistes bitumineux de Bratków (couches à *Clymenies*).

35) *Avicula Wurmii* Römer. (Harzgebirg., pl. 6, fg. 7). Même localité.

36) *Aviculopecten* sp. Même localité.

37) *Murchisonia (Hormostoma) clavicula*, Oehlert. Localité: Zbrza.

38) *Pleurotomaria bicoronata* Sandb. Un échantillon défectueux de Sitka.

39) *Pleurotomaria bifida* Sandb. de Łagów.

40) *Dentalium taeniolum* Sandb. de Kadzielnia.

41) *Orthoceras planicanaliculatum* Sandb. de Łagów.

A l'exception de plusieurs espèces nouvelles, l'ensemble de la faune est tout à fait identique à celui du bassin du Rhin. Les espèces mentionnées ci-dessus augmentent le nombre des formes communes aux deux bassins.

Explication des planches.

Dans le texte original de ce Mémoire, publié aux Comptes Rendus de la Commission de Physiographie (*Sprawozdania Komisji Fizyograficznej*) de l'Académie des Sciences de Cracovie, Vol. 43, on trouvera une énumération complète des fossiles du Dévonien de Kielce provenant de la collection Zejszner. Quelques formes qui jusqu'à présent n'ont pas été décrites ou ne l'ont été qu'imparfaitement sont représentées dans les planches XIII et XIV.

Planche XIII.

1. *Rhynchonella uralensis* Siem. de Skały. 3 × 1.

2. *Skenidium* sp. n. (?) de Kadzielnia. 3 × 1.

3. *Dzieduszyckia kielcensis* Röm. de Kadzielnia. Gr. nat.

a, c, d, e, f: noyaux sans test; *b*: valve dorsale vue par la face interne;
g: valve dorsale avec le test.

4. *Cyathophyllum Sedgwickii* E. H. de Wietrznia. Gr. nat.
5. *Plasmopora devonica* n. sp. de Skały. Gr. nat.
6. *Thecidea* (?) *kielcensis* n. sp. de Skały. $\frac{5}{2} \times 1$.
7. *Acanthocyclus devonicus* n. sp. de Sitka. 3×1 . *a*: en dessous, *b*: en dessus.
8. *Acanthocystis granulifera* Frech. de Skały. Gr. nat.

Planche XIV.

1. *Cyathophyllum* n. sp. aff. *anisactis* Frech. de Żyżnów, *a*: gr. nat., *b*: grossi.
2. *Cystiphyllum vesiculosum* Goldf. de Łagów. $\frac{3}{2} \times 1$.
3. *Cyathophyllum heterophyllum* E. H. de Skały; *a*: $\frac{3}{2} \times 1$, *b*: gr. nat.
4. *Avicula Wurmii* Röm. de Bratków. Gr. nat.
5. *Endophyllum elongatum* Schlüt. de Łagów. $\frac{3}{2} \times 1$.
6. *Cystiphyllum lateseptatum* Frech. de Skały. $\frac{3}{2} \times 1$.
7. *Clysiophyllum praecursor* Frech. de Łagów. $\frac{3}{2} \times 1$.
8. *Cyathophyllum obtortum* E. H. de Skały. $\frac{3}{2} \times 1$.
9. *Polypora striatella* Sandb. de Sitka. $\frac{3}{2} \times 1$.
10. *Microcylus Eifliensis* Kays. de Sitka. $\frac{3}{2} \times 1$. *a*: en dessous, *b*: en dessus
11. *Lingula anatinaeformis* Pusch. de Łagów. $\frac{3}{2} \times 1$.
12. *Atrypa plana* Kays. de Skały. Gr. nat.
13. *Cyathophyllum helianthoides* Goldf. de Łagów. $\frac{3}{2} \times 1$.
14. *Cyathophyllum helianthoides* mut. *philocrina* Frech. de Skały. $\frac{3}{2} \times 1$.
15. *Cystiphyllum cristatum* Frech. de Skały. $\frac{3}{2} \times 1$.

Errata.

Page 682, ligne 10 en descendant: au lieu de: *A* und *B*, lire *A*.
Même page: remplacer la lettre *A* au dessous de la Fig. 6., par la lettre *b*.

Page 684, ligne 18 (de haut en bas): au lieu de Fig. 2., lire Fig. 3.

Nakładem Akademii Umiejętności.

Pod redakcją

Sekretarza Wydziału matem.-przyrod. Władysława Natansona.

Kraków, 1909. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, pod zarządkiem J. Filipowskiego.

2 Czerwca 1909.



Table des matières par noms d'auteurs

contenues dans le Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie
(Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles).

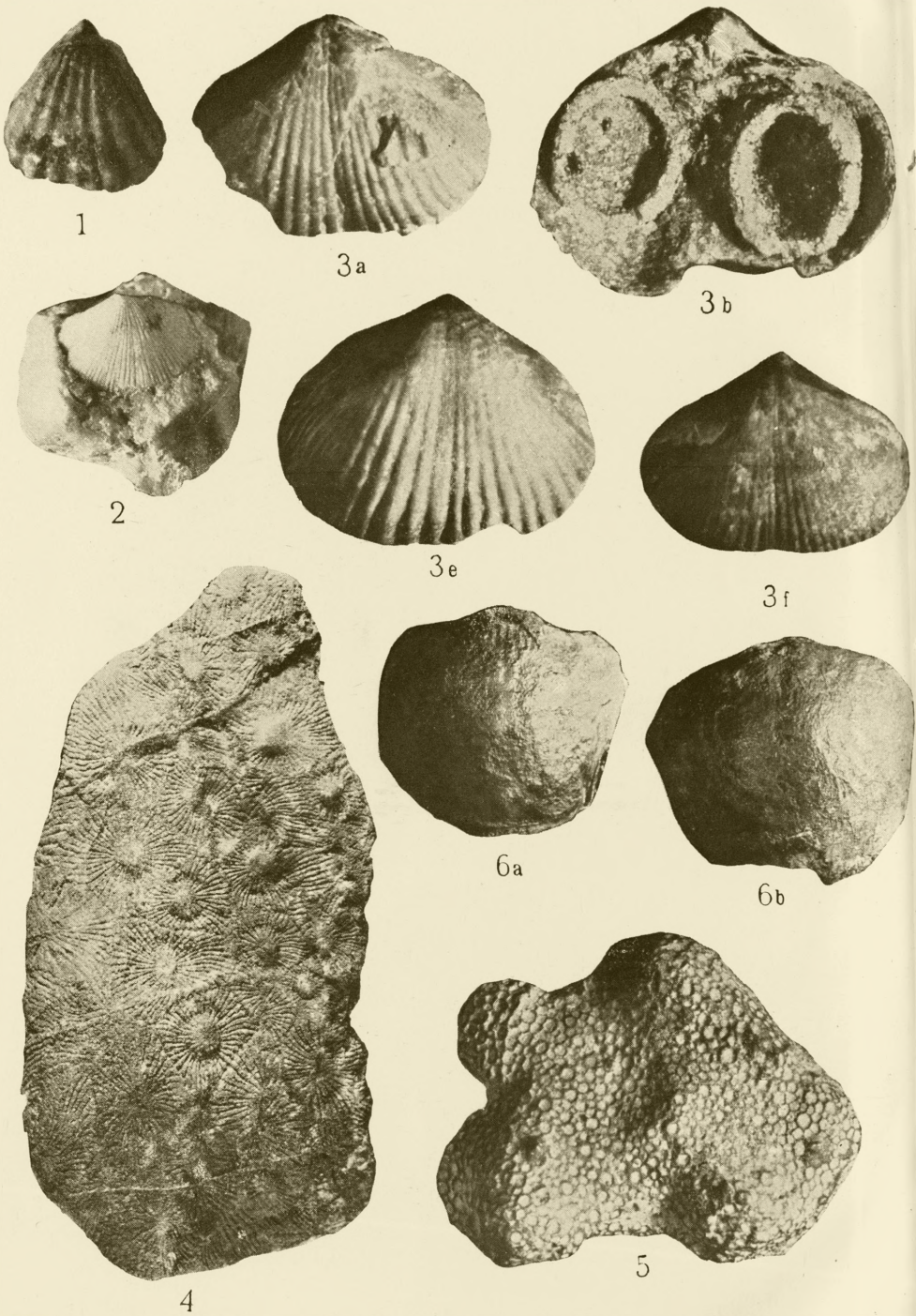
Année 1909. — Premier semestre.

Le nombre inscrit à la suite de chaque Mémoire indique la page.

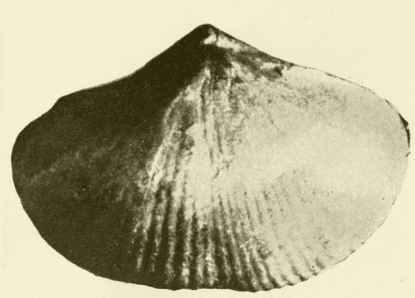
- Borkowski-Dunin (J)** und **Cybulski (N)**. Einfluß von Membranen und Diaphragmen auf elektromotorische Kräfte 660.
- und **Szymanowski (Z)**. Agglutination und Hämolyse von roten Blutkörperchen unter dem Einfluß von Salzen schwerer Metalle 746.
- Bruner (L)** und **Vorbrodt (J)**. Einfluß der Lösungsmittel auf die Verteilung der Isomere 221.
- Buraczewski (J)** und **Dziurzyński (M)**. Bromierung des Strychnins, Brucins und anderer Alkaloide. I Teil 632.
- Chwistek (L)**. Sur les variations périodiques du contenu des images vues dans un contour donné 394.
- Ciechanowski (St)** und **Gliński (L. K)**. Fistulae oesophago-oesophageae congenitae 241.
- Cybulski (N)** v. **Borkowski-Dunin (J)**.
- Dzierzbicki (A)**. Einige Beobachtungen über den Einfluß der Humusstoffe auf die Entwicklung der Hefe und auf Alkoholgärung 651.
- Dzierzbicki (J)** und **Kowalski (J)**. Über die Phosphoreszenz von organischen Substanzen bei niedrigen Temperaturen 724.
- Dziurzyński (M)** v. **Buraczewski (J)**.
- Friedberg (W)**. Beschreibung der Gattung *Turritella* im Miozän von Polen 253.
- Gliński (L. K)** v. **Ciechanowski (St)**.
- Gutwiński (R)**. Flora Algarum montium Tatrensiensium 415.
- Hirschler (J)**. Über die Entwicklung der Keimblätter und des Darmes bei *Gastroidea viridula* Deg. (Coleoptera) 284.
- Jakubowski (Z)** und **Niementowski (St)**. Über Säuren des 8.8'-Dichinolyls 219.
- Jarosz (J)**. Stratigraphie des Kohlenkalks in der Umgebung von Krakau 689.
- Kiernik (E)**. *Chilodon hexastichus* nov. sp., ein auf Süßwasserfischen parasitierendes Infusorium, nebst Bemerkungen über Vakuolenhautbildung und Zellteilung 75.
- Korczyński (A)**. Über anormale Salze. II Teil 610.
- Kostanecki (K)**. Einleitung der künstlichen Parthenogenese bei *Aricia* 238.
- Kowalski (J)** und **Rappel (U)**. Entladungs-Potentiale bei Wechselstrom; Einfluß der Krümmung der Elektroden auf dieselben 707.
- v. **Dzierzbicki (J)**.

- Kozak (J).** Über die Wirkung des Kaliumhydroxyds auf das Acetyl-ps-Isatin-Dioxim 628.
- Kozłowski (St).** Über die Verhältnisse von anorganischen Basen zu Säuren im normalen Menschenharn 37.
- Koźniewski (T).** Jodderivate der Chinaalkaloide 734.
- Kreutz (S).** Kristallisation von Salmiak 564.
- Loria (St).** Untersuchungen über die Dispersion des Lichtes in Gasen. II. Die Dispersion des Äthylens und Äthans 195.
- Łoziński (W).** Über die mechanische Verwitterung der Sandsteine im gemäßigten Klima 1.
- Morozewicz (J).** Gewinnung von seltenen Erden aus dem Mariupolit 207.
- Mostowski (St).** Über das Verhalten von Glukoso-Phenetidid und Tetracetyl-Glukoso-Phenetidid im tierischen Organismus 641.
- Natanson (L).** Note Supplementary to a Paper „On the elliptic polarization of light transmitted through an absorbing naturally-active medium“ 25.
- Nientowski (St) v. Jakubowski (Z).**
- Raciborski (M).** Über einige javanische Uredineae 266.
 — Über eine fossile Pangiumart aus dem Miozän Java's 280.
 — Parasitische und epiphytische Pilze Java's 346.
- Radziszewski (Br).** Sur les glyoxalines 213.
- Rappel (U) v. Kowalski (J).**
- Sawicki (L).** Causses; Skizze eines greisenhaften Karstes 334.
- Siemiradzki (J).** Sur la faune dévonienne des environs de Kielce d'après les collections originales du feu le prof. L. Zejszner 765.
- Strzelecka (M).** Über Xylol-Sulfocyanate 731.
- Szymanowski (Z) v. Borkowski-Dunin (J).**
- Tysowski (A).** Zur Kenntnis des Gehörorganes und seiner Beziehungen zur Schwimmblase bei den Clupeiden 45.
- Vorbrodt (J) v. Bruner (L).**
- Weigner (St).** Studien im Gebiete der Cenomanbildenden von Podolien. I. Die Fauna der cenomanen Sande von Niżniów 758.
- Welecki (St).** Studien über den Einfluß des Adrenalins auf die CO₂- und Harnausscheidung 119.
- Zaremba (S).** Sur le calcul numérique des fonctions demandées dans le Problème de Dirichlet et le Problème hydrodynamique 125.
 — Sur l'unicité de la solution du problème de Dirichlet 561.
- Żorawski (K).** Über konforme Abbildungen der Flächen 311.

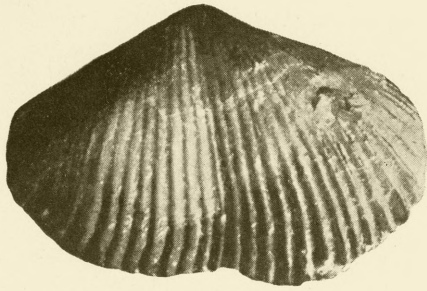




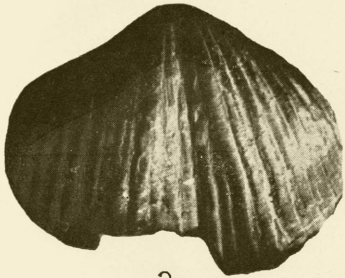
Dr. J. Siemiradzki.



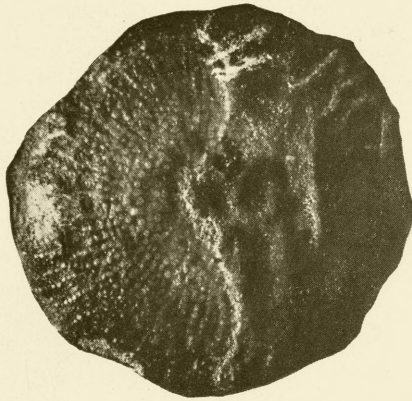
3c



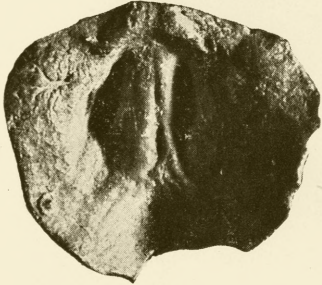
3d



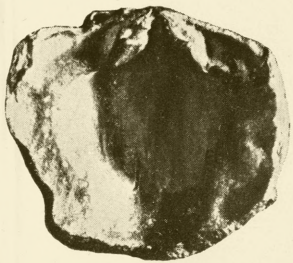
3g



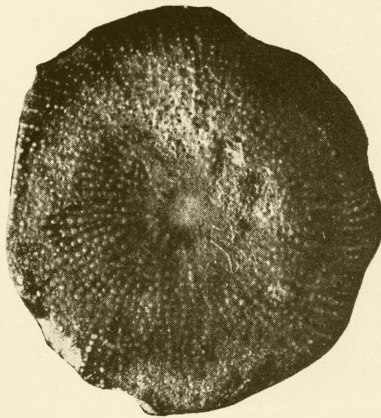
7a



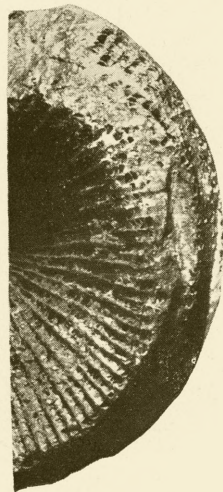
6c



6d

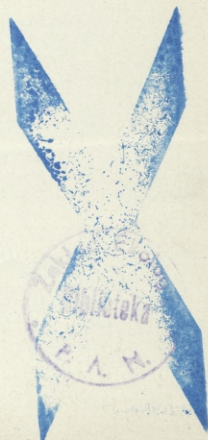


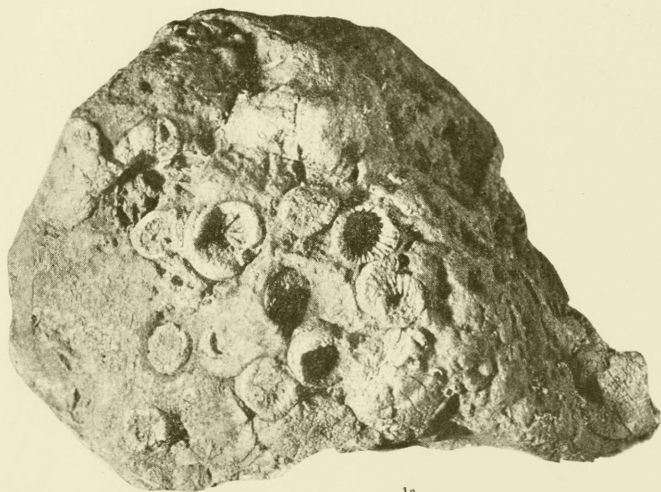
7b



8



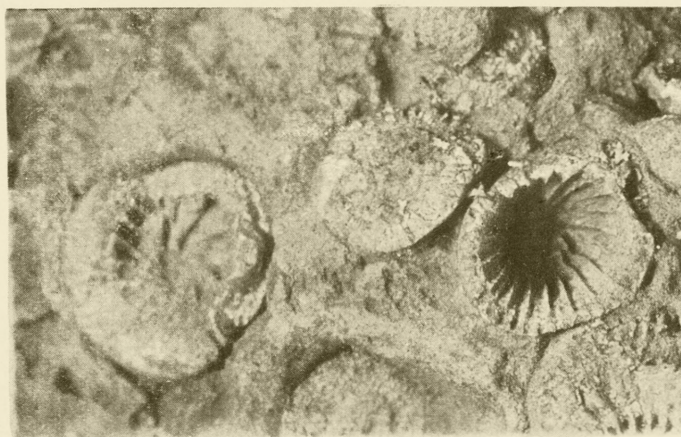




1a



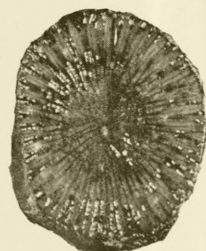
2



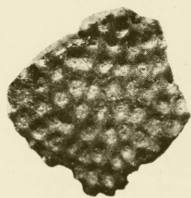
1b



4



8a



9



10a



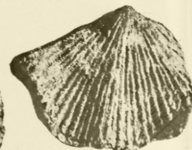
10b



11

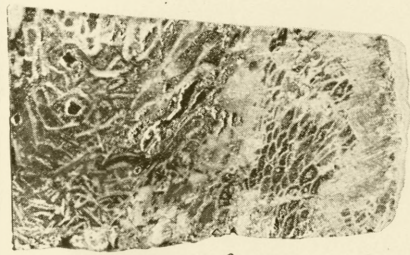


12a

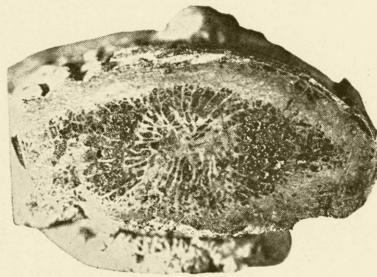


12b

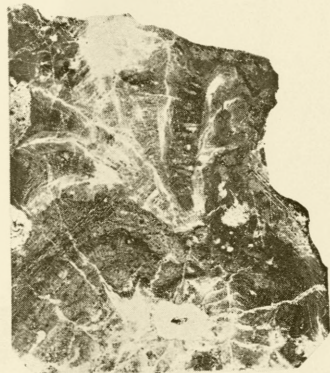
Dr. J. Siemiradzki.



3a



3b



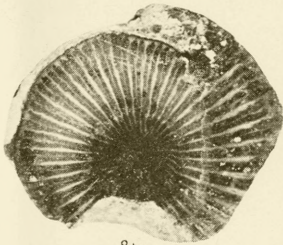
5



6



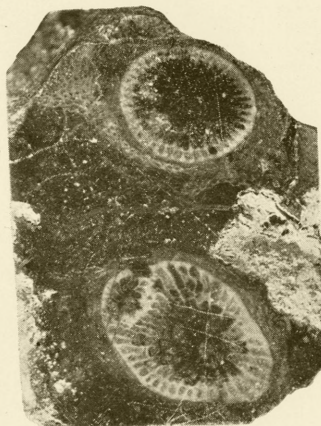
7



8b



13



14



15

