

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 1.

UNDERSØGELSE AF NOGLE
VARME KILDER PAA NORDISLAND

AF

THORKELL THORKELSSON



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1920

Pris: Kr. 1,00

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs videnskabelige Meddelelser udkommer fra 1917 indtil videre i følgende Rækker:

Historisk-filologiske Meddelelser,
Filosofiske Meddelelser,
Mathematisk-fysiske Meddelelser,
Biologiske Meddelelser.

Prisen for de enkelte Hefter er 50 Øre pr. Ark med et Tillæg af 50 Øre for hver Tavle eller 75 Øre for hver Dobbelttavle.

Hele Bind sælges dog 25 % billigere.

Selskabets Hovedkommissionær er *Andr. Fred. Høst & Søn*,
Kgl. Hof-Boghandel, København.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 1.

UNDERSØGELSE AF NOGLE
VARME KILDER PAA NORDISLAND

AF

THORKELL THORKELSSON



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL.
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1920

Følgende Beretning om Undersøgelsen af nogle varme Kilder i Thingøssyssel og Øfjordsyssel skulde egentlig danne en Fortsættelse af min Afhandling: »The Hot Springs of Iceland«¹, hvor dog kun enkelte Kildegrupper omtales. Imidlertid er der udkommet en sammenfattende Beretning om de islandske varme Kilder af TH. THORODDSEN under Titlen: »De varme Kilder paa Island, deres fysisk-geologiske Forhold og geografiske Udbredelse«², hvor flere af de nedenfor omtalte Kilder findes beskrevne. I Thoroddsens Afhandling findes der ikke blot Redegørelse af hans egne Undersøgelser, men ogsaa af andre Forskeres Undersøgelser. Jeg vil derfor i det følgende som Regel nøjes med at henvise til Thoroddsens Afhandling, hvor det drejer sig om tidligere Iagttagelser af Kilderne.

Mine Undersøgelser af de nedenfor omtalte Kilder har jeg af forskellige Grunde kun kunnet udføre lejlighedsvis. De har strakt sig over flere Aar.

De varme Kilder i Reykjahverfi i Thingøssyssel.

Disse Kilder har Thoroddsen ikke selv undersøgt, men i sin førømtalte Afhandling, Side 251—254, har han leve-

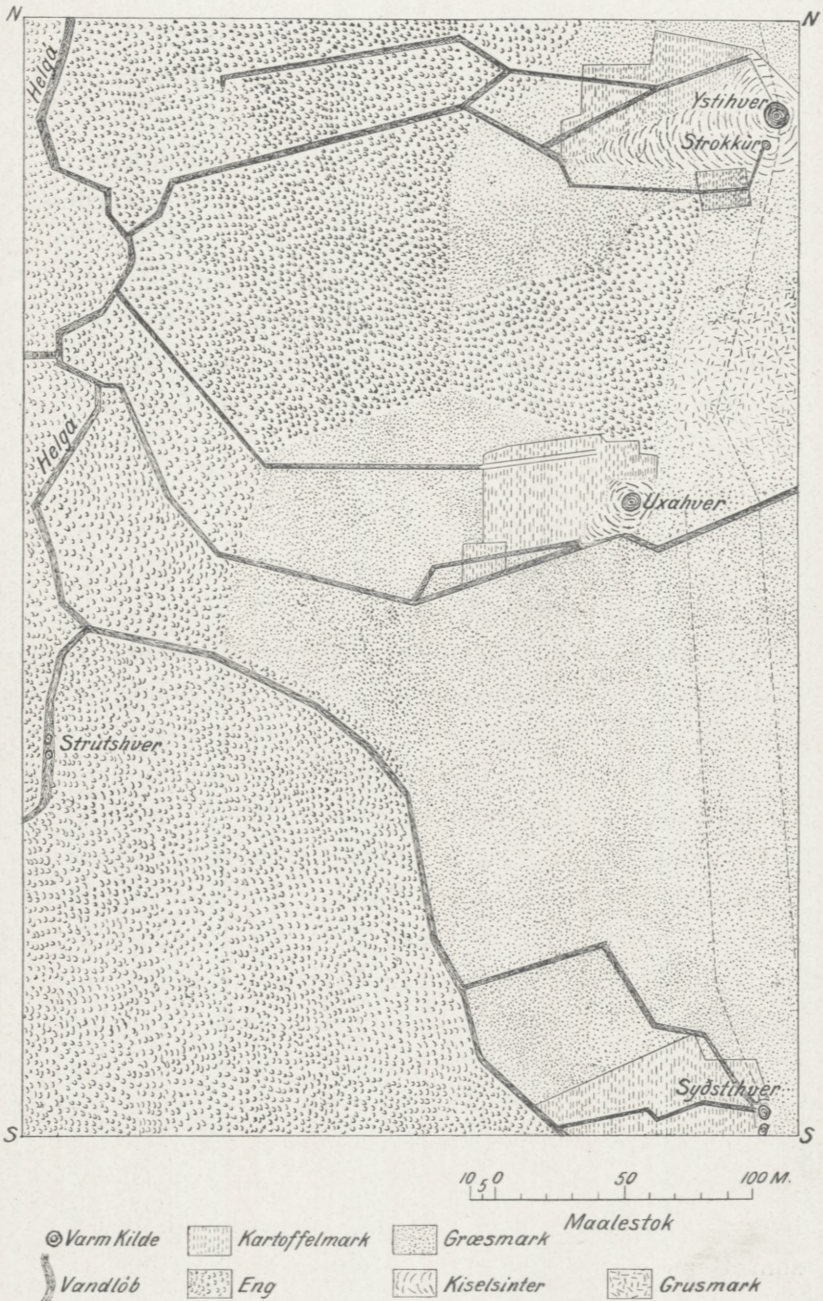
¹ D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter, 7. Række, naturvidensk. og mathem. Afd. VIII. 4. København, 1910.

² Oversigt over D. Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger. 1910. Nr. 2 og Nr. 3.

ret en sammenfattende Beskrivelse af dem efter tidligere Forskeres Beretninger. Paa nævnte Sted findes ogsaa udførlig Litteraturangivelse. Jeg besøgte disse Kilder Sommeren 1909, men havde den Gang ingen Tid til at foretage Maalinger. I Sommeren 1910 opholdt jeg mig der i 4 Dage, nemlig fra den 27de til den 31te Juli, og foretog da de Maalinger, som her skal drøftes.

I den senere Tid har Kildernes nærmeste Omgivelser undergaaet en væsentlig Forandring, som skyldes Menneskenes Indgriben. Paa dette Sted er nemlig Klimaet saa raat, at Kartoffeldyrkning bliver meget vanskelig og usikker, idet den ofte kan helt mislykkes paa Grund af Frost om Eftersommeren. Man har nu fundet paa at fordele det varme Kildevand gennem smaa Kanaler over et stort Areal, hvor Kartofflerne dyrkes. Herved bliver Jordbunden meget varmere, og Kartofflerne trives af den Grund meget bedre. Ligeledes beskyttes Kartofflerne mod Sommerfrosten; hertil bidrager saavel den opvarmede Jordbund som de hede Vanddampe fra Kilderne og de aabne Kanaler. Hvor Jordbunden ikke egner sig til Kartoffeldyrkning, bliver der dyrket Græs, der ogsaa vokser meget frodigt paa Grund af Varmen. Man har endogsaa i det kolde Foraar 1914, da Sneen laa usædvanlig længe, smeltet Sneen væk paa dette Sted ved Hjælp af det varme Kildevand og faaet Græsset til at gro saa tidlig, at det kunde høstes, inden Græsset paa andre Steder var begyndt at vokse frem. Herved kunde paa denne Egn afhjælpes en ellers alvorlig Fodermangel. Anlæggets Bestyrer er Hr. Agronom BALDVIN FRIDLAUGSSON, som har været mig behjælpelig paa mange Maader ved disse Undersøgelser, hvorfor jeg skylder ham min bedste Tak.

Hr. Baldvin Fridlaugsson opmaalte Kildeomraadet kort



1. De varme Kilder i Reykjavferfi, opmaalt af Baldvin Fridlaugsson i 1905.

før Anlæggets Oprettelse og tegnede deraf et Kort, der med uvæsentlige Ændringer gengives her, Det bemærkes, at N-S Linien ikke er helt sikker.

Kilderne ligger et kort Stykke Vej syd for Gaarden Reykir i Reykjahverfi. De fleste Kilder udspringer nederst i den vestlige Skraaning af et Bjerg, enkelte helt nede i det sumpede Dalstrøg. Forøvrigt ses de fleste Kilders indbyrdes Beliggenhed af Kortet.

Længst mod Syd er Sydstihver, der bestaar af to Huler; Kilden har sit Hovedudspring i det nordligste Hul og er uden Kiselaflejring. Ca. 10 m nord for Sydstihver er Kaffihver, en forholdsvis ubetydelig Kilde; denne Kilde findes ikke paa Kortet. I Midten er Uxahver. Kildebassinet er 3,5 m langt og 2,5 m bredt; ifølge E. HENDERSON¹ skulde det i 1814 være aflangt, 2,4 m (8 Fod) i Tværmaal og i en Dybde af ca. 2,3 m. (7—8 Fod) bøje mod Vest. Ved de af mig foretagne Maalinger stoppede Loddet, naar det kom 2,65 m ned. Paa dette Sted syntes der at være en eller anden Hindring i Kildens Kanal. Rimeligvis svarer dette til den af Henderson omtalte Bøjning mod Vest. Det lykkedes mig dog at faa Loddet forbi denne Hindring indtil 6,3 m Dybde. Jeg ved dog ikke, om denne Dybde er maalt lodret ned eller skraat. Disse Maalinger tyder ikke paa nogen væsentlig Forandring i Kildens Ydre i den forløbne Tid. Længst mod Nord er Bafstofuhver eller Ystihver; det sidste Navn er det mest gængse. Thoroddsen har ikke dette Navn, men derimod Nordurhver, som nu er gaaet af Brug. Forøvrigt er de to Navne omtrent ensbetydende; Nordurhver = Nordkilden eller den nordlige Kilde, Ystihver = Kilden længst mod Nord. Kildens Bassin, der ligesom Uxahvers bestaar af Kiselsinter, er omtrent cirkel-

¹ E. Henderson: Iceland. Edinburgh, 1918. Vol I S. 144.

rundt, 10 m i Diameter. I Følge Hendersons Maalinger var dets Længde fra N—S 10,5 m ($34\frac{1}{2}$ Fod) og dets Bredde fra V—Ø 10,1 m (33 Fod). Bassinets Overflade synes derfor ikke at have forandret sig i nævneværdig Grad i de sidste Hundrede Aar. Bassinets Dybde maalte jeg til 8,1 m. Tæt ved Ystihver, Afstand 2,4 m (8 Fod), omtales af Henderson et mindre Hul med ca. 4,4 m (14—15 Fods) Dybde. Nu hedder denne Kilde Strökkur. Bassinets Bredde er 2 m, og dets Længde er 3 m, medens Dybden blev måalt til 2,6 m. Strutshver hedder et Par ubetydelige Kilder, der udspringer i Vandløbet vest for Uxahver. Desuden er der et Damphul ca. 10 m nord for Ystihver; det er for Tiden tildækket. Endelig har vi en isoleret, varm Kilde, Þvottahver, ca. 1 km nord for Ystihver; den findes ikke paa Kortet.

Kilderne fører en betydelig Vandmængde, navnlig de tre Hovedkilder: Ystihver, Uxahver og Sydstihver. Kildevandet er alkalisk og indeholder ingen Sulfider. Kildevandets Indhold af Sulfater synes at aftage imod Syd, idet Þvottahver har lidt, Ystihver kun minimalt, og Uxahver og Sydstihver intet. Kildevandet indeholder ogsaa kun Spor af Chlorider ifølge Prøver, foretagne ved de tre Hovedkilder og Þvottahver.

Jeg søgte at maale Kildevandets Temperatur saavel i Nærheden af Overfladen som dybere nede. Hertil benyttede jeg et Maximumstermometer af Lægetermometer-Typen. Resultatet af Temperaturmaalingerne opføres i følgende Tabel, hvor dog under den sidste Kolonne anføres Vandets Kogepunkt ved paagældende Tryk. Dybde 0 m betyder Overfladen.

TABEL I.

Kilde	Dybde	Temperatur	Kogepunkt
Sydstihver	0,0 m	98°	
»	2,2 -	101,6°	104,8°
Kaffihver	0,0 -	93,5°	
Uxahver	0,0 -	99,5°	
»	2,65 -	101,7°	105,8°
»	»	101,6°	»
»	5,9 -	105°	112,4°
Strokkur	0,0 -	99,5°	
»	2,6 -	101,0°	106,0°
Ystihver	0,0 -	98,7°	
»	8,1 -	115,0°	116,4°
»	»	113,3°	»
»	»	111,3°	»
Þvottahver	0,0 -	89,0°	

Overfladetemperaturen i Ystihver er antagelig lidt for lav. Hvor jeg har gjort flere Maalinger af Temperaturen i samme Dybde, har jeg anført dem alle i Tabellen. Den højeste Temperatur er da sikkert den mest paalidelige. De ret store Afvigelser viser, at disse Temperaturer er meget usikre. Forøvrigt var disse Temperaturmaalinger forbundne med store Vanskeligheder, navnlig paa Grund af Springkildernes hyppige Udbrud. Hr. Baldvin Fridlaugsson, der assisterede mig ved disse Maalinger, paadrog sig herved ret alvorlige Brandsaar.

Saavidt mig bekendt foreligger der ikke tidligere Maalinger af Kildernes Temperatur; men mine Maalinger viser, at Temperaturen er meget høj, lige ved Kogepunktet, samt at den vokser ret hurtigt med Dybden. Den største Dybde-maaling ved Uxahver er, som før bemærket, usikker.

Tidligere Beskrivelser af denne Kildegruppe har navnlig behandlet Kildernes Eruptioner, hvilket er naturligt, da de er de eneste Springkilder i Nordisland og desuden ofte har sprudet ret højt. Mest bekendt er Uxahver for sine Udbrud. Allerede i 1699 sprudede Kilden ret højt (12 Fod),

og dette synes at være den gængse Udbrudshøjde i det 18de Aarhundrede. I Begyndelsen af det 19de Aarhundrede angives Udbrudene en Del højere (20 Fod), men synes efterhaanden at synke ned til den samme Højde som før (12 Fod). Omkring 1870 er dog Udbrudene undertiden 20—30 Fod, men som oftest 10—16 Fod. Efter Jordskælvene i 1872 hørte Uxahver op med at sprude. Hvornaar den igen begyndte at springe, har jeg ikke erfaret, men Baldvin Fridlaugsson har meddelt mig, at i 1904 sprudede den 3 m højt omtrent hvert 5te Minut. Han lod da Afløbsrenden uddybe, hvorved Vandoverfladen i Bassinet sænkedes $\frac{1}{4}$ m. Dette havde til Følge, at Intervallerne blev kortere, 2—3 Minutter, og samtidig blev Udbrudshøjden mindre, kun lidt over 2 m. Under mit Besøg var Intervallerne mellem Udbrudene temmelig variable, men blev ikke maalt.

Sydstihver omtales i de ældre Beskrivelser som en Springkilde, der kaster Vandet 3—8 Fod højt. Sædvanligvis deltog begge Hullerne i disse Udbrud, idet de undertiden sprudede samtidig, til andre Tider vekselvis. Medens jeg var tilstede, havde Sydstihver ingen virkelige Udbrud, men var stadig i stærkt Kog. Kogningen syntes at have periodiske Maxima, hvorved Vandet i Bassinets Midte hævede sig ca. $\frac{1}{2}$ m over den sædvanlige Vandoverflade. Den skal dog undertiden om Sommeren sprude 1—2 m højt. Paa de andre Tider af Aaret spruder den ikke. Det er navnlig det nordligste Hul, som er virksomt. Som Regel foregaar Luftudviklingen i det sydligste Hul roligt; kun enkelte Gange koger det voldsomt, samtidig med at Kogningen i det nordligste Hul aftager. Det ser altsaa ud, som om den termiske Virksomhed undertiden flytter sig fra det nordligste Hul til det sydligste.

Ystihver synes i de sidste to Aarhundreder at have været meget lidt virksom som Springkilde, idet dens Udbrud sjældent omtales. Den sprudede dog enkelte Gange 8 Alen højt, efter hvad man fortalte, helst før Uvejr. Ifølge Meddelelse fra Hr. Baldvin Fridlaugsson sprudede Ystihver meget sjældent før 1904. Udbrud fandt kun Sted lige før store Vejrforandringer. B. Fridlaugsson saa kun et af disse Udbrud og anslaaer dets Højde til 4—5 m. Han lod nu hugge en Afløbsrende i Bassinets Rand, hvorved Kildens højeste Vandstand sænkedes $\frac{1}{4}$ m. Dette havde den Indflydelse paa Kildens eruptive Virksomhed, at Udbrudene blev baade større og hyppigere. Ystihver er for Tiden en særdeles virksom Springkilde, hvis nuværende eruptive Aktivitet altsaa sandsynligvis maa tilskrives den Niveau-sænkning, som B. Fridlaugsson lod foretage i 1904.

Jeg forsøgte under mit Besøg i 1910 at bestemme, om Kildens Udbrud var regelmæssig periodiske. Da ethvert Udbrud er meget kortvarigt og Pauserne ogsaa korte, fik jeg ikke Tid til at maale Udbrudets Varighed, men maatte nøjes med at angive Klokkeslettet, naar Udbrudet var paa sit højeste. Udbrudenes Højde er ogsaa meget variabel, jeg søgte derfor samtidig med Udbrudsperioden at bestemme Springenes Højde, for at se, hvorvidt denne har Indflydelse paa det følgende Interval mellem Udbrudene. Den første Observationsdag blev Springenes absolute Højde ikke maalt, idet jeg nøjedes med at inddele Udbrudene efter deres Højde i 3 Klasser, nemlig lave, middelhøje og høje, der i Tabel II betegnes henholdsvis med l, m og h.

TABEL II.

Ystihvers Udbrud den 27de Juli 1910. Barometer 749 mm Hg.
Luftens Temperatur 7° C.

Tid	Udbrudets Art	Tids-differens	Tid	Udbrudets Art	Tids-differens	Tid	Udbrudets Art	Tids-differens
6 ^h p.m. 50 ^m 11 ^s	l		7 ^h p.m. 0 ^m 0 ^s	l		7 ^h p.m. 5 ^m 0 ^s - 6 ^s	m	6 ^s
		66 ^s			6 ^s			0 ^s
> 51 ^m 17 ^s - 30 ^s	l	13 ^s	> > 6 ^s	l		> > 6 ^s	h	
		10 ^s			13 ^s			44 ^s
> > 40 ^s			> > 19 ^s	m		> > 50 ^s - 60 ^s	l	10 ^s
		35 ^s			46 ^s			0 ^s
> 52 ^m 15 ^s	m	6 ^s	> 1 ^m 5 ^s - 17 ^s	l	12 ^s	> 6 ^m 0 ^s - 5 ^s	m	5 ^s
					0 ^s			4 ^s
> > 21 ^s	h	14 ^s	> > 17 ^s	m		> > 9 ^s	m	
					16 ^s			4 ^s
> > 35 ^s	h	75 ^s	> > 33 ^s	m		> > 13 ^s - 16 ^s	m	3 ^s
					34 ^s			24 ^s
> 53 ^m 50 ^s	l	64 ^s	> 2 ^m 7 ^s - 20 ^s	l	13 ^s	> > 40 ^s - 45 ^s	l	5 ^s
					0 ^s			33 ^s
> 54 ^m 54 ^s	l	14 ^s	> > 20 ^s			> 7 ^m 18 ^s - 30 ^s	m	12 ^s
					17 ^s			19 ^s
> 55 ^m 8 ^s	m	24 ^s	> > 37 ^s	h		> > 49 ^s - 51 ^s	l	2 ^s
					9 ^s			9 ^s
> > 32 ^s - 41 ^s	l	9 ^s	> > 46 ^s	h		> 8 ^m 0 ^s	l	
		25 ^s			16 ^s			14 ^s
> 56 ^m 6 ^s	m	54 ^s	> 3 ^m 2 ^s	m		> > 14 ^s	l	
					0 ^s			9 ^s
> 57 ^m 0 ^s	l	16 ^s	> > 2 ^s - 26 ^s	l	24 ^s	> > 23 ^s	l	
					0 ^s			15 ^s
> > 16 ^s	h	16 ^s	> > 26 ^s - 30 ^s	m	4 ^s	> > 38 ^s - 42 ^s	l	4 ^s
					16 ^s			16 ^s
> > 32 ^s	h	61 ^s	> > 46 ^s	h		> > 58 ^s	l	
					4 ^s			7 ^s
> 58 ^m 33 ^s	l	3 ^s	> 50 ^s - 60 ^s	m	10 ^s	> 9 ^m 5 ^s - 8 ^s	l	3 ^s
					5 ^s			9 ^s
> > 36 ^s	m	40 ^s	> 4 ^m 5 ^s	l		> > 17 ^s	m	
					11 ^s			7 ^s
> 59 ^m 16 ^s - 36 ^s	l	20 ^s	> > 16 ^s	l		> > 24 ^s - 45 ^s	l	21 ^s
					44 ^s			
> > 53 ^s - 56 ^s	l	3 ^s						
		4 ^s						

Naar der i ovenstaaende Tabel staar et Bindetegn mellem Sekunderne, f. Eks. 57^m 17^s - 30^s, saa menes dermed, at i disse 13 Sekunder har Kilden sprudt uafbrudt, altsaa uden at Vandsejlen nogensinde er faldet ned.

TABEL III.

Ystihvers Udbrud den 31te Juli 1910. Barometer 751 mm Hg.
Luftens Temperatur 9° C.

Tid	Interval	Højde m	Tid	Interval	Højde m
11h a.m. 46m 0s		1,0	11h a.m. 59m 5s		1,6
	80s			85s	
» 47m 20s		1,7	12h p.m. 0m 40s		0,8
	10s			65s	
» » 30s		0,8	» 1m 45s		0,8
	50s			55s	
» 48m 20s		1,4	» 2m 40s		1,2
	55s			65s	
» 49m 15s		1,5	» 3m 45s		0,8
	65s			135s	
» 50m 20s		0,8	» 6m 0s		6,0
	65s			110s	
» 51m 25s		1,4	» 7m 50s		0,8
	75s			50s	
» 52m 40s		1,4	» 8m 40s		1,2
	70s			65s	
» 53m 50s		1,6	» 9m 45s		0,8
	62s			45s	
» 54m 52s		1,5	» 10m 30s		3,4
	4s			95s	
» » 56s		1,5	» 12m 5s		1,0
	49s			105s	
» 55m 45s		0,8	» 13m 50s		1,6
	10s			30s	
» » 55s		1,1	» 14m 20s		0,8
	70s			80s	
» 57m 5s		0,8	» 15m 40s		0,8
	130s				

Baldvin Fridlaugsson har senere udført Maalinger af Ystihvers Udbrudshøjde og Periode. I hans Maalinger blev dog Tiden kun bestemt paa et halvt Minut nær; men denne Tidsbestemmelse er dog for unøjagtig til at give Oplysninger om mindre Variationer i Udbrudsperioden, da Kilden spruder omtrent hvert Minut. Jeg undlader derfor at gengive B. Fridlaugssons Maalinger in extenso, men sammenfatter under et de Udbrud, der blev iagttagne i et

bestemt Tidsrum, sædvanlig 20 Minutter, og klassificerer dem efter Højden, idet jeg for Aprilmaalingernes Vedkommende sætter i samme Klasse de Springhøjder, der er paa det nærmeste det samme Multiplum af $1\frac{1}{2}$ Fod, for Mai-maalingernes Vedkommende af 3 Fod.

Baldvin Fridlaugssons Maalinger opføres i Tabel IV og Tabel V.

TABEL IV.

Observations Tiden	Antallet af Udbrud, hvis Højde var											Samlet Antal Udbrud	Gennem- snits- perioden	
	$1\frac{1}{2}$	3	$4\frac{1}{2}$	6	$7\frac{1}{2}$	9	$10\frac{1}{2}$	12	$13\frac{1}{2}$	15	$16\frac{1}{2}$			Fod
$25/4$ 1911.														
10h 0m-10h 20m	5	8	2	4	4	>	>	>	1	>	>		24	50 ^s
10h 20m-10h 40m	5	4	3	1	4	1	1	>	>	>	>		19	63 ^s
10h 40m-11h 0m	1	5	3	4	>	>	1	1	>	1	>		16	75 ^s
10h -11h	11	17	8	9	8	1	2	1	1	1	1		59	61 ^s
$27/4$ 1911.														
4h 0m- 4h 20m	8	8	1	2	2	>	1	>	>	>	1		23	52 ^s
4h 20m- 4h 40m	5	5	1	1	4	1	1	>	>	>	>		18	67 ^s
4h 40m- 5h 0m	2	7	3	1	3	>	>	>	1	>	>		17	71 ^s
4h - 5h	15	20	5	4	9	1	2	>	1	>	>		58	62 ^s
$28/4$ 1911.														
1h 45m- 2h 5m	6	3	2	2	>	>	>	>	1	>	>		14	64 ^s
2h 0m- 2h 20m	7	5	1	>	>	>	>	>	1	>	>		14	86 ^s
2h 20m- 2h 40m	9	8	>	>	>	>	>	>	>	>	>		17	71 ^s
2h 40m- 3h 0m	4	6	2	2	2	>	>	>	>	>	>		17	71 ^s
1h 45m- 3h	26	22	5	4	2	>	>	>	2	>	>		62	73 ^s
$29/4$ 1911.														
1h 50m-12h 3m	1	3	1	1	>	>	1	>	>	>	>		7	111 ^s

TABEL V.

Observations Tiden	Antallet af Udbrud, hvis Højde var													Samlet Antal Udbrud	Gennem- snits- perioden
	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30	33	36	Fod		
12/5 1911.															
10h 32m - 10h 52m	11	7	>	>	1	>	1	>	>	>	>	>	>	20	60 ^s
10h 52m - 11h 14m	5	8	3	>	>	1	>	>	>	>	>	>	1	18	73 ^s
6h 40m - 7h 0m	10	8	>	>	1	>	>	>	>	>	>	>	>	19	63 ^s
7h 0m - 7h 20m	4	8	1	1	>	>	>	>	>	>	>	>	>	14	86 ^s
7h 20m - 7h 42m	7	6	1	1	>	>	>	>	>	>	>	>	>	15	88 ^s
	37	37	5	2	2	1	1	>	>	>	>	>	1	86	72 ^s
13/5 1911.															
2h 20m - 2h 28m	3	2	1	>	>	>	>	1	>	>	>	>	>	7	69 ^s
16/5 1911.															
11h 50m - 12h 10m	4	1	1	1	2	>	>	>	>	>	>	>	1	10	120 ^s
12h 10m - 12h 30m	3	>	4	1	1	>	>	>	>	>	>	>	>	9	133 ^s
12h 30m - 1h 0m	1	3	1	2	>	1	2	>	>	>	>	>	>	10	180 ^s
11h 50m - 1h 0m	8	4	6	4	3	1	2	>	>	>	>	>	1	29	145 ^s

Vedrørende Udbrudsperioden i de forskellige Tabeller maa det bemærkes, at de ikke behøver at referere sig til de samme Slags Udbrud, da der hos denne Kilde ingen skarp Grænse findes mellem de mindste Udbrud og stærk Kogning. Det er derfor en Skønssag, hvor langt nede man sætter Grænsen for Udbrudene. I Tabel III er den nederste Grænse 0,8 m, i Tabel II og IV antagelig 0,3 m og i Tabel V antagelig 0,7 m. Naturligvis har det Indflydelse paa den iagttagne Udbrudsperiode, hvor langt nede man sætter Grænsen.

Intervallerne i Tabel II danner en Særstilling, idet de gennemgaaende er meget kortere end i de andre Tabeller. Aarsagen hertil maa, foruden den nysnævnte nederste Grænse for Springhøjderne, søges i den Omstændighed, at Kildens Udbrud ofte bestaar ikke af vedvarende og uafbrudt Opslyngen af Vandmasserne, men derimod af enkelte, adskilte Vandstraaler, der følger tæt paa hinanden.

Det bliver en Skønsag, hvorvidt man vil anse disse Vandstraaler for at tilhøre det samme Udbrud.

I Tabet II har jeg ofte regnet de enkelte Vandstraaler, selvom de fulgte hurtigt efter hinanden, for selvstændige Udbrud. Senere hen, da jeg samtidig skulde maale Springhøjden, fik jeg sædvanligvis ikke Tid til at notere de enkelte Vandstraaler, der blev udslynget af Kilden med korte Mellemrum. Jeg maatte da nøjes med Tids- og Højdemaaing af den højeste Vandstraale, medens de andre blev ladet ude af Betragtning som tilhørende det samme Udbrud. En Undtagelse danner de 3 korte Intervaller paa 4 og 10 Sekunder i Tabel III. Sandsynligvis maa de opfattes som Intervaller mellem to Vandstraaler i det samme Udbrud, for at bringes i Overensstemmelse med den gængse Opfattelse af Udbrud under disse Maalinger. Paa denne Maade bliver Variationerne i Perioden forholdsvis smaa, idet de svinger mellem Ydergrænserne 30 Sek. og 135 Sek. og den mest hyppige Periode er 65 Sek., medens Perioden i Gennemsnit er 74 Sek.

For at de to Observationsrækker i Tabel II og III skal kunne sammenlignes, maa vistnok flere som selvstændige anførte Udbrud i Tabel II antages at tilhøre et og det samme Udbrud, og maa derfor udslettes med Undtagelse af det, som skal repræsentere Udbrudet. Ved at gennemgaa Tabellen i dette Øjemed, har jeg villet antage, at de ved fede Typer udhævede Sekunder var Tidspunkterne for de saaledes sammensatte Udbrud. Perioden bliver da: 79, 65, 75, 78, 58, 86, 64, 60, 43, 74, 73, 60, 80, 70, 74 og 107 Sekunder, eller i Gennemsnit 72 Sekunder. Paa denne Maade bliver da Variationerne i Periodens Længde ogsaa her forholdsvis smaa og Middeltallet af Periodens Længde omtrent det samme som i Tabel III. I Virkeligheden er

Perioden dog sandsynligvis lidt større den 27de Juli end den 31te, da jeg som før omtalt medtog lavere Udbrud den første Dag. De af B. Fridlaugssons Maalinger udregnede Perioder svarer til Perioder af samme Størrelsesorden og synes at være uden større Variationer. Det forekommer mig derfor, at man kan sige, at Ystihver har nogenlunde regelmæssig periodiske Udbrud, eller om man hellere vil, periodiske Maxima af Udbrudsvirksomheden. Perioden kan forandre sig lidt fra Dag til Dag, men synes efter gjorte Maalinger som Regel at være 1 à 2 Minutter. Meget tyder paa, at Perioden er længere paa de Dage, hvor Kilden har høje Udbrud.

De Udbrud, som jeg var Vidne til, formaaede ikke at tømme Kildens Bassin for dets Vandindhold, hvilket dog er Tilfældet med Stóri Geysir og de fleste Islandske Springkilder, som jeg har set. Aarsagen hertil maa være den, at Ystihvers Bassin er for stort i Forhold til det underjordiske Kanalsystem. De fra Dybet opadstigende Kildeluftblærer, der for en kort Tid forstyrrer Ligevægten i Kildens Kanaler og bevirker de kortvarige Udbrud, formaar ikke at udløse saa store Mængder Vanddampe og Kildeluft, der har ophobet sig i Kildens Kanaler og Kaviteter, at de kan vedligeholde et længere Udbrud og tømme Bassinet. Det Tryk, der i Slutningen af Udbrudet udøves af Vandmasserne i Bassinet, kvæler Udbrudet, førend de underjordiske Kræfter har raset ud; men dette Vandtryk er varierende alt efter Udbrudets Forløb, og følgelig vil Temperaturen i Dybet samt den Kildeluftmængde, der befinder sig nede i Kanalerne ved Slutningen af Udbrudet, ogsaa variere. Men Pausens Længde synes netop at afhænge af disse to Faktorer: Kildeluften og Temperaturen. Thi som

jeg før¹ har søgt at vise, maa man antage, at Udbrudene bevirkes derved, at de Kildeluftblærer, der baner sig Vej op gennem Kanalerne, bliver saa store og mange, at de forstyrrer Ligevægten. Og jo større den opsamlede Kildeluftmængde er ved Udbrudets Slutning, desto før opnaar Kildeluftblærerne tilstrækkelig Størrelse; men da Kildeluften i disse Blærer altid er mættet med Vanddampe, maa Blærrernes Størrelse ogsaa meget afhænge af Temperaturen, der betinger Damptrykket. Herved forklares de ovenfor omtalte Variationer i Udbrudsperioden. Paa den anden Side er det forstaaeligt, at disse Variationer er af underordnet Betydning overfor Udbrudsperiodens gennemsnitlige Længde.

Hvis det forholder sig rigtigt, at de opadstigende Kildeluftblærer foraarsager Udbrudene ved de [Ligevægtsforstyrrelser, som de afstedkommer, bliver det forklarligt, at det Tryk, som hviler paa disse Blærer, har Indflydelse paa Kildens Udbrud. Det er bekendt, at de islandske Springkilder paavirkes af Vejret. Ystihver er efter B. Fridlaugssons Mening ogsaa stærkt paavirket af Vejret og Barometerstanden. I klart, roligt Vejr er Udbrudene regelmæssige, de fleste af meget nær den samme Højde; men de højeste Udbrud finder gerne Sted, naar Barometret enten stiger eller falder. Man siger da, at Kilden er »godt oplagt«. B. Fridlaugsson foretog sine Maalinger, naar han mente, at Kilden var »godt oplagt«. I de ældre Beretninger om Ystihvers Udbrud fortælles, at den sprudede helst før Uvejr; rimeligvis er dette ensbetydende med, at den sprudede kun, naar Barometerstanden var lav. Man maa slutte [deraf, at lavt Tryk begunstiger Kildens Udbrud. Men dette er netop i Overensstemmelse med den Antagelse, at det er Kildeluft-

¹ l. c. 59—67.

blærerne, som foraarsager Udbrudene. Ved lavt Tryk bliver Blærerne større og har lettere ved at udfylde Kanalerne og ophæve Ligevægten. En mærkværdig Bekræftelse herpaa synes de af B. Fridlaugsson foretagne Niveausænkninger at være. Niveausænkningen i Ystihvers Bassin svarer til en Trykformindskelse paa 2 cm Kvægsølv, d. v. s. naar Barometerstanden nu er 760 mm, er Trykket nede i Kildens Kanaler det samme som før ved 740 mm Barometerstand. Niveausænkningen har derfor efter al Sandsynlighed hovedsagelig virket paa Kildens Udbrudsvirksomhed gennem den opstaaede Trykformindskelse. En medvirkende Aarsag har dog sandsynligvis ogsaa været, at Afkølingen fra Kildens Overflade er blevet formindsket ved Vandoverfladens Sænkning. Paa Uxahver havde Niveausænkningen og den deraf følgende Trykformindskelse en lignende Virkning; Udbrudene blev hyppigere, og som Følge deraf blev de samtidig mindre kraftige.

Af det foregaaende fremgaar, at man i nogle Tilfælde kan forøge en Springkildes Aktivitet ved at sænke Vandoverfladen i Kildebassinet. Man har tidligere kendt Midler til at faa Springkilder til at springe. Flere Springkilder, f. Eks. Stóri Geysir, spruder nemlig, naar man bringer Sæbe i tilstrækkelig Mængde i Kildebassinet. Sæbens Virkning maa antages at bero enten derpaa, at Sæbeopløsningen formindsker Fordampningen, hvoraf følger, at Afkølingen bliver mindre og Kildens Temperatur i det hele taget højere, eller, hvad der er mere sandsynligt, derpaa, at den Ændring i Kildevandets Overfladespænding, som følger af Sæbens Opløsning, indvirker paa Luftblærerens Størrelse i den Retning, at de lettere bringer Kilden ud af Ligevægt (sammenlign Sæbevands Skummen).

Ystihver er for Tiden den største Springkilde paa Nord-

island, Det højeste Udbrud, som jeg har maalt, er ifølge Tabel III 6,0 m. B. Fridlaugsson har maalt to Udbrud af Højde 36 Fod = 11,3 m og et 8,6 m, men han tilføjer, at han ikke har maalt Kildens højeste Udbrud, som han vil anslaa til ca. 15 m.

Til Analyse af Kildeluften benyttede jeg det Luftanalyseapparat, der er afbildet i W. Hempels Gasanalytische Methoden, 3. Aufl. 1900. Side 49, Fig. 331, i Forbindelse med Absorptionspipetter.

Luftprøverne blev opsamlede paa samme Maade som paa min Rejse i 1904¹, og paa Stedet forvissede jeg mig om, at Kildeluften ikke indeholdt Svovlbrinte. Men forøvrigt blev benyttet: Kaliumhydroxydopløsning til Absorption af Kulsyre, pyrogallussur Kali til Absorption af Ilt. Til Forbrænding af Brint og Methan under Tilsætning af Ilt benyttede jeg Cl. Winklers Palladiumrør. Brint blev fjærnet ved svag Opvarmning, Methan ved stærk Opvarmning. Ved Forsøg i Forvejen havde jeg forvissat mig om, hvor højt Kapillarrøret skulde opvarmes, for at Brinten alene skulde forbrændes. Til Kontrol for Methanbestemmelsen blev den ved Forbrændingen opstaaede Kulsyremængde bestemt.

Kildeluften viste sig at have følgende Sammensætning i Rumfangsprocent:

TABEL VI.

	Øvottahver	Kaffihver	Sydstihver
CO ₂	0,3	9,4	8,0
H ₂	>	0,1	>
CH ₄	0,5	0,25	0,2
O ₂	>	0,25	10,0
R.....	99,2	90,0	81,8
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0

R. i Tabel VI betyder Kvælstof + de inaktive Luftarter. Ved Sammenligning med mine tidligere² Analyser af

¹ l. c. S. 37. ² l. c. S. 49.

islandsk Kildeluft ses, at denne Kildegruppe, navnlig de to sidste Kilder, ligner nærmest Grafarbakkahverir, hvad Kildeluftens Sammensætning angaar. Kildeluftens Indhold af Kulsyre markerer her ligesom Grafarbakkahverir Overgangsstadiet mellem Svovlkilder og Kvælstofkilder. Svovlkilderne, hvis Kildeluft indeholder ca. 26 % af Brint og Svovlbrinte og ca. 71 % af Kulsyre, staar sikkert den vulkanske Virksomhed nærmest, medens Kvælstofkilderne, hvis Kildeluft næsten udelukkende bestaar af Kvælstof og inaktive Luftarter, danner Afslutning paa den termiske Virksomhed. Til de sidste hører vistnok de fleste alkaliske, islandske »Volgrur« og »Laugar« som er Termer, hvis Temperatur sjældent overstiger 70° C.

Ved de sure Svovlkilders Overgang til de alkaliske Kvælstofkilder synes Brinten og Svovlbrinten først at forsvinde, og samtidig med at Kvælstofindholdet vokser, tager Kulsyremængden af. Kulsyreresten hos de alkaliske Termer maa vistnok opfattes som Vidnesbyrd om disse Kilders nære Forbindelse med det vulkanske Årsted. Det er derfor næppe en Tilfældighed, at de fleste alkaliske Kilder med Kulsyreudvikling netop tilhører Kildegrupper med meget energisk termisk Virksomhed og mange Springkilder. Den isolerede þvottahver har aldeles forsvindende Kulsyre og ligner altsaa ogsaa i denne Henseende »Laugar«.

Sydstihvers Kildeluft udviser en betydelig Mængde Ilt (10 %). Dette synes at bekræfte den Regel, at Kildeluft hidrørende fra periodiske Kilder indeholder Ilt. Jeg har tidligere bemærket, at dette stemmer godt med Forholdene paa Hveravellir, og jeg har antaget¹, at Kildernes Periodicitet var en direkte Aarsag til Iltens Tilstedeværelse. Den kan tænkes presset ind i Kildens Kanaler ved en Slags

¹ I. c. S. 74.

Pumpevirkning, der udøves af det vekslende Tryk i de periodiske Kilders Kanaler.

Alle de analyserede Luftprøver udviser en Smule Methan, hvilket bekræfter mine tidligere analytiske Resultater vedrørende Tilstedeværelsen af Methan i islandsk Kildeluft. Da man ikke før havde fundet Methan i den islandske Kildeluft, var jeg¹ i Tvivl om, hvorvidt mine Analyser med Hensyn til Methan svarede til de faktiske Forhold. Jeg har nu ikke længer Grund til at mistænke mine Analyser i saa Henseende, da jeg i Anvendelse af Winklers Rør mener at have en sikker Methode til Bestemmelse af Methan.

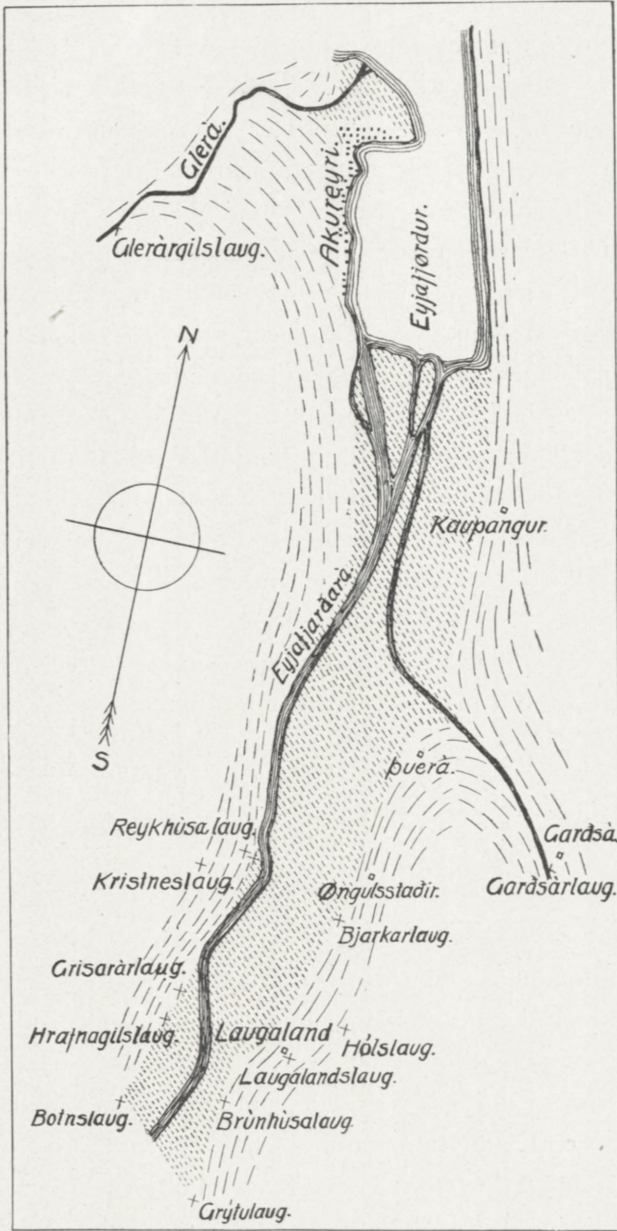
Til Bestemmelse af Kildeluftens Radioaktivitet benyttede jeg den samme Undersøgelsesmethode som paa min Rejse i 1906. Da Methoden er udførlig beskrevet i »The Hot Springs« S. 21—38, skal jeg indskrænke mig til at meddele Resultaterne. Vedrørende den benyttede Enhed henvises til min før citerede Afhandling.

TABEL VII.

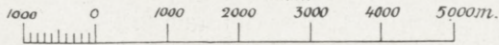
Kilde	Radioaktivitet
Þvottahver	3,21
Kaffihver (²⁹ / ₇)	1,50
» (³⁰ / ₇)	1,53
Sydstihver	2,44

Skønt disse Kilder med Hensyn til Kildeluftens Sammensætning meget lignede Grafarbyggahverir, er deres Radiumemanationsindhold dog meget mindre, idet Grafarbyggahverirs Emanation i 1906 var i Gennemsnit 6,22. Ogsaa de koghede Kilder i Nærheden af Laugarás havde den Gang større Emanationsindhold, 4,18 i Gennemsnit, skønt deres Kildeluft foruden Kvælstof og inaktive Luftarter kun indeholder ca. $\frac{1}{2}$ % Methan. Derimod indeholdt de ca. 65° varme Kvælstofkilder ved Reykir i Skagafjörður mindre Emanation, nemlig 1,48 i Gennemsnit.

¹ I. c. S. 72—73.



+ Varm Kilde. □ Gaard. Recent Flodafleiring.



2. De varme Kilder i Akureyris Omegn.

De varme Kilder i Øfjordbygden.

Th. Thoroddsen¹ bemærker, at »i Øfjordbygden findes mange lunkne varme Kilder, men de er mærkelig nok lidt kendte.« Han synes ikke selv at have undersøgt disse Kilder og omtaler kun faa af dem, idet han alene henholder sig til andres Beskrivelse af dem. Jeg syntes derfor, at der var Grund til nærmere at undersøge dem, og har i den Anledning besøgt alle de varme Kilder i Akureyris Omegn, som jeg har hørt omtalt af Folk, der bor paa denne Egn. I det følgende gives en kort Beskrivelse af disse Kilder. Kildernes indbyrdes Beliggenhed ses af Kort 2.

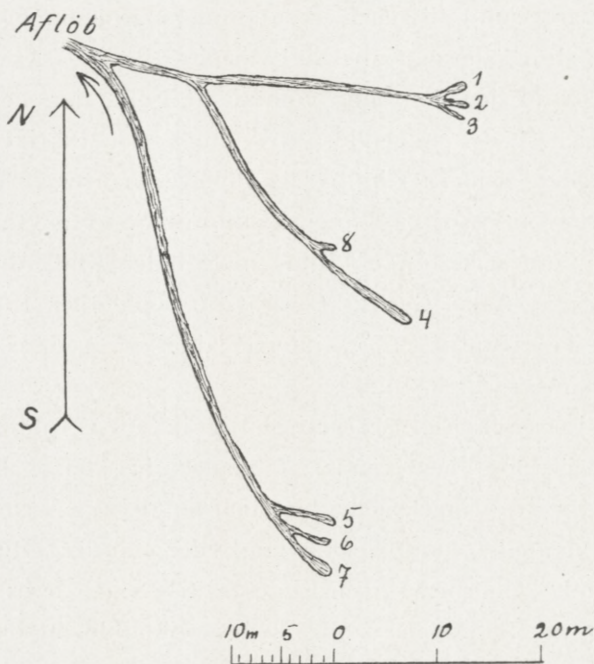
1. Gardsárlaug. I Laugarhvammur SSV for Gaarden Gardsá findes en lunken Kilde nede i den Kløft, der gennemløbes af Aaen Gardsá (Þverá). I September 1910 var Kildens Temperatur 19,7°. Kilden er alkalisk, og dens Højde over Havet er ca. 95 m.

2. Bjarkarlaug. Det er egentlig ikke en Kilde, men en Kildegruppe, bestaaende af nogle ubetydelige lunkne Kilder. De udspringer nedenfor Gaarden Bjørk i den østlige Rand af det sumpige Lavland, der danner Øfjorddallens Bund. Kilderne er i en Linie fra S—N, og deres Højde o. H. er ca. 7 m. Kildevandet synes opblandet af det omkringværende Mosevand, der naturligvis har Indflydelse paa Temperaturen. Det sydligste Hul synes mindst opblandet af det kolde Mosevand; dets Temperatur var i September 1910 27,5° C. Samtidig maalttes Temperaturen i to andre Huller henholdsvis 24,0° og 19,5°.

3. Holslaugar. Det er en Kildegruppe øst for Gaarden Holl, bestaaende af 8 Kilder, hvis indbyrdes Beliggenhed kan nogenlunde ses af Kortskitse 3. Stedets Højde o. H. ca. 90 m. I Bjærgskraaningen øst for Kilderne kom-

¹ I. c. S. 249

mer til Syne et Basaltlag, der hæver sig 20 m op over det Sted, hvor Kildegruppen findes. I September 1910 var Kildernes Temperatur: Nr. 1 47,5°; Nr. 2 45°; Nr. 3 37,5°; Nr. 4 44°; Nr. 5 44,5°; Nr. 6 45,5°, Nr. 7 42,5°. Nr. 8 blev ikke maalt. Kildernes Vandmængde er ubetydelig.



3. Holslaugar.

4. Laugalandslaug. Det er en enlig, varm Kilde SØ for Gaarden Sydra-Laugaland i Øfjorddalen, ca. 70 m o. H. Kildens Vandmængde blev ikke maalt, men den er betydelig. Kildevandet, som i 1910 var 54°, indeholder Karbonater, lidt Chlorider, men næsten ingen Sulfater. Kilde-luften blev analyseret og viste sig kun at bestaa af Kvælstof og inaktive Luftarter; dens Indhold af Radiumemana-tion 1,19.

5. Brunhusalaug. Det er en ret vandrig alkalisk Kilde, hvis Temperatur i 1910 var $65,4^{\circ}$. Kildevandet indeholder lidt Karbonater, men kun minimalt Chlorider og Sulfater. Kilden udspringer ca. 30 m o. H., og omkring dens Udspring er der opdyrket Kartoffelmark, der drager Fordel af Kildevarmen.

6. Grýtulaug. Denne Kilde findes nederst i Tunet (Hjemmemarken) tilhørende Gaarden Grýta. Kilden, hvis Højde o. H. er ca. 20 m, er alkalisk og $33,3^{\circ}$ varm (1910). Kildevandet indeholder lidt Karbonater og Chlorider som Spor. Ingen Sulfater.

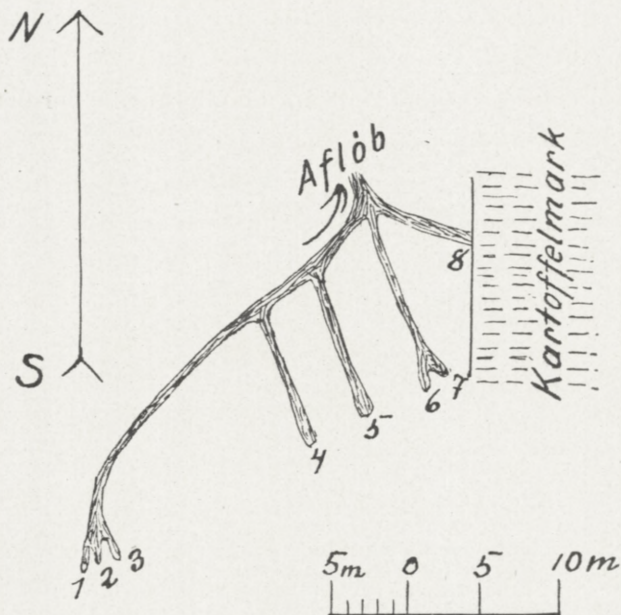
Alle de ovenfor nævnte varme Kilder befinder sig paa Øfjorddalens østlige Side. Den førstnævnte, Gardsárlaug, i en Sidedal ved Navn Gardsárdalur.

Paa Øfjorddalens vestlige Side findes følgende varme Kilder:

7. Botnslaug, en alkalisk Kilde, der udspringer ca. 13 m o. H. paa Lavlandets vestlige Rand, omtrent lige overfor Brunhusalaug. Dens Beliggenhed er lige ved Vejen syd for Gaarden Hrafnagil, men øst for Gaarden Botn. Kilden er aflang, med Længderetning fra N—S, og dens Omkreds er rektangulær opbygget af Sten. Kildeluften synes navnlig at udspringe fra 3 Huller i Kildens Bund. Disse Huller ligger i en ret Linie fra N—S, Kilden synes hovedsagelig at have sit Udspring i det sydligste Hul. I 1910 fandt jeg Temperaturen der $49,6^{\circ}$; derimod i 1914 57° og i 1917 $57,2^{\circ}$. Den højeste Temperatur i den nordlige Del af Kildebækkenet var i 1910 $46,5^{\circ}$, i 1917 $54,2$. Det lader altsaa til, at Kildens Temperatur i 1917 er $7,6^{\circ}$ højere end i 1910, med mindre mine Temperaturmaalinger i 1910 er for lave, hvad der ikke er helt udelukket, da Temperaturen er vanskelig at maale; thi saa snart man fjærner Ter-

mometret en Smule fra selve Udspringet, saa synker Temperaturen flere Grader paa Grund af Vandets Afkøling i Bassinet.

Lige ved Siden af Kildens Afløb mod Øst, ca. 1 m fra selve Kilden, er der et lille Hul med Luftudvikling. Dets Temperatur var i 1914 58,2°, i 1917 56,0°.



4. Hrafnagilslaug.

I Følge Thienemann's Maaling havde Botnslaug i 1820 en Temperatur af 42°.

8. Hrafnagilslaug. Det er en Kildegruppe, der er omtrent lige saa langt nord for Hrafnagil som Botnslaug er syd for samme Gaard. Kilderne grupperer sig langs den nordlige Rand af en Grushøj, ca. 10 m o. H. Kildevandet er alkalisk og indeholder lidt Karbonater, ogsaa Sulfater og Chlorider i smaa Mængder. Kildernes indbyrdes Beliggen-

hed ses af Kortskitse 4. Nr. 1, 2 og 3 er længst mod Sydvest; de 2 førstnævnte har intet Afløb; Nr. 3 fører en Smule Vand. I Nr. 4 er der lidt mere Vand. Nr. 5 har ogsaa meget lidt Vand. Nr. 6 og 7 er egentlig een Kilde, som har sit Hovedudspring i Nr. 7; disse Kilder fører den næststørste Vandmængde i denne Kildegruppe, de staar kun tilbage for Nr. 8. Nr. 8 har ikke sit egentlige Udspring paa det Sted, hvor den kommer tilsyne. Dens Udspring er begravet under den øst for liggende Kartoffelmark. Muligvis er Nr. 8 det samlede Afløb for flere Kilder, der er dækket af Kartoffelmarken.

Kildernes Temperatur har jeg maalt 3 Gange. Disse Temperaturmaalinger gengives i følgende Tabel.

TABEL VIII.

Kilde	1910	1914	1917
Nr. 1	31,2	›	›
› 3	39,2	33,0	40,0
› 4	41,3	45,0	45,4
› 5	33,7	›	25,5
› 6	46,0	47,0	48,5
› 8	43,2	42,6	43,4

De store Forandringer i Temperaturen fra den ene Kilde til den anden skyldes hovedsagelig Kildernes ringe Vandmængde. Naar Kildens Vandmængde er saa lille som her er Tilfældet, er Kildens maalte Temperatur meget afhængig af Afkølingen, og Afkølingen er forholdsvis størst, hvor den tilførte Varmemængde, der er omtrent proportional med Kildens Vandmængde, er mindst. De vandfattige Kilder bliver derfor de koldeste. Dette er ogsaa Hovedgrunden til de maalte Differenser i den samme Kildes Temperatur fra det ene Aar til det andet.

Den samlede Vandmængde fra hele Kildegruppen overstiger ikke 1 Liter pr. Sek.

9. Grisarárlaug. Dette er et lunkent Vandhul i en Sump SØ for Gaarden Grisará, 9 m o. H. Temperaturmaalinge: $40,3^{\circ}$ (1910), $41,6^{\circ}$ (1914) og $41,2^{\circ}$ (1917). I Sumpen lige ved Siden af Kilden (NV for denne) var der i 1917 lidt Luftudvikling. Temperaturen paa dette Sted var 38° .

10. Kristneslaug, ca. 100 m o. H. i en Fordybning nordvest for Gaarden Kristnes. Kildevandet, der er alkalisk og indeholder lidt Karbonater, men meget lidt Sulfater og Chlorider, benyttes til at fylde et Svømmebassin. Kristneslaug er en vandrig Kilde med betydelig Luftudvikling. Temp. $61,0^{\circ}$.

11. Reykhúsalaugar. Den mest bekendte Kildegruppe paa denne Egn er Reykhúsarlaugar, der befinder sig lige ved Gaarden Reykhús, ca. 28 m o. H. Kildegruppen bestod i 1906 af 7 Kilder, hvoraf de 4 laa øverst, i en lige Linie fra Nord til Syd. Den sydligste havde den Gang en Temperatur af $74,5^{\circ}$, de to mellemste var 69° og 70° varme, medens den nordligste, der var et ubetydeligt Vandhul uden Afløb, kun var 31° varm. I 1910 var dennes Temperatur $19,2^{\circ}$, medens de 3 sydligste var blevne forenet til een Kilde, hvorover der er støbt et Hus af Beton. Det udstrømmende Vand havde i 1910 en Temperatur af $74,7^{\circ}$. De 3 andre Kilder er beliggende lidt lavere og længere mod Sydøst. Af disse var Kilden længst mod Sydøst i 1906 62° , i 1910 $56,5^{\circ}$ varm; den anden Kilde ca. 6 m nord for den var i 1906 $61,5^{\circ}$ og i 1910 46° . Den tredje Kilde er ca. 10 m NNV for den første; dens Temperatur i 1906 65° og i 1910 54° . Kildevandet er overalt alkalisk og ingen Luftudvikling synlig.

Foruden disse Kilder, der alle befinder sig lidt oppe i Bjærgskraaningene, er der endnu 3 Kilder paa Lavlandet

nedenfor. De ligger i en lige Linie langs Landevejen. Afstanden mellem de to nordligste 3 m; den tredje ca. 60 m længere mod Syd. Temperaturen i den nordligste $52,6^{\circ}$, i den mellemste 53° .

12. De varme Kilder i Glerárgil. Kilderne befinder sig paa den højre Side af den dybe Kløft, Glerárgil, hvorigennem Gleraaen bryder sig Vej fra Glerádalen. Længst mod Vest er der i en græsbevokset Skrænt 2 Vandhuller, hvoraf det nederste, der er ganske lille, i 1910 var $35,2^{\circ}$ varmt. Det øverste Vandhul er ca. 5 m højere oppe (170 m o. H.); det er aflangt, ca. 1 m langt, og dets Temperatur i 1910 35° . Kildevandet er alkalisk og indeholder lidt Karbonater, men næsten slet ikke Sulfater og Chlorider. Kilden udvikler lidt Luft, hvis Sammensætning ifølge min Analyse er 0,5 % Ilt og 99,5 % Kvælstof og inaktive Luftarter. Kildeluftens Indhold af Ilt er dog muligvis illusorisk, kan skyldes Indblanding af atmosfærisk Luft.

Paa et ca. 50 m langt Stykke af den stejle Klippevæg, der danner Kløftens højre Side i nordøstlig Retning fra nysnævnte Kilde, siver der paa flere Steder varmt Vand ud gennem Revner i Klippen. Højde over Havet 150—170 m. Den højeste maalte Temperatur her 49° .

13. Laugalandslaug. Nedenfor Gaarden Laugaland i Hørgárdalur pibler varmt Vand ud af nogle smaa Huller i Konglomeratet paa Hørgaaens højre Bred 24 m o. H. Temperaturen i de to største Huller blev maalt i 1917. I det sydligste viste Termometret 30° , i det andet 25° . Afstanden mellem disse Huller er 13 m. I Bjergskraaningens NØ for Laugaland, 84 m o. H., findes den af Th. Thoroddsen omtalte Flade af Kiselsinter. Her sivede i 1917 en Smule Vand ud, hvis Temperatur var $13,6^{\circ}$, medens Luftens Temperatur var $8,2^{\circ}$.

Fra Carlsbergfondet i København modtog jeg i 1909 1000 Kroner til Anskaffelse af de Apparater, som var nødvendige til denne Undersøgelse. Jeg tillader mig herved at bringe Carlsbergfondets Direktion min bedste Tak for denne Understøttelse.

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKABS SKRIFTER

NATURVIDENSKABELIG OG MATHEMATISK AFDELING

8^{DE} RÆKKE

	Kr. Ø.
I., 1915—1917	10,75
1. PRYTZ, K. og J. N. NIELSEN: Undersøgelser til Fremstilling af Normaler i Metersystemet grundet paa Sammenligning med de danske Rigsprototyper for Kilogrammet og Meteren. 1915.....	1,55
2. RASMUSSEN, HANS BAGGESGAARD: Om Bestemmelse af Nikotin i Tobak og Tobaksextrakter. En kritisk Undersøgelse. 1916....	1,75
3. CHRISTIANSEN, M.: Bakterier af Tyfus-Coligruppen, forekommende i Tarmen hos sunde Spædkalve og ved disses Tarminfektioner. Sammenlignende Undersøgelser. 1916	2,25
4. JUEL, C.: Die elementare Ringfläche vierter Ordnung. 1916....	0,60
5. ZEUTHEN, H. G.: Hvorledes Mathematiken i Tiden fra Platon til Euklid blev en rationel Videnskab. Avec un résumé en français. 1917	8,00
II., 1916—1918 (med 4 Tavler)	11,50
1. JØRGENSEN, S. M.: Det kemiske Syrebegrebs Udviklingshistorie indtil 1830. Efterladt Manuskript, udgivet af OVE JØRGENSEN og S. P. L. SØRENSEN. 1916	3,45
2. HANSEN-OSTENFELD, CARL: De danske Farvandes Plankton i Aarene 1898—1901. Phytoplankton og Protozoer. 2. Protozoer; Organismer med usikker Stilling; Parasiter i Phytoplanktoner. Med 4 Figurgrupper og 7 Tabeller i Teksten. Avec un résumé en français. 1916	2,75
3. JENSEN, J. L. W. V.: Undersøgelser over en Klasse fundamentale Uligheder i de analytiske Funktioners Theori. I. 1916.....	0,90
4. PEDERSEN, P. O.: Om Poulsen-Buen og dens Teori. En Experimentalundersøgelse. Med 4 Tavler. 1917	2,90
5. JUEL, C.: Die gewundenen Kurven vom Maximalindex auf einer Regelfläche zweiter Ordnung. 1917.....	0,75
6. WARMING, EUG.: Om Jordudløbere. With a Résumé in English. 1918	3,65
III., 1917—1919 (med 14 Kort og 12 Tavler)	26,00
1. WESENBERG-LUND, C.: Furesøstudier. En bathymetrisk-botanisk zoologisk Undersøgelse af Mølleaaens Søer. Under Medvirkning af Oberst M. J. SAND, Mag. J. BOYE PETERSEN, Fru A. SEIDELIN RAUNKJÆR og Mag. sc. C. M. STEENBERG. Med 7 bathymetriske Kort, 7 Vegetationskort, 8 Tavler og ca. 50 i Teksten trykte Figurer. Avec un résumé en français. 1917	22,00
2. LEHMANN, ALFR.: Stofskifte ved sjælelig Virksomhed. With a Résumé in English. 1918.....	3,15
3. KRAMERS, H. A. Intensities of Spectral Lines. On the application of the Quantum Theory to the problem of the relative intensities of the Components of the fine structure and of the stark effect of the lines of the hydrogen spectrum. With 4 plates, 1919....	9,50
V., (under Pressen).	
1. BJERRUM, NIELS u. KIRSCHNER, AAGE: Die Rhodanide des Goldes und das freie Rhodan. Mit einem Anhang über das Goldchlorid. 1918	3,50

MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

1. BIND (KR. 8,80):

Kr. Ø.

1. CHRISTIANSEN, C.: Experimentalundersøgelser over Gnidnings- elektricitetens Oprindelse. VI. 1917	0.25
2. KNUDSEN, MARTIN: Fordampning fra Krystaloverflader. 1917.	0.25
3. BRØNSTED, J. N., og PETERSEN, AGNES: Undersøgelser over Om- dannelsen af reciproke Saltpar, samt over Benzidin-Benzidinsulfat- Ligevægten. Affinitetsstudier XI. 1917	0.60
4. ANDERSEN, A. F.: Sur la multiplication de séries absolument convergentes par des séries sommables par la méthode de Cesàro. 1918	0.90
5. BRØNSTED, J. N.: En thermodynamisk Relation mellem Blandingsaffiniteterne i delvis mættede Opløsninger og dens Anvendelse til Affinitetsbestemmelse. Affinitetsstudier XII. 1918 ...	0.90
6. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les polynomes d'Hermitte. 1918	1.75
7. PEDERSEN, P. O.: Om Townsends Teori for Stødionisation. 1918	0.30
8. KØHL, TORVALD: Stjernesked over Danmark og nærmeste Om- lande 1913—1917. 1918	0.30
9. TSCHERNING, M.: Moyens de contrôle de verres de lunettes et de systèmes optiques en général. 1918	0.45
10. TSCHERNING, M.: Une échelle de clarté, et remarques sur la vision à faible éclairage. 1918.....	0.70
11. PEDERSEN, P. O.: On the Lichtenberg Figures. Part I. A preliminary investigation. 1919	1.75
12. KROGH, AUGUST: The Composition of the Atmosphere. An account of preliminary investigations and a programme. 1919 ..	0.45
13. HARTMANN, JUL.: Om en ny Metode til Frembringelse af Lydsvingninger. 1919	1.25
14. CHRISTIANSEN, J. A.: On the Reaction between Hydrogen and Bromine. 1919	0.65
15. TSCHERNING, M.: La théorie de Gauss appliquée à la réfraction par incidence oblique. 1919	1.25

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 2.

UEBER EIN ELEMENTARES VARIATIONSPROBLEM

VON

JULIUS PÁL



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL.

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1920

Pris: Kr. 1,15

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs videnskabelige Meddelelser udkommer fra 1917 indtil videre i følgende Rækker:

Historisk-filologiske Meddelelser,
Filosofiske Meddelelser,
Mathematisk-fysiske Meddelelser,
Biologiske Meddelelser.

Prisen for de enkelte Hefter er 50 Øre pr. Ark med et Tillæg af 50 Øre for hver Tavle eller 75 Øre for hver Dobbelttavle.

Hele Bind sælges dog 25 ⁰/₁₀₀ billigere.

Selskabets Hovedkommissionær er *Andr. Fred. Høst & Søn*,
Kgl. Hof-Boghandel, København.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 2.

UEBER EIN ELEMENTARES VARIATIONSPROBLEM

VON

JULIUS PÁL



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL.

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1920

1. Fragestellung.

1⁰. Es sei μ eine ebene, beschränkte Punktmenge, d bedeute die Entfernung zweier Punkte der Menge, $D = D(\mu)$ sei die obere Grenze aller Zahlen d . Dann heisst bekanntlich die Zahl D der Durchmesser der Menge μ . Neben der Zahl D werden wir auch jede Strecke von der Länge D , die zwei Punkte von μ verbindet, einen Durchmesser von μ nennen.

In dieser Arbeit bedeute μ immer eine Menge, deren Durchmesser $D(\mu) = 1$ ist.

Schneidet man aus Papier eine kreisförmige Tafel mit dem Radius 1 aus, so kann man mit dieser jede Menge μ überdecken; man braucht hierzu nur den Mittelpunkt des Kreises auf einen Punkt von μ zu legen.

Herr JUNG¹ wies nach, dass auch der viel kleinere Kreis mit dem Radius $\frac{1}{\sqrt{3}} = 0,577 \dots$ diese Ueberdeckungseigenschaft hat; dass nicht ein noch kleinerer Kreis sie haben kann, ist klar; denn er versagt, wenn man das gleichseitige Dreieck mit der Seitenlänge 1 überdecken will.

Die JUNG'sche Kreistafel hat den Flächeninhalt $\frac{\pi}{3} = 1,04719 \dots$

¹ Journal für reine u. angew. Math., tom. 123 und tom. 137, pg. 310. Siehe auch R. BRICARD, Nouvelles Annales de Math., t. 14 (1914), pg. 19—25 und J. PÁL, ebenda, t. 15 (1915), pag. 30—31.

Unter den nicht-kreisförmigen Tafeln gibt es solche, die die Ueberdeckungseigenschaft haben und deren Fläche kleiner, als $\frac{\pi}{3}$ ist. Ein Beispiel ist die quadratförmige Tafel von der Fläche 1.

2°. Herr LEBESGUE hatte im Jahre 1914 die Güte meine Aufmerksamkeit auf folgende, an das JUNG'sche Resultat anschliessende Frage zu richten:

Unter allen Tafeln, welche die Ueberdeckungseigenschaft haben, ist diejenige zu bestimmen, welche minimales Flächenmass hat. In voller Ausführlichkeit und Praecision ist die Frage die folgende:

Es sei T eine konvexe Tafel, die fähig ist eine beliebige Punktmenge vom Durchmesser 1 zu überdecken. Das Flächenmass von T sei $\tau = \tau(T)$, die untere Grenze aller Zahlen τ sei τ_0 .

- a) Es ist der Zahlenwert von τ_0 zu bestimmen.
- b) Es ist festzustellen, ob es unter den Tafeln T solche gibt, deren Flächenmass τ_0 ist.
- c) Wenn b) bejaht wird, sind alle Tafeln T vom Flächenmass τ_0 der Form nach zu bestimmen.

3°. Es ist mir nicht gelungen, dieses Variationsproblem zu lösen; ich habe nur Beiträge zur Lösung gefunden. Da ich zur Zeit keinen Weg sehe, auf dem ich zur vollen Lösung gelangen könnte, teile ich meine Beiträge in dieser Arbeit mit. Vielleicht genügen sie, um einen Leser für dieses — wie mir scheint — wirklich schöne Problem zu interessieren und ihm eventuell bei der vollen Beantwortung der Frage Hülfe zu leisten.

Da jede brauchbare Tafel den Kreis mit dem Durchmesser 1 enthält und da das Einheitsquadrat eine brauchbare Tafel ist, besteht die Ungleichheit

$$\frac{\pi}{4} \leq \tau_0 \leq +1 \quad \text{oder} \quad 0,7854 < \tau_0 \leq +1. \quad (1)$$

Mein erstes Trachten war diese trivialen Unbestimmtheitsgrenzen durch schärfere zu ersetzen.

2. Numerische obere Näherungswerte für τ_0 .

Zunächst verschärfe ich die obere Unbestimmtheitsgrenze dadurch, dass ich brauchbare Tafeln angebe, wie ich sie der Reihe nach gefunden habe.

1°. In Fig. 1 ist $ABCD$ das Einheitsquadrat. Wir ziehen um seinen Mittelpunkt den Kreis mit dem Radius $\frac{1}{2}$ und zu diesem die vier Tangenten, welche parallel zu den Diagonalen des Quadrats laufen. Es entstehen ein Achteck und vier Dreiecke; gemeinsame Punkte des Achteckes und eines Dreieckes rechnen wir zum Achteck.

Plaziert man die Menge μ auf dem Quadrat, so wird von den beiden an A und C anstossenden Dreiecken höchstens eines, z. Bp. das an A anstossende, Punkte von μ enthalten. Dasselbe gilt von den beiden andern Dreiecken. Daher stellt das in

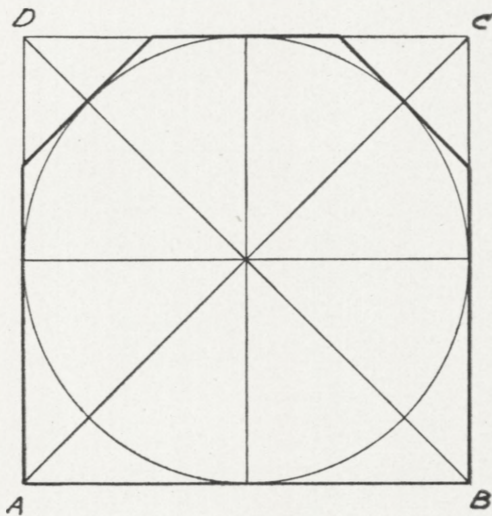


Fig. 1.

Fig. 1 stark ausgezogene Sechseck eine brauchbare Tafel dar; sie soll T_1 heissen. Ihr Flächenmass ist

$$\tau_1 = \sqrt{2} - \frac{1}{2} = 0,9142 \dots$$

Damit verschärft sich (1) in

$$\frac{\pi}{4} \leq \tau_0 \leq \sqrt{2} - \frac{1}{2}. \quad (2)$$

Es scheint mir, dass die hiermit gewonnene obere Unbestimmtegrenze von τ_0 durch ganz elementare Ueberlegungen nicht mehr verschärft werden kann.

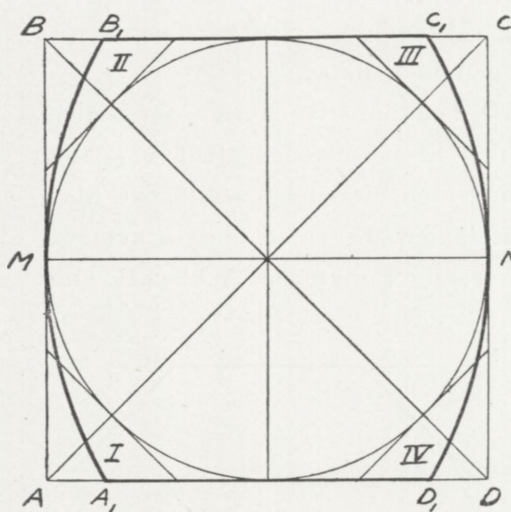


Fig. 2.

2°. In Fig. 2 ist $ABCD$ das Einheitsquadrat, M und N sind die Mittelpunkte der Quadratseiten AB und CD . Um M und N schlagen wir Kreise mit dem Radius 1; der gemeinsame Teil der zwei Kreisflächen und der Quadratfläche ist die konvexe Tafel $A_1MB_1C_1ND_1A_1$; sie soll T_2 heissen.

T_2 ist, wie wir nachweisen werden, eine brauchbare Tafel. Ihr Flächenmass ist

$$\tau_2 = \tau(T_2) = \frac{\pi}{3} + \frac{\sqrt{3}}{2} - 1 = 0,9132 \dots < \tau_1.$$

Somit sieht man, dass T_1 keine minimale Tafel ist. Trotzdem, dass die Brauchbarkeit von T_1 trivial einfach

einzusehen und $\tau_1 - \tau_2$ nur $\frac{1}{1000}$ ist, kann ich die Brauchbarkeit von T_2 nur durch umständlichere Ueberlegungen nachweisen. Vor allem sei bemerkt:

3^o. Ist v eine beschränkte, ebene, nicht lineare Punktmenge, so gibt es bekanntlich einen beschränkten, abgeschlossenen, konvexen Bereich v^* , für welchen $D(v^*) = D(v)$ ist. Die Grenze von v^* ist eine konvexe Jordan-Kurve, deren grösste Sehne $D(v)$ ist.

Demnach ist eine Tafel gewiss brauchbar, wenn auf ihr jede konvexe Jordan-Kurve, deren grösste Sehne die Länge 1 hat, Platz findet.

Diese kleine Bemerkung ist deshalb von Bedeutung, weil erst sie Stetigkeitsbetrachtungen im Folgenden ermöglicht.

4^o. Des weiteren beweise ich einen allgemeinen Satz über Punktmenge, der auch für sich selbst ein gewisses Interesse haben mag.

Satz A: Eine beliebige ebene, beschränkte Punktmenge α ist Teilmenge eines konvexen Bereiches von der konstanten Breite $D(\alpha)$.

Ist α^* der kleinste konvexe Bereich, der α enthält, so ist $D(\alpha^*) = D(\alpha)$ und deshalb kann man beim Beweise des eben formulierten Satzes α von vornherein als konvexen Bereich voraussetzen; die Grenzkurve von α heisse $\bar{\alpha}$.

Es sei γ ein beliebiger konvexer Bereich mit der Grenzkurve $\bar{\gamma}$. Wir denken uns alle Durchmesser von γ gezogen; ihre Endpunkte bilden eine — wie leicht sichtbar — abgeschlossene Menge $\sigma = \sigma(\gamma)$, die eine Teilmenge von $\bar{\gamma}$ bildet. Ist speciell $\sigma(\gamma) \equiv \bar{\gamma}$, so heisst dieses, dass von jedem Grenzpunkt von γ ein Durchmesser von γ ausgeht.

Vorbereitend den Beweis des Satzes A beweisen wir zunächst, dass ein konvexer Bereich γ existiert, der α enthält und für welchen

$$D(\gamma) = D(\alpha) \quad \text{und} \quad \sigma(\gamma) \equiv \bar{\gamma} \quad (3)$$

ist.

(Ist z. Bp. α die Fläche des gleichseitigen Dreieckes PQR , so besteht $\sigma(\alpha)$ aus den drei Punkten P , Q und R ; das gleichseitige Kreisbogendreieck mit den Ecken P , Q , R ist dann ein Bereich γ , der die Eigenschaften (3) besitzt.)

Die Existenz von γ zeigt man wie folgt:

Es sei BC ein Durchmesser von α . Wir legen in der Ebene von α ein Koordinatensystem (xy) an, dessen x -Achse BC enthält; die beiden durch B und C begrenzten Bogen von $\bar{\alpha}$ sollen durch

$$y = f(x), \quad x_0 \leq x \leq x_0 + D(\alpha), \quad f(x) \geq 0$$

und

$$y = g(x), \quad x_0 \leq x \leq x_0 + D(\alpha), \quad g(x) \leq 0$$

dargestellt sein.

Wird der Bogen $y = f(x)$ durch $\sigma(\alpha)$ nicht erschöpft, d. h. endigt nicht in jedem Punkte des Bogens ein Durchmesser von α , so kann man einen konvexen Bogen

$$y = F(x), \quad x_0 \leq x \leq x_0 + D(\alpha), \quad F(x) \geq f(x)$$

so finden, dass die beiden Bogen $F(x)$ und $g(x)$ eine konvexe Kurve $\bar{\beta}$ ergeben, die den Durchmesser $D(\alpha)$ hat und in welcher der Bogen $F(x)$ durch $\sigma(\beta)$ schon erschöpft wird.

Dann ersetzen wir — wenn nötig — den Bogen $g(x)$ von $\bar{\beta}$ durch einen entsprechenden Bogen $G(x)$ und gelangen so von $\bar{\beta}$ zu $\bar{\gamma}$. Freilich genügt es den Uebergang von $f(x)$ zu $F(x)$ zu besprechen.

Es seien

$$r_1, r_2, \dots, r_i, \dots \quad (4)$$

die rationalen Zahlen des Intervalls $x_0 < x < x_0 + D(\alpha)$. Aus der Voraussetzung, dass der Bogen $f(x)$ durch $\sigma(\alpha)$ nicht erschöpft wird, und aus der Abgeschlossenheit von $\sigma(\alpha)$ folgt, dass es Punkte $x = r_i, y = f(r_i)$ gibt, deren Maximaldistanz von α kleiner als $D(\alpha)$ ist. Es sei $x = r_{n_1}$ die in (4) zuerst anzutreffende Zahl, die einen solchen Punkt liefert.

Auf dem Halbstrahl $x = r_{n_1}, y > f(r_{n_1})$ gibt es einen (und nur einen) Punkt, dessen Maximaldistanz von α genau gleich $D(\alpha)$ ist; er soll R_1 heissen. Den kleinsten konvexen Bereich, der $(\alpha + R_1)$ enthält, nenne ich α_1 ; mit ihm sind auch $\bar{\alpha}_1$, und $\sigma_1(\alpha_1)$ gegeben.

Aus $D(\alpha + R_1) = D(\alpha_1) = D(\alpha)$ folgt, dass $\sigma(\alpha)$ eine Teilmenge von $\sigma(\alpha_1)$ ist und zwar eine echte Teilmenge, wie der Punkt R_1 zeigt.

Der obere Bogen $y = f_1(x)$ von $\bar{\alpha}_1$ enthält Strecken derjenigen Stützgeraden, welche von R_1 aus an $\bar{\alpha}$ gelegt werden können. Innere Punkte dieser Strecken können — im Sinne elementargeometrischer Ueberlegung — nicht zu $\sigma(\alpha_1)$ gehören. Daher gibt es Punkte $x = r_i, y = f_1(r_i)$, deren Maximaldistanz von α_1 kleiner als $D(\alpha)$ ist. Es sei $x = r_{n_2}$ die in (4) zuerst anzutreffende Zahl, die einen solchen Punkt liefert. Aus der Bedeutung von n_2 folgt $n_2 > n_1$. Auf dem Halbstrahl $x = r_{n_2}, y > f_1(r_{n_2})$ gibt es einen (und nur einen) Punkt R_2 , dessen Maximaldistanz von $\bar{\alpha}_1$ genau gleich $D(\alpha)$ ist. Die kleinste konvexe Menge, die $(\alpha_1 + R_2)$ enthält, sei α_2 . Durch Fortsetzung haben wir allgemein $\alpha_i, \bar{\alpha}_i$ und $\sigma(\alpha_i)$.

Auf dem oberen Bogen $y = f_i(x)$ von $\bar{\alpha}_i$ liefern die

Abzissenwerte $x = r_1, r_2, \dots, r_i$ lauter Punkte, die zu $\sigma(\alpha_i)$, also auch zu den folgenden $\sigma(\alpha_{i+n})$ gehören.

Da α_i in α_{i+1} enthalten ist, folgt aus $D(\alpha_i) = D(\alpha)$, dass

$$D(\alpha + \alpha_1 + \alpha_2 + \dots) = D(\alpha)$$

ist. Ist β die kleinste konvexe Menge, die $(\alpha + \alpha_1 + \alpha_2 + \dots)$ aufnimmt, so ist auch

$$D(\beta) = D(\alpha).$$

Aus der letzten Gl. folgt, dass alle Punkte von $\sigma(\alpha_i)$ an der Grenze von β liegen und zu $\sigma(\beta)$ gehören. Also gehen aus allen Punkten des oberen Bogens von $\bar{\beta}$, welche rationale Abzissen haben, Durchmesser von β aus. Aus der Abgeschlossenheit von $\sigma(\beta)$ folgt dann, dass der obere Bogen von $\bar{\beta}$ ein Bogen $y = F(x)$ von der behaupteten Eigenschaft ist. In derselben Art ersetzt man $\bar{\beta}$ durch $\bar{\gamma}$; damit ist dann die Existenz von γ bewiesen.

5°. Aus $\gamma \equiv \sigma(\gamma)$ folgert man unmittelbar, dass für jeden Punkt S der Ebene, der nicht zu γ gehört,

$$D(\gamma + S) > D(\gamma) \tag{5}$$

ist und aus (5) schliesst man mit Benutzung eines Satzes des Herrn MEISSNER¹, dass γ eine Figur von konstanter Breite ist.

Um den elementaren Charakter dieser Arbeit möglichst zu wahren, beweise ich auch direkt, dass aus $\sigma(\gamma) \equiv \bar{\gamma}$ die konstante Breite von γ gefolgert werden kann, d. h. dass unter der gemachten Vorraussetzung jedes System paralleler Sehnen von γ eine Sehne von der Länge $D(\gamma)$ enthält.

¹ Punktmengen konstanter Breite. Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft, Zürich, 1911.

Wählen wir die x -Achse parallel zur betrachteten Sehnenschar; γ sei im Streifen $y_0 \leqq y \leqq Y_0$ enthalten. Aus $\sigma(\gamma) \equiv \bar{\gamma}$ folgt, dass jede der Geraden $y = y_0$ und $y = Y_0$ je einen Punkt von γ enthält; sie sollen A und B heissen.

Es sei $y = y'$ ein solcher Wert, dass der Streifen $y_0 \leqq y \leqq y'$ keinen Durchmesser von γ enthält; die obere Grenze aller y' sei \bar{y} . Da es gewiss Durchmesser von γ gibt, die weder A , noch B enthalten, ist $\bar{y} < Y_0$. Die Gerade $y = \bar{y}$ schneidet $\bar{\gamma}$ in zwei Punkten. Sie sollen M und N heissen.

Aus der Bedeutung von \bar{y} folgt, dass aus einem der Punkte M und N , z. Bp. aus M ein Durchmesser MC ausgeht, der ganz im Streifen $y_0 \leqq y \leqq \bar{y}$ verläuft.

Wählen wir nun eine Folge von Durchmessern M_1D_1, M_2D_2, \dots so, dass die Punkte M_1, M_2, \dots im Streifen $y < \bar{y}$ liegen und gegen M konvergiren, während gleichzeitig auch die Folge D_1, D_2, \dots gegen einen Punkt D konvergiert. Dann liegt D in der Halbebene $y \geqq \bar{y}$.

Fällt C mit D zusammen, so ist der Durchmesser MC parallel der x -Achse. Im andern Fall betrachten wir denjenigen Bogen CD von $\bar{\gamma}$, der M nicht enthält. Es sei P ein innerer Punkt dieses Bogens. Der Endpunkt des von P ausgehenden Durchmessers kann kein innerer Punkt des Bogens MCD sein, da MD ein Durchmesser ist; er kann auch nicht innerhalb des Bogens MDC liegen, da MC ein Durchmesser ist; folglich ist jener Endpunkt der Punkt M , d. h. es ist $MP = D(\gamma)$.

Dreht man also die Strecke MC in die Lage MD , so bleibt sie immer ein Durchmesser von γ und passirt eine zur x -Achse parallele Lage.

Hiermit ist der Satz A voll bewiesen. Aus ihm folgt:

Eine Tafel ist brauchbar, wenn man auf ihr jede konvexe Figur von der konstanten Breite 1 plazieren kann.¹

¹ Ich möchte hier einige mit dem Obigen zusammenhängende Bemerkungen einschalten.

1) Bekanntlich besteht für die konvexe Kurve $\bar{\alpha}$ die von CAUCHY herrührende Formel

$$\text{Umfang von } \bar{\alpha} = \int_0^{\pi} B(\varphi) d\varphi, \quad (1)$$

in welcher $B(\varphi)$ die Entfernung der beiden in der Richtung φ verlaufenden Stützgeraden von α bedeutet.

Aus $D(\alpha) = \text{Max } B(\varphi)$ und aus der Stetigkeit von $B(\varphi)$ folgt, dass

$$\text{Umfang von } \bar{\alpha} \leq \pi D(\alpha) \quad (2)$$

ist und dass das Gleichheitszeichen nur gilt, wenn α von konstanter Breite ist.

Die strenge Begründung der Formel (1) erfordert entweder die LEBESQUE'sche Integraltheorie oder die Approximation von $\bar{\alpha}$ durch konvexe Kurven, die einen stetig variierenden Krümmungsradius haben, der nicht verschwindet und endlich bleibt.

Wäre es möglich die in (1) speziell enthaltene sogenannte BARBIER'sche Formel (Journal de Math., (2), 5, 1860)

$$\text{Umfang von } \bar{\gamma} = \pi D(\gamma) \quad (3)$$

mit einfacheren Hilfsmitteln zu beweisen, so wäre die Ungleichung (2) mit gleicher Einfachheit bewiesen. Denn es ist laut der Bedeutung von α und γ

$$\text{Umfang von } \bar{\alpha} \leq \text{Umfang von } \bar{\gamma} = \pi D(\alpha) \quad (4)$$

und das Gleichheitszeichen gilt nur, wenn α selbst von konstanter Breite ist.

2) Aus (2) folgt mit Hilfe der klassischen Isoperimetrie des Kreises, dass

$$\text{Flächenmass von } \alpha \leq \text{Flächenmass von } \gamma \leq \frac{\pi}{4} [D(\alpha)]^2.$$

Das erste Gleichheitszeichen gibt nur, wenn α von konstanter Breite ist, das zweite nur, wenn γ der Kreis ist; dieses heisst: Unter allen Figuren gegebenen Durchmessers hat der Kreis und nur der Kreis maximales Flächenmass.

Dieser Satz wurde mir 1914 von Herrn LEBESGUE nebst seiner Herleitung aus der Isoperimetrie des Kreises brieflich mitgeteilt; nachträglich teilte mir Herr LEBESGUE (1914) mit, dass er auch einen andern Beweis fand, der die Isoperimetrie des Kreises nicht in Anspruch nimmt.

6°. Nun ist alles vorbereitet, um die Brauchbarkeit der Tafel T_2 nachzuweisen.

Zuerst zeigen wir, dass die konvexe Kurve $\bar{\gamma}$ auf T_2 gewiss Platz findet, wenn man aus jedem Punkte von $\bar{\gamma}$ einen und nur einen Durchmesser von γ ziehen kann.

Es sei CC' ein Durchmesser von γ . Durchläuft P den Bogen CC' etwa in positivem Sinne, so wird der Endpunkt P' des von P ausgehenden Durchmessers den Bogen $C'C$ ebenfalls in positivem Sinne durchlaufen und zwar entspricht einer stetigen Bewegung von P eine stetige Bewegung von P' .

Legen wir ein Koordinatensystem in die Ebene von γ so, dass die Punkte C und C' die Koordinaten C ($x=0, y=0$) und C' ($x=1, y=0$) haben sollen und bewegen wir dieses Koordinatensystem in der Zeit $0 \leq t \leq 1$ stetig so,

Meines Wissens hat Herr BIEBERBACH den Satz zuerst publice ausgesprochen und einen überaus schönen, einfachen Beweis des Satzes gegeben. (Ueber eine Extremaleigenschaft des Kreises. Jahresbericht der Deutschen Mathematiker Vereinigung, 1915).

3) Ob Herr LEBESGUE für die Herleitung von (2) auf die Gl. (1) rekurrierte oder nur den speziellen Satz von BARBIER benutzend, die oben ausgeführte Ergänzung von α zu γ im Sinne hatte, kann ich nicht entscheiden.

4) Ist α eine räumliche Punktmenge, so ist seine Ergänzung zu γ nach demselben Recept, wie in der Ebene, möglich. Aus dem MEISSNERschen Satze folgt dann, dass γ ein Körper konstanter Breite ist.

Eine beliebige beschränkte räumliche Punktmenge α ist Teilmenge eines konvexen Körpers von der konstanten Breite $D(\alpha)$.

Hieraus folgt mit einem Schlage unter anderem:

Ist β eine beschränkte Punktmenge und endigt in jedem Punkt von β ein Durchmesser von β , so liegt β auf der Oberfläche eines konvexen Körpers von der konstanten Breite $D(\beta)$.

(Siehe hierzu: FUJIWARA, On space curves of constant breath, The Tôhoku Mathematical Journal, Vol. 5 (1914) und BLASCHKE, Ueber Raumkurven von konstanter Breite, Berichte der Math. Phys. Klasse der Kgl. Sächs. Ges. der Wiss., Leipzig, Bd. LXVI, 1914.)

dass sein Anfangspunkt den Bogen CC' beschreiben soll und die positive x -Achse immer einen Durchmesser enthalte. Der Bogen von $\bar{\gamma}$, der in die Halbebenen $\frac{y}{y} \begin{matrix} \geq \\ \leq \\ \equiv \end{matrix} 0$ fällt, soll von der x -Achse die Maximalentfernung $\frac{u(t)}{v(t)}$ haben. Da $u(t)$ und $v(t)$ stetige Zeitfunktionen sind und

$$u(0) - v(0) = -[u(1) - v(1)]$$

ist, gibt es einen Wert $t = t_0$, in welchem

$$u(t_0) = v(t_0)$$

also $u(t_0) \leq \frac{1}{2}$ und $v(t_0) \leq \frac{1}{2}$ ist. Im Zeitmoment t_0 sei der Nullpunkt des bewegten Koordinatensystems in P_0 , der zugehörige Durchmesser endige in P_0' .

Legt man γ so in die Ebene von T_2 , dass die Strecke P_0P_0' auf MN fällt, so wird T_2 die ganze Figur γ enthalten.

7°. Etwas ausführlicher gestaltet sich die Ueberlegung, wenn aus manchen Punkten von γ mehrere Durchmesser ausgehen.

Es sei CC' ein Durchmesser von γ und c einer der durch C und C' begrenzten Teilbogen von $\bar{\gamma}$. Ein Punkt, der in der Richtung CC' den Bogen c durchläuft, soll in V zuerst den Kreis treffen, der um C mit dem Radius 1 beschrieben wurde. Ein Punkt, der den Teilbogen VC von c in der Richtung VC durchläuft, soll zuerst in U den Kreis treffen, welcher um V mit dem Radius 1 beschrieben wird. Der Teilbogen UV von c heisse w . Wir wählen ein Koordinatensystem (xy) so, dass U und V die Koordinaten $U(x=0, y=0)$ und $V(x=1, y=0)$ haben sollen und stellen w in der Form

$$y = G(x) \geq 0, \quad 0 \leq x \leq 1$$

dar. Für jeden Punkt von w definieren wir nun (um die

Vorstellung zu fixieren) einen Hauptdurchmesser wie folgt: Für U und V sei die x -Achse der Hauptdurchmesser; bei einem inneren Punkt P von w nehmen wir von allen von P ausgehenden Durchmessern denjenigen, dessen von P verschiedener Endpunkt die kleinste Abscisse hat und nennen diesen den Hauptdurchmesser von P .

Der Hauptdurchmesser von $P = P(x)$, $0 < x < 1$, hat seinen Endpunkt unterhalb UV und schneidet daher UV . Danach können wir auf dem Hauptdurchmesser von P eine positive und negative Seite unterscheiden, indem wir verabreden: $\begin{matrix} \text{positive} \\ \text{negative} \end{matrix}$ Seite des Hauptdurchmessers sei diejenige, welche den Punkt $\begin{matrix} V \\ U \end{matrix}$ enthält. Wir verabreden weiterhin, dass für U die $\begin{matrix} \text{positive} \\ \text{negative} \end{matrix}$ Seite des Hauptdurchmessers die Halbebene $\begin{matrix} y \geq 0 \\ y \leq 0 \end{matrix}$ sein soll und umgekehrt für den Punkt V .

Der Bogen von $\bar{\gamma}$, der auf der $\begin{matrix} \text{positiven} \\ \text{negativen} \end{matrix}$ Seite des Hauptdurchmessers von $P = P(x)$, $0 \leq x \leq 1$ liegt, hat von diesem die maximale Entfernung $\begin{matrix} v(x) \\ u(x) \end{matrix}$ und es sei

$$\varphi(x) = v(x) - u(x).$$

Wenn für ein $x = x_0$, $0 \leq x_0 \leq 1$ der Wert $\varphi(x_0) = 0$ ist, so ist $u(x_0) \leq \frac{1}{2}$, $v(x_0) \leq \frac{1}{2}$ und man kann γ auf T_2 dadurch plazieren, dass man den Hauptdurchmesser des Punktes $x = x_0$ auf die Strecke MN legt. Ist für jedes x des Intervalls $0 \leq x \leq 1$ der Wert $\varphi(x) \neq 0$, so verfähre man so: Mit Ausnützung von

$$\varphi(1) = -\varphi(0) \neq 0$$

bestimme man durch die Methode der Einschachtelung zwei Folgen

$$0 \leq \xi_1 \leq \xi_2 \leq \xi_3 \leq \dots, \xi_n \rightarrow \alpha,$$

$$1 \geq \eta_1 \geq \eta_2 \geq \eta_3 \geq \dots, \eta_n \rightarrow \alpha,$$

so dass für jedes n

$$\varphi(\xi_n) < 0 < \varphi(\eta_n)$$

sei. Der Punkt $x = \alpha$ von w heisse K .

Wir besprechen nur den Fall, in dem K ein innerer Punkt von w ist; fällt K mit U oder V zusammen, so ist die Ueberlegung nur ganz leicht zu modifiziren.

In der Folge der zu $x = \xi_1, \xi_2, \dots$ gehörigen Hauptdurchmesser gibt es eine Teilfolge der Beschaffenheit, dass die unterhalb der x -Achse gelegenen Endpunkte der Durchmesser gegen einen Punkt P konvergiren; da gleichzeitig die oberen Endpunkte gegen K konvergiren, sagen wir: Die Durchmesser dieser Teilfolge konvergiren gegen KP .

Ebenso gibt es eine Teilfolge der zu $x = \eta_1, \eta_2, \dots$ gehörigen Folge von Hauptdurchmesser, die gegen einen Durchmesser KQ konvergirt.

Wir betrachten nun den Bogen PQ von $\bar{\gamma}$, der unterhalb der x -Achse liegt. Ein Punkt dieses Bogens sei R . Die Bogen KUR und KVR von $\bar{\gamma}$ haben von der Geraden KR Maximalentfernungen, die wir mit $u(R)$ und $v(R)$ bezeichnen wollen; aus der Existenz der Durchmesser-Folge, die gegen KP konvergirt, und in der ständig $\varphi(\xi_n) \leq 0$ ist, folgt, dass

$$u(P) \leq v(P)$$

ist, während aus der andern Folge die Ungleichung

$$u(Q) \geq v(Q)$$

folgt. Bewegt sich R stetig von P nach Q , so passirt er eine Stelle R_0 , in welcher

$$u(R_0) = v(R_0) \leq \frac{1}{2}$$

ist.

Aus der Erörterung sub 5⁰ folgt, dass, wenn KP in die Lage KQ gedreht wird, er ständig ein Durchmesser von γ bleibt. Im Speciellen ist also KR_0 ein Durchmesser von γ . Legt man γ so in die Ebene von T_2 , dass KR_0 auf MN fällt, so wird T_2 die ganze Figur γ enthalten.

8⁰. Die ganze Ueberlegung können wir kurz so charakterisiren: Mit Hülfe des unter 4⁰—5⁰ bewiesenen Satzes kann man jede konvexe Kurve mit dem Durchmesser 1 von aussen so auspolstern, dass man auf ihr einen Kreis vom Radius 1 abrollen lassen kann. Dieses Abrollen geschieht ab und zu ruckweise. Aber soviel Stetigkeit ist vorhanden, dass man die Methode der Einschachtelung anwenden kann.

Herr Prof. HJELMSLEV hatte die Güte mich darauf aufmerksam zu machen, dass man beide Fälle vereint und vereinfacht wie folgt besprechen kann:

γ ist eine Figur von der konstanten Breite 1. Es gibt einen und nur einen Durchmesser von γ , der die Richtung φ , $0 \leq \varphi \leq \pi$, hat; dieser heisse PQ ; der Durchmesser in der Richtung $\varphi + \frac{\pi}{2}$ heisse RS ; die Punkte R und S haben von PQ Entfernungen $r = r(\varphi)$, und $s = s(\varphi)$, und es ist $r(0) - s(0) = -[r(\pi) - s(\pi)]$. Also gibt es ein φ_0 , für welches $r(\varphi_0) = s(\varphi_0)$ ist, d. h. es gibt einen Durchmesser, der den zu ihm senkrechten Durchmesser halbirt. Daraus folgt die Brauchbarkeit der Tafel T_2 .

9⁰. T_2 ist keine Minimaltafel. Zieht man nämlich in Fig. 2 den Kreis, der die Seiten des Quadrates berührt, und zu diesem die Tangenten paralell zu den Diagonalen des Quadrates, so schneiden diese von T_2 die Stücke I, II, III, IV ab. Plazirt man μ auf T_2 , so wird von I und III nur eines Punkte von μ enthalten, ebenso von II und IV nur eines. Daher wird jede Figur μ auf $[T_2 - (I + II)]$

oder auf $[T_2 - (I + IV)]$ Platz finden, also jedenfalls jede Figur μ auf $T_2 - I$.

Die Fig. I hat das Flächenmass $> 0,0241$. (In der geschlossenen Form für das Flächenmass von I stehen Wurzelzeichen unter Wurzelzeichen; daher führe ich nur den logarithmisch berechneten Wert an).

Daher erfüllt τ_0 die Ungleichung

$$\tau_0 < 0,9132 - 0,0241 = 0,8891.$$

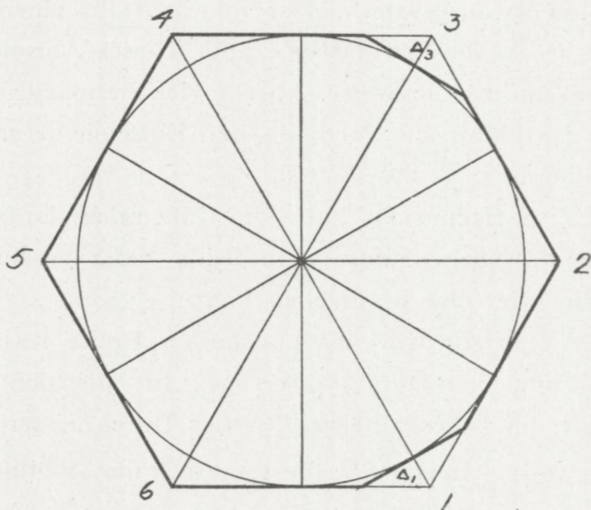


Fig. 3.

10⁰. In Fig. 3 ist 1, 2, 3, 4, 5, 6 ein regelmässiges Sechseck mit der Seitenlänge $\frac{1}{\sqrt{3}}$; zwei parallele Seiten haben die Entfernung 1. Dieses Sechseck ist eine brauchbare Tafel;¹ sie soll T_3 heissen.

Ihr Flächenmass ist

$$\tau_3 = \tau(T_3) = \frac{\sqrt{3}}{2} = 0,866 \dots$$

Die Ueberlegungen, die die Brauchbarkeit von T_3 ersicht-

¹ d. h., dass nicht nur die JUNG-sche Kreistafel, sondern auch das eingeschriebene reguläre Sechseck ist eine Tafel T .

lich machen, sind in manchen Punkten von den obigen verschieden.

Zunächst zeigen wir die Richtigkeit eines Hilfssatzes:

11° Eine Tafel T ist gewiss brauchbar, wenn sie jede konvexe Kurve aufnehmen kann, deren Durchmesser kleiner als 1 ist und die eine stetig sich drehende Tangente, aber keine geradlinige Teile hat; d. h. unter den gemachten Voraussetzungen lässt sich jede konvexe Kurve γ mit dem Durchmesser 1 auf T plazieren.

Wir beginnen den Beweis des Hilfssatzes damit, dass wir Kurven $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n, \dots$ zeichnen, die alle innerhalb γ verlaufen, sich stetig drehende Tangenten, doch keine geradlinigen Stücke haben und so gewählt sind, dass ein beliebiger Punkt P von γ eine Entfernung $< \frac{1}{n}$ von α_n hat. Ausserdem fixiren wir ein Dreieck ABC , dessen Ecken auf γ liegen. Hierauf legen wir γ so in die Ebene der Tafel T , dass α_n ganz auf T zu liegen kommt; gleichzeitig soll das Dreieck ABC die Lage $A_n B_n C_n$ annehmen.

Wir machen die Annahme, dass die drei Punktfolgen

$$A_1, A_2, A_3, \dots, B_1, B_2, B_3, \dots, C_1, C_2, C_3, \dots$$

gegen Punkte A_0, B_0, C_0 der Tafelebene konvergiren. Wäre die Konvergenz von vornherein nicht vorhanden, so könnten wir sie durch Uebergang zu einer Teilfolge der Folge $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots$ erzwingen.

Durch die Lage $A_0 B_0 C_0$ des Dreiecks ABC ist eine Lage der Kurve γ fixirt, die wir mit γ_0 bezeichnen wollen; γ_0 liegt auf T .

In der Tat: es sei P_0 ein Punkt der Dreiecksebene $A_0 B_0 C_0$. Der in der Dreiecksebene $A_n B_n C_n$ homologe Punkt heisse P_n . Die Folge P_1, P_2, P_3, \dots konvergirt gegen P_0 .

Die Lage des Dreiecks $A_n B_n C_n$ fixirt eine Lage γ_n von γ ; liegt P_0 auf γ_0 , so liegt P_n auf γ_n . Liegt P_0 auf γ_0 und P_n ausserhalb T , so ist die Entfernung des Punktes P_n von T jedenfalls $< \frac{1}{n}$; denn die Lage γ_n ist so gewählt, dass α_n ganz auf T liegt und P_n hat von α_n eine Entfernung $< \frac{1}{n}$.

Aus diesem Umstand und aus $P_n \rightarrow P_0$ folgt, dass P_0 nicht ausserhalb T liegen kann.

Im Besitze dieses Hilfssatzes brauchen wir bei Untersuchung einer Tafel nur solche »reguläre« konvexe Kurven zu berücksichtigen, die eine sich stetig drehende Tangente, doch keine geradlinigen Stücke besitzen.

12^o. Es sei nun X ein Punkt der regulären konvexen Kurve $\bar{\gamma}$. Wir ziehen die Gerade x , die $\bar{\gamma}$ in X berührt, dann die zu x parallele Tangente und die zwei auf x senkrecht stehenden Tangenten. Eine der letzteren habe den Berührungspunkt X' . Die Seiten des berührenden Vierecks, welche $\begin{matrix} X \\ X' \end{matrix}$ enthalten, sollen die Längen $\begin{matrix} \varphi = \varphi(X) \\ \varphi' = \varphi'(X) \end{matrix}$ haben; $\varphi(X)$ und $\varphi'(X)$ ändern sich stetig, wenn X auf $\bar{\gamma}$ sich stetig bewegt. Da $\varphi(X) - \varphi'(X) = -[\varphi(X') - \varphi'(X')]$ ist, gibt es ein $X = X_0$, für welches $\varphi(X_0) = \varphi'(X_0)$ ist; d. h. es gibt ein Quadrat, dessen Seiten $\bar{\gamma}$ berühren.

Der Satz kann wie folgt verallgemeinert werden:

Unter den berührenden Parallelogrammen von $\bar{\gamma}$ mit vorgeschriebenem spitzen Winkel α gibt es solche mit 4 gleichen Seiten.

Man wäre versucht das Raisonement des Falles $\alpha = \frac{\pi}{2}$ auf das allgemeine α wörtlich zu übertragen; aber eine solche Uebertragung wäre unstatthaft. Denn es ist nicht möglich ein berührendes Parallelogramm von $\bar{\gamma}$ mit spitzem α durch stetige Deformation so in sich selbst zu überführen,

dass 1) das deformirte Parallelogramm in jedem Zeitmoment wieder ein berührendes Parallelogramm von $\bar{\gamma}$ sei; 2) der spitze Winkel α konservirt bleibe, 3) zwei benachbarte Seiten des Parallelogramms durch die Deformation vertauscht werden.

Ein stichhaltiger Beweis ist folgender:

X sei ein Punkt von $\bar{\gamma}$, x die Gerade, die $\bar{\gamma}$ in X berührt; wir drehen x um X um $+\alpha$ in die Lage x' und ziehen die Tangenten von $\bar{\gamma}$, die parallel zu x und x' laufen; im

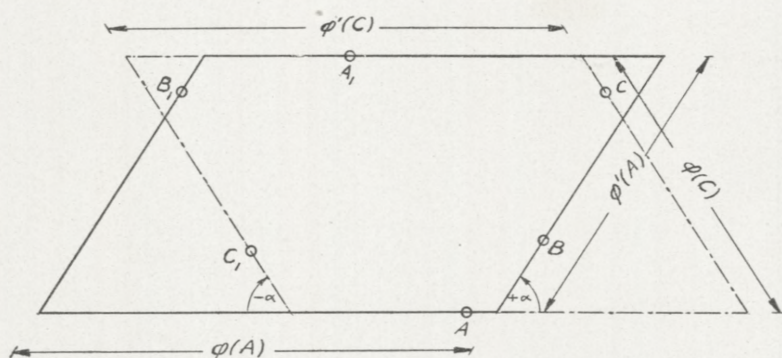


Fig. 4.

entstehenden Parallelogramm seien die Längen der zu x , resp. x' parallelen Seiten:

$$\varphi = \varphi(X) \quad \text{und} \quad \varphi' = \varphi'(X).$$

$\varphi(X)$ und $\varphi'(X)$ ändern sich stetig mit der Lage von X .

Wir wählen nun einen festen Punkt A auf $\bar{\gamma}$; die Tangente a in A drehen wir um $+\alpha$ in die Lage b und $-\alpha$ in die Lage c und ziehen die zu a, b, c parallelen Tangenten von $\bar{\gamma}$. Ihre Berührungspunkte seien A, A_1, B, B_1, C, C_1 . (Siehe Fig. 4). Nach passender Numerirung werden sie beim positiven Umlauf der Kurve in der Reihenfolge A, B, C, A_1, B_1, C_1 angetroffen.

Da laut Fig. 4

$$\varphi(A) = \varphi'(C) \quad \text{und} \quad \varphi'(A) = \varphi(C)$$

ist, gibt es auf dem Bogen ABC einen Punkt X_0 , in welchem die stetige Funktion $\varphi(X) - \varphi'(X)$ verschwindet. Aus

$$\varphi(X_0) = \varphi'(X_0)$$

folgt die Richtigkeit unserer Behauptung.

Wir werden den Satz nur für $\alpha = 60^\circ$ in Anspruch nehmen und sprechen ihn für diesen Fall, wie folgt, aus: Unter den berührenden Parallelogrammen der regulären Kurve $\bar{\gamma}$ gibt es ein solches, das von einer Diagonalen in zwei gleichseitige Dreiecke zerlegt wird.

13^o. Als weitere Vorbereitung betrachten wir alle Punkte L ausserhalb γ , von welchen aus γ unter 120° gesehen wird. Ihre Gesamtheit bildet eine Jordan-Kurve $\bar{\lambda}$. Es sei nämlich O ein Punkt innerhalb γ . Dann liegt auf jedem von O ausgehenden Halbstrahl ein und nur ein Punkt L . Der Radiusvektor OL hängt stetig von der Richtung φ des Halbstrahles OL ab. Dieses folgt daraus, dass der Winkel $\alpha = \alpha(P)$, $0 < \alpha \leq 180^\circ$ der beiden von P an γ gelegten Stützgeraden stetig von der Lage von P abhängt. Also setzen die Punkte L die Jordan-Kurve

$$OL = r = r(\varphi)$$

zusammen.

14^o. Wir ziehen ein Berührungspallelogramm $L_1 L_2 L_3 L_4$ zu γ , das durch die Diagonale $L_1 L_3$ in zwei gleichseitige Dreiecke zerlegt wird. L_1 und L_3 liegen auf $\bar{\lambda}$.

Wir bewegen die Konfiguration der drei Halbstrahlen $L_1 L_2$, $L_1 L_3$ und $L_1 L_4$ stetig so, dass L_1 längs $\bar{\lambda}$ von L_1 nach L_3 wandert und die Halbstrahlen $L_1 L_2$ und $L_1 L_4$ die Kurve $\bar{\gamma}$ ständig berühren. In jedem Moment zerschneidet der

Halbstrahl $L_1 L_3$ die Kurve $\bar{\gamma}$ in zwei Bogen; der eine liegt auf dem Winkel $\sphericalangle L_2 L_1 L_3$, der andere auf $\sphericalangle L_3 L_1 L_4$. Diese Bogen haben von der Geraden $L_1 L_3$ Maximaldistanzen ξ und η , die sich bei der Bewegung stetig ändern. Da $(\xi - \eta)$ in der Anfangs- und Endlage entgegengesetzt-gleiche Werte haben, ist in einem Zwischenmoment $\xi - \eta = 0$, also $\xi \leq \frac{1}{2}$ und $\eta \leq \frac{1}{2}$. In diesem Moment soll $L_1 L_3$ die Lage $L_1^\circ L_3^\circ$ haben.

Legt man γ so auf die Ebene des Sechseckes, dass L_1° in eine Ecke des Sechseckes fällt und der Halbstrahl $L_1^\circ L_3^\circ$ den Mittelpunkt des Sechseckes aufnimmt, so ist die ganze Figur γ auf dem Sechseck T_3 enthalten.

15°. In T_3 ziehen wir den Kreis, der die sechs Seiten von T_3 tangirt und zu diesem die Tangenten, die auf die Symmetrieaxen des Sechsecks senkrecht stehen. Sie schneiden auf dem Sechseck Dreiecke ab, die wir mit $\Delta_1, \Delta_2, \dots, \Delta_6$ bezeichnen.

Plazirt man eine Menge μ auf T_3 , so wird von zwei gegenüberliegenden Dreiecken höchstens eines Punkte von μ enthalten; im ganzen werden also höchstens drei von den 6 Dreiecken belegt sein. Ob nun von diesen 3, 2 oder keine cirkular benachbart sind: auf jeden Fall können Δ_1 und Δ_3 freigehalten werden. Also ist das in Fig. 3 starck ausgezogene Achteck eine brauchbare Tafel. Ihr Flächenmass ist

$$\tau_4 = \tau(T_4) = 2 - \frac{2\sqrt{3}}{3} < 0,8454,$$

also ist

$$\tau_0 < 0,8454.$$

Dieses ist die beste obere Approximation, die ich für τ_0 finden konnte.

3. Numerische untere Näherungswerte für τ_0 .

1^o. Um die triviale untere Unbestimmtheitsgrenze $\frac{\pi}{4}$ von τ_0 zu verschärfen, kann man so verfahren: Man zeichnet in einer Ebene das gleichseitige Dreieck mit der Seitenlänge 1 und den Kreis mit dem Durchmesser 1. Die kleinste konvexe Tafel, die die beiden Figuren in der betreffenden gegenseitigen Lage enthält, heisse G , das Flächenmass von G sei g und g_0 sei die untere Grenze aller Zahlen g . Da jede brauchbare Tafel T eine Tafel G enthält, ist $\tau_0 \geq g_0$.

Der Wert von g_0 ist, wie wir weiter unten berechnen werden, gleich $\frac{\pi}{8} + \frac{\sqrt{3}}{4} > 0,8257$. Damit verschärft sich (1) in die Ungleichung

$$0,8257 < \tau_0 < 0,8454$$

und der Wert 0,8357 weicht von τ_0 um weniger als \pm Ein Hundertstel ab.

Die Berechnung von g_0 führe ich detaillirt aus, weil gewisse hierbei nötige Stetigkeitsbetrachtungen vielleicht auch sonstwo Anwendung finden können.

2^o. Es sei v eine ebene, abgeschlossene, konvexe Punktmenge, ihre Grenze sei \bar{v} . Um jeden Punkt von v (nicht \bar{v} sondern v) schlagen wir einen Kreis mit dem Radius $\rho \geq 0$. Alle diese abgeschlossenen Kreisflächen bilden eine Menge $u = u(v, \rho)$; ihre Grenze sei \bar{u} . Die Menge u ist abgeschlossen und konvex. Für $\rho = 0$ ist $u \equiv v$ und $\bar{u} \equiv \bar{v}$. Für $\rho > 0$ verläuft \bar{v} innerhalb \bar{u} . Jeder Punkt von \bar{u} resp. \bar{v} hat von \bar{v} resp. \bar{u} die Entfernung ρ . Deshalb heisst \bar{u} eine äussere Parallellkurve von \bar{v} .

Um den Punkt P von v kann man einen grössten Kreis schlagen, dessen abgeschlossene Scheibe ganz in v liegt;

sein Radius sei $\sigma = \sigma(P)$. Der Wert von σ ist ≥ 0 , jenachdem P innerhalb oder auf \bar{v} liegt; $\sigma(P)$ ändert sich stetig mit der Lage von P ; der Maximalwert von $\sigma(P)$ sei $r = r(v)$.

Wir wählen einen Wert $0 \leq \rho \leq r$ und betrachten alle Punkte von v , für welche $\sigma(P) \geq \rho$ ist. Diese Punkte bilden eine Menge $v = v(v, \rho)$, $\rho \leq r$. Für $\rho = 0$ ist $v(v, \rho) \equiv v$. Die Menge v ist abgeschlossen und konvex. Ihre Grenze \bar{v} verläuft für $\rho > 0$ innerhalb \bar{v} .

Jeder Punkt von \bar{v} hat von \bar{v} die Entfernung ρ ; aber ein Punkt von \bar{v} kann von \bar{v} auch eine Entfernung, die grösser als ρ ist, haben.

Trotz der unvollständigen Analogie soll \bar{v} eine innere Parallellkurve von \bar{v} heissen.

Da das Jordan-sche Flächenmass von \bar{v} den Wert Null hat, bestehen die Beziehungen:

$$\begin{aligned} \text{Flächenmass von } u(v, \rho) &\rightarrow \text{Flächenmass von } v & (5) \\ \text{wenn } \rho &\rightarrow 0 \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} \text{Flächenmass von } v(v, \rho) &\rightarrow \text{Flächenmass von } v & (6) \\ \text{wenn } \rho &\rightarrow 0. \end{aligned}$$

3°. Die kleinste konvexe Punktmenge, die eine beschränkte Menge enthält, soll nach dem Vorschlag des Herrn BLASCHKE die konvexe Hülle jener Menge heissen.

Es seien α und β zwei konvexe Bereiche, die konvexe Hülle von $(\alpha + \beta)$ heisse γ . Wir bilden die Mengen $u(\alpha, \rho)$, $u(\beta, \rho)$ und $u(\gamma, \rho)$. Dann ist $u(\gamma, \rho)$ die konvexe Hülle von $[u(\alpha, \rho) + u(\beta, \rho)]$. Denn ein Punkt von γ , der nicht zu $(\alpha + \beta)$ gehört, liegt auf einer Strecke, die einen Punkt von α mit einem Punkt von β verbindet.

Weiters bilden wir die Mengen $v(\alpha, \rho)$, $v(\beta, \rho)$ und $v(\gamma, \rho)$.

Die konvexe Hülle von $[v(\alpha, \rho) + v(\beta, \rho)]$ ist nicht notwendig die Menge $v(\gamma, \rho)$, wie man an Beispielen zeigt, aber sie ist in $v(\gamma, \rho)$ enthalten. Des weiteren besteht folgende Beziehung:

Die Zahl $\rho_0 > 0$ sei fixirt. Dann ist $v(\gamma, \rho_0)$ in der Hülle von $[v(\alpha, \rho) + v(\beta, \rho)]$ für alle hinreichend kleinen Werte von ρ enthalten.

Diese Beziehung beweist man wie folgt:

Da bei $\rho' < \rho''$ die Hülle von $[v(\alpha, \rho'') + v(\beta, \rho'')]$ in der Hülle von $[v(\alpha, \rho') + v(\beta, \rho')]$ enthalten ist, kann man durch die Methode der Einschachtelung schliessen:

Tritt $v(\gamma, \rho_0)$ aus der Hülle aller $[v(\alpha, \rho) + v(\beta, \rho)]$, $\rho > 0$ heraus, so gibt es einen Punkt P von $v(\gamma, \rho_0)$, der ausserhalb der Hülle aller $[v(\alpha, \rho) + v(\beta, \rho)]$, $\rho > 0$ liegt.

Die Beziehung ist also bewiesen, wenn wir zeigen:

Ein beliebig fixirter Punkt P innerhalb $\bar{\gamma}$ liegt innerhalb der Hülle von $[v(\alpha, \rho) + v(\beta, \rho)]$, wenn $\rho = \rho(P)$ hinreichend klein gewählt wird.

Dieses letztere ist aber leicht einzusehen; ziehen wir nämlich zwei Sehnen P_1P_2 und P_3P_4 von $\bar{\gamma}$, die sich in P schneiden. Die Hülle von $[v(\alpha, \rho) + v(\beta, \rho)]$ wird P im Innern enthalten, wenn sie in hinreichend kleine Umgebungen der Punkte P_i , $i = 1, 2, 3, 4$ eindringt.

Nun ist P_i entweder auf der Grenze von α , oder auf der Grenze von β , oder auf einer Strecke, die einen Grenzpunkt von α mit einem Grenzpunkt von β verbindet.

Im ersten und zweiten Fall wird die Vereinigungsmenge $[v(\alpha, \rho) + v(\beta, \rho)]$, im dritten Fall die Hülle dieser Vereinigungsmenge in eine vorgeschriebene Umgebung von P_i eindringen, wenn $\rho < \rho_i$ ist. Für $\rho < \text{Min.}(\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4)$ liegt dann P im Inneren der Hülle von $[v(\alpha, \rho) + v(\beta, \rho)]$.

4⁰. Jetzt kann man in aller Strenge den (sehr plausibeln) Satz beweisen:

Hält man α fest und bewegt β stetig, so ändert sich das Flächenmass von γ stetig; mit andern Worten:

Die Kurve β werde in die Lage β' verschoben; hierbei komme der Punkt P von β nach P' und die grösste der Strecken PP' habe die Länge d . Das Flächenmass der Hülle von $(\alpha + \beta)$ geht über in das Flächenmass der Hülle von $(\alpha + \beta')$ und erleidet eine Änderung e .

Wird ε beliebig angegeben, so gibt es ein $\delta = \delta(\varepsilon)$ so, dass bei jeder Verschiebung von β , für welche $d < \delta$ ist, $e < \varepsilon$ sein wird.

Beweis: Wir wählen ein δ_1 so, dass das Flächenmass von $[u(\gamma, \delta_1) - \gamma]$ kleiner sei, als ε . Ist bei einer Verschiebung $d < \delta_1$, so ist $(\alpha + \beta')$ in $[u(\alpha, \delta_1) + u(\beta, \delta_1)]$, also in $u(\gamma, \delta_1)$ enthalten; d. h. das Flächenmass der Hülle ist nach oben stetig.

Ferner wählen wir δ_2 so, dass das Flächenmass von $[\gamma - v(\gamma, \delta_2)]$ kleiner als ε sei und hierauf ein δ_3 so, dass $v(\gamma, \delta_2)$ in der Hülle von $[v(\alpha, \delta_3) + v(\beta, \delta_3)]$ enthalten ist. Ist bei einer Verschiebung $d < \delta_3$, so ist $v(\beta, \delta_3)$ in β' , also die Hülle von $[v(\alpha, \delta_3) + v(\beta, \delta_3)]$ in der Hülle von $(\alpha + \beta')$ enthalten; d. h. das Flächenmass der Hülle ist nach unten stetig.

5⁰. Kommt bei festgehaltenem α und variabel gelagertem β das Flächenmass der Hülle von $(\alpha + \beta)$ der Zahl h_0 beliebig nahe, so gibt es eine Lage von β , in welcher das Flächenmass der Hülle genau $= h_0$ ist.

Es sei nämlich das Dreieck ABC mit β starr verbunden; einer Folge von Lagen der Figur β , für welche die Flächen-

masse der Hülle gegen h_0 konvergieren, entspricht eine Folge von Dreieckslagen $A_n B_n C_n$. Ein Häufungsdreieck sei $A_0 B_0 C_0$, die entsprechende Lage von β sei β_0 . Die Hülle von $(\alpha + \beta_0)$ hat laut dem oben bewiesenen Satz ein Mass, das weder grösser, noch kleiner sein kann, als h_0 .

6°. Wir kehren jetzt zur Bestimmung des Zahlenwertes von g_0 zurück. Nach dem soeben dargelegten ist g_0 nicht nur untere Grenze, sondern auch Minimum der Menge der Zahlen g ; es soll die zugehörige Tafel G_0 vom Flächenmass g_0 aufgesucht werden.

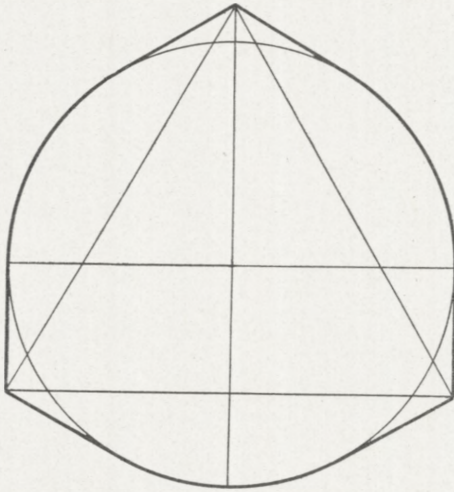


Fig. 5.

Es liegt nahe zu vermuten, dass G_0 durch diejenige gegenseitige Lage von Kreis und Dreieck bestimmt wird, in welcher Kreis- und Dreiecksmittelpunkt zusammenfallen. In dieser

Lage entsteht die in Fig. 5 dargestellte Tafel G_1 mit dem Flächenmass

$$g_1 = \frac{\pi}{8} + \frac{\sqrt{3}}{4}.$$

Wir werden zeigen, dass in der Tat $g_0 = g_1$ ist. Hierzu betrachten wir alle möglichen gegenseitigen Lagerungen der beiden Figuren.

7°. Liegt der Kreismittelpunkt ausserhalb oder auf der Dreieckslinie, so ist $g > \frac{\pi}{8} + \frac{\sqrt{3}}{4}$, wie eine durch den

Kreismittelpunkt gehende Stützgerade der Dreiecksfläche zeigt. Beim Aufsuchen von G_0 haben wir also nur gegenseitige Lagen der zwei Figuren zu betrachten, bei welchen der Mittelpunkt O ($x = 0, y = 0$) des Kreises $x^2 + y^2 = \frac{1}{4}$ innerhalb der Dreiecksfläche ABC liegt.

8^o. Hat der Punkt U den Abstand $u \geq \frac{1}{2}$ vom Kreismittelpunkt, so hat die konvexe Hülle von (Kreis + U) das Flächenmass

$$\frac{\pi}{4} + f(u) = \frac{\pi}{4} + \frac{1}{4} \left[\sqrt{4u^2 - 1} - \arccos \frac{1}{2u} \right],$$

$$u \geq \frac{1}{2}, \quad 0 \leq \arccos \frac{1}{2u} < \frac{\pi}{2}.$$

Bemerken wir, dass $f'(\frac{1}{2}) = 0$ ist und dass $f(u)$ und $f'(u)$ für $u \geq \frac{1}{2}$ stetig wachsen.

9^o. Liegt die Dreiecksecke A innerhalb des Kreises $x^2 + y^2 = \frac{1}{4}$ und dringt die Gerade BC in den Kreis nicht ein, so ist

$$g \geq \frac{\pi}{8} + \frac{1}{2} > g_1,$$

wie die zu BC parallele und durch O ziehende Sehne von G zeigt. Liegt A innerhalb des Kreises und dringt BC in den Kreis ein, so ist

$$g = \frac{\pi}{4} + f(b) + f(c),$$

wo b und c die Abstände OB und OC bedeuten. Dreht man das Dreieck so um B , dass C sich O nähert, so bleibt $f(b)$ unverändert und $f(c)$ nimmt ab. Also liegt auf der Tafel G_0 kein Eckpunkt des Dreiecks innerhalb des Kreises.

10^o. Liegt A auf der Kreisperipherie, etwa im Punkte $(x = -\frac{1}{2}, y = 0)$, so liegen B und C auf der Halbebene $x > 0$. Bei einer Verschiebung des Dreiecks um ξ in der Richtung der x -Achse ist für $g = g(\xi)$

$$\frac{dg(\xi)}{d\xi} = f'(a) \frac{da}{d\xi} + f'(b) \frac{db}{d\xi} + f'(c) \frac{dc}{d\xi},$$

wo a, b, c die Distanzen der Dreiecksecken vom Kreismittelpunkt bedeuten. Da

$$f'(a) = 0, \quad f'(b) > 0, \quad f'(c) > 0, \quad \left(\frac{db}{d\xi}\right)_{\xi=0} > 0, \quad \left(\frac{dc}{d\xi}\right)_{\xi=0} > 0$$

ist, kann die Lage $\xi = 0$ nicht das Minimum von g liefern.

Daher kommen für G_0 nur Lagen in Betracht, in welchen jeder Eckpunkt des Dreiecks ausserhalb des Kreises fällt und jede Seite des Dreiecks in den Kreis eindringt. In einer solchen Lage ist

$$g = \frac{\pi}{4} + f(a) + f(b) + f(c).$$

11^o. Es seien nun a, b, c nicht alle gleich, z. Bp. sei $b > c$. Der Eckpunkt A liege wieder auf der negativen x -Achse, B über, C unter der x -Achse. Verschieben wir das Dreieck in der Richtung der y -Achse um η , so ist für $g = g(\eta)$

$$\left(\frac{dg(\eta)}{d\eta}\right)_{\eta=0} = f'(a) \left(\frac{da}{d\eta}\right)_{\eta=0} + f'(b) \left(\frac{db}{d\eta}\right)_{\eta=0} + f'(c) \left(\frac{dc}{d\eta}\right)_{\eta=0}.$$

Hierbei ist

$$\left(\frac{da}{d\eta}\right)_{\eta=0} = 0, \quad \left(\frac{db}{d\eta}\right)_{\eta=0} > 0, \quad \left(\frac{dc}{d\eta}\right)_{\eta=0} < 0, \quad f'(b) > 0, \quad f'(c) > 0,$$

und

$$\left(\frac{db}{d\eta}\right)_{\eta=0} = \sin \beta, \quad \left(\frac{dc}{d\eta}\right)_{\eta=0} = \sin \gamma,$$

wo β und γ die Winkeln bedeuten, die die Halbstrahlen OB und OC mit der positiven x -Achse einschliessen. Elementargeometrisch zeigt man, dass $\sin \beta > 0$, $\sin \gamma < 0$ und $|\sin \beta| > |\sin \gamma|$ ist. Hieraus folgt

$$\left(\frac{dg(\eta)}{d\eta} \right)_{\eta=0} > 0,$$

d. h. die betrachtete Lage ABC kann für g nicht den Wert g_0 ergeben.

Die einzige übrige Möglichkeit ist

$$a = b = c, \text{ also ist } g_0 = g_1.$$

12°. Der Apparat, der für diesen bescheidenen Specialfall angewendet wurde, kann, wie ich glaube, nicht wesentlich vereinfacht werden, wenn man nur einen wirklichen Beweis führen will.

Die in Fig. 5 dargestellte Tafel ist auch fähig das Kreisbogendreieck von der konstanten Breite 1 aufzunehmen. Bei dem Versuch, andere Paare von exponirten Figuren zu kombiniren, kam ich zu keiner weiteren Verschärfung der unteren Grenze von τ_0 .

Dann versuchte ich die kleinste Tafel zu bestimmen, die drei gegebene Figuren aufnimmt. Hierbei stiess ich aber auf alle Schwierigkeiten des allgemeinen Problems.

13°. Die Tafel G_1 ist keine Minimaltafel. So ist es beispielweise nicht möglich das reguläre Kreisbogenfünfeck von der konstanten Breite 1 auf G_1 zu plaziren.

14°. Es sei auch bemerkt, dass G_1 eine und die einzige unter den Tafeln G ist, für welche der Umfang $u = u(G)$ ein Minimum ist.

Der Umfang von G_1 ist

$$u_1 = 4g_1 = \frac{\pi}{2} + \sqrt{3}.$$

Dass jede von G_1 verschiedene Tafel G einen Umfang $u > u_1$ hat, sieht man wie folgt ein:

Liegt der Kreismittelpunkt nicht innerhalb der Dreiecksfläche, so ist

$$u \geq \frac{\pi}{2} + 2 > u_1;$$

denn werden C und der Kreismittelpunkt durch die Gerade AB getrennt, oder liegt O auf der Geraden AB , so teilt die Gerade AB den Umfang von G in zwei Bogen, deren einer $\geq \frac{\pi}{2}$, der andere ≥ 2 ist.

Liegt O innerhalb der Dreiecksfläche, A innerhalb des Kreises und dringt die Gerade BC nicht in den Kreis ein, so ziehe man die Sehne KL von G , die durch den Kreismittelpunkt geht und parallel zu BC läuft. Einer der durch K und L begrenzten Bogen von G ist $\geq \frac{\pi}{2}$, der andere ≥ 2 , da der Abstand der Geraden BC und KL zumindest $\frac{1}{2}$ ist. Also ist in einem solchen Fall wieder

$$u > u_1.$$

Bei jeder anderen Lagerung von Kreis und Dreieck besteht der Umfang von G aus Bogen- und Tangentstücken des Kreises $x^2 + y^2 = \frac{1}{4}$; dann ist aber Umfang und Flächenmass von G proportional und man hat

$$u = 4g \geq 4g_1 = u_1$$

und das Gleichheitszeichen gilt nur für die Tafel G_1 .

4. Existenz von minimalen Tafeln.

¹⁰. Zuletzt beweise ich, dass es brauchbare Tafeln vom Flächenmass τ_0 wirklich gibt. Der Schlüssel

des Beweises ist der schöne Satz des Herrn BLASCHKE über konvergente Folgen konvexer Gebiete,¹ der für uns in folgender Fassung in Betracht kommt:

$\mu_1, \mu_2, \mu_3, \dots$ sei eine Folge von ebenen, abgeschlossenen, konvexen Gebieten; jedes μ_i sei im Kreise $x^2 + y^2 \leq R^2$ enthalten und jedes enthalte den Kreis $x^2 + y^2 \leq r^2$.

Dann gibt es eine Teilfolge $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots$ der Folge der μ_i und ein konvexes Gebiet ν mit folgenden Eigenschaften:

1) Wird $\rho > 0$ beliebig angegeben, so sind alle $\nu_{k+1}, \nu_{k+2}, \nu_{k+3}, \dots$ in $u(\nu, \rho)$ enthalten, wenn $k = k(\rho)$ passend gewählt wird; 2) wird $0 < \rho < r$ beliebig angegeben, so ist der Bereich $v(\nu, \rho)$ in allen $\nu_{l+1}, \nu_{l+2}, \nu_{l+3}, \dots$ enthalten sein, wenn $l = l(\rho)$ hinreichend gross gewählt wird.

Aus diesen Beziehungen folgt dann:

$$\begin{aligned} \text{Flächenmass von } \nu_k &\rightarrow \text{Flächenmass von } \nu \\ \text{wenn } k &\rightarrow \infty. \end{aligned} \quad (7)$$

Wir denken uns nun eine brauchbare Tafel T_n so bestimmt, dass ihr Flächenmass $< \tau_0 + \frac{1}{n}$ sei und legen sie so in die Ebene, dass der Mittelpunkt des in T_n enthaltenen grössten Kreises auf den Punkt $x = 0, y = 0$ falle. In dieser Lage soll die Tafel μ_n heissen; die durch die Teilfolge $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots$ bestimmte Grenztafel ν hat dann laut (7) das Flächenmass τ_0 ; ν ist aber eine brauchbare Tafel.

Es sei nämlich γ eine konvexe Kurve vom Durchmesser 1, ABC ein mit γ starr verbundenes Dreieck; γ_i sei eine Lage von γ , die in ν_i enthalten ist; dabei komme ABC in die Lage $A_i B_i C_i$. Ein Häufungsdreieck der Folge $A_1 B_1 C_1$,

¹⁾ Kreis und Kugel. Leipzig 1915, pg. 62.

$A_2 B_2 C_2, A_3 B_3 C_3, \dots$ sei $A^0 B^0 C^0$, die entsprechende Lage von γ heiße γ^0 . Dann ist γ^0 in v enthalten.

Ist nämlich P^0 ein Punkt auf γ^0 , so ist er Häufungspunkt der Menge der homologen Punkte P_1, P_2, P_3, \dots . Von einem $k = k(\rho)$ angefangen liegen alle Punkte $P_{k+1}, P_{k+2}, P_{k+3}, \dots$ innerhalb $u(v, \rho)$, da ja die Kurven $\gamma_{k+1}, \gamma_{k+2}, \gamma_{k+3}, \dots$ auf Tafeln, die innerhalb $u(v, \rho)$ liegen, placiert sind. Hieraus folgt, dass P^0 nicht ausserhalb v liegen kann.

2⁰. Der Beweis ist — freilich dank des BLASCHKE-schen Satzes — überaus einfach; es ist mir aber nicht gelungen zu entscheiden, ob es eine oder mehrere Tafeln T vom Masse τ_0 gibt.

3⁰. Nachdem die Existenz von Minimaltafeln nachgewiesen ist, kann man die Ungleichung $\tau_0 \geq g_0$ in $\tau_0 > g_0$ verschärfen. Enthält nämlich die Tafel T_0 die Tafel G_1 , so ist laut III. 13⁰ die Tafel G_1 ein echter Teil von T_0 . Enthält T_0 die Tafel G_1 nicht, so enthält sie eine von G_1 verschiedene Tafel G , die schon für sich ein Mass $> g_1$ hat.

4⁰. Ein zum behandelten duales Problem ist das folgende:

Unter allen Tafeln T , welche die Ueberdeckungseigenschaft haben, sind diejenigen festzustellen, deren Umfang $u = u(T)$ minimal ist.

Die Existenz der Lösung wird genau, wie bei dem ersten Problem, nachgewiesen. Ist u_0 der minimale Umfang, so ist

$$4g_0 < u_0 \leq u(T_4)$$

oder

$$3,302 < u_0 < 3,382,$$

und der Wert 3,342 gibt u_0 bis auf $\pm \frac{4}{100}$ genau an.

Offen bleibt die Frage, ob die Lösung des zweiten Problems eindeutig ist und ob die beiden Probleme eine gemeinsame Lösung besitzen. Nach Form, Flächenmass und Umfang von T_4 wird man es für wahrscheinlich ansehen können, dass beide Probleme je eine Lösung haben und dass diese Lösung für beide von derselben Form ist.

København, August 1919.

Dr. Julius Pál
aus Győr, Ungarn.

DET KGL. DANSKE
VIDENSKABERNES SELSKABS SKRIFTER

NATURVIDENSKABELIG OG MATHEMATISK AFDELING

8^{DE} RÆKKE

	Kr. Ø.
I., 1915—1917	10,75
1. PRYTZ, K. og J. N. NIELSEN: Undersøgelser til Fremstilling af Normaler i Metersystemet grundet paa Sammenligning med de danske Rigsprototyper for Kilogrammet og Meteren. 1915.....	1,55
2. RASMUSSEN, HANS BAGGESGAARD: Om Bestemmelse af Nikotin i Tobak og Tobaksextrakter. En kritisk Undersøgelse. 1916....	1,75
3. CHRISTIANSEN, M.: Bakterier af Tyfus-Coligruppen, forekommende i Tarmen hos sunde Spædkalve og ved disses Tarminfektioner. Sammenlignende Undersøgelser. 1916	2,25
4. JUEL, C.: Die elementare Ringfläche vierter Ordnung. 1916....	0,60
5. ZEUTHEN, H. G.: Hvorledes Mathematiken i Tiden fra Platon til Euklid blev en rationel Videnskab. Avec un résumé en français. 1917	8,00
II., 1916—1918 (med 4 Tavler)	11,50
1. JØRGENSEN, S. M.: Det kemiske Syrebegrebs Udviklingshistorie indtil 1830. Efterladt Manuskript, udgivet af OVE JØRGENSEN og S. P. L. SØRENSEN. 1916	3,45
2. HANSEN-OSTENFELD, CARL: De danske Farvandes Plankton i Aarene 1898—1901. Phytoplankton og Protozoer. 2. Protozoer; Organismer med usikker Stilling; Parasiter i Phytoplanktonter. Med 4 Figurgrupper og 7 Tabeller i Teksten. Avec un résumé en français. 1916	2,75
3. JENSEN, J. L. W. V.: Undersøgelser over en Klasse fundamentale Uligheder i de analytiske Funktioners Teori. I. 1916.....	0,90
4. PEDERSEN, P. O.: Om Poulsen-Buen og dens Teori. En Experimentalundersøgelse. Med 4 Tavler. 1917.....	2,90
5. JUEL, C.: Die gewundenen Kurven vom Maximalindex auf einer Regelfläche zweiter Ordnung. 1917.....	0,75
6. WARMING, EUG.: Om Jordudløbere. With a Résumé in English. 1918	3,65
III., 1917—1919 (med 14 Kort og 12 Tavler)	26,00
1. WESENBERG-LUND, C.: Furesøstudier. En bathymetrisk-botanisk zoologisk Undersøgelse af Mølleaaens Søer. Under Medvirkning af Oberst M. J. SAND, Mag. J. BOYE PETERSEN, Ffu A. SEIDELIN RAUNKJÆR og Mag. sc. C. M. STEENBERG. Med 7 bathymetriske Kort, 7 Vegetationskort, 8 Tavler og ca. 50 i Texten trykte Figurer. Avec un résumé en français. 1917	22,00
2. LEHMANN, ALFR.: Stofskifte ved sjælelig Virksomhed. With a Résumé in English. 1918.....	3,15
3. KRAMERS, H. A. Intensities of Spectral Lines. On the application of the Quantum Theory to the problem of the relative intensities of the Components of the fine structure and of the stark effect of the lines of the hydrogen spectrum. With 4 plates, 1919.....	9,50
V., (under Pressen).	
1. BJERRUM, NIELS u. KIRSCHNER, AAGE: Die Rhodanide des Goldes und das freie Rhodan. Mit einem Anhang über das Goldchlorid. 1918	3,50

MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

1. BIND (KR. 8,80):

Kr. Ø.

1. CHRISTIANSEN, C.: Experimentalundersøgelser over Gnidnings- elektricitetens Oprindelse. VI. 1917	0.25
2. KNUDSEN, MARTIN: Fordampning fra Krystaloverflader. 1917.	0.25
3. BRØNSTED, J. N., og PETERSEN, AGNES: Undersøgelser over Om- dannelsen af reciproke Saltpar, samt over Benzidin-Benzidinsulfat- Ligevægten. Affinitetsstudier XI. 1917	0.60
4. ANDERSEN, A. F.: Sur la multiplication de séries absolument convergentes par des séries sommables par la méthode de Cesàro. 1918	0.90
5. BRØNSTED, J. N.: En thermodynamisk Relation mellem Blandingsaffiniteterne i delvis mættede Opløsninger og dens Anvendelse til Affinitetsbestemmelse. Affinitetsstudier XII. 1918 ...	0.90
6. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les polynomes d'Hermite. 1918	1.75
7. PEDERSEN, P. O.: Om Townsends Teori for Stødionisation. 1918	0.30
8. KØHL, TORVALD: Stjernesked over Danmark og nærmeste Om- lande 1913—1917. 1918	0.30
9. TSCHERNING, M.: Moyens de contrôle de verres de lunettes et de systèmes optiques en général. 1918	0.45
10. TSCHERNING, M.: Une échelle de clarté, et remarques sur la vision à faible éclairage. 1918.....	0.70
11. PEDERSEN, P. O.: On the Lichtenberg Figures. Part I. A preliminary investigation. 1919	1.75
12. KROGH, AUGUST: The Composition of the Atmosphere. An account of preliminary investigations and a programme. 1919 ..	0.45
13. HARTMANN, JUL.: Om en ny Metode til Frembringelse af Lydsvingninger. 1919	1.25
14. CHRISTIANSEN, J. A.: On the Reaction between Hydrogen and Bromine. 1919	0.65
15. TSCHERNING, M.: La théorie de Gauss appliquée à la réfraction par incidence oblique. 1919	1.25

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 3.

ET METALS FORDAMPNINGS- HASTIGHED I EN LUFTART

AF

SOPHUS WEBER



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL.

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1920

§ 1. Et Stofs Fordampningshastighed under forskellige fysiske Omstændigheder har tidligere været Genstand for en Række Undersøgelser, idet man baade har undersøgt Fordampningshastigheden i Vakuum¹ og i en Luftatmosfære,² naar denne er i Temperaturligevægt med det fordampende Stof. Da det imidlertid ogsaa er af stor Betydning at kende et Stofs Fordampningshastighed samt dennes Afhængighed af Luftartens Tryk og fysiske Egenskaber, naar der er Forskel mellem Stoffets og den omgivende Luftarts Temperatur, skal jeg i det følgende prøve paa at behandle dette Spørgsmaal. Dette Problems Løsning har ogsaa Interesse for Glødelampeindustrien, siden man i de saakaldte Halv wattlamper omgiver Glødelegemet med en Luftart for at formindske dettes Fordampning. Paa denne Maade forhindres det nemlig, at Wolfram molekylerne, saaledes som i Vakuumlampen, flyver retlinet hen til Glasvæggen; i Stedet herfor foregaar der i Halv wattlampen en Diffusion af Wolfram molekyler gennem den omgivende Luftart.

Havde vi nu her at gøre med en stillestaaende Luftart, var Problemet ganske simpelt. I dette Tilfælde vilde Wolfram molekylernes Diffusionshastighed, og altsaa ogsaa Glødelegemets Vægttab, være omvendt proportional med Luftartens Tryk, men dette gælder naturligvis ikke her, da

¹ MARTIN KNUDSEN: Ann. d. Ph. 47, p. 697, 1915. I. LANGMUIR: Ph. Review. 2, p. 329, 1913.

² J. STEFAN: Wien. Ber. 83, p. 943, 1881. J. v. PALLICH: Wien. Ber. 106, p. 384, 1897.

Glødelegemetets højere Temperatur giver Anledning til Strømninger i Luftarten, og disse gør ogsaa deres Indflydelse gældende paa Diffusionens Forløb.

For at undersøge, hvorledes Fordampningshastigheden herved forandres, maa vi først beregne disse Strømninger og derpaa deres Indflydelse paa Diffusionen, men netop Beregningen af de Strømninger, som opstaar ved den frie Konvektion, er et saa vanskeligt matematisk Problem, at det endnu ikke er lykkedes at gennemføre den matematiske Behandling^{1,2}.

I et enkelt Tilfælde er det imidlertid muligt at undersøge dette med Tilnærmelse, idet vi gør Brug af forskellige Antagelser, som L. LORENZ³ har anvendt ved Beregningen af en vertikal Plades Varmetab, naar denne afkøles frit i Luften.

§ 2. Lad os betragte en uendelig bred, lodret staaende Plade (Fig. 1), hvis Højde er H , og hvis Temperatur er

¹ Sml. A. OBERBECK: Ann. d. Ph. VII, 1879. p. 271.

² Beregning af et Legemes Varmetab i strømmende Vædsker er behandlet af BOUSSINESQ (Théorie analytique de la chaleur, II, 1903) og af A. RUSSELL (Ph. Mag. 20, 1910, p. 591). Gaaende ud fra at Vædsken er diatherman, gnidningsfri og usammentrykkelig, samt at Strømningens Forløb ikke forandres ved Temperaturfaldet, kan BOUSSINESQ gennemføre den matematiske Behandling i enkelte Tilfælde. Gaar man ud fra de samme Forudsætninger, er det ogsaa muligt at beregne Legemetets Fordampningshastighed. Man finder saaledes, hvis man betragter en Cylinder, som har Diametren $2r$, og som befinder sig i en strømmende Luftart eller Vædske, hvis Strømningsretning er vinkelret paa Cylinderens Akse, og hvis Strømningshastighed i stor Afstand fra Cylinderen er w , at den fra Cylinderens Overflade bortdiffunderede Mængde, h , pr. cm^2 og per sec. er bestemt ved:

$$h = \frac{4}{\pi} \sqrt{\frac{w \cdot D}{\pi \cdot r}} \cdot \sigma_0,$$

hvor D er Diffusionskoefficienten og σ_0 Concentrationen ved Cylinderens Overflade. Jeg skal imidlertid i en senere Afhandling komme nærmere ind paa disse Beregninger.

³ L. LORENZ: Ann. d. Ph. XIII, 1881, p. 582.

$T + \theta_0$, medens den omgivende Lufts Temperatur i uendelig Afstand fra Pladen er T . Med LORENZ kan vi nu med Tilnærmelse antage, at de opstaaede Strømninger kun foregaar vertikalt, altsaa parallelt med Pladen, og at Strømningshastigheden, w , alene afhænger af Afstanden fra Pladen, altsaa alene afhænger af x -Koordinaten. I dette Tilfælde er

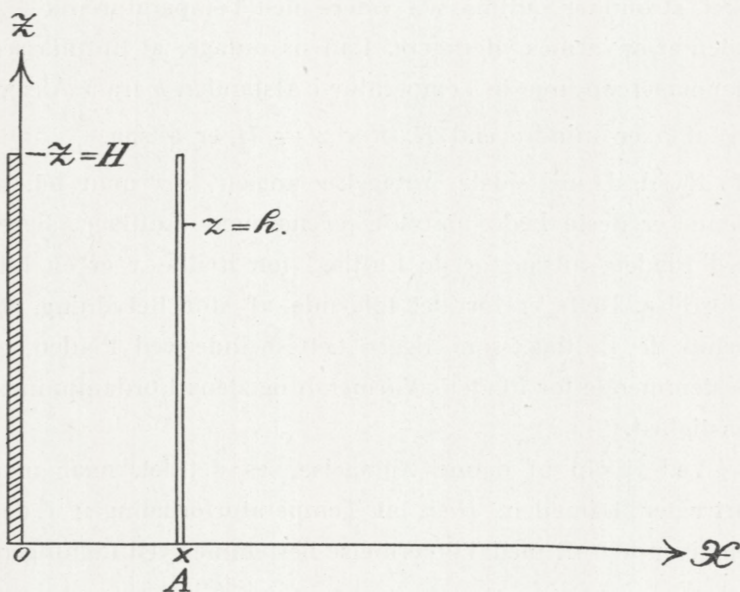


Fig. 1.

Strømningen i den stationære Tilstand bestemt ved følgende Ligning:

$$\eta \cdot \frac{d^2 w}{dx^2} = (\rho_x - \rho_\infty) \cdot g,$$

hvor η betegner Luftartens indre Gnidning og ρ dens Vægtfylde.

Hvis θ ikke er for stor i Sammenligning med T , finder vi med Tilnærmelse heraf:

$$\eta \cdot \frac{d^2 w}{dx^2} = (\rho_x - \rho_\infty) \cdot g = \div \rho_\infty \cdot g \cdot \frac{\theta}{T} \quad (1)$$

Lad os nu undersøge, hvorledes det gaar med Temperaturen af den omgivende Luft. Betragter vi en lille Luftmasse, som stiger til Vejrs i Punktet A , har denne i dette Punkt Temperaturen T . Under Strømningen stiger nu denne Luftmasses Temperatur og vedbliver at stige, indtil den har opnaaet sin højeste Temperatur, $T + \theta$. Naar dette er sket, strømmer Luftmassen videre med Temperaturen $T + \theta$ uden at opvarmes yderligere. Lad os antage, at Luftmassen har naaet sin højeste Temperatur i Afstanden h fra x -Aksen, og at h er mindre end H . For $z = H$, er altsaa $\frac{d\theta}{dz} = 0$.

Hvad denne sidste Antagelse angaar, ser man let, at denne er desto bedre opfyldt, jo nærmere Luftlaget ligger ved Pladen, altsaa for de Luftlag, for hvilke x er en lille Størrelse. Dette er for det følgende af stor Betydning, da netop de Luftlag, som ligger tættest inde ved Pladen, er bestemmende for Pladens Varmetab og dens Fordampningshastighed.

Ved Hjælp af denne Antagelse ses det let, naar man betragter Lamellen, Hdx , at Temperaturfordelingen i den omgivende Luft med Tilnærmelse bestemmes ved Ligningen:

$$w \cdot \rho_x \cdot c_p (T + \theta - T) = k \cdot \frac{d^2\theta}{dx^2} \cdot H$$

eller

$$\rho_x \cdot c_p \cdot w \cdot \theta = k \cdot H \cdot \frac{d^2\theta}{dx^2}, \quad (2)$$

hvor k er Luftartens Varmeledningsevne og c_p dens Varmefylde.

Da ρ_x , k og η er bekendte Funktioner af Temperaturen, kan man nu indsætte disses Middelværdier i Ligningerne (1) og (2).

I dette Tilfælde bliver Differentialligningerne (1) og (2)

$$0 = g \cdot \frac{\theta}{T} + \frac{\eta}{\rho} \cdot \frac{d^2w}{dx^2} \quad (3)$$

$$\text{og} \quad \theta \cdot w = \frac{k}{\rho \cdot c_p} \cdot H \cdot \frac{d^2\theta}{dx^2} \quad (4)$$

med Grænsebetingelserne:

$$\begin{aligned} x = 0, \quad w = 0, \quad \theta = \theta_0 \\ x = \infty, \quad w = 0, \quad \theta = 0, \quad \frac{d\theta}{dx} = 0, \quad \frac{dw}{dx} = 0. \end{aligned}$$

Transformerer vi Ligningerne (3) og (4) ved Hjælp af $x = \alpha \cdot x_1$, $w = \beta \cdot w_1$ og $\theta = \theta_0 \cdot \theta_1$ faas, naar

$$\begin{aligned} \alpha = \sqrt[4]{\frac{\eta \cdot k \cdot H \cdot T}{\rho^2 \cdot c_p \cdot g \cdot \theta_0}} \quad \text{og} \quad \beta = \sqrt{\frac{k \cdot g \cdot H \cdot \theta_0}{\eta \cdot c_p \cdot T}}, \\ 0 = \theta_1 + \frac{d^2 w_1}{dx_1^2} \quad \text{og} \quad \theta_1 \cdot w_1 = \frac{d^2 \theta_1}{dx_1^2}. \quad (5) \quad \text{og} \quad (6) \end{aligned}$$

Grænsebetingelserne bliver efter Transformationen:

$$\begin{aligned} x_1 = 0 \quad w_1 = 0 \quad \theta_1 = 1 \\ x_1 = \infty \quad w_1 = 0 \quad \theta_1 = 0. \end{aligned}$$

Ved denne Transformation har man altsaa opnaaet, at der kun optræder Talkoefficienter i Ligningerne, samt at alle Grænseværdier er rene Tal; heraf følger, at der i disse Ligningers Integraler ogsaa kun kan forekomme Talkoefficienter. Disse Integraler kan derfor fremstilles ved Potensrækker i x_1 , hvis Koefficienter alle er rene Tal.

Da imidlertid $\theta \doteq 0$ for $x_1 = \infty$, er det simplere at transformere Ligningerne (5) og (6) ved Hjælp af

$$x_1 = \log_{\text{nat}} \frac{1}{1-y}.$$

Ligningerne (5) og (6) bliver da:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \theta_1}{dy^2} (1-y)^2 - \frac{d\theta_1}{dy} (1-y) = \theta_1 \cdot w_1 \\ \frac{d^2 w_1}{dy^2} (1-y)^2 - \frac{dw_1}{dy} (1-y) + \theta_1 = 0. \end{aligned}$$

Integralerne for disse Ligninger kan nu skrives:

$$\theta_1 = 1 + b_1 y + b_2 y^2 + \dots + b_n y^n + \dots$$

og $w_1 = a_1 y + a_2 y^2 + \dots + a_n y^n + \dots$

hvor $a_1, a_2, a_3 \dots$ og $b_1, b_2, b_3 \dots$ alle er rene Tal.

Grænsebetingelserne er her:

$$y = 0 \quad w_1 = 0 \quad \theta_1 = 0$$

$$y = 1 \quad w_1 = 0 \quad \theta_1 = 1$$

Koefficienterne $a_1, a_2, a_3 \dots, b_1, b_2, b_3 \dots$ kan nu bestemmes ved Tilnærmelser, idet man hver Gang tager flere og flere Led i Rækkeudviklingerne med. Heraf findes:

$$w_1 = 0,587 y - 0,207 y^2 - 0,204 y^3 - \dots$$

Sætter vi $\psi = \frac{k}{c_p \cdot \eta}$ (for enatomige Luftarter er $\psi = 1,5$), faas:

$$w = \frac{\beta}{\alpha} \cdot w_1 = \sqrt[4]{\frac{H \cdot g^3 \cdot \theta_0^3}{\psi \cdot T^3}} \cdot \sqrt{\frac{\rho}{\eta}} (0,59 x - 0,50 x^2 - \dots).$$

Ved Hjælp af dette Udtryk kan Hastighedens Afhængighed af Afstanden fra Pladen undersøges. I kort Afstand fra Pladen, $x = \text{ca. } 0,6$, har Hastigheden, saaledes som man ogsaa maatte vente, et Maximum¹.

§ 3. Da vi nu har fundet et Udtryk for de ved Konvektionen opstaaede Strømninger, kan vi gaa over til at undersøge disses Indflydelse paa Diffusionen. Lad os igen betragte Pladen H i den stationære Tilstand. I dette Tilfælde faar vi, at Diffusionens Forløb bestemmes ved Differentialligningen:

$$w \cdot \frac{d\sigma}{dz} = D \left(\frac{d^2\sigma}{dx^2} + \frac{d^2\sigma}{dz^2} \right) \quad (7)$$

hvor σ betegner Concentrationen i Punktet (x, z) og D Diffusionskoefficienten. Grænsebetingelserne er her:

¹ Beregner man ved Hjælp af det foregaaende Udtrykket $-k \left(\frac{d\theta}{dx} \right)_{x=0}$, findes naturligvis LÖRENZ'S bekendte Formel for Varmetabet for en Plade, som afkøles frit i Luften.

$$\begin{aligned} x = \infty \quad w = 0 \quad \frac{d\sigma}{dx} = 0 \quad \sigma = 0 \\ x = 0 \quad w = 0 \quad \sigma = \sigma_0 \end{aligned}$$

hvor Værdien for σ_0 i dette Tilfælde kan beregnes af den kendte Værdi for Metallets Damptryk¹.

For at integrere Ligning (7) maa vi, nu gøre den Antagelse, at alene de Luftlag, som ligger tættest inde ved Pladen, er af Betydning for Diffusionens Forløb². Er dette nemlig Tilfældet, kan vi se bort fra de højere Potenser af x i Udtrykket for w .

Hvis vi desuden ser bort fra Diffusionen i Strømningens Retning, hvad sikkert er tilladt, da Størrelsen $D \cdot \frac{d^2\sigma}{dz^2}$

¹ MARTIN KNUDSEN: Ann. d. Ph. 47, 1915, p. 697, I. LANGMUIR: Ph. Z. 1913, p. 1273.

² At denne Antagelse er berettiget, kan man let paavise for Varmetabets Vedkommende. Af denne Forudsætning følger nemlig, at to parallelle Traade, som begge afkøles frit i Luften, kun paavirker hinandens Varmetab, naar de bringes meget tæt til hinanden. At dette virkelig er Tilfældet, paavises let experimentelt f. Eks. ved at nærme to parallelle glødende Traade til hinanden eller ved at undersøge Varmetabet for en Spiral, som rækkes længere og længere ud. Paa denne Kendsgerning synes det, at LANGMUIR (Phys. Rev. 34, 1912, p. 401) har bygget sin Arbejdshypothese, i Følge hvilken Konvektionen virker ganske paa samme Maade, som om Varmeafgivelsen alene foregaar ved Ledning i et »stationært« Lag inde ved den varme Traads Overflade. Denne Arbejdshypothese, som han har udarbejdet nærmere, gengiver temmelig godt Maalingerne for glødende Traades Varmetab. Overensstemmelsen hidrører imidlertid for en stor Del fra, at han bestemmer den ubekendte Størrelse, Lagets Tykkelse, ved Hjælp af de experimentelle Maalinger. Man kunde derfor ogsaa tænke sig, at LANGMUIRS Teori kunde gengive Diffusionens Forløb, men det viser sig hurtigt, at dette ikke er Tilfældet. Anvender man nemlig de Værdier, som LANGMUIR ved Hjælp af Varmetabet har fundet for det stationære Lags Tykkelse, viser det sig, at man ved Atmosfæretryk finder Værdier for Fordampningshastigheden, som er ca. 7 Gange for smaa (sml. senere). Da desuden Fordampningshastighedens Afhængighed af Trykket heller ikke stemmer med Forsøgene, skal jeg ikke her komme nærmere ind paa LANGMUIRS Theori. Jeg haaber imidlertid senere at komme tilbage hertil i Forbindelse med LORENZ's Beregning af en Plades Varmetab.

i næsten alle Tilfælde er meget lille i Forhold til Størrelsen $w \cdot \frac{d\sigma}{dz}$, gaar Ligning (7) over til:

$$m \cdot x \cdot \frac{d\sigma}{dz} = D \cdot \frac{d^2\sigma}{dx^2}, \quad (8)$$

hvor m er bestemt ved det ovenfor fundne Udtryk for w .

Sættes i Ligning (8) $\sigma = \omega(x) \cdot e^{-pz}$, faas en Ligning for ω , som kan løses ved Hjælp af Cylinderfunktioner, men vi kan her gaa en hurtigere Vej, idet vi indfører en ny Variabel

$$y = x \sqrt[3]{\frac{m}{D \cdot z}},$$

herved bliver Ligning (8)¹

$$\frac{d^2\sigma}{dy^2} + \frac{y^2}{3} \cdot \frac{d\sigma}{dy} = 0$$

hvoraf

$$\sigma = A + B \cdot \int e^{-\frac{1}{9}y^3} dy.$$

Da Grænsebetingelserne er

$$\begin{aligned} y = 0 \quad \sigma &= \sigma_0 \\ y = \infty \quad \sigma &= 0, \quad \frac{d\sigma}{dy} = 0 \end{aligned}$$

faas $A = 0$ og $\sigma = B \int_{\infty}^y e^{-\frac{1}{9}y^3} dy.$

Integralets underste Grænse maa være ∞ , da $\sigma = 0$ for $x = y = \infty$. Desuden er da ogsaa Betingelsen $\sigma = 0$ for $z = 0$ tilfredsstillet, thi for $z = 0$ er $y = \infty$.

Da endvidere $\sigma = \sigma_0$ for $y = 0$, faas:

$$B = \frac{\sigma_0}{\int_{\infty}^0 e^{-\frac{1}{9}y^3} dy} = -\frac{\sigma_0}{\sqrt[3]{9} \cdot \Gamma(1 + \frac{1}{3})},$$

hvor $\Gamma(1 + \frac{1}{3}) = \pi(\frac{1}{3}) = 0,893$.

¹ Ligningen $\frac{d^2\sigma}{dx^2} = m \cdot x^n \cdot \frac{d\sigma}{dz}$ kan integreres paa samme Maade, idet man sætter $y = x \cdot \sqrt{\frac{n+2}{m}}$.

Vi faar altsaa:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{\sqrt[3]{9} \Gamma(1 + \frac{1}{3})} \int_y^\infty e^{-\frac{1}{9} y^3} dy = \frac{\sigma_0}{\Gamma(1 + \frac{1}{3})} \cdot \int_{\varphi = x \sqrt[3]{\frac{m}{9D \cdot z}}}^\infty e^{-\varphi^3} d\varphi,$$

idet vi har indført den nye Variable $\varphi = \frac{y}{\sqrt[3]{9}} = x \sqrt[3]{\frac{m}{9D \cdot z}}$.

Er dQ den Mængde, som føres bort fra Fladeelementet, $1 \times dz$, i Tidsenheden, findes:

$$dQ = -D \cdot \left(\frac{d\sigma}{dx} \right)_{x=0} \cdot dz = -D \cdot \frac{\sigma_0}{\Gamma(1 + \frac{1}{3})} \cdot dz \cdot \left(\frac{d}{dx} \int_{\varphi = x \sqrt[3]{\frac{m}{9Dz}}}^\infty e^{-\varphi^3} d\varphi \right)_{x=0}$$

hvoraf

$$dQ = -\frac{D\sigma_0}{\Gamma(1 + \frac{1}{3})} \cdot \sqrt[3]{\frac{m}{9Dz}} \cdot dz.$$

Heraf findes¹

$$Q = \int_{z=0}^{z=H} dQ = \frac{\sqrt[3]{3}}{2} \cdot \frac{1}{\Gamma(1 + \frac{1}{3})} \cdot \sigma_0 \cdot m^{1/3} \cdot D^{2/3} \cdot H^{2/3},$$

hvor

$$m = 0,59 \sqrt[4]{\frac{H \cdot g^3 \cdot \theta_0^3}{\psi \cdot T^3}} \sqrt{\frac{\rho_1}{\eta}} \sqrt{p},$$

idet ρ_1 betegner Luftartens Vægtfylde ved Trykket 1 Dyn/cm^2 og p dennes Tryk.

§ 4. Vi skal nu gaa over til at betragte Diffusionskoefficienten D . Ved Integrationen af Ligning (8) har vi an-

¹ Den almindelige Løsning af det her behandlede matematiske Problem er som bekendt givet af FOURIER i hans Undersøgelser over Varmeledningen, medens den her givne specielle Løsning af denne Randværdiopgave og ovenstaaende Formel først er afledet og nærmere udarbejdet af H. C. BURGER i hans Dissertation: Oplossen en Groien van Kristallen, Utrecht, 1918. Saaledes som DR. BURGER ogsaa har meddelt mig, er det muligt at naa det her vundne Resultat, nemlig at Fordampningshastigheden er proportional med \sqrt{p} , ved Hjælp af en Dimensionsbetragtning (smln. H. C. Burger: Proc. Kon. Akad. van. Wet. Amsterdam, Vol. XXI, No. 3, p. 271.)

taget, at D er uafhængig af Concentrationen σ . Dette er i det simple Tilfælde, hvor Metallets Damptryk er forsvindende i Sammenligning med Trykket af den omgivende Luftart, ogsaa rigtigt, idet vi i dette Grænsetilfælde ifølge den almindelige kinetiske Teori (O. E. MEYER) finder:¹

$$D = \frac{1}{3} \Omega_1 \cdot \lambda_1,$$

hvor Ω_1 er Metalmolekylernes Middelhastighed og λ_1 deres frie Middelvejtlængde i Blandingen. Da Metalmolekylernes Antal pr. cm^3 kan antages at være forsvindende i Sammenligning med den omgivende Lufts Antal Molekyler pr. cm^3 , faas, naar denne sidste Størrelse kaldes n ,

$$\lambda_1 = \frac{1}{\pi \left(\frac{s_1 + s_2}{2} \right)^2 \cdot n \cdot \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1}}}$$

hvor m_1 , m_2 , s_1 og s_2 henholdsvis betegner Molekularvæg-

¹ Ved Afledningen af denne Formel forudsættes, at Middelvejtlængden er lille i Forhold til Apparatets Dimensioner, d . Er dette ikke Tilfældet, maa λ_1 erstattes med et Udtryk af Formen: $\frac{\lambda_1}{1 + k \cdot \frac{\lambda_1}{d}}$, idet vi her faar

en Korrektion, som er analog med Glidningen og Temperaturspringet. Betragter vi nu en Blanding af en let og en tung Luftart f. Eks. Argon og Helium, ses let, at denne Korrektion er relativt større ved stort Procentindhold He end for stort Procentindhold Argon. Denne Korrektion er dog næppe tilstrækkelig til at forklare Diffusionskoefficientens Variation med Blandingsforholdet, saaledes som denne er funden i Forsøgene, da disse er foretaget med et Rør, hvis Diameter var 9 mm og ved et Totaltryk paa 1 Atm. (sml. LONIUS: Ann. d. Ph. XXIX, 1909, p. 664). Ved lavere Tryk eller smaa Dimensioner kan Korrektionen imidlertid blive meget betydelig, idet man dog maa lægge Mærke til, at Diffusionen antager en ganske anden Karakter, hvis den frie Middelvejtlængde bliver stor i Forhold til Apparatets Dimensioner. I dette Tilfælde maa de to Luftarter bevæge sig uafhængigt af hinanden, og Strømningerne maa da foregaa ifølge Lovene for Molekularstrømningen (sml. MARTIN KNUDSEN: Ann. d. Ph. 28, 1909, p. 114).

tene og Molekulardiametrene for Metallet og den omgivende Luftart.

Vi faar altsaa ifølge O. E. MEYER's Teori

$$D = \frac{1}{3\pi} \cdot \frac{1}{\left(\frac{s_1 + s_2}{2}\right)^2} \cdot \frac{1}{n} \cdot \sqrt{\frac{m_1}{m_1 + m_2}} \cdot \Omega_1.$$

Da det imidlertid har vist sig, at O. E. MEYER's Teori for Diffusionen stemmer mindre godt med Erfaringen, skal jeg her sammenligne denne Formel med den, som afledes ved at anvende den MAXWELL-STEFAN'ske Teori, der er udvidet af LANGEVIN og CHAPMAN¹. Heraf findes

$$D = \frac{3}{32} \cdot \frac{1}{\left(\frac{s_1 + s_2}{2}\right)^2} \cdot \frac{1}{n} \cdot \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_2}} \cdot \Omega_1.$$

Det er ikke uden Interesse at lægge Mærke til, at vi i Følge den simple kinetiske Teori faar en principielt anden Afhængighed af de to Stoffers Molekularvægte end den, man finder ifølge den eksaktere Teori. Indfører man imidlertid i O. E. MEYER's Teori Persistenskoefficienten, α_{12} , finder man ifølge JEANS¹ i det her betragtede Grænsetilfælde:

$$D = \frac{1}{3\pi} \cdot \frac{1}{\left(\frac{s_1 + s_2}{2}\right)^2} \cdot \frac{1}{n} \cdot \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_2}} \cdot \Omega_1 \cdot \frac{1}{1 + \alpha_{12}},$$

hvor

$$1 > \frac{1}{1 + \alpha_{12}} > \frac{3}{4}.$$

I dette Tilfælde findes altsaa ganske samme Afhængighed af m_1 og m_2 som i den MAXWELL-STEFAN'ske Teori. Vi skal derfor i det følgende henholde os til den CHAPMAN'ske Formel. Vi kan skrive denne lidt simplere, idet vi indfører

¹ Sml. for disse Formlers Vedkommende: JEANS: Kinetic theory of gases, 1916, p. 323.

λ_2 , Middelveljlængden af den omgivende Luftart. Vi har nemlig:

$$\lambda_2 = \frac{1}{\pi\sqrt{2} \cdot n \cdot s_2}$$

og altsaa

$$D = \frac{3\pi\sqrt{2}}{32} \cdot \left(\frac{2s_2}{s_1 + s_2}\right)^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_2}} \cdot \Omega_1 \cdot \lambda_2,$$

hvor

$$p \cdot \lambda_2 = \frac{\sqrt{\pi}}{0,30967\sqrt{8}} \cdot \frac{\eta}{\sqrt{\rho_2}}, \quad \text{medens } \Omega_1 = \sqrt{\frac{8}{\pi \cdot \chi_1}},$$

hvor χ_1 er Metaldampenes Vægtfylde ved Trykket $1^{\text{Dyn/cm}^2}$ og ved den paagældende Temperatur.

I Udtrykket for D er nu alle Størrelser bekendt med Undtagelse af s_1 , idet s_2 kan antages som temmelig godt kendt. Vi kan imidlertid skønne en højere Grænse for denne Størrelse paa følgende Maade: Lad os antage, at vi har med Wolfram at gøre; i et Grammolekyle, 184 gr, befinder der sig $6,12 \cdot 10^{23}$ Molekyler. Da endvidere Wolframets Vægtfylde er 18,7, findes der altsaa i een cm^3 fast Wolfram $\frac{18,7}{184} \cdot 6,12 \cdot 10^{23} = 6,22 \cdot 10^{22}$ Molekyler. Antager vi, at Molekylerne er haarde Kugler med Diametren s_1 , og pakker vi dem saa tæt som muligt sammen, faas:

$$6,22 \cdot 10^{22} \cdot s_1^3 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \leq 1$$

eller

$$s_1 \leq 2,84 \cdot 10^{-8}.$$

§ 5. Vi kender nu alle Størrelser, som indgaar i Udtrykket for Q , og kan altsaa undersøge, hvorledes Q varierer med den omgivende Lufts Tryk, p , og fysiske Egenskaber. Lad os først undersøge Variationen med Trykket. Af Udtrykket for Q findes:

$$Q \propto m^{1/2} \cdot D^{3/2} \propto (\sqrt{p})^{1/2} \cdot \left(\frac{1}{p}\right)^{3/2} \propto \frac{1}{\sqrt{p}}.$$

For samme Luftart maa man altsaa vente at finde:

$$Q \cdot \sqrt{p} = \text{konstant.}$$

Denne Relation kan vi prøve, idet E. OOSTERHUIS¹ har maalt Fordampningshastigheden i en Kvælstof- og i en Argonatmosfære for en Wolframtraad, hvis Temperatur holdtes konstant. Sættes Fordampningshastigheden i Vakuum lig 100, fandtes følgende Værdier:

Tryk p i cm Hg	Fordampningshastighed		$M_1 \sqrt{p}$	$M_2 \sqrt{p}$
	M_1 i N_2	M_2 i Ar		
0	100	100	—	—
1	35	—	35	—
2	27	—	38	—
5	15,5	8,5	34,6	19
10	—	6,8	—	21,5
20	7,8	4,5	34,8	20
40	5,4	—	34,2	—
41,5	—	2,9	—	18,7
70	3,3 [4,0]	—	27,8 [34]	—
73	—	1,2 [2,3]	—	8,5 [19,7]

I de tre første Kolonner findes OOSTERHUIS's Maalinger og i 4^{de} og 5^{te} Kolonne de heraf beregnede Værdier for $M\sqrt{p}$. Det viser sig altsaa, at Fordampningen i Kvælstof og Argon virkelig er omvendt proportional med \sqrt{p} , saaledes som Formlen angiver. Afvigelsen i Kvælstof ved Atmosfæretryk er ikke større, end at denne kan forklares ved Forsøgsfejlene, som naturligvis er størst ved Atmosfæretryk, hvor Fordampningen kun er ringe. Det samme gælder for den sidste Værdi for Argon, selv om Afvigelsen her næppe helt kan forklares ved Forsøgsfejlene. Til Sammenligning findes i de firkantede Parenteser de Værdier, som man ifølge Formlen kunde have ventet.

Endvidere ses af Tabellen, at Forholdet mellem For-

¹ E. OOSTERHUIS: Verh. XVI Ned. Nat. — en Geneesk. Congres, 1917, p. 101.

dampningshastighederne i Argon og Kvælstof er $\frac{19,8}{35} = 0,56$, medens dette Forhold ifølge Formelen for Q findes lig med 0,89. Denne Afvigelse, som er temmelig betydelig, kan sandsynligvis forklares ved, at der foregaar kemiske Reaktioner mellem Wolfram- og Kvælstofmolekylerne, idet Wolfram-dampen med Kvælstof kan danne Forbindelsen WN_2 ¹. Herved findes naturligvis Fordampningshastigheden i Kvælstof for stor, og som Følge deraf Forholdet mellem Fordampningshastighederne i Argon og Kvælstof for lille.

¹ J. LANGMUIR: Amer. Chem. Soc. 35, 1913, p. 931.

Leiden 1919.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 4.

NOTE
OM KVÆGSØLVETS KRITISKE
KONSTANTER

AF

SOPHUS WEBER



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1920

§ 1. Hvis man sammenligner Stoffernes fysiske Egenskaber ved Hjælp af Loven om de overensstemmende Tilstande, synes det, som om de enatomige Stoffer, *He*, *Ar*, *Ne*, *Kr* og *Xe* korresponderer med hverandre, selv om de indbyrdes viser større Afvigelser end de normale Stoffer¹. For det enatomige Kvægsølv er de kritiske Konstanter endnu ikke experimentelt bestemte, men er skønnede af HAPPEL² og ARIES³, der undersøgte, hvilke Værdier man maa tillægge det kritiske Tryk, p_k , og den kritiske Temperatur, t_k , for at opnaa, at Kvægsølvets reducerede Damptrykkurve falder sammen med den reducerede Damptrykkurve for et enatomigt Stof. HAPPEL fandt ved at sammenligne Argon og Kvægsølv paa denne Maade:

$$t_k = 1370^\circ\text{K} \quad \text{og} \quad p_k = 456 \text{ Atm.},$$

medens ARIES fandt

$$t_k = 1350^\circ\text{K} \quad \text{og} \quad p_k = 420 \text{ Atm.}$$

Senere har J. VAN LAAR⁴ ad ganske anden Vej forsøgt at skønne Kvægsølvets kritiske Konstanter og fandt som de sandsynligste Værdier:

¹ Sml. I. P. KUENEN: Die Zustandsgleichung 1907 p. 140.

² H. HAPPEL: Ann. d. Ph. (4) p. 351 (1904).

³ E. ARIES: C. R. 166 p. 334. 1918.

⁴ J. VAN LAAR: Kon. Akad. v. W. te A'dam, XXV. p. 1502, 1917.

$$t_k = 1172^\circ K, \quad p_k = 179 \text{ Atm.} \quad \text{og} \quad d_k = 3,3^1$$

Nu har imidlertid for ganske nylig Frk. JULIE BENDER² paa Foranledning af Prof. J. KÖNIGSBERGER forsøgt at bestemme Kvægsølvets kritiske Temperatur experimentelt, idet hun foretog en Række Maalinger af Kvægsølvets og de mættede Kvægsølvdamperes Tæthed ved forskellige Temperaturer. Disse Maalinger viser, at Kvægsølvets kritiske Temperatur er langt større, end man havde antaget, idet JULIE BENDER og KÖNIGSBERGER fandt, at t_k maa være større end $1430^\circ C$. Heraf følger, at den experimentelle Bestemmelse af t_k næppe kan foretages i Kvartsrør og derfor sikkert vil foraarsage store experimentelle Vanskeligheder. Da der derfor næppe er nogen Sandsynlighed for, at Kvægsølvets kritiske Konstanter foreløbig bliver bestemt experimentelt, har jeg ment, at det ikke er uden Interesse at prøve paa at skønne Kvægsølvets kritiske Konstanter, idet vi betragter alle Kvægsølvets bekendte Egenskaber, og ikke saaledes som HAPPEL og ARIES alene anvender Damptrykkurven.

§ 2. Af Frk. BENDERS Forsøg følger, at $t_k > 1430^\circ C$. Lad os derfor begynde med at antage, at

$$t_k = 1450 + 273^\circ K,$$

og undersøge Overensstemmelsen ud fra denne Antagelse, idet vi dernæst prøver om denne Overensstemmelse forbedres eller forværres ved en endnu større Værdi for t_k . Vi skal først betragte Resultaterne for Kvægsølvets og Kvægsølvdamperens Tætheder. I Fig. 1 findes en grafisk Frem-

¹ Disse Værdier, som J. VAN LAAR synes at anse for temmelig paa-lidelige, giver dog $K_4 = \frac{R \cdot t_k}{p_k \cdot v_k} = 9,5$; altsaa en Værdi, som er mere end to Gange for stor.

² JULIE BENDER: Ph. Z. p. 246, 1915: J. KÖNIGSBERGER: Ph. Z. p. 410 1918.

stilling af de bekendte Værdier ved lavere Temperatur samt JULIE BENDERS Maalinger, som strækker sig til 1300—1400° C, medens hun i et Tilfælde naaede Temperaturen 1430° C. Desuden er i Fig. 1 den retlinede Diameter (CAILLET-MATHIAS) indtegnet.

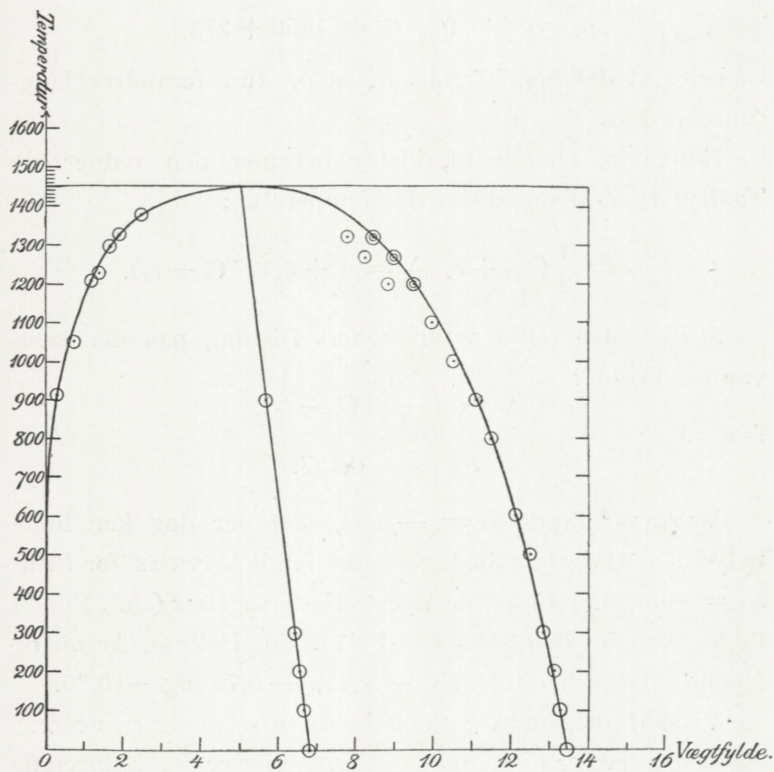


Fig. 1.

Som det ses af Fig. 1, stemmer JULIE BENDERS Maalinger temmelig godt med Diametren; kun synes det, som om de tre laveste Værdier i den flydende Fase er ca. 8% for smaa. Jeg har derfor ogsaa i Fig. 1 indtegnet de tilsvarende Værdier, som findes, naar vi antager, at Diametren

er retlinet. Disse er mærkede med \odot , medens de observerede Værdier er mærkede med \circ .¹

Ved Hjælp af Fig. 1 ses let, at den kritiske Tæthed

$$\rho_k = 5,0 \text{ for } t_k = 1450 + 273,$$

medens man faar:

$$\rho_k = 4,8 \text{ for } t_k = 1650 + 273,$$

saaledes at det heraf fremgaar, at ρ_k kun forandrer langsomt med t_k .

Endvidere faas heraf, idet r betegner den reducerede Tæthed og t_r den reducerede Temperatur:

$$d_r = \frac{1}{2}(r_{liq} + r_{vap}) = 1 + 0,427(1 - t_r).$$

Skrives den retlinede Diameters Ligning paa den sædvanlige Form²:

$$d_r = 1 - b_d(1 - t_r),$$

faas altsaa

$$b_d = -0,427.$$

MATHIAS³ fandt $b_d = -0,93$, idet der dog kan finde betydelige Afbigelse Sted. Saaledes fandt MATHIAS for Brint $b_d = -0,23$. I Følge de nyeste Undersøgelser (sml. Fig. 2) findes dog for Brint $b_d = -0,415$. For Helium, Argon og Xenon findes henholdsvis $-0,25$, $-0,70$ og $-0,80$.

Vi skal nu gaa over til at betragte selve de reducerede Tæthedskurver⁴; disse findes i Fig. 2. Her er den reducerede

¹ Vi skal her se bort fra denne Afbigelse, som, hvis den ikke hidrører fra en systematisk Fejl, sandsynligvis maa forklares ved, at Kvægsølvmolekylerne associerer. Som man ser, er imidlertid Overensstemmelsen med den retlinede Diameter særdeles god til 1100°C .

² H. KAMERLINGH ONNES and W. H. KEESOM: Die Zustandsgleichung p. 920.

³ E. MATHIAS: Rapp. 1ier Congr. intern. du froid 1908, II p. 145.

⁴ Sml. E. MATHIAS, H. KAMERLINGH ONNES and C. A. CROMMELIN: Comm. Leiden No. 131.

Temperatur Abcisse, medens den reducerede Tæthed er Ordinat. I dette Diagram er nu ogsaa indtegnet de reducerede Tætheder for Kvægsølv med $t_k = 1723^\circ K$ og $\rho_k = 5,0$. Vi ser heraf, at de reducerede Tæthedskurver for Kvægsølv ligger mellem de tilsvarende Kurver for Helium og Argon. Kurverne forløber regelmæssigt, naar vi ser bort fra de tre ovenfor omtalte Værdier for ρ_{liq} .

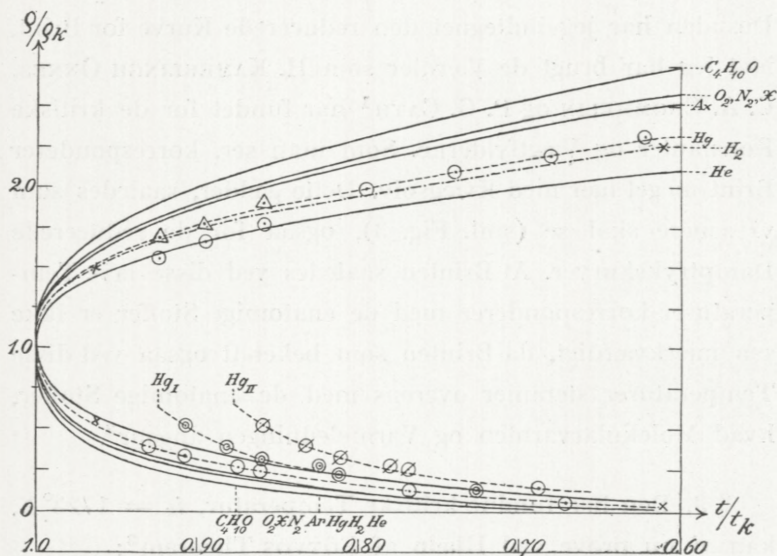


Fig. 2.

Vælger vi en endnu højere Temperatur for t_k , formindskes ρ_k kun i ringe Grad, Vi har derfor i den reducerede Tæthedskurve for den luftformige Fase et godt Kriterium for den kritiske Temperatur. Vælger vi saaledes $t_k = 1550 + 273^\circ K$, bliver $\rho_k = 4,9$. Bruger vi disse Konstanter, faas i den luftformige Fase den Kurve, som er mærket Hg_I . Heraf ses umiddelbart Usandsynligheden af en saa høj kritisk Temperatur, da denne Kurve naturligvis ogsaa maa gaa gennem Punktet $(1,0, 1,0)$ og i dette have en lodret Tangent. Vælger vi t_k endnu større f. Eks. $t_k = 1650 + 273$,

bliver $\rho_k = 4,8$, og vi faar da den endnu usandsynligere Kurve, *Hg_{II}*. Man ser heraf, at den kritiske Temperatur for Kvægsølv sandsynligvis ligger meget tæt ved $t_k = 1450 + 273^\circ\text{C}$, og at ρ_k maa være lig med 5,0.

I Fig. 2 har jeg ogsaa indtegnet de reducerede Tæthedskurver for de andre enatomige Stoffer samt Kurverne for Kvælstof og Ilt. Disse falder sammen med Kurven for Xenon. Desuden har jeg indtegnet den reducerede Kurve for Brint, idet jeg har brugt de Værdier som H. KAMERLINGH ONNES, C. A. CROMMELIN og P. G. CATH¹ har fundet for de kritiske Konstanter og Vægtfylderne. Som man ser, korresponderer Brint meget nær med Kvægsølv. Dette gælder, saaledes som vi senere skal se (sml. Fig. 3), ogsaa for de reducerede Damptrykskurver. At Brinten saaledes ved disse lave Temperaturer korresponderer med de enatomige Stoffer er ikke saa mærkværdigt, da Brinten som bekendt ogsaa ved disse Temperaturer stemmer overens med de enatomige Stoffer, hvad Molekularvarmen og Varmeledningen angaar².

§ 3. Den her fundne kritiske Temperatur, $t_k = 1723^\circ\text{K}$, kan vi nu prøve ved Hjælp af EÖTVÖS Theorem³:

$$\frac{d}{dt}(\alpha \cdot v_{liq}^{2/3}) = kE\delta,$$

hvor jeg har brugt de almindelig kendte Betegnelser.

Da $\alpha = 0$ for $t = t_k$ (eller for en Temperatur, som kun afviger meget lidt fra t_k ⁴), faas heraf:

¹ H. KAMERLINGH ONNES, C. A. CROMMELIN og P. G. CATH: K. A. van W. A'dam 1917, XXVI, p. 124.

² Sml. SOPHUS WEBER, Doktordisputats, København 1916 p. 106.

³ H. KAMERLINGH ONNES und W. H. KEESOM: Die Zustandsgleichung p. 132.

⁴ Formlen kan i Alm. skrives: $\alpha \cdot v_{liq}^{2/3} = kE\delta(t_k - t - \varepsilon)$, hvor ε er en Korrektionsstørrelse, som for de almindelige Stoffer ikke er større end 6 à 8°C.

$$\alpha \cdot v_{liq}^{2/3} = k_{E\delta} (t_k - t).$$

Heraf findes, da $\alpha = 470^{Dyn}/cm$ ved $t = 18^\circ C$ og $v = \frac{200,6}{13,55}$:

$$k_{E\delta} = 1,99 [Erg/1^\circ K],$$

medens RAMSAY & SHIELDS for normale (ikke associerede Stoffer) fandt:

$$k_{E\delta} = 2,12 [Erg/1^\circ K].$$

Vi ser heraf, at den med $t_k = 1723^\circ C$ fundne Værdi for $k_{E\delta}$ stemmer ganske godt med den almindelig antagne Værdi. Hvis t_k var større f. Eks. $t_k = 1923^\circ C$, faas $k_{E\delta} = 1,78$. Denne Værdi er vel meget mindre, men kan ganske godt være mulig, naar man lægger Mærke til, at H. KAMERLINGH ONNES og H. A. KUYPERS¹ for Brint fandt $k_{E\delta} = 1,46$, og at $k_{E\delta}$ for Ilt er 1,92.

§ 4. Vi saa i § 2, at Kvægsølvet korresponderer temmelig godt med de andre enatomige Stoffer, hvad de reduce-rede Tætheder angaar, naar $t_k = 1723^\circ K$ og $\rho_k = 5,0$. Endvidere viste det sig, at denne Værdi for den kritiske Temperatur ikke er i Strid med EÖTVOS Theorem. Vi skal nu gaa over til at undersøge, hvorledes det gaar med Damp-trykskurven, men først skal vi prøve paa at skønne en Værdi for det kritiske Tryk, p_k .

Af VAN DER WAAL'S Ligning følger som bekendt:

$$K_4 = \frac{R \cdot t_k}{p_k \cdot v_k} = \frac{8}{3},$$

medens man ved Hjælp af den reducerede Middeltilstands-ligning finder $K_4 = 3,34$, som stemmer godt med Erfaringen for alle undersøgte Stoffer.

Heraf findes for $t_k = 1723^\circ K$ og $\rho_k = 5,0$:

$$p_k = 1042 \text{ Atm.}$$

¹ H. KAMERLINGH ONNES and H. A. KUYPERS: Comm. Leiden No. 142d.

Denne Værdi kan vi kontrollere, hvis vi extrapolerer Damptryksformlen for Kvægsølv. MARTIN KNUDSEN¹ fandt, at Kvægsølvets Damptryk kan gengives med stor Nøjagtighed i Trykintervallet, $0,1^{\text{Dyn}}/\text{cm}^2 - 168 \text{ Atm.}$, ved Hjælp af følgende Formel:

$$\log_{10} p_{\text{mm}} = 10,5724 - 0,847 \cdot \log_{10} t - \frac{3342,26}{t},$$

heraf findes for $t = t_k = 1723^{\circ}\text{K}$, $p_k = 1036 \text{ Atm.}$

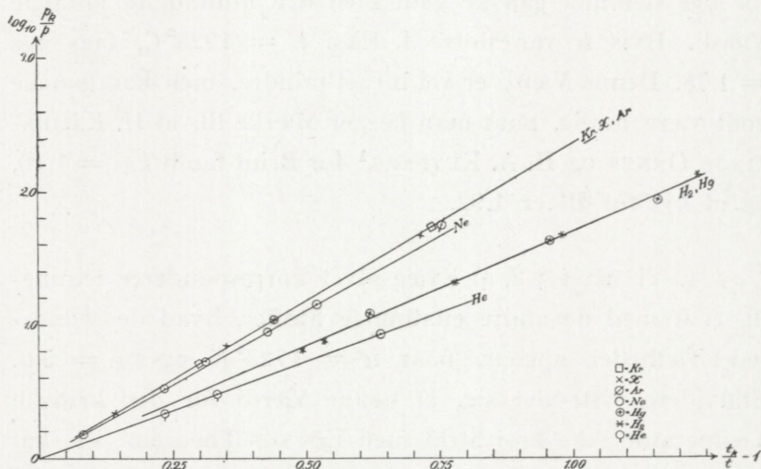


Fig. 3.

Vil man paa en simpel og anskuelig Maade sammenligne de reducerede Damptrykkurver, kan man vælge $\log_{10} \frac{pk}{p}$ til Ordinaten og $\frac{t_k}{t} - 1$ til Abscissen². Vi faar da det Diagram, som ses i Fig. 3. Her er indtegnet de reducerede Damptrykkurver for He, H₂, Ar, Ne, Kr, Xe og Hg, idet jeg for dette har anvendt $t_k = 1723^{\circ}\text{K}$ og $p_k = 1036 \text{ Atm.}$

Vi ser her igen, at Kvægsølvet og Brinten korresponderer med hinanden, saaledes som vi ogsaa fandt for de redu-

¹ MARTIN KNUDSEN: Ann. d. Ph. Bd. 29, 1909, p. 179.

² Sml. W. NERNST: Theoretische Chemie.

cerede Tætheder. Endvidere ses igen, at Brinten ved disse lave Temperaturer hører hjemme i den enatomige Gruppe, og at de enkelte Stoffer i denne Gruppe viser temmelig store Afvigelser indbyrdes.

§ 5. Der er naturligvis endnu flere fysiske Konstanter, som man kan sammenligne ved Hjælp af disse kritiske Konstanter; saaledes er Fordampningsvarmen for Kvægsølv undersøgt af KURBATOFF¹. Han fandt $\lambda = 67,8$ ved $t = 358,3^\circ \text{C}$. Heraf findes:

$$\frac{\lambda \cdot M}{T} = 21,5.$$

For den Trouton'ske Konstant, $\frac{\lambda \cdot M}{T}$, har CEDERBERG² afledt en interessant Formel:

$$\frac{\lambda \cdot M}{T} = \frac{4,57 \log p_k}{1 - \frac{t}{t_k}} \left(1 - \frac{1}{p_k} \right).$$

Denne Formel, som stemmer godt med det foreliggende Forsøgsmateriale for de enatomige Stoffer, giver med de her antagne Konstanter:

$$\frac{\lambda \cdot M}{T} = 21,7,$$

saaledes at Overensstemmelsen ogsaa her er tilfredsstillende. Af andre Konstanter, som det kunde have Interesse at sammenligne, er særlig den indre Gnidning, som er bestemt af S. KOCH³. Her er Overensstemmelsen mindre god, men dette skyldes sandsynligvis KOCH's Bestemmelse. Det viser sig nemlig, at man ved Hjælp af KOCH's Værdier for den indre Gnidning finder Kvægsølvmolekylets Diameter større

¹ W. KURBATOFF: Zeitschr. phys. Chemie 43, p. 104, 1903.

² I. W. CEDERBERG: Doktordisputats, Upsala, 1916.

³ S. KOCH: Wied. Ann. 19. p. 857, 1883.

end den højere Grænse, som kan bestemmes for denne Størrelse ved Hjælp af det faste Kvægsølvs Vægtfylde.

Til Slut skal jeg kun henlede Opmærksomheden paa, at det heraf synes at fremgaa, at Brinten og Kvægsølvet i termisk Henseende korresponderer med hinanden, hvad ikke er uden Interesse, da det her drejer sig om to Stoffer, hvis kritiske Temperaturer er umaadelig forskellige.

Leiden 1919.



Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 5.

NOTE ÜBER DIE PAAREN ZWEIGE
EINER EBENEN ELEMENTARKURVE
VIERTER ORDNUNG

VON

C. JUEL



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1920

Pris; Kr. 0.50.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs videnskabelige Meddelelser udkommer fra 1917 indtil videre i følgende Rækker:

Historisk-filologiske Meddelelser,
Filosofiske Meddelelser,
Mathematisk-fysiske Meddelelser,
Biologiske Meddelelser.

Prisen for de enkelte Hefter er 50 Øre pr. Ark med et Tillæg af 50 Øre for hver Tavle eller 75 Øre for hver Dobbelttavle.

Hele Bind sælges dog 25 % billigere:

Selskabets Hovedkommissionær er *Andr. Fred. Høst & Søn*,
Kgl. Hof-Boghandel, København.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 5.

NOTE ÜBER DIE PAAREN ZWEIGE
EINER EBENEN ELEMENTARKURVE
VIERTER ORDNUNG

VON

C. JUEL



KØBENHAVN

HØVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1920

Es ist bekannt, wie bei zwei reellen algebraischen Kurven zweiter Ordnung die Zahl der gemeinsamen Punkte und der gemeinsamen Tangenten miteinander in Verbindung stehen. Eine Verbindung ganz ähnlicher Art hat man nicht nur — wie ich früher nachgewiesen habe — wenn man den algebraischen Charakter dieser Kurven aufgibt, sondern auch, wenn man die Kurven zweiter Ordnung durch solche Kurven paarer Ordnung ersetzt, die zusammen eine zerlegte Kurve vierter Ordnung bilden.

Mit dem Nachweis der hierher gehörigen einfachen Sätze — die ich in einer anderen Arbeit gebrauchen werde — beschäftigt sich diese Note.

Ist eine Kurve vierter Ordnung in zwei Kurven paarer Ordnung zerlegt, müssen die letzteren zweiter oder vierter Ordnung sein — es ist im folgenden für die Beweise gleichgültig, wie die Zerlegung dieser Art ausfällt.

1. Aus jedem Punkt des einen Zweiges gehen entweder zwei oder auch keine Tangenten an den anderen Zweig.

Es sei P ein Punkt des einen Zweiges α . Eine Gerade m , die P mit einem Punkt M des anderen Zweiges β verbindet, schneidet noch α in einem Punkt, und also auch β in einem und nur einem neuen Punkt M_1 . Die Verbindung $M-M_1$ ist gegenseitig eindeutig, und berührt eine Gerade m den Zweig β in einem Punkt R , laufen in der Nähe von R entsprechende Punkte in entgegengesetztem Sinne.

Fallen also M und M_1 einmal zusammen, werden sie noch einmal zusammenfallen.

2. Zwei paare Zweige einer Kurve vierter Ordnung, welche keinen Punkt miteinander gemein haben, haben entweder vier oder auch keine Tangenten miteinander gemein.¹

Berührt eine Gerade den einen Zweig α in A , den anderen Zweig β in B , werden aus A zwei Tangenten an β gehen. Aber dann müssen aus jedem Punkt von α zwei Tangenten an β gehen, weil α und β keinen Punkt miteinander gemein haben und ferner keine Wendetangente von β Punkte mit α gemein haben kann. ($\alpha + \beta$ ist vierter Ordnung). In diesem Schluss kann man α und β umtauschen.

Schneidet nun in dem angenommenen Fall eine Tangente von α den Zweig β in M und M_1 , dann ist die Abhängigkeit (MM_1) überall (2—2)-deutig. Weil ferner in der Nähe des obengenannten Punktes B ein Punkt M und der zugehörige Punkt M_1 in entgegengesetztem Sinne laufen, werden M und M_1 nach dem allgemeinen Korrespondenzsatz viermal zusammentreffen.

3. Haben zwei paare Zweige einer Kurve vierter Ordnung zwei und nur zwei Punkte mit getrennten Tangenten miteinander gemein, dann haben sie auch zwei und nur zwei Tangenten miteinander gemein.

Es mögen α und β die zwei Punkte A und B miteinander gemein haben, und es werde α durch diese Punkte in die zwei Bögen α' und α'' , β in die Bögen β' und β'' zerlegt. Die Bezeichnungen mögen so gewählt werden, dass eine durch A gehende und AB benachbarte Gerade einen Punkt mit α' und einen mit β' gemein hat. Wir verbinden

¹ Dieser Satz auch: Mathematische Annalen Bd. 76, S. 348.

nun α' mit β' und α'' mit β'' , und heben die Verbindung von α' mit α'' und von β' mit β'' auf. Wir haben so zwei mit Winkelpunkten versehene Kurven $\alpha' + \beta'$ und $\alpha'' + \beta''$. Aus der Voraussetzung folgt, dass AB in B eine uneigentliche Tangente dieser zwei Kurven ist. Es ist ferner leicht zu sehen, dass AB auch in A eine uneigentliche Tangente derselben sein wird. Die zwei Kurven müssen nämlich beide paar sein, sonst würden sie einander (ausserhalb A und B) schneiden. Weil nun AB in B eine uneigentliche Tangente ist, soll B zweimal als Schnittpunkt von AB mit $\alpha' + \beta'$ gerechnet werden, und verbindet man B mit einem A benachbarten Punkt von α' , muss sie mit $\alpha' + \beta'$ noch einen Punkt gemein haben, der dann notwendigerweise auf β' liegen und A benachbart sein muss.

Wir runden nun die Winkelpunkte auf $\alpha' + \beta'$ und $\alpha'' + \beta''$ so ab, dass die dadurch entstandenen Kurven γ' und γ'' keinen Punkt miteinander gemeinsam haben. Sie haben dann dem vorigen Satz zufolge entweder keine oder auch vier Tangenten miteinander gemein. In diesem Fall haben sie aber sicher zwei Tangenten miteinander gemein, welche der Geraden AB benachbart sind. Diese fallen weg, wenn die Abrundung aufgehoben und die Verbindungen in A und B wiederhergestellt werden, so dass zwei und nur zwei zurückbleiben.

4. Haben zwei paare Zweige einer Kurve vierter Ordnung keine Tangenten miteinander gemein, dann haben sie vier oder auch keine Punkte miteinander gemein.

Es möge A ein Schnittpunkt von α und β sein. Eine Tangente an β , die in einem A benachbarten Punkt berührt, schneidet α in zwei Punkten; jede in M berührende Tangente an β muss dann auch zwei Punkte M_1 und M_2 mit

α gemein haben, weil α und β keine Tangenten miteinander gemein haben und die Kurven als spitzenlos vorausgesetzt sind. (Jede durch eine Spitze von α gehende und β berührende Gerade wäre als eine gemeinsame Tangente von α und β zu betrachten). Aus einem Punkt M_1 von α geht aber infolge (1) noch eine Tangente an β , und diese möge in M' berühren. Die Beziehung (MM') ist (2—2)-deutig, und in der Nähe von A laufen ein Paar entsprechender Punkte in entgegengesetztem Sinn. Es fallen also M und M' viermal zusammen, d. h. α und β schneiden einander in vier Punkten.

5. Zwei paare Zweige einer Kurve vierter Ordnung, die $2s$ Punkte miteinander gemein haben, werden, wenn $2s > 4$, ebenso viele Tangenten miteinander gemein haben.

Die zwei Kurven α und β haben infolge (4) Tangenten miteinander gemein. Es gibt deshalb Gerade, welche keine Punkte mit α und mit β gemein haben. Die zwei Kurven können deshalb, wenn sie auch nicht ursprünglich im Endlichen liegen, doch immer so projiziert werden, und wir nehmen an, dass dieses, wenn nötig, geschehen ist.

Es seien nun $M_1, M_2, \dots, M_{2s-1}, M_{2s}$ die Schnittpunkte der Kurven, und sie mögen auf α in der genannten Ordnung aufeinander folgen. Die aufeinander folgenden Bögen $M_1M_2, M_2M_3, \dots, M_{2s-1}M_{2s}, M_{2s}M_1$ von α nennen wir $\alpha_1, \dots, \alpha_2, \alpha_{2s}$. Eine Gerade, welche zwei aufeinander folgende Schnittpunkte verbindet z. B. M_1M_2 , zerlegt die Ebene in zwei Halbebenen, und ein aber auch nur ein Bogen M_1M_2 von β kann derselben Halbebene wie α_1 angehören. Wir nennen alle die in der genannten Weise auf β bestimmten Bögen $M_1M_2, \dots, M_{2s-1}M_{2s}, M_{2s}M_1$: $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{2s}$. Auf einem dieser Bögen, z. B. auf β_1 , kann ausser den Endpunkten M_1 und M_2 kein weiterer Schnittpunkt M liegen, indem α_1 und β_1 die einzigen Kur-

venbögen von α und β sind, die in derselben Halbebene liegen wie α_1 und β_1 . Wir verbinden nun α_1 mit β_1 , α_2 mit $\beta_2 \dots \alpha_{2s}$ mit β_{2s} , während wir die Verbindungen α_1 mit α_2, \dots , β_1 mit $\beta_2 \dots$ aufheben, so dass $2s$ Kurven $\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_{2s}$ entstehen, welche in den Punkten M_1, \dots, M_{2s} Winkelpunkte haben. Dass diese Kurven alle paar sind folgt schon daraus, dass sie ganz im Endlichen liegen.

Eine Gerade, welche zwei Schnittpunkte verbindet, gleichviel ob diese aufeinander folgen oder nicht, ist eine uneigentliche Tangente der zwei verschiedenen Kurven γ , welche diese Schnittpunkte als Winkelpunkte haben; die Gerade M_1M_r wird z. B. eine uneigentliche Tangente von γ_1 in M_1 , und von γ_r (oder γ_{r-1}) in M_r sein. Die Gerade M_1M_r hat nämlich nur die Punkte M_1 und M_r mit $\alpha + \beta$ gemein, und nehmen wir erstens an, dass γ_1 und γ_r in derselben durch M_1M_r begrenzten Halbebene liegen. Eine der genannten Geraden benachbarte und in der genannten Halbebene liegende Halbgerade wird nun sowohl M_1 benachbarte Punkte mit α_1 und β_1 und M_r benachbarte Punkte mit α_r und β_r gemein haben, was eben die Bedingung dafür ist, dass M_1M_r in M_1 wie in M_r eine uneigentliche Tangente ist. Liegen γ_1 und γ_r nicht in derselben durch M_1M_r begrenzten Halbebene, dann liegen γ_1 und γ_{r-1} in derselben, und wenn M_1M_r eine uneigentliche Tangente in M_r an γ_{r-1} ist, wird sie es auch an γ_r sein.

Runden wir nun auf sämtlichen Kurven γ die Winkelpunkte M so ab, dass die entstandenen Kurven $\gamma_1', \gamma_2' \dots \gamma_{2s}'$ einander nicht schneiden, und betrachten wir zwei Kurven, welche nicht aufeinander folgen, z. B. γ_1' und γ_r' . Diese haben entweder vier oder auch keine Tangenten miteinander gemein — hier aber vier, welche den Geraden $M_1M_r, M_1M_{r+1}, M_2M_r, M_2M_{r+1}$ benachbart sind. Heben wir

die Rundung wieder auf, verschwinden diese Tangenten und γ_1 und γ_r haben keine eigentlichen Tangenten miteinander gemein. Nehmen wir aber zwei aufeinander folgende Kurven, z. B. γ_1' und γ_2' , dann haben sie als gemeinsame Tangenten drei Gerade, welche M_1M_2 , M_1M_3 und M_2M_3 benachbart sind, und haben demnach noch eine eigentliche Tangente miteinander gemein. Diese kann nicht zwei Bögen desselben Zweiges, z. B. α_1 und α_2 , berühren. Angenommen, eine Gerade berührte α_1 in R_1 und α_2 in R_2 , dann würde ein endliches Geradenstück $\overline{R_1R_2}$ in Verbindung mit einem Bogen α' von α einen endlichen Raum begrenzen, so dass auf α' nur ein Schnittpunkt M liegen würde. Das ist aber unmöglich, denn die Kurve β müsste dann mit der ganzen Begrenzung $\alpha' + \overline{R_1R_2}$ des genannten Raumes wenigstens zwei Schnittpunkte gemein haben, und β kann R_1R_2 nicht schneiden.

Ein Bogen α_r und ein anstossender Bogen β_{r+1} , und ebenso ein Bogen β_s und ein anstossender Bogen α_{s+1} haben also immer eine Tangente gemein. Weil andere gemeinsame Tangenten an α und β dem obigen zufolge ausgeschlossen sind hat, man also $2s$ gemeinsame Tangenten von α und β .

MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

1. BIND (KR. 8,80):

	Kr. Ø.
1. CHRISTIANSEN, C.: Experimentalundersøgelser over Gnidnings- elektricitetens Oprindelse. VI. 1917	0.25
2. KNUDSEN, MARTIN: Fordampning fra Krystaloverflader. 1917.	0.25
3. BRØNSTED, J. N., og PETERSEN, AGNES: Undersøgelser over Om- dannelsen af reciproke Saltpar, samt over Benzidin-Benzidinsulfat- Ligevægten. Affinitetsstudier XI. 1917	0.60
4. ANDERSEN, A. F.: Sur la multiplication de séries absolument convergentes par des séries sommables par la méthode de Cesàro. 1918	0.90
5. BRØNSTED, J. N.: En thermodynamisk Relation mellem Bland- ingsaffiniteterne i delvis mættede Opløsninger og dens Anven- delse til Affinitetsbestemmelse. Affinitetsstudier XII. 1918 ...	0.90
6. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les polynomes d'Hermitte. 1918	1.75
7. PEDERSEN, P. O.: Om Townsends Teori for Stødionisation. 1918	0.30
8. KØHL, TORVALD: Stjernesked over Danmark og nærmeste Om- lande 1913—1917. 1918	0.30
9. TSCHERNING, M.: Moyens de contrôle de verres de lunettes et de systèmes optiques en général. 1918	0.45
10. TSCHERNING, M.: Une échelle de clarté, et remarques sur la vision à faible éclairage. 1918.....	0.70
11. PEDERSEN, P. O.: On the Lichtenberg Figures. Part I. A preli- minary investigation. 1919	1.75
12. KROGH, AUGUST: The Composition of the Atmosphere. An ac- count of preliminary investigations and a programme. 1919 ..	0.45
13. HARTMANN, JUL.: Om en ny Metode til Frembringelse af Lyd- svingninger. 1919	1.25
14. CHRISTIANSEN, J. A.: On the Reaction between Hydrogen and Bromine. 1919	0.65
15. TSCHERNING, M.: La théorie de Gauss appliquée à la réfraction par incidence oblique. 1919	1.25

2. BIND (Kr. 12,95):

	Kr. Ø.
1. WINTHER, CHR.: The photochemical Decomposition of Hydrogen Peroxide. 1920.....	0.60
2. WINTHER, CHR.: The photochemical Oxidation af Hydriodic Acid. 1920.....	0.90
3. WINTHER, CHR.: The photochemical Efficiency of the absorbed Radiation. 1920.....	1.15
4. ZEUTHEN, H. G.: Sur l'origine de l'algèbre. 1919.....	2.25
5. MITTAG-LEFFLER, G.: Talet. Inledning till teorien för analytiska funktioner. 1920.....	2.00
6. CHRISTIANSEN, C. og CHRISTIANSEN, JOHANNE: Experimentalundersøgelser over Gnidningselektricitetens Oprindelse. VII. 1919.....	1.15
7. CHRISTIANSEN, C.: Experimentalundersøgelser over Gnidningselektricitetens Oprindelse. VIII. 1919.....	0.60
8. HARTMANN, JUL.: Overfladespændingens Indflydelse ved Udstømning af en Vædske i Straaleform. 1919.....	1.10
9. FAURHOLT, CARL: Über den Nachweis von Chlorid neben Bromid. 1919.....	0.50
10. BRØNSTED, J. N.: On the Solubility of Salts in Salt Solutions. Studies on Solubility I. 1919.....	1.50
11. HOLST, HELGE: Die kausale Relativitätsforderung und Einsteins Relativitätstheorie. 1919.....	2.00
12. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les Polynomes de Stirling. 1920.....	3.50

3. BIND:

1. THORKELSSON, THORKELL: Undersøgelse af nogle varme Kilder paa Nordisland. 1920.....	1.00
2. PÁL, JULIUS: Über ein elementares Variationsproblem. 1920 ..	1.15
3. WEBER, SOPHUS: Et Metals Fordampningshastighed i en Luftart. 1920.....	0.50
4. WEBER, SOPHUS: Note om Kvægsølvets kritiske Konstanter. 1920.....	0.40
5. JUEL, C.: Note über die paaren Zweigen einer ebenen Elementarkurve vierter Ordnung. 1920.....	0.50
6. JUEL, C.: Die Elementarfläche dritter Ordnung mit vier konischen Doppelpunkten. 1920.....	0.50
7. RØRDAM, H. N. K.: Benzoe- og Toluylsyrernes absolute Affinitet overfor een og samme Base. 1920.....	1.00
8. MOLLERUP, JOHANNES: Une méthode de sommabilité par des moyennes éloignées. 1920.....	1.00
9. BRØNSTED, J. N.: On the Applicability of the Gas Laws to strong Electrolytes, II. 1920.....	0.75

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 6.

DIE ELEMENTARFLÄCHE
DRITTER ORDNUNG MIT VIER
KONISCHEN DOPPELPUNKTEN

VON

C. JUEL



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1920

Pris: Kr. 0.50.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs videnskabelige Meddelelser udkommer fra 1917 indtil videre i følgende Rækker:

Historisk-filologiske Meddelelser,
Filosofiske Meddelelser,
Mathematisk-fysiske Meddelelser,
Biologiske Meddelelser.

Prisen for de enkelte Hefter er 50 Øre pr. Ark med et Tillæg af 50 Øre for hver Tavle eller 75 Øre for hver Dobbelttavle.

Hele Bind sælges dog 25 % billigere.

Selskabets Hovedkommissionær er *Andr. Fred. Høst & Søn*,
Kgl. Hof-Boghandel, København.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 6.

DIE ELEMENTARFLÄCHE.
DRITTER ORDNUNG MIT VIER
KONISCHEN DOPPELPUNKTEN

VON

C. JUEL



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1920

Eine Elementarfläche ist von unendlich vielen Variablen abhängig; es hat deshalb seine Schwierigkeiten, Sätze über spezielle Flächen aus Sätzen über allgemeine Flächen derselben Ordnung abzuleiten; man ist wenigstens bis auf weiteres genötigt, independente Beweise zu führen. Im folgenden werde ich die Fläche dritter Ordnung mit vier konischen Doppelpunkten behandeln, wobei sich ergibt, dass sich die independent geführten Beweise viel einfacher stellen als im allgemeinen Fall.

Wir setzen voraus, dass die Fläche eine Elementarfläche ist, dass sie also von jeder Ebene in einer Kurve dritter Ordnung ohne Winkelpunkte geschnitten wird, wobei selbstverständlich nicht ausgeschlossen ist, dass sie zerfällt. Wir setzen ferner voraus, dass die Fläche keine Regelfläche ist; dann kann sie auch keine Doppelgerade enthalten, denn jede durch diese gehende Ebene würde die Fläche in noch einer Geraden schneiden.

Ein Doppelpunkt O einer Fläche soll ein solcher Punkt sein, in dem jede durch A gehende Gerade die Fläche in zwei zusammenfallenden Punkten schneidet. Ist die Fläche dritter Ordnung, wird eine durch O gehende Gerade entweder die Fläche in O berühren, oder sie in einem außerhalb O liegenden Punkt schneiden, oder auch auf der Fläche liegen.

Man bemerke nun erstens, dass eine Fläche F^{III} höchstens vier getrennte konische Doppelpunkte haben kann.

Es seien O_1, O_2, O_3, O_4 vier Doppelpunkte der Fläche. Jede Verbindungsgerade zweier dieser Punkte liegt auf der Fläche. Die Ebene $\alpha_4 = (O_1O_2O_3)$ schneidet also in den drei Geraden O_1O_2, O_1O_3, O_2O_3 und kann keinen Punkt ausserhalb dieser Geraden mit der Fläche gemein haben; insbesondere kann kein neuer Doppelpunkt in einer Seitenfläche des Tetraeders $(O_1O_2O_3) = \alpha_4$ liegen. Wäre nun O_5 ein neuer Doppelpunkt, dann würde die Ebene α_4 ausser den drei genannten Geraden noch den Schnittpunkt mit der Geraden O_4O_5 mit der Fläche gemein haben, was ausgeschlossen ist.

Das Tetraeder $O_1O_2O_3O_4$ ist ein Haupttetraeder mit den Seitenflächen $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$, wo $\alpha_1 = (O_2O_3O_4)$ usw. In jedem anderen Punkt als O_1, O_2, O_3, O_4 liegen die Tangenten in einer Ebene. (Voraussetzung).

Jede durch einen Doppelpunkt O_r gehende Ebene schneidet in einer Elementarkurve dritter Ordnung, die in O_r einen eigentlichen oder uneigentlichen Doppelpunkt hat. Die durch O_r gehenden Ebenen, die in O_r einen eigentlichen Doppelpunkt haben, werden in der stetigen Fläche eine stetige Reihe bilden, und deshalb füllen die in O_r berührenden Geraden eine Kegelfläche zweiter Ordnung (α_r).

Eine beliebige durch O_1O_2 gehende Ebene μ schneidet die Fläche noch in einer Kurve zweiter Ordnung λ^2 , die durch O_1, O_2 und $(\mu \cdot O_3O_4)$ geht.¹ Die Tangenten an λ^2 in O_1 und O_2 sind die im allgemeinen von O_1O_2 verschiedenen Schnittgeraden von μ mit den Kegelflächen (α_1) und (α_2). Nehmen wir nun eine durch O_1O_2 gehende Ebene μ , die (λ_1) der Geraden O_1O_2 entlang berührt. Die Kurve λ^2 wird dann durch O_1 und O_2 gehen und noch in O_1 die Gerade O_1O_2 berühren, d. h. λ^2 wird sich in O_1O_2 und noch eine

¹ Auch das eventuell zerfallene Gebilde nenne ich hier eine Kurve.

Gerade zerlegen. Aber dann muss die hervorgehobene Ebene μ auch (α_2) berühren d. h.:

Je zwei der in den Doppelpunkten berührenden Kegelflächen, berühren längs der Verbindungsgeraden der Scheitel eine und dieselbe Ebene μ .

Es soll nun eine unserer Aufgaben sein, die neuen d. h. die von den Kanten des Haupttetraeders verschiedenen Geraden der Fläche zu bestimmen. Dass neue Gerade vorhanden sind, wissen wir, denn in jeder der im vorigen Satz genannten Ebenen μ liegt eine neue Gerade. Die 6 Ebenen μ brauchen aber nicht 6 neue Gerade zu geben; aber es ist ersichtlich, dass die Fläche mehr als eine neue Gerade haben muss, denn eine gemeinsame Gerade aller Ebenen μ würde alle 6 Tetraederkanten schneiden, was unmöglich ist.

Weil keine neue Gerade eine Seitenfläche des Haupttetraeders ausserhalb der Seitenkanten schneiden darf, muss jede neue Gerade zwei Gegenkanten des Tetraeders schneiden.

Es werde O_1O_2 von einer neuen Geraden f geschnitten. Die Ebene $(O_1O_2 \cdot f)$ muss dann eine der im vorigen Satz genannten Ebenen μ sein. Jede andere durch O_1O_2 gehende Ebene schneidet nämlich ausser in O_1O_2 noch in einer durch O_1 und O_2 gehende Kurve λ zweiter Ordnung, die in O_1 und in O_2 Gerade a_1 und a_2 berühren, welche von O_1O_2 verschieden sind. Weil aber einer obigen Bemerkung zufolge λ nicht in a_1 und a_2 ausarten kann, wird λ nur dann eine neue Gerade enthalten können, wenn sie in einer der oben genannten Ebenen μ liegt.

Jede Kante des Haupttetraeders wird also von einer und nur einer neuen Geraden geschnitten, und weil Gegenkanten gleichzeitig geschnitten werden, hat die Fläche also drei

neue Gerade. Sind f und g zwei dieser Geraden, die einander nicht schneiden, kann man durch einen beliebigen Doppelpunkt eine (nicht mit einer Tetraederkante zusammenfallende) Gerade bestimmen, welche f und g in getrennten Punkten schneidet; weil dies ausgeschlossen ist, müssen die drei Geraden in einer Ebene liegen. Man hat also:

Eine Fläche dritter Ordnung mit vier Doppelpunkten hat ausser den Verbindungslinien dieser Punkte drei andere Gerade. Diese liegen in einer Ebene und sind die Diagonalen in dem Vierseite, in welchem ihre Ebene von den Seitenebenen des Haupttetraeders geschnitten wird.

Wir wollen nun den geometrischen Umriss (höchstens vierter Ordnung) unserer Fläche F^{III} auf einer Ebene π aus einem Punkt der Fläche zu bestimmen suchen. Es braucht dieser Umriss U nicht aus jedem Punkt P der Fläche vorhanden zu sein, sicher aber doch, wenn P ein (nicht auf einer Geraden der Fläche liegender) hyperbolischer Punkt ist. Legt man nämlich durch eine Haupttangente in P eine beliebige Schnittebene, wird P ein Inflexionspunkt der Schnittkurve sein, und aus P gehen dann Tangenten an dieselbe. Hyperbolische Punkte sind vorhanden, weil sich Inflexionspunkte auf jeder nicht durch eine Gerade der Fläche gehenden ebenen Schnittkurve finden. Wir nehmen im Folgenden bis auf weiter es noch an, dass P nicht auf einer Geraden der Fläche liegt. Wir bemerken zuerst, dass U keine Spitzen haben kann, denn eine Haupttangente kann nur den Berührungspunkt mit der Fläche gemein haben. Ebenso wenig kann der Umriss ausserhalb der Bilder $O_1' \dots O_4'$ der Doppelpunkte der Fläche andere Doppelpunkte haben. Dagegen können selbstverständlich

$O_1' \dots O_4'$ eigentliche Doppelpunkte sein. Es wird O_r' ein eigentlicher Doppelpunkt sein, wenn P ausserhalb der in O_r berührenden Kegelfläche (α_r) liegt. Liegt P innerhalb derselben, gehört O_r' gar nicht dem Umriss an, soll aber als ein uneigentlicher Doppelpunkt bezeichnet werden, indem eine durch O_r' gehende und in π liegende Gerade höchstens zwei Punkte mit U gemein haben kann; aus einem Punkt P einer ebenen Kurve dritter Ordnung mit einem eigentlichen oder uneigentlichen Doppelpunkt, gehen nämlich höchstens zwei ausserhalb P berührende Tangenten.

Wir bemerken noch, dass die Verbindungsgerade zweier Punkte O' z. B. $O_r' O_s'$ ausser möglicherweise diesen Punkten keinen anderen Punkt mit U gemein haben kann. Die Ebene $PO_r O_s$ schneidet nämlich ausser in $O_r O_s$ nur noch in einer durch P gehenden Kurve zweiter Ordnung.

Endlich bemerken wir, dass aus O_r' keine ausserhalb O_r' berührende Tangente an U geben kann, denn sonst würde auch aus O_r eine ausserhalb O_r berührende Tangente an F^{III} gehen, was ausgeschlossen ist.

Man kann nun beweisen:

Der Umriss der Fläche aus einem Punkt der Fläche hat immer die Bilder der vier Doppelpunkte als eigentliche Doppelpunkte.

Nehmen wir an, O_r' sei ein eigentlicher Doppelpunkt. Wir können dann beweisen:

1) Eine Tangente an U in O_r' kann nicht durch einen anderen Punkt O' gehen,

2) Eine Tangente an U in O_r' kann dort nicht eine Wendetangente sein.

Die Tangenten in O_r' sind nämlich die Spuren der zwei durch P gehenden Ebenen ν , welche (α_r) berühren. Diese können nur dann durch einen anderen Punkt O' gehen,

wenn sie mit einer der früher genannten Ebenen μ zusammenfallen; aber dann müsste P gegen die Voraussetzung in einer Geraden der Fläche liegen.

Eine der oben genannten Ebenen ν kann nicht π in einer Wendetangente t schneiden, denn ν schneidet F^{III} in einer Kurve δ dritter Ordnung mit Spitze in O_r , und aus P geht an δ eine Tangente, d. h. t würde ausserhalb O_r' noch einen Punkt mit U gemein haben, was aber nicht möglich ist, weil, wenn t eine Wendetangente in O_r' wäre, da schon vier Schnittpunkte mit U vereinigt sind.

Nehmen wir nun an, keine von den Punkten O_r' und O_s' seien eigentliche Doppelpunkte. Weil aus O_r' keine Tangenten an U gehen, werden alle durch O_r' gehenden und in π liegenden Geraden gleich viele Punkte mit U gemein haben. Die Gerade $O_r O_s$ hat aber keine Punkte mit U gemein, d. h. die Kurve U könnte in diesem Fall garnicht vorhanden sein.

Ganz derselbe Schluss gilt noch, wenn O_r' aber nicht O_s' ein eigentlicher Doppelpunkt ist. Drehen wir nämlich in π eine Gerade l um O_r' von einer in O_r' berührenden Geraden t ausgehend. Weil t keine Wendetangente ist und aus O_r keine Tangenten an U gehen, wird jede Gerade l in gleichvielen Punkten schneiden, — aber $O_r' O_s'$ hat ausserhalb O_r' keinen Punkt mit U gemein, wobei zu bemerken ist, dass kein neuer Schnittpunkt von U mit l in O_r' fallen kann, wenn l mit $O_r' O_s'$ zusammenfällt, weil die letztgenannte Gerade keine Tangente in O_r' ist.

Aus alledem folgt, dass sämtliche Punkte O_1', O_2', O_3', O_4' eigentliche Doppelpunkte des Umrisses sein müssen.

Jetzt kann man den Hauptsatz beweisen:

Jeder (existierende) Umriss der Fläche aus einem Punkt der Fläche, der nicht in einer Geraden

der Fläche liegt, ist aus zwei Ovalen zusammengesetzt.

Erstens sieht man, dass U nicht aus einem einzelnen geschlossenen Zweig bestehen kann. Es folgt dies aus einem Satz, den ich früher bewiesen habe,¹ nämlich dass ein Zweig vierter Ordnung mit Doppelpunkten, aus denen keine Tangenten des Zweiges ausgehen (die nicht in den betreffenden Doppelpunkten berühren) und deren Doppelpunktstangenten nicht Wendetangenten sind, notwendigerweise eine unpaare Zahl von Doppelpunkten haben muss — während hier vier nachgewiesen worden sind.

Der Umriss U ist also aus mehreren Zweigen zusammengesetzt. Diese müssen alle paar sein. Nehmen wir nämlich an, Zweige α, β, \dots von U seien unpaarer also dritter Ordnung. Diese können sich nur in den Punkten O' schneiden. Weil aber aus keinem Punkt O' Tangenten gehen, die nicht in demselben Punkt berühren, müsste jede der Kurven $\alpha, \beta \dots$ in einem der Punkte O' einen Doppelpunkt haben, was unmöglich ist, weil die Verbindungsgerade zweier Punkte O' dann mehr als vier Punkte mit U gemein haben würde.

Es sei nun α ein paarer Zweig von U , und nehmen wir an, diese hat in O_1' einen Doppelpunkt. Weil aus O_1' keine ausserhalb O_1' berührende Tangente geht (eine in O_1' berührende Wendetangente mit eingeschlossen), hat jede in π liegende durch O_1' gehende und nicht in diesem Punkt berührende Gerade ausser O_1' zwei Punkte mit α gemein. Es würde also U in diesem Falle keinen anderen Zweig als α enthalten können, was dem Obigen widerspricht. Die paaren Zweige sind also doppeltpunktfrei.

¹ Siehe »Einleitung in die Theorie der ebenen Elementarkurven dritter und vierter Ordnung«; Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter. 7. XI. 2. 1914. pg. 149.

Durch einen Doppelpunkt z. B. O' gehen also zwei Zweige, und jede durch O' gehende in π liegende und dort nicht berührende Gerade schneidet ausser zweimal in O_1' jeden dieser Zweige noch einmal. Es kann deshalb U keinen dritten Zweig enthalten, und derselbe muss aus zwei Zweigen zusammengesetzt sein, die einander in $O_1'O_2'O_3'O_4'$ schneiden.

Der Umriss U unserer Fläche hat als Doppeltangente sicher die Spur S der in P berührenden Ebene, weil P ein nicht auf einer Geraden der Fläche liegender hyperbolischer Punkt ist. Als weitere Doppeltangenten können noch die Bilder der drei neuen Geraden der Fläche auftreten, aber andere sind jedenfalls nicht möglich.

Zwei paare Zweige einer Kurve vierter Ordnung, die einander in vier Punkten schneiden, haben nun vier oder auch keine Tangenten miteinander gemein.¹ Wenn also S keine α und β gemeinsame Tangente wäre, sondern z. B. α zweimal berührte, dann würden α und β keine Tangenten miteinander gemein haben können. Das ist aber unmöglich. Haben nämlich α und β keine Tangenten miteinander gemein, dann muss, weil sie auch ohne Spitzen sind, jede Tangente an α den anderen Zweig β in gleichvielen Punkten schneiden, und hier in zwei, wie man es sieht, wenn man die Tangente an α in einem Schnittpunkt mit β betrachtet. Es kann deshalb α und ebenso β keine Doppeltangente haben, weil eine solche mehr als vier Punkte mit $\alpha + \beta$ gemein haben würde.

Es hat also U keine andere Doppeltangenten als die vier α und β gemeinsamen Tangenten. Jeder der Zweige α und β ist deshalb entweder vierter oder auch zweiter Ordnung ohne Spitzen, ohne Doppelpunkte und ohne Doppeltangenten. Eine solche Kurve muss aber zweiter Ordnung sein.

¹ Siehe die vorherstende Note Seite 9.

Wir wollen noch den Fall in Betracht ziehen, dass P auf einer der neuen Geraden der Fläche liegt. Der früheren Bestimmung einer solchen Geraden f zufolge schneidet dieselbe zwei Gegenkanten des Haupttetraeders, und die Ebenen, welche f mit diesen Kanten verbinden, sind zwei der früheren Ebenen μ , welche die Fläche den zwei genannten Kanten entlang berühren.

Der Umriss besteht also in diesem Falle aus zwei Geraden und eventuel noch einer Kurve zweiter Ordnung.

Wir wollen noch beweisen, dass ein Umriss nicht vorhanden ist, wenn das Projektionscentrum P in einem elliptischen Punkt der Fläche gewählt wird.

Dass P ein hyperbolischer Punkt ist, wurde nämlich nur im letzten Teil des Beweises benutzt. Es gilt ganz allgemein, dass wenn der Umriss aus einem Punkt der Fläche vorhanden ist, dann muss derselbe aus zwei sich in den Punkten $O_1' \dots O_4'$ schneidenden Zweigen zusammengesetzt sein. Wenn aber P ein elliptischer Punkt ist, dann ist die Spur S der in P berührenden Ebene keine Doppeltangente von U . Die Zweige α und β können dann keine Tangenten miteinander gemein haben. Hieraus folgt, wie schon oben bemerkt, dass jede Tangente von α zwei Punkte mit β , und jede Tangente von β zwei Punkte mit α gemein haben muss. Aber daraus folgt, dass α und β keine Doppeltangenten haben können, und ausserdem noch, dass jede Gerade l in der Ebene von U wenigstens zwei Punkte mit $U = \alpha + \beta$ gemein hat; eine Änderung in der Zahl der Schnittpunkte von l mit U kann nämlich nur beim

Überschreiten einer Tangente von U stattfinden, indem α und β ohne Spitzen sind.

Legen wir nun durch P und eine neue Gerade f der Fläche eine Ebene. Diese schneidet F^{III} ausser in f noch in einer Kurve zweiter Ordnung; wenn diese zwei Punkte mit f gemein hat, dann ist das Bild f' von f eine Doppeltangente des Umrisses; sonst hat f' keinen Punkt mit dem Umriss gemein. Hier ist aber dem Obigen zufolge f' keine Doppeltangente, und f' hat also keinen Punkt mit U gemein. Dies gibt aber einen Widerspruch, so dass ein Umriss aus einem elliptischen Punkt garnicht existieren kann.

Es ist jetzt möglich, aus der Definition der Fläche allein sich ein typisches Bild der Fläche vorzustellen. Man kann nämlich durch eine kollineare Transformation immer die Ebene, welche die neuen Geraden der Fläche enthält, ins Unendliche projicieren. Dann schneidet, wie leicht zu sehen, jede Kegelfläche (\times) diejenige Seitenfläche des Haupttetraeders, welche nicht durch den Scheitel des Kegels geht, in einer Ellipse. Aus Punkten der Fläche, welche innerhalb des Tetraeders liegen, können deshalb keine berührenden Ebenen an die Kegelflächen (\times) gehen, und diese Punkte müssen deshalb alle elliptisch sein. Dagegen werden alle Punkte der Fläche ausserhalb des Tetraeders hyperbolisch sein, und die Fläche erstreckt sich ins Unendliche.

Die Fläche hat keine anderen parabolischen Punkte als die Doppelpunkte. Weil nämlich kein Umriss aus einem Punkt der Fläche Wendepunkte hat, wird überhaupt kein Umriss Wendepunkte haben können.

MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

1. BIND (Kr. 8,80):

Kr. Ø.

- | | |
|---|------|
| 1. CHRISTIANSEN, C.: Experimentalundersøgelser over Gnidnings-
elektricitetens Oprindelse. VI. 1917 | 0.25 |
| 2. KNUDSEN, MARTIN: Fordampning fra Krystaloverflader. 1917. | 0.25 |
| 3. BRØNSTED, J. N., og PETERSEN, AGNES: Undersøgelser over Om-
dannelsen af reciproke Saltpar, samt over Benzidin-Benzidinsulfat-
Ligevægten. Affinitetsstudier XI. 1917 | 0.60 |
| 4. ANDERSEN, A. F.: Sur la multiplication de séries absolument
convergentes par des séries sommables par la méthode de Cesàro.
1918 | 0.90 |
| 5. BRØNSTED, J. N.: En thermodynamisk Relation mellem Blandingsaffiniteterne i delvis mættede Opløsninger og dens Anvendelse til Affinitetsbestemmelse. Affinitetsstudier XII. 1918 ... | 0.90 |
| 6. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les polynomes d'Hermite. 1918 | 1.75 |
| 7. PEDERSEN, P. O.: Om Townsends Teori for Stødionisation. 1918 | 0.30 |
| 8. KØHL, TORVALD: Stjernesked over Danmark og nærmeste Om-
lande 1913—1917. 1918 | 0.30 |
| 9. TSCHERNING, M.: Moyens de contrôle de verres de lunettes et
de systèmes optiques en général. 1918 | 0.45 |
| 10. TSCHERNING, M.: Une échelle de clarté, et remarques sur la vision
à faible éclairage. 1918..... | 0.70 |
| 11. PEDERSEN, P. O.: On the Lichtenberg Figures. Part I. A preliminary investigation. 1919 | 1.75 |
| 12. KROGH, AUGUST: The Composition of the Atmosphere. An account of preliminary investigations and a programme. 1919 .. | 0.45 |
| 13. HARTMANN, JUL: Om en ny Metode til Frembringelse af Lydsvingninger. 1919 | 1.25 |
| 14. CHRISTIANSEN, J. A.: On the Reaction between Hydrogen and Bromine. 1919..... | 0.65 |
| 15. TSCHERNING, M.: La théorie de Gauss appliquée à la réfraction par incidence oblique. 1919 | 1.25 |

2. BIND (Kr. 12,95):

	Kr. Ø.
1. WINTHER, CHR.: The photochemical Decomposition of Hydrogen Peroxide. 1920.....	0.60
2. WINTHER, CHR.: The photochemical Oxidation af Hydriodic Acid. 1920	0.90
3. WINTHER, CHR.: The photochemical Efficiency of the absorbed Radiation. 1920.....	1.15
4. ZEUTHEN, H. G.: Sur l'origine de l'algèbre. 1919	2.25
5. MITTAG-LEFFLER, G.: Talet. Inledning till teorien för analytiska funktioner. 1920	2.00
6. CHRISTIANSEN, C. og CHRISTIANSEN, JOHANNE: Experimentalundersøgelser over Gnidningselektricitetens Oprindelse. VII. 1919	1.15
7. CHRISTIANSEN, C.: Experimentalundersøgelser over Gnidningselektricitetens Oprindelse. VIII. 1919	0.60
8. HARTMANN, JUL.: Overfladespændingens Indfyldelse ved Udstrømning af en Vædske i Straaleform. 1919.....	1.10
9. FAURHOLT, CARL: Über den Nachweis von Chlorid neben Bromid. 1919.....	0.50
10. BRØNSTED, J. N.: On the Solubility of Salts in Salt Solutions. Studies on Solubility I. 1919.....	1.50
11. HOLST, HELGE: Die kausale Relativitätsforderung und Einsteins Relativitätstheorie. 1919	2.00
12. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les Polynomes de Stirling. 1920.	3.50

3. BIND:

1. THORKELSSON, THORKELL: Undersøgelse af nogle varme Kilder paa Nordisland. 1920.....	1.00
2. PÁL, JULIUS: Über ein elementares Variationsproblem. 1920 ..	1.15
3. WEBER, SOPHUS: Et Metals Fordampningshastighed i en Luftart. 1920.	0.50
4. WEBER, SOPHUS: Note om Kvægsølvets kritiske Konstanter. 1920	0.40
5. JUEL, C.: Note über die paaren Zweigen einer ebenen Elementarkurve vierter Ordnung. 1920.	0.50
6. JUEL, C.: Die Elementarfläche dritter Ordnung mit vier konischen Doppelpunkten. 1920.	0.50
7. RØRDAM, H. N. K.: Benzoe- og Toluylsyernes absolute Affinitet overfor een og samme Base. 1920.....	1.00
8. MOLLERUP, JOHANNES: Une méthode de sommabilité par des moyennes éloignées. 1920	1.00
9. BRØNSTED, J. N.: On the Applicability of the Gas Laws to strong Electrolytes, II. 1920.	0.75

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 7.

BENZOE- OG TOLUYLSYRERNES
ABSOLUTE AFFINITET
OVERFOR EEN OG SAMME BASE

AF

H. N. K. RØRDAM



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1920

Pris: Kr. 1.00.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs videnskabelige Meddelelser udkommer fra 1917 indtil videre i følgende Rækker:

Historisk-filologiske Meddelelser,
Filosofiske Meddelelser,
Mathematisk-fysiske Meddelelser,
Biologiske Meddelelser.

Prisen for de enkelte Hefter er 50 Øre pr. Ark med et Tillæg af 50 Øre for hver Tavle eller 75 Øre for hver Dobbelttavle.

Hele Bind sælges dog 25 ⁰/₁₀₀ billigere.

Selskabets Hovedkommissionær er *Andr. Fred. Høst & Son*,
Kgl. Hof-Boghandel, København.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 7.

BENZOE- OG TOLUYLSYRERNES
ABSOLUTE AFFINITET
OVERFOR EEN OG SAMME BASE

AF

H. N. K. RØRDAM



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1920

Bestemmelsen af den absolute Affinitet ved Reaktionen mellem organiske Forbindelser støder i de fleste Tilfælde paa store experimentelle Vanskeligheder, og har saavidt mig bekendt kun fundet Sted i et enkelt Tilfælde, nemlig BRØNSTEDS¹ Bestemmelse af den krystallinske Omdannelse: *d*-Kaliumhydrotartrat \rightarrow Kaliumhydroracemat. Imidlertid vil saadanne Bestemmelser, hvor de direkte eller indirekte lader sig udføre, være egnede til at give et Indblik i de organiske Forbindelsers energetiske Bygning, hvor man ellers har maattet lade sig nøje med at søge dette opnaaet ved at undersøge Reaktionshastigheder.

Saaledes ikke mindst ved Substitutioner i Benzolmolekulet, en af de vigtigste Kilder til Løsningen af Problemet om Benzolkærnens Bygning. De mange mer eller mindre sikre Substitutionsregler er alle baserede paa den »Lethed« (Hastighed) hvormed Substituenten indføres eller udtages i de forskellige Stillinger i Molekulet, og kan derfor kun give usikre Oplysninger om den Kraft, hvormed de enkelte Atomere er bundne til hinanden, idet Spørgsmaalet om ukendte katalytiske Virkninger, der sikkert spiller en fremragende Rolle netop ved Benzolkærnens Reaktionen, ganske kan forrykke Billedet.

Ved Bestemmelsen af den absolute Affinitet eller Æn-

¹ Affinitetsstudier X. D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter. 7. Række, Afd. XII, 6 (1915).

dringen i fri Energi har man derimod et paalideligt Maal for den Kraft, hvormed de enkelte Atomer fastholdtes under de forskellige Forhold og i de forskellige Stillinger, og altsaa et Middel til at faa et klarere Indblik i Molekylets Bygning.

Imidlertid er Udsigterne til direkte experimentelle Bestemmelser paa dette Omraade som før nævnt ret ringe, medens man derimod, naar der foreligger tilstrækkeligt Materiale af thermiske Maalinger, der i de fleste Tilfælde ikke vil støde paa større Vanskeligheder, vil finde maaske det allerfrugtbareste Felt for Anvendelsen af det Nernst'ske Theorem, Thermodynamikens 3. Hovedsætning, netop ved Beregningen af Ændringen af fri Energi ved organiske Processer.

I det følgende har jeg, som en Indledning til Studier over Benzolkærnens energetiske Forhold, behandlet et specielt Tilfælde, hvor det er muligt direkte at maale Indflydelsen paa Ændringen i fri Energi af Indførelsen af een og samme Gruppe, Methyl, i ortho-, meta- og para-Stilling.

Resultatet viste, at Affiniteten overfor een og samme Base (Sølvilte) var størst for Benzoesyre, lidt lavere for *m*- og *p*-Toluylsyre og betydelig mindre for *o*-Toluylsyre, et Resultat, der staar i Modstrid med OSTWALDS¹ Bestemmelse af disse Syrers Styrke, idet han ved Ledningsevnebestemmelser fandt, at *o*-Toluylsyre var dobbelt saa stærk en Syre som Benzoesyre: »Durch den Eintritt des Methyls an die Orthostelle ist merkwürdigerweise die Konstante der Benzoessäure auf ihren doppelten Wert gestiegen«.

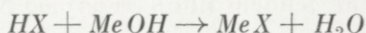
For *m*- og *p*-Syrens Vedkommende er mine Resultater derimod i Overensstemmelse med Ostwalds.

At en Metylgruppe vilde formindske Fenylnradikalets

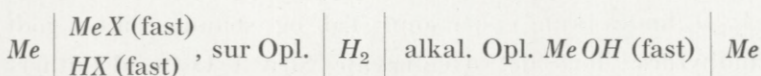
¹ Z. ph. Ch. 3, 241 (1889).

elektronegative Karakter og i saa Henseende virke stærkest i ortho-Stilling er i Virkeligheden jo ogsaa langt mere stemmende med alle vore andre Erfaringer end den af Ostwalds Bestemmelser fremgaaede Virkning vilde være.

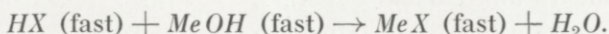
Ændringen i fri Energi ved den fuldstændig forløbende Proces mellem de rene Stoffer efter Skemaet



kan maales direkte ved Elementkombinationen:



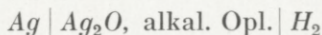
hvor *Me* betyder et Metal og *HX* en Syre, idet den elektromotorisk virksomme Proces i den samlede Kombination er:



Til den elektrometrisk maalte Affinitet maa dog føjes en Korrektion, nemlig det Arbejde, der kræves for at bringe 1 Mol Vand fra det Damptryk, der findes over Opløsningen i »Base-Elementet« til Damptrykket af rent Vand af samme Temperatur, hvilket kan ske ved Extrapolation af den maalte elektromotoriske Kraft.

De to Elementer, Syre-Elementet og Base-Elementet maalttes hver for sig.

I. Undersøgelse af Elementet:



Til Base valgte jeg Sølvite, fordi de organiske Syrers Sølvsalte i Reglen er tungtopløselige, normale og vandfri. Noget lignende gælder Merkurosaltene, men Merkurooxydet selv er ustabil og daarligt defineret. Med Sølvite havde

jeg derimod Haab om et godt Resultat, idet der i Ostwald-Luthers »Hand- und Hilfsbuch« hedder, efter at Elektroden Hg, HgO er anført som anvendelig til Maalinger i alkaliske Opløsninger, »auch die analoge Silberkombination ist gut definiert (Pockorny)«.

Elementets elektromotoriske Kraft kan forudberegnes af Sølviltets Dissociationsspænding, som er maalt af LEWIS¹ og af Knaldgaselementets elektromotoriske Kraft, som er ret nøjagtig kendt gennem BRØNSTEDS² og NERNST u. WARTENBERGS³ Arbejder.

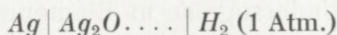
Direkte Maalinger af Elementet eller af Elektroden Ag, Ag_2O findes kun i sparsomt Tal og stemmer ikke godt indbyrdes. Paa det ovennævnte Sted i Ostwald-Luthers Haandbog angives Spændingen af Elektroden Ag, Ag_2O imod $1 n$ Natron til 0,655 Volt, altsaa naar Brintelektroden bruges som 0-Punkt: 0,380 (25° C.).

Beregningen paa Grundlag af Sølviltets Dissociationsspænding og Knaldgaselementet fører imidlertid til et andet Resultat. LEWIS har af sine Maalinger ved højere Temperaturer extrapoleret Dissociationsspændingen ved 25° C. til

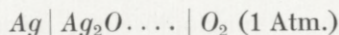
$$p_{25} = 5 \cdot 10^{\div 4} \text{ Atm.}$$

som han mener kan være beheftet med en Fejl paa højst et Par Procent.

Det er umiddelbart indlysende, at den elektromotoriske Kraft af Elementet



er = *EMK* af Knaldgaselementet ÷ *EMK* af Elementet:



¹ Z. ph. Ch. 55, 449 (1906). ² Z. ph. Ch. 65, 84 og 744 (1909). ³ Z. ph. Ch. 56, 544 (1906).

og *EMK* af dette er atter

$$= \frac{0,0591}{4} \cdot \log \frac{1}{5 \cdot 10^{\div 4}} = 0,049 \text{ Volt.}$$

LEWIS selv beregner (loc. cit.) heraf og af BÖTTGERS¹ ved Ledningsevnemaalinger fundne Tal for Ionkoncentrationen i en mættet Opløsning af Sølvilte, *EMK* for Knaldgaselementet og kommer herved til Værdien:

$$1,217 \text{ Volt.}$$

Denne Værdi er betydelig lavere end de af BRØNSTED og NERNST u. WARTENBERG (loc. cit.) fundne:

$$1,227 \text{ Volt (Br.)}$$

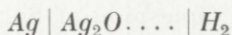
$$1,225 \text{ — (N. u. W.)}$$

og Lewis' lave Værdi har man hidtil antaget hidrørte fra Beregningsmaadens Usikkerhed. Det vil imidlertid af det følgende fremgaa, at Grunden ikke ligger i Beregningsmaaden men deri, at Sølvilte ved de Temperaturer, hvor Lewis' Dissociationsspændinger er maalt, ikke er identisk med det almindelige fældede, men er en ved højere Temperaturer stabil Form, som er forskellig fra det fældede, der er den stabile Form ved Stuetemperatur.

Antager man Middeltallet

$$1,226 \text{ Volt}$$

som den rigtige *EMK* for Knaldgaselementet, bliver *EMK* af Elementet



altsaa:

$$1,177 \text{ Volt.}$$

LUTHER u. POCKORNY² har forsøgt at maale dette Element direkte, idet de udfældede Sølviltet elektrolytisk paa

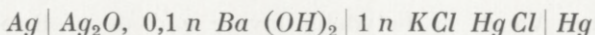
¹ Z. ph. Ch. 46, 521 (1903).

² Z. anorg. Ch. 57, 290 (1908).

en Sølvelektrode og efter at have afbrudt Strømmen maalte Polarisationsspændingen i 1 *n* og 0,1 *n* Natron mod en Brintelektrode. De fandt, at Spændingen forandrede sig saa meget med Tiden, at nøjagtige Maalinger ikke lod sig udføre, dog stemmede Begyndelsesværdierne i 1 *n* og 0,1 *n* Natron overens med faa Millivolts Afvigelse og gav Middelværdien

1,172 Volt ved 25°.

ABEGG u. COX¹ har maalt Elementet



og finder at dets *EMK* er 0,111 Volt. De anslaar Diffusionspotentialaet til 0,01 Volt; ved Hjælp af Hendersons Formel beregnes det til 0,008 Volt, og Elementet uden Diffusionspotential har altsaa *EMK* = 0,103 Volt.

Sølvelektrodens Spænding mod Opløsningen er altsaa:

$$0,103 + 0,285 = 0,388 \text{ Volt.}$$

Spændingen af en Brintelektrode mod 0,1 *n* Baryt er ifølge mine Forsøg = ÷ 0,752 Volt og *EMK* af Elementet *Ag, Ag₂O*—0,1 *n* Baryt, *H₂* skulde herefter altsaa være 1,140 Volt, en Værdi der ikke stemmer med Luther og Pockornys eller med Knaldgaselementet, men derimod med mine i det følgende anførte Maalinger.

Fælder man Sølville i Kulden ved Tilsætning af fortyndet Natron til en Opløsning af Sølvnitrat, faar man et groft, sortbrunt Bundfald, som hurtigt sætter sig tilbunds, medens hele den ovenstaaende Vædske er graagul uklar af et fint opslemmet Bundfald, der holder sig svævende i flere Timer.

¹ Z. phys. Ch. 46, 1 (1903).

Da Fremstillingen af Sølviltet og dets Forhistorie i det hele taget ikke er omtalt ved de foran omtalte Maalinger (undt. for det elektrolytisk udfældedes Vedkommende) antog jeg, at de indbyrdes afvigende Angivelser af Sølv, Sølvilte-Elektrodens Potential mulig hidrørte fra, at der ved Fremstillingen ikke var taget Hensyn til de to ovennævnte meget forskellige Kornstørrelser, saaledes at den graagule Del af Bundfaldet maaske i eet Tilfælde var fjærnet, idet Bundfaldet var rensset ved Dekantering, i et andet Tilfælde var frafiltreret sammen med den grovere Del, maaske ogsaa for en Del kunde skyldes forskellig Belysning, hvorfor jeg søgte at fremstille et saa ensartet Produkt som muligt ved en langvarig og omhyggelig Slemning, samt ved at holde virksomt Lys ude, saavel under Fældningen som overhovedet under alt videre Arbejde med Sølviltet.

Da endvidere Tørringen af Sølviltet kan have Indflydelse paa dets Egenskaber, tørredes det slemmede Bundfald slet ikke, men opbevaredes under Vand.

Imidlertid fandt ogsaa andre Behandlingsmaader Anvendelse, som det vil ses af det følgende.

A. Sølvilte fældet i Kulden (Stuetemperatur), rensset ved langvarig Slemning, opbevaret under Vand.

Virksomt Lys og CO_2 fuldstændig udelukket.

Fremgangsmaaden ved Fremstillingen var følgende: 20 gr Natronhydrat (af Natrium) opløstes i 200 cm³ CO_2 -frit Vand i et stort brunt Glas, der var forsynet med en Prop, hvori et Natronkalkrør og et Glasrør, som naaede omtrent til Bunden, og som kunde skydes op og ned. Gennem dette Rør sugedes en Opløsning af 68 gr $AgNO_3$ i 200 cm³ Vand ind, idet Glasset samtidig bevægedes stærkt for at faa en god Sammenblanding. Det sidst omtalte Glasrør var ved et

T-rør forbundet med en stor Flaske med CO_2 -frit Vand og med et nedadgaende Rør, hvorved det kunde virke som en togrenet Hævert, hvorigennem Vædsken over Sølviltet kunde trækkes af; gennem T-rørets anden Gren kunde derefter atter rent Vand fyldes paa. Saasnart Hovedportionen af det grove, mørke Bundfald havde sat sig tilbunds, blev den ovenstaaende uklare graagule Vædske trukket af, og saaledes fortsattes med Slemningen saalænge, indtil Vaskevandet var frit for Nitratreaktion og derefter yderligere 8 Gange, hvorved opnaedes, at Bundfaldet efter Omrystning med nyt Vaskevand satte sig meget hurtig tilbunds, alle Partikler med tilsyneladende samme Hastighed uden at efterlade opslemmede Partikler i den ovenstaaende fuldstændig klare Vædske. Det saaledes rensede Sølvilte forblev nu under Vand i det samme brune Glas, indtil det skulde bruges. Overføringen til Elektrodekarrene skete i Mørkkammer.

Elementglassene var U-rør, der var farvede med Aurantiakollodium og indpakkede i flere Lag Staniol. Grenene var 3 cm vide og 12 cm høje, den buede Del, der forbandt dem, var kun 0,7 cm vid. Den ene Gren var lukket med en Gummiprop, der bar 4 Brintelektroder (platinerede Platinplader) samt Til- og Afledningsrør for Brinten. Den anden Gren var ligeledes lukket med en Prop, hvori var indsat et Reagensglas, der naaede omtrent helt ned til den indsnævrede Del af U-røret. Reagensglasset var lukket med en Prop, hvori var anbragt 4 Glasrør, med indsmeltede Platintraade, som var galvanisk forsølvede, og som hvilede mod Reagensglassets Bund. I Reagensglassets Side var der ca. 1,5 cm over Bunden blæst to Huller af en Diameter paa ca. 1,2 cm. Fyldningen af Elementet foregik paa følgende Maade: først anbragtes Søvelektroderne i Reagensglasset,

derpaa fyldtes Sølviltet, der havde staaet 24 Timer med den Opløsning, der skulde bruges, igennem Reagensglassets Sidehuller paa i saa højt et Lag, at de forsøvede Platintraade var fuldstændig dækkede. Derpaa anbragtes Reagensglasset i U-røret, hvis Midtergren var fyldt med rent, tørt Sand, og endelig anbragtes Proppen med Brintelektroderne. Derefter ledes en langsom Brintstrøm gennem Elementet (den Prop, som bar Reagensglasset, havde et Glasrør til Brug ved Brintgennemledningen og Indsugningen af Opløsningen; dette Rør lukkedes strax, naar Elementet var fyldt). Sluttelig sugedes Elementopløsningen (Barytvand) ind til en passende Højde.

Søvelektroderne prøvedes forinden ved at maale Spændingen mod Sølvnitratopløsning. Som Eksempel anføres følgende Maalinger af Elementet:

$Ag AgNO_3\text{-Öpl.} 2,5 n \text{ Nitratopl.}^1 0,1 n KCl, HgCl Hg$		
Ag-Elektrode Nr. 1	gav:	0,4008 V.
—	- 2 —	: 0,4012 -
—	- 3 —	: 0,4011 -
—	- 4 —	: 0,4004 -
		Middeltal: 0,4009 V.
		største Afvigelse fra
		Middeltallet 0,0005 V.

Elektroder, der gav større Afvigelser, kasseredes.

Brintelektroderne kontrolleredes ligeledes hyppig, de stemmede i Reglen overens paa 0,0002 Volt. Brinten udvikledes i et Kipps Apparat af Zink og fortyndet Svovlsyre, vaskedes med fortyndet Svovlsyre, derpaa med fortyndet Natron, med alkalisk Pyrogallol og sluttelig med den samme Opløsning, som fandtes i Elementet. Vaskeflasken med denne sidste Opløsning og Elementet selv var

¹ 195,49 gr KNO_3 }
48,36 gr $NaNO_3$. } i 1 L., hvilket giver en Opløsning, hvori An-

ionens og Kationens Vandringshastigheder er lige store, hvorved en bedre Elimination af Diffusionspotentiallet opnaas end ved at benytte en stærk Opløsning af KNO_3 alene.

anbragt i Vandthermostat, hvis Temperatur ikke varierede over $0,1^\circ$.

Barometerstanden noteredes, men er ikke anført, da dens Variationer i intet Tilfælde gav Anledning til større Korrektioner end $0,0003$ Volt, hvad der ingen Rolle spiller ved Siden af de Forskelligheder, som de enkelte Elektroder opviste; de opførte Tal er Middeltal hver af 4 Maalinger overfor forskellige Brintelektroder, hvis indbyrdes Overensstemmelse ovenfor er anført.

Middeltallene af samtlige Maalinger er kun angivet med Millivolt, da dette synes Maksimum af, hvad de maalte Spændinger yder af Nøjagtighed, til Trods for al anvendt Omhu ved Sølviltets Fremstilling, Opbevaring og Anvendelse.

Tabel 1.

 $t = 25,0^\circ$.

Barytens Konc.	0,211 <i>n</i>	0,198 <i>n</i>	0,0446 <i>n</i>
Ag-Elektrode Nr. 1	1,1502 V.	1,1473 V.	1,1433 V.
— - 2	1,1468	1,1467	1,1434
— - 3	1,1430	1,1463	1,1430
— - 4	1,1552	1,1467	1,1430
Middeltal...	1,149	1,147	1,143 Volt.

Tabel 2.

 $t = 0,0^\circ$.

Barytens Konc.	0,198 <i>n</i>	0,0446 <i>n</i>
Ag-Elektrode Nr. 1	1,1534 V.	1,1507 V.
— - 2	1,1535	1,1515
— - 3	1,1535	1,1515
— - 4	1,1533	1,1515
Middeltal...	1,153	1,151 Volt.

Tabel 3.

 $t = 16,7^\circ$.

Barytens Konc.	0,198 <i>n</i>	0,0446 <i>n</i>
Ag-Elektrode Nr. 1	1,1489 V.	1,1484 V.
— - 2	1,1485	1,1490
— - 3	1,1482	1,1487
— - 4	1,1485	1,1485
Middeltal...	1,149	1,149 Volt.

Tabel 4.

 $t = 38,5^\circ$.

Barytens Konc.	0,198 <i>n</i>	0,0446 <i>n</i>
Ag-Elektrode Nr. 1	1,1461 V.	1,1410 V.
— - 2	1,1457	1,1405
— - 3	1,1449	1,1405
— - 4	1,1452	1,1404
Middeltal	1,146	1,141 Volt.

Naar der ses bort fra Elementet med 0,211 *n* Baryt, er Overensstemmelsen mellem de enkelte Ag-Elektroder god, men Variationen af den elektromotoriske Kraft med Koncentrationen er meget større end teoretisk forklarligt. Den skyldes jo Opløsningens Damptryksændring, idet det ved den elektromotorisk virksomme Proces dannede Stof er Vand. Ændringen i Damptrykket fra den højeste anvendte Koncentration til Koncentrationen 0 kan tilnærmelsesvis beregnes af Formlen:

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{n_1}{n_2},$$

hvor *p* er Opløsningsmidlets Damptryk og n_1 Antallet af opløste Molekyler i n_2 Molekyler Opløsningsmiddel. Hvis 0,211 *n* Baryt var fuldstændig dissocieret, vilde man, idet $p = \text{ca. } 24 \text{ mm Hg}$, faa:

$$\Delta p = 0,17 \text{ mm,}$$

der vilde medføre en Ændring i *EMK*, som under disse Forhold overhovedet vilde være umærkelig. Det synes derfor ikke berettiget ved en Extrapolation at ville finde Elementets *EMK* ved Koncentrationen 0, mere berettiget er det at bruge de maalte *EMK* ved Koncentrationen 0,0446 og som *EMK* for Elementet

	Ag Ag ₂ O, Vand H ₂			
altsaa <i>t</i> =	0°	17°	25°	39°
<i>EMK</i> =	1,151	1,149	1,143	1,141 Volt.

B. Sølvilte fældet ved spredt Dagslys i kogende Vædske, tørret i Exsiccator og derefter ved ca. 90° i $2\frac{1}{2}$ Time under Gennemledning af CO_2 -fri Luft.

Sølviltet analyseredes og viste et Indhold af

92,69 % *Ag*,

medens man af Formlen Ag_2O beregner:

93,10 % *Ag*.

Af dette Sølvilte byggedes et Element med 4 *Ag*-Elektroder og 4 Brintelektroder ganske som de foregaaende. Da dette Sølvilte ikke som ved de foregaaende Elementer havde staaet i Berøring i længere Tid med Vædsken, maalttes det med Mellemrum flere Gange itræk; det svingede snart op snart ned, som det ses af Tabellen:

Tabel 5.

Tid efter Opbyggn..	1 T. 45 M.	3 T.	5 T.	27 T.
Middeltal af 4 og				
4 Elektroder....	1,1459 V.	1,1482 V.	1,1450 V.	1,1490 V.

Slutningsværdien stemmer med det tilsvarende Element med slemmet Sølvilte.

C. Sølvilte, der har været ophedet til $310^{\circ} C$.

Det samme Præparat, som anvendtes til det foregaaende Element, ophededes i 1 Time til 310° i en Kolbe paa Oliebad. Derpaa byggedes et Element Mage til det sidst omtalte, men med 0,045 *n* Baryt; det maalttes efter 24 Timers Forløb og gav Middeltal:

Tabel 6.

<i>Ag</i> -Elektrode Nr. 1	1,1449 V.
— - 2	1,1428
— - 3	1,1433
— - 4	1,1419
Middeltal...	1,143 Volt,

hvilket stemmer med det tilsvarende Element i Tabel 1.

D. Sølvilte fældet i Elektrodekarret og maalt i selve den Vædske, hvori det er fældet.

Det i de foregaaende Elementer anvendte Sølvilte var paa den ene eller anden Maade rensed og skilt fra den Vædske, hvori det var fældet. For at undgaa de forskellige Behandlingsmaaders Indflydelse paa Sølviltet prøvede jeg nu at fælde det i selve Elektrodekarret. Da Fældningen skete ved Sammenblanding af fortyndede Opløsninger af Natron og Sølvnitrat, kunde der i den derved fremkomne Vædske ikke anvendes Brintelektroder; Elektrodekarret var derfor forsynet med et Hævertrør, hvorved Forbindelsen med en $0,1 n$ Kalomelektrode (gennem en $2,5$ eller $1,25 n$ Nitrat-Opløsning) kunde etableres. Den nærmere Indretning var følgende:

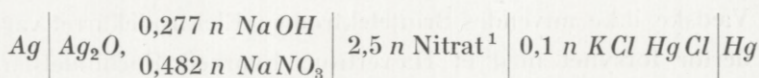
Elektrodekarret bestod af et $3,5$ cm vidt og 10 cm højt Cylinderglass, forsynet med en Gummiprop, hvori 4 Glasrør med indsmeltede Platintraade samt et Hævertrør og et Natronkalkrør. Platintraadene var galvanisk forsølvede og hvilede mod Cylinderglassets Bund, naar Proppen var sat i. Hævertrøret var udvendig trukket ud i en Spids, indvendig naaede det ned til ca. 2 cm fra Bunden og var der forsynet med to Indsnævringar med en indbyrdes Afstand af $1,5$ cm, hvorved der dannedes et Kammer, der fyldtes med hygroskopisk Vat for at tilbageholde ophvirvlet Sølvilte, naar Vædsken, ved at der med en Gummibold trykkes Luft igennem Natronkalkrøret, bragtes til at fylde Hævertrøret.

Da foreløbige Maalinger syntes at vise, at Elementets *EMK* varierede temmelig meget med Tiden, maalttes samme Element mange Gange, som det vil ses af det efterfølgende. Fra det blev bygget, stod det hele Tiden i Thermostat.

Element a.

Cylinderglasset var farvet med Aurantiakolloidium og indsvøbt i Staniol. Fældningen skete uden Adgang af virksomt Lys og CO_2 ved Stuetemperatur, ved Sammenblanding af omtrent lige store Rumfang 0,96 n $AgNO_3$ -Opl. og 1,52 n Natron. Vædsken analyseredes: 0,277 n m. H. t. $NaOH$ og 0,482 n m. H. t. $NaNO_3$.

I nedenstaaende Tabel betyder de anførte Tal *EMK* at Elementet:



Tabel 7.

Tid	10 Min.	12 Min.	16 Min.	36 Min.	1 T. 30 M.
Elektrode Nr. 1 . . .	0,0307 V.	0,0318 V.	0,0327 V.	0,0356 V.	0,0419 V.
— - 2 . . .	0,0297	0,0314	0,0327	0,0358	0,0428
— - 3 . . .	0,0325	0,0331	0,0331	0,0339	0,0371
Middeltal . . .	0,031	0,032	0,033	0,035	0,041

Tid	2 T. 30 M.	3 T. 53 M.	8 T. 43 M.	23 T.	28 T.	42 T.
Elektrode Nr. 1 . . .	0,0425	0,0425	0,0413	0,0356	0,0347	0,0336
— - 2 . . .	0,0432	0,0432	0,0432	0,0378	0,0372	0,0356
— - 3 . . .	0,0356	0,0351	0,0318	0,0267	0,0260	0,0277
Middeltal . . .	0,041	0,040	0,039	0,033	0,033	0,032

Tid	73 T. 18 M.	97 T. 30 M.	101 T.	120 T.	148 T.
Elektrode Nr. 1 . . .	0,0330	0,0325	0,0297	0,0348	0,0379
— - 2 . . .	0,0350	0,0333	0,0297	0,0345	0,0371
— - 3 . . .	0,0249	0,0301	0,0297	0,0346	0,0381
Middeltal . . .	0,033	0,032	0,030	0,035	0,038

Dernæst maalttes en Brintelektrode i en Opløsning, der var

0,277 n m. H. t. $NaOH$

og 0,482 n m. H. t. $NaCl$.

¹ 195,49 gr KNO_3 } i 1 L. se Noten Side 11.
48,36 gr $NaNO_3$.

Maalingen fandt Sted overfor en 0,1 *n* Kalomelelektrode, idet der var indskudt en 2,5 *n* Nitratopl. Elementets *EMK* (Middeltal af 4 Enkeltelektroder) var:

$$1,112 \text{ Volt.}$$

Altsaa, idet Middeltallet af Middeltallene i Tabel 7 er 0,035, findes den elektromotoriske Kraft af Elementet:

$$\begin{aligned} & Ag | Ag_2O \dots | H_2 \\ & = 1,112 + 0,035 = 1,147 \text{ Volt} \end{aligned}$$

som Middeltal, medens den laveste Værdi giver:

$$1,112 + 0,025 = 1,137 \text{ Volt}$$

og den højeste giver:

$$1,112 + 0,043 = 1,155 \text{ Volt.}$$

Jeg byggede et nyt Element ved Sammenblanding af 50 cm³ 1,00 *n* *AgNO*₃ og 100 cm³ 1,00 *n* *NaOH*. Fældningen fandt Sted i spredt Dagslys, Elektrodekarret var af klart Glas.

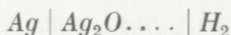
Element b.

Tid.....	25 T.	49 T.	73 T.
Elektrode Nr. 1...	0,0355	0,0348	0,0340
— - 2...	0,0355	0,0348	0,0341
— - 3...	0,0341	0,0329	0,0331
— - 4...	0,0343	0,0332	0,0335
Middeltal..	0,035	0,034	0,034

Den tilsvarende Brintelektrodes Opløsning fremstilledes ved Sammenblanding af 50 cm³ 1,00 *n* *NaOH* med 50 cm³ 1,00 *n* *NaCl* og 50 cm³ Vand. Spændingen af det af Brintelektrode, 2,5 *n* Nitrat og 0,1 *n* Kalomelelektrode bestaaende Element var:

$$1,118 \text{ Volt.}$$

EMK af Elementet:



bliver altsaa herved:

$$1,118 + 0,034 = 1,152 \text{ Volt.}$$

Et nyt Element bygget ganske som det sidste af 50 cm⁸ 1,00 n NgNO₃ og 100 cm³ 1,00 n NaOH, men i Mørkkammer og i aurantifarvet staniolomviklet Cylinderglas.

Element c

maalt kun efter	24 Timer
Elektrode Nr. 1	0,0215 V.
— - 2	0,0221
— - 3	0,0219
Middeltal	0,022 Volt,

Da denne Værdi er betydelig lavere end det tilsvarende Element b, byggedes for at konstatere, om Forskellen skyldtes Lysets Indvirkning, en nøjagtig Gentagelse af Element c, med fuldstændig Udelukkelse af virksomt Lys.

Element d.

Tid	20 M.	19 T. 30 M.	44 T. 30 M.	68 T. 30 M.	121 T. 30 M.
Elektrode Nr. 1	0,0174	0,0149	0,0186	0,0203	0,0209
— - 2	0,0241	0,0149	0,0221	0,0206	0,0201
— - 3	0,0170	0,0252	0,0171	0,0189	0,0215
Middeltal	0,020	0,018	0,019	0,020	0,021
Tid	166 T.	188 T.	216 T.	236 T.	
Elektrode Nr. 1	0,0175	0,0175	0,0176	0,0171	
— - 2	0,0187	0,0201	0,0212	0,0201	
— - 3	0,0212	0,0223	0,0231	0,0202	
Middeltal	0,019	0,020	0,021	0,019 Volt.	

Med den tilsvarende Brintelektrode faas altsaa *EMK* af Elementet

$$Ag | Ag_2O | H_2$$

$$= 1,118 + 0,020 = 1,138 \text{ Volt.}$$

Forskellen mellem denne og den af Element b ved Dagslys fundne *EMK* tør imidlertid ikke regnes som beroende paa Lysets Virkning, men maa henregnes til de sædvanlige lunefulde Variationer, som Maalingerne med dette Sølvilte udviser, idet efterfølgende Element, der i alle

Henseender var en Gentagelse af Element d, men hvor Fældningen og alle Maalinger fandt Sted i spredt Dagslys, gav en ganske lignende Værdi.

Element e.					
Tid	30 M.	3 T.	23 T.	51 T.	71 T.
Elektrode Nr. 1...	0,0194	0,0193	0,0173	0,0185	0,0176 V.
— - 2...	0,0230	0,0218	0,0201	0,0209	0,0203
— - 3...	0,0235	0,0229	0,0195	0,0199	0,0191
— - 4...	0,0197	0,0187	0,0193	0,0201	0,0191
Middeltal...	0,021	0,021	0,019	0,020	0,019

Elementer af denne under Afsnit D opførte Art med Sølvilte fældet i Elektrodekarret og uden nogen Art af Rensning er altsaa daarligere definerede end de med slemmet eller frafiltreret Sølvilte. I intet Tilfælde synes Lyset at have nogen Virkning af Betydning overfor de tilsyneladende tilfældige Svingninger, der fremkommer selv ved saa vidt mulig ensartet Behandling. Dog er der ingen Tvivl om, at alle de maalte Spændinger grupperer sig om et Punkt, der ligger langt lavere end den Værdi, som kan beregnes af Knaldgaselementet, og som Luther og Pockorny har faaet med elektrolytisk udfældet Sølvilte. Jeg forsøgte derfor at foretage nogle Maalinger af denne Art.

E. Elektrolytisk udfældet Sølvilte.

Sølviltet udfældedes ved med en Spænding paa 1,190 Volt at sende en Strøm paa 0,013 Amp. igennem 1,00 n Natron, idet Anoden var den sædvanlige Sølvelektrode, og Katoden var platineret Platinplade, hvorover der ledes Brint (sædvanlig Brintelektrode). Forsøget udførtes i Thermostat ved 25° og i spredt Dagslys.

Efter 10 Minutters Forløb afbrødes Strømmen og Polarisationsspændingen maalt til:

1,1705 Volt.

Derpaa elektrolyseredes atter i 20 Min. Polarisations-
spændingen var derefter

1,1713 Volt.

Elektrolysen fortsattes nu i 3 Timer. Strax efter Afbryd-
ningen af Strømmen var Polarisationspændingen:

	1,1765 Volt
9 Min. senere.....	1,1727 —
15 — —	1,1710 —
20 — —	1,1699 —
31 — —	1,1675 —
46 — —	1,1646 —
14 Timer —	1,0989 —

Forsøget gentoges med et nyt Element ganske som det
første. Efter 16 Min.s Strøm var Polarisationspændingen:

	1,1773 Volt
2 Min. senere.....	1,1746 —

Atter elektrolyseret i 50 Min., afbrudt:

Spændingen var straks..	1,1777 Volt
4 Min. senere.....	1,1748 —
9 — —	1,1727 —

Disse Maalinger viser, at der ved Elektrolyse dannes et
Sølville, som ved almindelig Temperatur er ustabil, men
som maa være stabilt ved højere Temperatur, idet de
maalte Polarisationspændinger sammen med Lewis' Disso-
ciationspændinger (maalte ved 302—445° C.) giver samme
Værdi for Knaldgaselementets elektromotoriske Kraft som
de paa Side 4 anførte, af Nernst u. Wartenberg og af Brøn-
sted bestemte.

Af den højeste af de ved ovenstaaende Forsøg fundne
Spændinger findes nemlig for Knaldgaselementet:

$$EMK_{25} = 1,1777 + 0,049 = 1,227 \text{ Volt.}$$

Nernst u. Wartenberg fandt som nævnt . . .	1,225 Volt
Brønsted — — . . .	1,227 —

Omend det foregaaende har vist, at fældet Sølvilte ikke giver noget veldefineret Potential, men at dets Egenskaber er afhængige af Rensningsmaaden og andre Forhold, saa fremgaar det dog utvivlsomt, navnlig af mine Maalinger med slemmet Sølvilte, der falder nær sammen med ABEGG og Cox' foran citerede Bestemmelse, at det ved Fældning dannede Sølvilte er en fra det elektrolytiske forskellig Modifikation, som i Modsætning til det elektrolytiske har sit stabile Omraade ved almindelig Temperatur.

Omdannelsespunktet mellem de to Modifikationer kan bestemmes termodynamisk paa følgende Maade:

Gaar man ud fra de Side 13 opførte Bestemmelser af *EMK* for Elementet *Ag*, *Ag₂O*, Vand, *H₂*:

$$t = 0^{\circ} \qquad 39^{\circ}$$

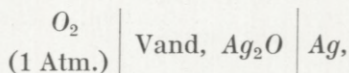
$$EMK = 1,151 \text{ V.} \qquad 1,141 \text{ V.}$$

som de to, der har det største Temperaturinterval og derfor vil give den bedste Bestemmelse, og de af Nernst u. Wartenbergs Formel: $EMK = 1,232 \div 0,00085 (t \div 17)$ beregnede Værdier: for Knaldgaselementet

$$t = 0^{\circ} \qquad 39^{\circ}$$

$$EMK = 1,246 \text{ V.} \qquad 1,214 \text{ V.,}$$

faas Differenserne: $\div 0,095$ og $\div 0,073$, der som tidligere vist er = den elektromotoriske Kraft af Elementet:



for hvilket haves Formlen:

$$EMK = \div \frac{RT}{4} \cdot \log \frac{1}{p},$$

hvor p er Dissociationsspændingen af Sølviltet ved vedkommende Temperatur.

Indsættes heri de to Værdier $\div 0,095$ Volt og $\div 0,073$ Volt, faas for fældet Sølvilte Dissociationsspændingerne:

$$p_0 = 0,956 \times 10^{\div 7} \text{ Atm.}$$

$$p_{39} = 192,7 \times 10^{\div 7} \text{ Atm.}$$

Af Lewis' Maalinger finder man ved den af ham (loc. cit.) anvendte Beregningsmaade:

$$p_0 = 6,19 \times 10^{\div 5} \text{ Atm.}$$

$$p_{39} = 130,3 \times 10^{\div 5} \text{ Atm.}$$

Heraf kan ved Hjælp af Formlen:

$$A = RT \ln \frac{p}{p}$$

findes Omdannelsesaffiniteterne:

$$A_0 = 3534 \text{ kal.}$$

$$A_{39} = 2636 \text{ kal.}$$

For Affiniteten ved Processer mellem faste Stoffer gælder Nernsts Theorem; af Ligningen:

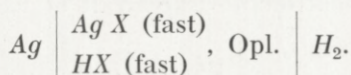
$$A = U_0 \div b \cdot T^2$$

findes da ved Indsætning af sammenhørende Værdier af A og T :

$$\text{Omdannelsestemperaturen } T = 405^\circ \text{ abs.}$$

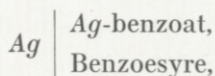
$$t = 132^\circ \text{ C.}$$

II. Maalinger af Elementer af Typen:



1. $HX = \text{Benzoesyre.}$

Da Benzoesyre reduceres af Brint i Nærværelse af Platinsort, maalte jeg først Spændingen af Elektroden:



i en 0,406 *n* Eddikesyre, der ved flere Ugers Rotation i Termostat var bragt i Ligevægt med fast Sølvbenzoat og fast Benzoesyre, idet Elektrodens Spænding maalttes overfor en 0,1 *n* Kalomelelektrode med indskudt 2,5 og 1,25 *n* Nitratopl. til Elimination af Diffusionspotentialiet. Sølvelektroderne var Platintraade indsmeltede i Glasrør og galvanisk forsøvede. Pastaen af Benzoesyre og Sølvbenzoat var anbragt i smaa Poser af Silkegaze, der var bundet om Glasrørets nederste Ende, saa at den helt omgav Sølvelektroden. Elektroderne var anbragte i en Gummiprop, som tillige bar et Hævertrør og et kort Rør, hvorigennem Luft trykkes ind, naar Hæverten skulde fyldes. Elektrodekarret og Rørene var af brunt Glas.

Resultaterne af Maalingerne var:

		<i>EMK</i> (25°):		
		2,5 Nitrat	1,25 Nitrat	extrapoleret
Element Nr. 1	0,3631 V.	0,3620 V.	0,3642 V.
— - 2	0,3628	0,3618	0,3638
— - 3	0,3624	0,3618	0,3630
— - 4	0,3632	0,3623	0,3641
		Middeltal...		0,3638 V.

derpaa maalttes Elementerne ved 0°, hvor de viste følgende Værdier:

		1,25 Nitrat	
Element Nr. 1	0,3908 V.	
— - 2	0,3930	Maalinger med 2,5 <i>n</i> Nitrat
— - 3	0,3930	lod sig ikke udføre ved
— - 4	0,3917	denne Temperatur.
		Middeltal...	0,3921 V.

Opløsningens Koncentration ved 25° bestemtes ved Titration af den roterede Opløsning. Der fandtes:

0,3928 *n* Syrekonzentration

0,0248 *n* Sølvsaltkoncentration.

Dissociationsgraden af Syren kan beregnes af Formlen

$$\alpha = \frac{k}{c},$$

hvor *k* er Eddikesyrens Dissociationskonstant og *c* er Saltkoncentrationen.

Herved faas

$$\alpha = \frac{0,000018}{0,025} = 0,00072.$$

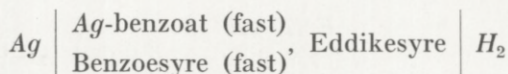
Brintionkoncentrationen er altsaa

$$0,3928 \cdot 0,00072 = 0,000283$$

og Spændingen af en Brintelektrode mod Opløsningen

$$= 0,0591 \cdot \log 0,000283 = \div 0,2097 \text{ Volt.}$$

Den elektromotoriske Kraft af Elementet



bliver altsaa = 0,3638 + 0,3367 + 0,2097 = 0,9102 Volt ved 25° C.

Denne Beregning gør imidlertid ikke Fordring paa nogen stor Grad af Nøjagtighed, bl. a. fordi den anvendte Formel for Brintelektrodens Potential ikke giver ganske korrekte Værdier over saa stort et Interval som det, her er Tale om. Den gode Overensstemmelse med den direkte maalte Værdi maa derfor skyldes Tilfældigheder.

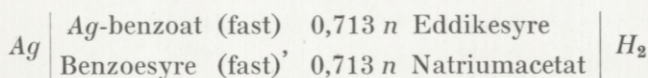
Direkte Maaling af Benzoesyre-Elementet

kunde udføres ved i Stedet for ren Eddikesyre at anvende Eddikesyre med Tilsætning af saa meget Acetat, at Brintionkoncentrationen ikke forandredes ved Berøringen med

Benzoesyre-Benzoatblandingen; en Overslagsregning viser, at en Blanding som den i nedenstaaende Element anvendte opfylder denne Fordring. Brintelektroden maales da i samme Eddikesyre-Acetatløsning uden nogen indskudt Nitratopløsning.

Der anvendtes den sædvanlige Form med ikke indfedtet Hane paa Hæverten. Hanen holdtes lukket for at forhindre Diffusion.

Det maalte Element var altsaa



Der maales følgende Værdier for den elektromotoriske Kraft:

$B = 757 \text{ mm.}$	
$t = 25^\circ$	$\div 0,7^\circ$
0,9104 V.	0,9246 V.
0,9107	0,9246
0,9107	0,9242
0,9104	0,9242
Middeltal: 0,9106 Volt	0,9244 Volt

Værdien ved 25° stemmer indenfor Forsøgsfejlen fuldstændig med det indirekte maalte Element.

Med ganske samme Forsøgsanordning gav:

$o\text{-Toluylsyre}$	
$B = 779 \text{ mm.}$	
$t = 25^\circ$	$\div 1,6^\circ$
0,9336 V.	0,9406 V.
0,9336	0,9446
0,9321	0,9446
0,9325	0,9402
0,9330 Volt	0,9425 Volt.

Korrektionen for Atmosfæretrykkets Afvigelse fra 760 beregnes af Formlen

$$\Delta EMK = \frac{0,0591}{2} \cdot \log \frac{760}{B}$$

og naar i dette Tilfælde Størrelsen

$$\div 0,0003 \text{ Volt,}$$

som bør medregnes. Altsaa faas for *o*-Toluylsyre-Elementet de korrigerede Værdier

$$\text{ved } 25^\circ: 0,9327 \text{ Volt} \quad \text{ved } \div 1,6^\circ: 0,9422 \text{ Volt}$$

m-Toluylsyre

$$B = 758 \text{ mm.}$$

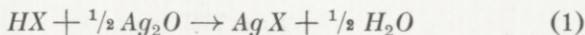
$t = 25^\circ$	$+ 0,5^\circ$
0,9141 V.	0,9321 V.
0,9143	0,9314
0,9137	
0,9137	
<hr/>	
0,9140 Volt	0,9318 Volt.

p-Toluylsyre

$$B = 757 \text{ mm.}$$

$t = 25^\circ$	$t = + 0,7^\circ$
0,9137 V.	0,9357 V.
0,9122	0,9357
0,9122	0,9300
0,9137	0,9300
<hr/>	
0,9130 Volt	0,9329 Volt.

Ændringen i fri Energi ved den fuldstændig forløbende Proces



findes nu, som anført Side 2, af Differensen mellem den elektromotoriske Kraft for Elementet *Ag*, *Ag*₂*O*, Vand, *H*₂ og vedkommende »Syre-Element«.

Den fuldstændige Affinitet for Processen (1) bliver altsaa, naar

$$HX = \text{Benzoesyre:}$$

$$A_0 = (1,151 \div 0,924) \cdot 23044 \text{ kal.} = 5230 \text{ kal.}$$

$$A_{25} = (1,143 \div 0,911) \cdot 23044 \text{ kal.} = 5346 \text{ kal.}$$

$HX = o$ -Toluylsyre:

$$A_0 = (1,151 \div 0,942) \cdot 23044 \text{ kal.} = 4816 \text{ kal.}$$

$$A_{25} = (1,143 \div 0,933) \cdot 23044 \text{ kal.} = 4839 \text{ kal.}$$

$HX = m$ -Toluylsyre:

$$A_0 = (1,151 \div 0,931) \cdot 23044 \text{ kal.} = 5070 \text{ kal.}$$

$$A_{25} = (1,143 \div 0,914) \cdot 23044 \text{ kal.} = 5277 \text{ kal.}$$

$HX = p$ -Toluylsyre:

$$A_0 = (1,151 \div 0,932) \cdot 23044 \text{ kal.} = 5047 \text{ kal.}$$

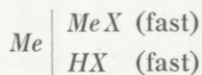
$$A_{25} = (1,143 \div 0,913) \cdot 23044 \text{ kal.} = 5300 \text{ kal.}$$

Ostwald har som nævnt i Indledningen ved Hjælp af Ledningsevnen fundet Dissociationskonstanterne for disse Syrer, men med det Resultat, at *o*-Toluylsyre var dobbelt saa stærk en Syre som Benzoesyre, *m*- og *p*-Toluylsyre lidt svagere end Benzoesyre. Hans Konstanter er:

Benzoesyre	0,00600
<i>o</i> -Toluylsyre	0,0120
<i>m</i> -Toluylsyre	0,00514
<i>p</i> -Toluylsyre	0,00515

Ændringen i fri Energi synes altsaa at give et bedre Indblik i Substituenters Indflydelse paa andre til Benzolkærnen knyttede Grupperes Karakter.

Til det foregaaende skal endnu føjes nogle Maalinger, som jeg tidligere havde udført med et andet Formaal for Øje, nemlig for at undersøge Anvendeligheden af den i Syreelementerne forekommende Kombination:



til elektrometrisk Bestemmelse af Brintionkoncentrationen i Opløsninger, der enten ikke taaler Berøring med den al-

mindelige Brintelektrode (f. Eks. Opløsninger, der indeholder Nitrater, Nitroforbindelser, organiske Forbindelser med aktive Dobbeltbindinger etc.) eller hvor den kalorimetriske Bestemmelsen enten ikke lader sig udføre (farvede Opløsninger) eller ikke giver tilstrækkelig Nøjagtighed.

Spændingen af en Elektrode af den ovennævnte Slags udtrykkes ved Ligningen

$$\pi = \frac{RT}{0,4343 \cdot F \cdot n} \cdot \log [Me^{n+}] + \pi_n,$$

hvor R , T , F og n har de sædvanlige Betydninger, og hvor π_n betyder det paagældende Metals Normalpotential.

For en Opløsning, der er i Ligevægt med det faste Salt MeX , har man

$$[Me^+] \cdot [X^{\div}] = L_1$$

og paa samme Maade, da Opløsningen ogsaa er i Ligevægt med HX :

$$[H^+] \cdot [X^{\div}] = L_2,$$

hvor L_1 og L_2 er Konstanter. Altsaa:

$$[Me^+] = [H^+] \cdot \frac{L_1}{L_2}$$

som indsat i Udtrykket for π giver

$$\pi = \frac{RT}{0,4343 F \cdot n} \cdot \log \frac{L_1}{L_2} [H^+] + \pi_n.$$

Af den maalte Spænding kan Opløsningens Brintion-koncentration beregnes, naar man kender Forholdet: $\frac{L_1}{L_2}$.

Ligningen kan ogsaa gives Formen:

$$\pi = \frac{RT}{0,4343} \cdot \log [H^+] + \pi_n$$

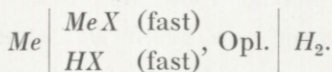
hvor π_n nu betyder den kombinerede Elektrodes »Normalpotential«, altsaa Spændingen mod en Opløsning, der har Brintionkoncentrationen 1.

I den Kombination, jeg undersøgte, var $HX =$ Kanel-syre og $Me = Ag$. Elektroderne opbyggedes paa tilsvarende Maade, som under de tidligere Syreelementer nævnt, og maalttes i Eddikesyre af forskellig Koncentration overfor en $0,1 n$ Kalomelelektrode med $2,5$ eller $1,25 n$ Nitratopløsning indskudt til Elimination af Diffusionspotentialt. Ved Indsættelse i Formlen af sammenhørende Værdier af π og $[H^+]$ (beregnet af Eddikesyrens Dissociationskonstant) fandtes de i Tabellen opførte Værdier for π_n . Af deres Middeltal beregnedes ved Hjælp af Formlen de i sidste Kolonne opførte $[H^+]$ (ber.), der ses at vise god Overensstemmelse med de af Dissociationskonstanten beregnede.

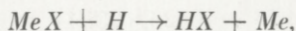
Tabel 8.

C:	EMK		extrapol.	π_π	H^+	π_n	H^+ (ber.)
	2,5 Nitrat	1,25 N					
1,114	0,3519 V.	0,3519 V.	0,3519 V.	+ 0,6886 V.	0,0045	+ 0,8275 V.	0,0048
0,557	0,3417	0,3417	0,3417	0,6784	0,0032	0,8262	0,0032
0,198	0,3276	0,3266	0,3286	0,6653	0,0019	0,8264	0,0019
0,149	0,3234	0,3234	0,3234	0,6601	0,0016	0,8249	0,0016
0,0991	0,3183	0,3181	0,3185	0,6552	0,0013	0,8252	0,0013
Middeltal...						0,8260 V.	

Den kombinerede Elektrodes Normalpotential kan imidlertid ogsaa, og lettere, findes direkte, nemlig ved Maaling af Elementet



Man ser nemlig let, at den elektromotoriske Kraft af dette Element er = det søgte Normalpotential. Den elektromotoriske Kraft er nemlig uafhængig af Elementopløsningens Koncentration, idet den strømgivende Proces, som før nævnt, er:



hvori samtlige Stoffer indgaar med konstant Potential; naar Opløsningens Brintionkoncentration er = 1, er Brintelektrodens Spænding mod Opløsningen = 0; Elementets elektromotoriske Kraft altsaa = den kombinerede Elektrodes Spænding mod Opløsningen. Men da Elementets elektromotoriske Kraft i dette Tilfælde er = det søgte Normalpotential, maa den altid være det.

De i det foregaaende fundne *EMK* for Elementerne med Benzoesyre og med de tre Toluylsyrer angiver derfor tilfældige Normalpotentialerne for de deri anvendte Elektrodekombinationer, naar disse anvendes som reversible Brintelektroder til Bestemmelse af Brintionkoncentrationer. Navnlig i »Stødpudeblandinger« vil de være umiddelbart anvendelige, medens man for andre Opløsningers Vedkommende maa undersøge, om Forskellen mellem den oprindelig tilstedeværende Brintionkoncentration og den, der findes, naar Ligevægten med Blandingen af fast Syre og Salt har indstillet sig, er tilstrækkelig ringe, til at man kan se bort fra den. Dette beror foruden paa Opløsningens Indhold af Syrer og Salte navnlig paa den anvendte faste Syres Styrke i Forhold til de i Opløsning værende Syrers Styrke og paa dens Tungtopløselighed. I ikke altfor komplicerede Tilfælde vil en Overslagsregning kunne give Besked herom; i modsat Fald maa man ved orienterende Forsøg i Opløsninger med kendt $[H^+]$ skaffe sig Oplysning.

Da det for Kanelsyre-Elektroden fundne Normalpotential som vist er = den elektromotoriske Kraft af det til de tidligere Syreelementer svarende Kanelsyreelement, bliver den absolutte Affinitet for Dannelsen af 1 Mol. Sølcinnamat af 1 Mol. fast Kanelsyre og $\frac{1}{2}$ Mol. Sølvilte (fældet).

$$A_{25} = (1,143 \div 0,826) \cdot 23044 = 7305 \text{ kal.}$$

Ostwald fandt (loc. cit.) for Kanelsyre Dissociationskonstanten:

$$0,00355$$

altsaa kun lidt over halvt saa stor som Benzoesyrens, medens den absolute Affinitet til Sølvilte for Kanelsyre er ca. 37 % større end for Benzoesyre. Da Forholdene saaledes har et ganske andet Udseende, naar Indflydelsen af Substituenten undersøges ved Hjælp af Ændringen i fri Energi, end naar Bedømmelsen sker udfra disse Syres Ledningsevner i vandig Opløsning, vil det have Interesse at udvide disse Undersøgelser til andre Grupper.

Oversigt over Resultaterne.

Der er i dette Arbejde maalt de absolute Affiniteter mellem Sølvilte og en Gruppe aromatiske Syrer for at se, hvorledes Ændringen i fri Energi ved Reaktionen mellem et og samme Stof paa den ene Side og et Benzolderivat paa den anden Side paavirkes ved Substitution af et Brintatom i Benzolmolekylet i resp. *o*-, *m*- og *p*-Stilling, idet Ændringen i fri Energi maa antages at give et mere direkte Indblik i, hvorledes Substitutionen i de tre forskellige Stillinger paavirker de Kræfter, hvormed Benzolkærnen holdes sammen, end de sædvanlige paa andre Maader udledede Substitutionsregler.

1. Der er angivet en Metode til direkte elektrometrisk Bestemmelse af den absolute Affinitet mellem Syre og Base, og denne Metode er anvendt paa Reaktionen mellem Sølvilte og Benzoe-, *o*-, *m*- og *p*-Toluylsyre samt Kanelsyre.

Resultatet: at den absolute Affinitet ved den undersøgte Proces blev formindsket ved Indførelsen af Methyl i Benzolkærnen, og at denne Virkning var stærkest i *o*-Stilling, svagere og omtrent ens i *m*- og *p*-Stilling, er i Overens-

stemmelse med hele vort øvrige Kendskab til Virkningen af Indførelsen af Methylgruppen, men i direkte Modstrid med de ved Ledningsevnemaalinger (af Ostwald) fundne Styrker af de nævnte Syrer, idet Ledningsevnemaalingerne gav til Resultat, at Benzoesyrens Styrke skulde forøges til det dobbelte ved Indførelsen af Methyl i *o*-Stillingen. Kanel-syrens absolute Affinitet overfor Sølvilte viste sig at være ca. 37 % større end Benzoesyrens, medens Ledningsevne- maalinger havde givet til Resultat, at Benzoesyre skulde være omtrent dobbelt saa stærk som Kanelsyre.

2. Det er vist, at Sølvilte eksisterer i to Modifikationer:

a. det elektrolytisk udfældede, som er ustabilt ved almindelig Temperatur, men stabilt ved højere Temperaturer.

b. det fældede Sølvilte, som er stabilt ved almindelig Temperatur, men ustabilt ved højere Temperaturer.

Omdannelsespunktet beregnedes thermodynamisk til 132° C.

3. Knaldgaselementets elektromotoriske Kraft er udledet til 1,227 Volt ved 25° C. i Overensstemmelse med Nernst u. Wartenberg og Brønsted's Værdier.

4. Der er angivet en Metode til elektrometrisk Bestemelse af Brintionkoncentrationen ved Hjælp af en reversibel Elektrode af 3. Orden, som kan anvendes, hvor den almindelige Brintelektrode er udelukket, og denne Metodes Brugbarhed er prøvet.

Polyteknisk Lærestalts kemiske Laboratorium B. Februar 1920.

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKABS SKRIFTER

NATURVIDENSKABELIG OG MATHEMATISK AFDELING

8^{DE} RÆKKE

	Kr. Ø.
I., 1915—1917	10,75
1. PRYTZ, K. og J. N. NIELSEN: Undersøgelser til Fremstilling af Normaler i Metersystemet grundet paa Sammenligning med de danske Rigsprototyper for Kilogrammet og Meteren. 1915.....	1,55
2. RASMUSSEN, HANS BAGGESGAARD: Om Bestemmelse af Nikotin i Tobak og Tobaksextrakter. En kritisk Undersøgelse. 1916....	1,75
3. CHRISTIANSEN, M.: Bakterier af Tyfus-Coligruppen, forekommende i Tarmen hos sunde Spædkalve og ved disses Tarminfektioner. Sammenlignende Undersøgelser. 1916	2,25
4. JUEL, C.: Die elementare Ringfläche vierter Ordnung. 1916....	0,60
5. ZEUTHEN, H. G.: Hvorledes Mathematiken i Tiden fra Platon til Euklid blev en rationel Videnskab. Avec un résumé en français. 1917	8,00
II., 1916—1918 (med 4 Tavler)	11,50
1. JØRGENSEN, S. M.: Det kemiske Syrebegrebs Udviklingshistorie indtil 1830. Efterladt Manuskript, udgivet af OVE JØRGENSEN og S. P. L. SØRENSEN. 1916	3,45
2. HANSEN-OSTENFELD, CARL: De danske Farvandes Plankton i Aarene 1898—1901. Phytoplankton og Protozoer. 2. Protozoer; Organismer med usikker Stilling; Parasiter i Phytoplanktonter. Med 4 Figurgrupper og 7 Tabeller i Teksten. Avec un résumé en français. 1916	2,75
3. JENSEN, J. L. W. V.: Undersøgelser over en Klasse fundamentale Uligheder i de analytiske Funktioners Theori. I. 1916.....	0,90
4. PEDERSEN, P. O.: Om Poulsen-Buen og dens Teori. En Experimentalundersøgelse. Med 4 Tavler. 1917	2,90
5. JUEL, C.: Die gewundenen Kurven vom Maximalindex auf einer Regelfläche zweiter Ordnung. 1917.....	0,75
6. WARMING, EUG.: Om Jordudløbere. With a Résumé in English. 1918	3,65
III., 1917—1919 (med 14 Kort og 12 Tavler)	26,00
1. WESENBERG-LUND, C.: Furesøstudier. En bathymetrisk-botanisk zoologisk Undersøgelse af Mølleaaens Søer. Under Medvirkning af Oberst M. J. SAND, Mag. J. BOYE PETERSEN, Fru A. SEIDELIN RAUNKJÆR og Mag. sc. C. M. STEENBERG. Med 7 bathymetriske Kort, 7 Vegetationskort, 8 Tavler og ca. 50 i Texten trykte Figurer. Avec un résumé en français. 1917	22,00
2. LEHMANN, ALFR.: Stofskifte ved sjælelig Virksomhed. With a Résumé in English. 1918.....	3,15
3. KRAMERS, H. A. Intensities of Spectral Lines. On the application of the Quantum Theory to the problem of the relative intensities of the Components of the fine structure and of the stark effect of the lines of the hydrogen spectrum. With 4 plates, 1919.....	9,50
V., (under Pressen).	
1. BJERRUM, NIELS u. KIRSCHNER, AAGE: Die Rhodanide des Goldes und das freie Rhodan. Mit einem Anhang über das Goldchlorid. 1918	8,50

MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

1. BIND (Kr. 8,80):

	Kr. Ø.
1. CHRISTIANSEN, C.: Experimentalundersøgelser over Gnidnings- elektricitetens Oprindelse. VI. 1917	0.25
2. KNUDSEN, MARTIN: Fordampning fra Krystaloverflader. 1917.	0.25
3. BRØNSTED, J. N., og PETERSEN, AGNES: Undersøgelser over Om- dannelsen af reciproke Saltpar, samt over Benzidin-Benzidinsulfat- Ligevægten. Affinitetsstudier XI. 1917	0.60
4. ANDERSEN, A. F.: Sur la multiplication de séries absolument convergentes par des séries sommables par la méthode de Cesàro. 1918	0.90
5. BRØNSTED, J. N.: En thermodynamisk Relation mellem Blandingsaffiniteterne i delvis mættede Opløsninger og dens Anven- delse til Affinitetsbestemmelse. Affinitetsstudier XII. 1918 ...	0.90
6. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les polynomes d'Hermite. 1918	1.75
7. PEDERSEN, P. O.: Om Townsends Teori for Stødionisation. 1918	0.30
8. KØHL, TORVALD: Stjernesked over Danmark og nærmeste Om- lande 1913—1917. 1918	0.30
9. TSCHERNING, M.: Moyens de contrôle de verres de lunettes et de systèmes optiques en général. 1918	0.45
10. TSCHERNING, M.: Une échelle de clarté, et remarques sur la vision à faible éclairage. 1918	0.70
11. PEDERSEN, P. O.: On the Lichtenberg Figures. Part I. A prelimi- nary investigation. 1919	1.75
12. KROGH, AUGUST: The Composition of the Atmosphere. An ac- count of preliminary investigations and a programme. 1919 ..	0.45
13. HARTMANN, JUL.: Om en ny Metode til Frembringelse af Lyd- svingninger. 1919	1.25
14. CHRISTIANSEN, J. A.: On the Reaction between Hydrogen and Bromine. 1919	0.65
15. TSCHERNING, M.: La théorie de Gauss appliquée à la réfraction par incidence oblique. 1919	1.25

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 8.

UNE MÉTHODE DE SOMMABILITÉ
PAR DES MOYENNES ÉLOIGNÉES

PAR

JOHANNES MOLLERUP



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1920

Pris: Kr. 1.00.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs videnskabelige Meddelelser udkommer fra 1917 indtil videre i følgende Rækker:

Historisk-filologiske Meddelelser,
Filosofiske Meddelelser,
Mathematisk-fysiske Meddelelser,
Biologiske Meddelelser.

Prisen for de enkelte Hefter er 50 Øre pr. Ark med et Tillæg af 50 Øre for hver Tavle eller 75 Øre for hver Dobbelttavle.

Hele Bind sælges dog 25 % billigere.

Selskabets Hovedkommissionær er *Andr. Fred. Høst & Søn*,
Kgl. Hof-Boghandel, København.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 8.

UNE MÉTHODE DE SOMMABILITÉ
PAR DES MOYENNES ÉLOIGNÉES

PAR

JOHANNES MOLLERUP



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1920

Soit

$$(1) \quad a_1, a_2, a_3 \dots$$

une suite de nombres, qui ne converge pas, c'est-à-dire pour laquelle la notion primitive de la limite n'est pas applicable. Dans cet ordre d'idées on a construit, en prenant pour point de départ la suite (1) une autre suite

$$(2) \quad b_1, b_2, b_3 \dots,$$

liée intimement avec la suite (1), qui effectue une répartition de (1) de telle manière que cette dernière suite devient convergente. Ordinairement on exige que l'élément b_n soit une fonction linéaire et homogène d'un nombre limité des a_n , c'est-à-dire que b_n soit une moyenne des a_n , dont la nature caractérise justement la répartition. D'autre part on exige naturellement que la suite b soit toujours convergente quand (1) converge, et que la limite de (1) et (2) doit être la même. Entre ces méthodes de répartition la sommation de Cesàro est devenue classique dans les dernières années (on trouve une explication de cette méthode dans: Cesàro's Summabilitetsmetode, 3 Foredrag af A. F. ANDERSEN, HARALD BOHR og JOHS. MOLLERUP, København 1919, que nous citerons comme C. S. I, C. S. II, C. S. III). Dans la suite nous allons considérer une méthode de répartition par

des moyennes éloignées, dans laquelle les éléments de la suite (2) sont de la forme

$$\frac{a_{n+1} + a_{n+2} \cdots a_{n+m}}{m},$$

où n et m tendent simultanément vers l'infini, seulement liés par une inégalité de la forme

$$(3) \quad kn^r < m < Kn^r,$$

k, K, r étant des nombres positifs, dont r est caractéristique pour la méthode de répartition. Bien que la manière de laquelle m et n deviennent simultanément infinis soit tout à fait spécialisée, on aura l'occasion d'étudier des apparences très nuancées de divergence, apparences qu'on ne peut pas étudier selon la méthode de Cesàro.

§ 1. Définitions et théorèmes généraux.

Définition 1. La suite

$$(1) \quad a_1, a_2, a_3 \dots$$

sera nommée convergente $M(r)$, $r > 0$, avec la limite a si

$$(4) \quad \frac{a_{n+1} + a_{n+2} \cdots a_{n+m}}{m} \rightarrow a,$$

quand $n \rightarrow \infty$ et pour les valeurs de m satisfaisant aux conditions

$$(3) \quad kn^r < m < Kn^r,$$

k et K étant deux nombres positifs arbitraires, mais constants pour le même procès de limite.

Le sens détaillé de la définition est le suivant: la suite

$$(1) \quad a_1, a_2, a_3 \dots$$

sera nommée convergente $M(r)$ avec la somme a , si, étant donnés trois nombres (k, K, ε) , il existe un nombre $N = N(k, K, \varepsilon)$ pour lequel

$$\left| a - \frac{a_{n+1} + \dots + a_{n+m}}{m} \right| < \varepsilon,$$

quand $n \geq N$ et pour chaque valeur de m satisfaisant à l'inégalité

$$kn^r < m < Kn^r.$$

On dit que m devient infini de l'ordre r par rapport à n .

Si la suite (1) est convergente ayant la limite a on a

$$\frac{a_{n+1}}{1} \rightarrow a, \quad \frac{a_{n+1} + a_{n+2}}{2} \rightarrow a, \dots, \quad \frac{a_{n+1} + \dots + a_{n+m}}{m} \rightarrow a$$

pour chaque valeur fixée de m ; mais de plus nous ferons remarquer le théorème suivant.

Théorème 1. Quand la suite (1) est convergente ayant la limite a , alors la suite sera convergente au sens $M(r)$ avec la limite a pour chaque valeur de $r > 0$.

Soit ε_n la borne supérieure de la suite

$$|a - a_{n+1}|, |a - a_{n+2}|, \dots,$$

nous aurons

$$\varepsilon_n \rightarrow 0$$

et d'autre part

$$\left| a - \frac{a_{n+1} + \dots + a_{n+m}}{m} \right| = \frac{|(a - a_{n+1}) + \dots + (a - a_{n+m})|}{m} \leq \varepsilon_n,$$

et par cela

$$\frac{a_{n+1} + \dots + a_{n+m}}{m} \rightarrow a$$

pour $n \rightarrow \infty$, tout à fait indépendamment de la valeur de m .

Théorème 2. Soit la suite (1) convergente $M(r)$ avec la limite a ; alors on aura

$$\frac{a_{n+1} + \dots + a_{n+p}}{m} \rightarrow 0$$

quand $n \rightarrow \infty$, si $m \rightarrow \infty$ de l'ordre r , p étant ou fini ou infini d'un ordre inférieur à r et simultanément au plus égal à 1.

En effet on aura par définition

$$\frac{a_{n+1} + \dots + a_{n+m}}{m} \rightarrow a$$

et encore

$$\frac{a_{n+p+1} + \dots + a_{n+m}}{m-p} \rightarrow a;$$

car de l'inégalité

$$kn^r < m < Kn^r$$

on déduit

$$m-p < Kn^r - p = (n+p)^r \left\{ K \left(\frac{n}{n+p} \right)^r - \frac{p}{(n+p)^r} \right\}$$

c'est-à-dire

$$m-p < K_1 (n+p)^r$$

et de même manière

$$m-p > k_1 (n+p)^r.$$

k_1 et K_1 ne sont pas nécessairement les mêmes que k et K , mais également des valeurs permises.

Alors on aura

$$\frac{a_{n+p+1} + \dots + a_{n+m}}{m} = \frac{a_{n+p+1} + \dots + a_{n+m}}{m-p} \cdot \frac{m-p}{m} \rightarrow a.$$

Par soustraction il vient

$$\frac{a_{n+1} + \dots + a_{n+p}}{m} \rightarrow 0.$$

Définition 2. La série Σu_n s'appelle sommable au sens $M(r)$ avec la somme u , quand la suite

$$s_1, s_2, \dots, (s_n = u_1 + u_2 + \dots + u_n)$$

est convergente $M(r)$ avec la limite u .

Le théorème que nous allons démontrer donne une relation entre la théorie de sommabilité de Cesàro et la notion de convergence $M(r)$. Voici le théorème.

Théorème 3. La série $\sum u_n$ étant sommable $(C, 1)$ ⁽¹⁾ elle sera aussi sommable $M(1)$ — et réciproquement.

1) Supposons $\sum u_n$ sommable $(C, 1)$ avec la somme u , nous aurons

$$(5) \quad s_n^{(1)} = \frac{s_1 + s_2 + \dots + s_n}{n} \rightarrow u$$

ou

$$\left| \frac{s_1 + s_2 + \dots + s_n}{n} - u \right| < \varepsilon \text{ pour } n \geq N = N(\varepsilon),$$

ce qu'on peut écrire

$$|s_1 + s_2 + \dots + s_n - nu| < n \cdot \varepsilon.$$

De la même manière nous aurons

$$|s_1 + s_2 + \dots + s_{n+m} - (n+m)u| < (n+m) \cdot \varepsilon,$$

d'où l'on déduit

$$|s_{n+1} + s_{n+2} + \dots + s_{n+m} - mu| < (2n+m) \cdot \varepsilon$$

ou

$$\left| \frac{s_{n+1} + s_{n+2} + \dots + s_{n+m}}{m} - u \right| < \varepsilon \left(2 + \frac{m}{n} \right),$$

la valeur de m tendant vers l'infini du même ordre que n et par cela on convient que

$$(6) \quad \frac{s_{n+1} + s_{n+2} + \dots + s_{n+m}}{m} \rightarrow u.$$

2)⁽²⁾ La série $\sum u_n$ étant sommable $M(1)$ nous pouvons supposer

$$\frac{s_{n+1} + s_{n+2} + \dots + s_{2n}}{n} \rightarrow 0$$

(1) C'est-à-dire sommable de premier ordre au sens de Cesàro.

(2) Ce théorème réciproque m'a été communiqué par M. HARALD BOHR.

(on peut toujours supposer $u = 0$ en remplaçant s'il est nécessaire, u_1 par $u_1 - u$). Après cela il faut démontrer que

$$(7) \quad \frac{s_1 + s_2 + \dots + s_n}{n} \rightarrow 0.$$

Posons

$$n = 2^p + n',$$

où $2^p > \frac{n}{2}$; alors 2^p tendra vers l'infini du même ordre que n , pendant que n' tendra vers l'infini d'un ordre au plus égal à celui de n . Tout d'abord nous remplaçons (7) par l'inégalité

$$(8) \quad \frac{s_1 + s_2 + \dots + s_n}{2^p} \rightarrow 0,$$

ce qui est possible comme le montre l'égalité

$$\frac{s_1 + s_2 + \dots + s_n}{n} = \frac{s_1 + s_2 + \dots + s_n}{2^p} \cdot \frac{2^p}{2^p + n'}.$$

Enfin pour démontrer (8) nous écrivons

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{s_1 + s_2 + \dots + s_n}{2^p} = \frac{s_1 + s_2}{2^p} + \frac{1}{2^{p-1}} \cdot \frac{s_3 + s_4}{2} + \\ \frac{1}{2^{p-2}} \cdot \frac{s_5 + s_6 + s_7 + s_8}{2^2} + \dots + \frac{1}{2} \cdot \frac{s_{2^{p-1}+1} + \dots + s_{2^p}}{2^{p-1}} + \frac{R}{2^p}. \end{array} \right.$$

Nous séparons de la somme (9) le premier et le dernier terme, pour lesquels nous avons

$$\frac{s_1 + s_2}{2^p} \rightarrow 0 \text{ et encore } \frac{R}{2^p} = \frac{s_{2^p+1} \dots s_n}{2^p} \rightarrow 0 \quad (10)$$

(on déduit cette dernière relation (10) de la définition de $M(r)$ ou du théorème (2) en remarquant que l'ordre de l'infini de n' est inférieur ou égal à celui de 2^p). Enfin nous considérons les autres termes de la somme (9):

$$(11) \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2^{p-1}} \cdot \frac{s_3 + s_4}{2} + \frac{1}{2^{p-2}} \cdot \frac{s_5 + s_6 + s_7 + s_8}{2^2} + \dots \\ \frac{1}{2} \frac{s_{2^{p-1}+1} + \dots + s_{2^p}}{2^{p-1}} = \frac{1}{2^{p-1}} \cdot \varepsilon_1 + \frac{1}{2^{p-2}} \cdot \varepsilon_2 + \dots + \frac{1}{2} \cdot \varepsilon_{p-1}. \end{array} \right.$$

Ici on a

$$\varepsilon_{p-1} \rightarrow 0,$$

$$\frac{1}{2^{p-1}} + \frac{1}{2^{p-2}} + \dots + \frac{1}{2} = 1 - \left(\frac{1}{2}\right)^{p-1} \rightarrow 1$$

et enfin

$$\frac{1}{2^{p-v}} \rightarrow 0$$

pour chaque valeur fixée de v .

D'après un théorème de convergence bien connu de M. TOEPLITZ (voir par exemple C. S. I, pag. 6) la somme (11) tendra vers $1 \cdot 0 = 0$.

D'après ce théorème les notions »sommable (C, 1)« et »sommable $M(1)$ « ont le même domaine de validité, pendant que, comme nous le verrons plus tard, pour un r arbitraire, $r < 1$, il existe des séries sommables (C, r), et non sommables $M(r)$.

Nous allons compléter le dernier résultat par le théorème 4.

Théorème 4. Σu_n étant sommable $M(1)$ (ce qui est d'après le théorème 3 la même chose que sommable (C, 1) avec la somme u , on aura

$$(12) \quad \frac{s_{m+1} + s_{m+2} + \dots + s_{m+n}}{n} \rightarrow u,$$

m étant ou fini ou infini au plus du même ordre que n .

Dans le cas où m est fini ou infini de l'ordre n , la formule (12) est une conséquence de la définition des notions (C, 1) et $M(1)$; pour le cas que m tende vers l'infini d'un ordre plus petit que n , la formule (12) peut être

démontrée comme il suit. Nous supposons de nouveau $u = 0$ et posons

$$n = 2^p + n';$$

après cela ce qui est à démontrer est la relation

$$(13) \quad \frac{s_{m+1} + s_{m+2} + \dots + s_{m+n}}{2^p} \rightarrow 0.$$

Nous posons de plus

$$m = 2^q + m', \quad 2^q > \frac{m}{2}.$$

Au sens de $M(1)$ nous aurons

$$\frac{s_{m+1} + s_{m+2} + \dots + s_{2m}}{m} \rightarrow 0$$

ou

$$\frac{s_{m+1} + s_{m+2} + \dots + s_{2m}}{2^q} \rightarrow 0.$$

Nous décomposons la somme de (13) de la manière suivante:

$$(14) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{s_{m+1} + \dots + s_{m+n}}{2^p} = \frac{1}{2^{p-q}} \cdot \frac{s_{m+1} + \dots + s_{2m}}{2^q} + \\ & + \frac{1}{2^{p-q-1}} \cdot \frac{s_{2m+1} + \dots + s_{4m}}{2^{q+1}} + \dots + \frac{1}{2^2} \cdot \frac{s_{2^{p-q-2} \cdot m + 1} + \dots + s_{2^{p-q-1} \cdot m}}{2^{p-2}} \\ & + \frac{R}{2^p}. \end{aligned} \right.$$

Dans la somme R le nombre des termes est:

$$\begin{aligned} & 2^p + n' - m(1 + 2 + 2^2 + \dots + 2^{p-q-2}) = \\ & = 2^p + n' - (2^q + m')(2^{p-q-1} - 1) = \\ & = 2^p + n' - 2^{p-1} + 2^q - m'(2^{p-q-1} - 1), \end{aligned}$$

c'est-à-dire un nombre du même ordre que n . D'autre part l'index du premier terme de R est égal à

$$\begin{aligned} & 2^{p-q-1} \cdot m + 1 = 2^{p-q-1}(2^q + m') + 1 = \\ & = 2^{p-1} + 2^{p-q-1} \cdot m' + 1, \end{aligned}$$

qui est — lui-même — du même ordre que n , d'où l'on aura

$$\frac{R}{2^p} \rightarrow 0.$$

Nous écrivons la partie principale de (14) sous la forme:

$$\frac{1}{2^{p-q}} \cdot \varepsilon_{m,1} + \frac{1}{2^{p-q-1}} \cdot \varepsilon_{m,2} + \dots + \frac{1}{2^2} \cdot \varepsilon_{m,p-q-1},$$

où

1) $\varepsilon_{m,v} \rightarrow 0.$

2) $\frac{1}{2^{p-q}} + \frac{1}{2^{p-q-1}} \dots + \frac{1}{2^2} = \frac{1}{2} \left(1 - \left(\frac{1}{2} \right)^{p-q-1} \right) \rightarrow \frac{1}{2}.$

3) $\frac{1}{2^{p-v}} \rightarrow 0$ pour chaque valeur fixée de v .

1), 2), 3) permet d'appliquer de nouveau le théorème de M. TOEPLITZ, lequel démontre la relation (12).

De ce résultat on déduit immédiatement le théorème: Soit la série Σu_n sommable $M(1)$, elle sera aussi sommable $M(r)$, $r > 1$ en posant $n = m^r$, $r > 1$.

Théorème 5. Soit la série Σu_n sommable $M(r)$ avec la somme u , elle sera aussi sommable $M(s)$, $s > r$, avec la même somme u .

1) Tout d'abord nous envisageons le cas $0 < r < s \leq 1$ et supposons comme toujours $u = 0$. Les indices m et p tendant vers l'infini de l'ordre r resp. s on aura

$$p = mq + p', \quad 0 \leq p' < m.$$

Posons

$$(15) \left\{ \begin{aligned} & \frac{u_{n+1} + \dots + u_{n+p}}{p} = \frac{u_{n+1} + \dots + u_{n+m}}{m} \cdot \frac{m}{p} + \\ & + \frac{u_{n+m+1} + \dots + u_{n+2m}}{m} \cdot \frac{m}{p} + \dots \\ & + \frac{u_{n+(q-1)m+1} + \dots + u_{n+qm}}{m} \cdot \frac{m}{p} + \frac{R}{p}. \end{aligned} \right.$$

Ici $\frac{R}{p} \rightarrow 0$ parce que le nombre des termes de R est $p' < m < p$. D'autre part la partie principale de (15) tend vers 0 d'après le théorème de M. TOEPLITZ; en effet dans chacun des produits $\frac{u_{n+1} + \dots + u_{n+m}}{m} \cdot \frac{m}{p}$ etc. le premier facteur tend vers 0, pendant que la somme

$$\frac{m}{p} + \frac{m}{p} + \dots = \frac{mq}{p} \rightarrow 1.$$

2) D'après cela nous allons montrer le théorème sous la condition

$$1 < r < s < r^2.$$

En supposant de nouveau $u = 0$ et en écrivant $[x]$ pour le plus grand nombre entier qui est contenu en x on aura au sens de la définition de $M(r)$:

$$\frac{s_{n+1} + s_{n+2} + \dots + s_{n+[n^r]}}{n^r} \rightarrow 0,$$

d'où nous allons démontrer la relation

$$\frac{s_{n+1} + s_{n+2} + \dots + s_{n+[n^s]}}{n^s} \rightarrow 0.$$

Pour cela nous écrivons

$$(16) \left\{ \begin{aligned} \frac{s_{n+1} + \dots + s_{n+[n^s]}}{n^s} &= \frac{s_{n+1} + \dots + s_{\left[\frac{s}{n^r} \right]}}{n^r} \cdot \frac{1}{n^{s-r}} + \\ &+ \frac{s_{\left[\frac{s}{n^r} \right] + 1} + \dots + s_{n+[n^s]}}{\left(\frac{s}{n^r} \right)^r} \end{aligned} \right.$$

Dans la somme (16) chacun des deux termes tendra vers 0; en effet, le nombre des termes dans le numérateur du premier membre est

$$\left[\frac{s}{n^r} \right] - n < n^r$$

parce que $\frac{s}{r} < r$. Dans le second membre nous avons des termes du nombre

$$n + [n^s] - \left[n^{\frac{s}{r}} \right],$$

c'est-à-dire de l'ordre n^s , pendant que le premier index dans le numérateur est précisément $\left[n^{\frac{s}{r}} \right] + 1$, d'où l'on voit que le second membre tend aussi vers 0.

3) D'après cela le théorème peut être démontré facilement pour le cas général; en effet, si $r < 1$ le théorème est déjà démontré pour $s \leq 1$ et d'après le théorème 4 aussi pour $s > 1$; dans le cas $r = 1$ nous avons le théorème 4; enfin pour $r > 1$ nous formons la suite

$$s_1, s_2, s_3 \dots$$

où

$$r < s_1 < r^2, s_1 < s_2 < s_1^2, s_2 < s_3 < s_2^2 \dots, s_n \rightarrow \infty \text{ pour } n \rightarrow \infty,$$

le nombre s étant enfermé entre deux membres consécutifs de cette série, le théorème sera démontré pour chaque $s < r$.

Théorème 6. Les nombres r et t , $t > 0$, $0 < r < 1$, étant donnés, il existe une série $\sum u_n$ sommable au sens (C, t) et non sommable au sens $M(r)$.

(Il existe par exemple une série sommable $(C, 0,0001)$ et non sommable $M(0,999)$, qui est spécialement préparée pour les valeurs 0,0001 et 0,999; la série sera sommable $M(1)$ parce qu'elle est sommable $(C, 1)$).

Pour démontrer ce résultat nous appliquons les notations usuelles dans la théorie de Cesàro en écrivant

$$(17) \quad A_n^{(k)} = \binom{n+k}{k} = \frac{(n+k)(n+k-1)\dots(k+1)}{n!},$$

$$(18) \quad S_n^{(k)} = A_0^{(k)} u_n + A_1^{(k)} u_{n-1} + \dots + A_n^{(k)} u_0,$$

$\sum u_n$ étant sommable (C, t) avec la somme u , si pour $n \rightarrow \infty$ on a

$$(19) \quad \frac{S_n^{(t)}}{A_n^{(t)}} \rightarrow u.$$

Pour obtenir les relations entre les quantités $s_0, s_1 \dots$ et les $S_n^{(t)}$ nous partirons de l'équation, valable pour $|x| < 1$:

$$(20) \quad \sum s_n x^n = (1-x)^t \sum S_n^{(t)} x^n = \sum A_n^{(-t-1)} x^n \cdot \sum S_n^{(t)} x^n$$

(voir par exemple C. S. 1, pag. 20),

d'où on aura

$$(21) \quad s_n = A_n^{(-t-1)} S_0^{(t)} + A_{n-1}^{(-t-1)} S_1^{(t)} + \dots + A_0^{(-t-1)} S_n^{(t)},$$

c'est-à-dire

$$(22) \quad \begin{cases} s_0 = A_0^{(-t-1)} \cdot S_0^{(t)} \\ s_1 = A_1^{(-t-1)} \cdot S_0^{(t)} + A_0^{(-t-1)} \cdot S_1^{(t)} \\ \dots \\ s_n = A_n^{(-t-1)} \cdot S_0^{(t)} + A_{n-1}^{(-t-1)} \cdot S_1^{(t)} + \dots + A_0^{(-t-1)} \cdot S_n^{(t)}. \end{cases}$$

Les dernières formules montrent comment de la suite $S_0^{(t)}, S_1^{(t)} \dots$ on peut déterminer la série $\sum u_n$. Par addition (voir C. S. 1, pag. 18 (8)) on obtient

$$(23) \quad s_0 + s_1 + \dots + s_n = A_n^{(-t)} S_0^{(t)} + A_{n-1}^{(-t)} S_1^{(t)} + \dots + A_0^{(-t)} S_n^{(t)},$$

et encore

$$(24) \quad \begin{cases} s_0 + s_1 + \dots + s_{n+m} = \\ = A_{n+m}^{(-t)} S_0^{(t)} + A_{n+m-1}^{(-t)} S_1^{(t)} + \dots + A_0^{(-t)} S_{n+m}^{(t)} \end{cases}$$

et par soustraction

$$(25) \quad \begin{cases} s_{n+1} + s_{n+2} + \dots + s_{n+m} = \\ S_0^{(t)} (A_{n+m}^{(-t)} - A_n^{(-t)}) + \dots + S_n^{(t)} (A_m^{(-t)} - A_0^{(-t)}) \\ + A_{m-1}^{(-t)} S_{n+1}^{(t)} + \dots + A_0^{(-t)} \cdot S_{n+m}^{(t)}. \end{cases}$$

En divisant par m nous aurons la formulé qui sera fondamentale dans la suite:

$$\left. \begin{aligned}
 & \frac{s_{n+1} + s_{n+2} + \dots + s_{n+m}}{m} = \\
 & \frac{S_0^{(t)}}{A_0^{(t)}} \cdot \frac{A_0^{(t)} (A_{n+m}^{(-t)} - A_n^{(-t)})}{m} + \frac{S_1^{(t)}}{A_1^{(t)}} \cdot \frac{A_1^{(t)} (A_{n+m-1}^{(-t)} - A_{n-1}^{(-t)})}{m} + \dots \\
 & + \frac{S_n^{(t)}}{A_n^{(t)}} \cdot \frac{A_n^{(t)} (A_m^{(-t)} - A_0^{(-t)})}{m} + \frac{S_{n+1}^{(t)}}{A_{n+1}^{(t)}} \cdot \frac{A_{n+1}^{(t)} \cdot A_{m-1}^{(-t)}}{m} \\
 & + \frac{S_{n+2}^{(t)}}{A_{n+2}^{(t)}} \cdot \frac{A_{n+2}^{(t)} A_{m-2}^{(-t)}}{m} + \dots + \frac{S_{n+m}^{(t)}}{A_{n+m}^{(t)}} \cdot \frac{A_{n+m}^{(t)} A_0^{(-t)}}{m}.
 \end{aligned} \right\} 26)$$

Nous appliquons maintenant un théorème remarquable de M. TOEPLITZ (Über allgemeine lineare Mittelbildungen, Prace mat.-fiz. t. XXII; voir aussi: C. S. 1 Hjelpestning II A); M. TOEPLITZ regarde des formes linéaires des variables $s_1, s_2 \dots$ où chacune des t_p contient un nombre limité des variables s :

$$(27) \left\{ \begin{aligned}
 t_1 &= a_{11} s_1 + \dots + a_{1n_1} s_{n_1} \\
 t_2 &= a_{21} s_1 + \dots + a_{2n_2} s_{n_2} \\
 &\dots \dots \dots
 \end{aligned} \right.$$

les a_{ik} étant des nombres donnés. Le théorème mentionné est: Afin que pour chaque suite convergente $s_1, s_2 \dots$ la suite correspondante $t_1, t_2 \dots$ soit également convergente ayant la même limite:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} t_n = \lim_{n \rightarrow \infty} s_n,$$

il est nécessaire et suffisant que ces trois conditions soient remplies:

1. $\lim_{p \rightarrow \infty} (\sum_{(q)} a_{pq}) = 1$
2. $\lim_{p \rightarrow \infty} a_{pq} = 0$
3. $\sum_{(q)} |a_{pq}| < M,$

M étant une constante indépendante de p . Nous posons maintenant dans les formules (27) pour les variables s les nombres

$$\frac{S_0^{(t)}}{A_0^{(t)}}, \frac{S_1^{(t)}}{A_1^{(t)}}, \dots$$

et allons constater que les conditions (1), (2), (3) sont remplies. Quant à la condition (1) il est nécessaire de considérer la somme:

$$(28) \left\{ \begin{aligned} & \frac{A_0^{(t)} (A_{n+m}^{(-t)} - A_n^{(-t)})}{m} + \frac{A_1^{(t)} (A_{n+m-1}^{(-t)} - A_{n-1}^{(-t)})}{m} + \dots \\ & + \frac{A_n^{(t)} (A_m^{(-t)} - A_0^{(-t)})}{m} + \frac{A_{n+1}^{(t)} A_{m-1}^{(-t)}}{m} + \frac{A_{n+2}^{(t)} A_{m-2}^{(-t)}}{m} + \dots \\ & + \frac{A_{n+m}^{(t)} A_0^{(-t)}}{m} = \frac{A_{n+m}^{(1)} - A_n^{(1)}}{m} = \\ & \frac{n+m+1 - (n+1)}{m} = 1 \text{ (voir C. S. I, pag. 17 (7)).} \end{aligned} \right.$$

Pour remplir la condition (2) il est nécessaire d'avoir pour chaque valeur fixée de v

$$(29) \quad \frac{A_v^{(t)} (A_{n+m-v}^{(-t)} - A_{n-v}^{(-t)})}{m} \rightarrow 0;$$

(29) est valable indépendamment de m , parce que $A_n^{(r)}$ est de l'ordre r et

$$(n+m-v)^{-t} \rightarrow 0, \quad (n-v)^{-t} \rightarrow 0.$$

Pour la condition (3) on peut remarquer que pour $0 < t < 1$ tous les nombres A sont positifs, tandis que les nombres

$$A_{n+m}^{(-t)} - A_n^{(-t)}, A_{n+m-1}^{(-t)} - A_{n-1}^{(-t)}, \dots, A_m^{(-t)} - A_0^{(-t)}$$

sont négatifs (voir C. S. I, pag. 18); par cela on a pour la somme des valeurs absolues des termes dans (28):

$$(30) \left\{ \begin{aligned} & \frac{A_0^{(t)}(A_n^{(-t)} - A_{n+m}^{(-t)})}{m} + \frac{A_1^{(t)}(A_{n-1}^{(-t)} - A_{n+m-1}^{(-t)})}{m} + \dots \\ & + \frac{A_n^{(t)}(A_0^{(-t)} - A_m^{(-t)})}{m} + \frac{A_{n+1}^{(t)}A_{m-1}^{(-t)}}{m} + \frac{A_{n+2}^{(t)}A_{m-2}^{(-t)}}{m} + \dots \\ & + \frac{A_{n+m}^{(t)}A_0^{(-t)}}{m} = -1 + 2 \frac{A_{n+1}^{(t)}A_{m-1}^{(-t)} + \dots + A_{n+m}^{(t)}A_0^{(-t)}}{m} \end{aligned} \right.$$

(en appliquant (28) elle-même). La question est ainsi réduite à savoir si la somme des termes positifs

$$(31) \quad \frac{A_{n+1}^{(t)}A_{m-1}^{(-t)} + \dots + A_{n+m}^{(t)}A_0^{(-t)}}{m}$$

reste inférieure à un nombre fixe M (indépendant de m, n); on voit immédiatement que le moindre terme dans (31) est le premier, et ce terme est pour $n \rightarrow \infty$ de la grandeur $n^t \cdot m^{-t} = \left(\frac{n}{m}\right)^t$, c'est-à-dire, ce terme tend vers l'infini aussitôt que m tend vers l'infini d'un ordre inférieur à n . Alors il existe une série sommable (C, t) , mais pour laquelle la quantité

$$\frac{s_{n+1} + s_{n+2} + \dots + s_{n+m}}{m}$$

diverge, quand $m \rightarrow \infty$ de l'ordre donné r , $0 < r < 1$. Le théorème est donc démontré.

On démontre de la même manière qu'il existe une série sommable au sens (C, t) , $1 < t < 2$, par exemple sommable $(C, 1,0001)$, qui n'est pas sommable $M(r)$ pour une valeur r donnée d'avance, par exemple qui n'est pas sommable $M(1000000)$. En effet tous les termes de (28) sont négatifs excepté le dernier

$$\frac{A_{n+m}^{(t)}A_0^{(-t)}}{m} = \frac{A_{n+m}^{(t)}}{m},$$

c'est-à-dire que la somme des valeurs absolues des termes est

$$-1 + 2 \frac{A_{n+m}^{(t)}}{m},$$

où

$$\frac{A_{n+m}^{(t)}}{m} \rightarrow \infty$$

pour chaque suite des valeurs m , qui tend vers l'infini.

Théorème 7. $\sum u_n$ étant sommable $M(r)$, si on a

$$|u_n| < \frac{k}{n^r},$$

le constant k étant > 0 , la série sera aussi convergente.

Pour démontrer ce théorème nous allons déduire une relation simple entre les s_n et les fractions

$$\frac{s_{n+1} + s_{n+2} + \dots + s_{n+m}}{m}$$

valable pour les séries du caractère $|u_n| < \frac{k}{n^r}$. On trouve successivement:

$$\begin{aligned} s_n - \frac{k}{n^r} &< s_{n+1} < s_n + \frac{k}{n^r} \\ s_n - \frac{2k}{n^r} &< s_{n+2} < s_n + \frac{2k}{n^r} \\ &\dots\dots\dots \\ s_n - \frac{mk}{n^r} &< s_{n+m} < s_n + \frac{mk}{n^r} \end{aligned}$$

d'où par addition

$$ms_n - \frac{k}{n^r} \cdot \frac{m(m+1)}{2} < s_{n+1} + \dots + s_{n+m} < ms_n + \frac{k}{n^r} \cdot \frac{m(m+1)}{2}$$

ou

$$(32)^* \left\{ \begin{array}{l} \frac{s_{n+1} + s_{n+2} + \dots + s_{n+m}}{m} - \frac{k}{2} \frac{m+1}{n^r} < s_n \\ < \frac{s_{n+1} + s_{n+2} + \dots + s_{n+m}}{m} + \frac{k}{2} \frac{m+1}{n^r}. \end{array} \right.$$

Le nombre $\varepsilon > 0$ étant donné nous allons former une suite des valeurs m pour laquelle

$$\frac{k}{2} \frac{m+1}{n^r} \rightarrow \varepsilon$$

c'est-à-dire

$$\frac{m}{n^r} \rightarrow \frac{2\varepsilon}{k}.$$

Au sens de $M(r)$ nous aurons

$$\frac{s_{n+1} + s_{n+2} + \dots + s_{n+m}}{m} \rightarrow u,$$

c'est-à-dire que s_n se trouve pour des grandes valeurs de n entre $u - 2\varepsilon$ et $u + 2\varepsilon$, ce qu'il fallait démontrer.

Pour $r = 1$ nous aurons spécialement:

Σu_n étant sommable $M(1)$ et encore $|u_n| < \frac{k}{n}$,

Σu_n sera convergente.

En remarquant qu'on déduit de la sommabilité $M(1)$ la sommabilité $(C, 1)$, on voit que le théorème (7) donne pour $r = 1$ un théorème bien connu de M. HARDY (voir C. S. I, Théorème vi).

§ 2. La sommabilité $M(r)$ des séries de Fourier.

Comme le premier exemple nous considérons la série de Fourier en démontrant le théorème suivant:

Théorème 8. La série de Fourier d'une fonction bornée et intégrable $f(x)$, $0 \leq x \leq 2\pi$, est sommable $M(1)$ ayant la somme $\frac{1}{2} \{f(x+) + f(x-)\}$.

La série de Fourier d'une fonction bornée et intégrable $f(x)$, $0 \leq x \leq 2\pi$, a les coefficients:

$$a_n = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(u) \cos nu \, du, \quad n = 0, 1, 2 \dots$$

$$b_n = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(u) \sin nu \, du, \quad n = 1, 2 \dots$$

Cette série est d'après M. FEJÉR sommable (C, 1) et de plus d'après M. RIESZ et M. CHAPMAN sommable (C, ε), $\varepsilon > 0$; on déduit du théorème 3 que la série sera aussi sommable $M(1)$, c'est-à-dire qu'on a pour $n \rightarrow \infty$

$$(33) \quad \frac{s_{n+1} + s_{n+2} + \dots + s_{n+m}}{m} \rightarrow \frac{1}{2} \{f(x+) + f(x-)\},$$

$$kn < m < Kn.$$

Il vaut la peine d'ajouter une démonstration directe de ce théorème en cherchant une expression de la somme par une intégrale.

Parlons de la formule bien connue (C. S. II, pag. 12):

$$s_n = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(u) \frac{\cos n(u-x) - \cos(n+1)(u-x)}{2(1 - \cos(u-x))} \, du,$$

d'où l'on a

$$\frac{s_{n+1} + s_{n+2} + \dots + s_{n+m}}{m} =$$

$$= \frac{1}{\pi m} \int_0^{2\pi} f(u) \frac{\cos(n+1)(u-x) - \cos(n+m+1)(u-x)}{2(1 - \cos(u-x))} \, du.$$

ce qu'on peut réduire par les méthodes usuelles à (voir C. S. II, pag. 18)

$$(34) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{s_{n+1} + s_{n+2} + \dots + s_{n+m}}{m} = \\ = \frac{1}{\pi m} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \{f(x+2\alpha) + f(x-2\alpha)\} \frac{\sin(2n+m+2)\alpha \cdot \sin m\alpha}{\sin^2 \alpha} \, d\alpha. \end{array} \right.$$

Pour $f(x) = 1$ on aura spécialement

$$1 = \frac{1}{\pi m} \int_0^{\frac{\pi}{2}} 2 \cdot \frac{\sin(2n + m + 2)\alpha \cdot \sin m\alpha}{\sin^2 \alpha} d\alpha$$

et enfin par soustraction

$$(35) \left\{ \begin{aligned} & \frac{s_{n+1} + s_{n+2} + \dots + s_{n+m}}{m} - \frac{1}{2} \{f(x+) + f(x-)\} \\ & = \frac{1}{\pi m} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \{f(x + 2\alpha) + f(x - 2\alpha) - f(x+) - f(x-)\} \\ & \quad \cdot \frac{\sin(2n + m + 2)\alpha \cdot \sin m\alpha}{\sin^2 \alpha} d\alpha. \end{aligned} \right.$$

Ce que nous voulons démontrer sans appliquer la théorie, c'est que la somme (35) tendra vers 0 pour $n \rightarrow \infty$; avant d'effectuer cette démonstration je me permet de faire quelques remarques.

1) Dans la théorie classique des séries de Fourier DIRICHLET envisage l'intégrale

$$(36) \int_0^{\frac{\pi}{2}} \varphi(\alpha) \cdot \frac{\sin(2n+1)\alpha}{\sin \alpha} d\alpha = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \varphi(\alpha) \cdot \frac{\sin(2n+1)\alpha \cdot \sin \alpha}{\sin^2 \alpha} d\alpha$$

et démontre que cette intégrale tend vers 0 avec $n \rightarrow \infty$, $\varphi(\alpha)$ étant une fonction monotone, $\varphi(0) = 0$.

2) Dans la théorie de sommabilité des séries de Fourier M. FEJÉR envisage l'intégrale analogue

$$(37) \quad \frac{1}{n} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \varphi(\alpha) \cdot \frac{\sin^2 n\alpha}{\sin^2 \alpha} d\alpha;$$

cette intégrale tend vers 0 pour $n \rightarrow \infty$, $\varphi(\alpha)$ étant une fonction intégrable, $\varphi(\alpha) \rightarrow 0$ pour $0 \leftarrow \alpha$. M. FEJÉR ajoute lui-même la remarque suivante (Untersuchungen über Fourier'sche Reihen, Mathematische Annalen 58, pag. 54): »Von diesen beiden Integralen ((36), (37)) hat (37) den ein-

facheren Charakter. Während nämlich im DIRICHLET'schen Integrale neben φ der Faktor $\frac{\sin(2n+1)\alpha}{\sin\alpha}$ steht — bei dem die Anzahl der Zeichenwechsel mit n unbegrenzt wächst — tritt im Integrale (37) neben φ der niemals negative Faktor $\frac{\sin^2 n\alpha}{\sin^2 \alpha}$ auf. Diesem Umstand ist es zu verdanken, dass man bei der Bestimmung des Grenzwertes (37) im wesentlichen mit dem ersten Integralmittelwertes auskommen kann, während die Grenzbestimmung (36) die Anwendung des tiefer liegenden Zweiten benötigt. Mais bien que le facteur $\frac{\sin(2n+m+2)\alpha \cdot \sin m\alpha}{\sin^2 \alpha}$ de $\varphi(\alpha) = f(x+2\alpha) - f(x+\alpha) + f(x-2\alpha) - f(x-\alpha)$ dans l'équation (35) change son signe une infinité de fois, n tendant vers l'infini, on peut démontrer en appliquant seulement le premier théorème de la moyenne du calcul intégral que l'intégrale (35) $\rightarrow 0$ pour $n \rightarrow \infty$ pour chaque fonction $f(x)$ supposée seulement intégrable. Ce qui est principal pour la convergence n'est pas le signe du facteur sous le signe d'intégration dans (37), mais le facteur $\frac{1}{n}$ en dehors de l'intégrale.

Les intégrales (35) et (37) sont toutes les deux du même type:

$$(38) \quad \frac{1}{m} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \varphi(\alpha) \frac{\sin(an+bm+c)\alpha \cdot \sin(a_1n+b_1m+c_1)\alpha}{\sin^2 \alpha} d\alpha,$$

où $(a, b, c), (a_1, b_1, c_1)$ sont 2 triples des constantes, a, b, a_1, b_1 sont positifs, $\varphi(\alpha) \rightarrow 0$ pour $0 \leftarrow \alpha$, $n \rightarrow \infty$ et $m \rightarrow \infty$ du même ordre que n . Nous démontrons que l'intégrale (38) tend vers 0. Pour cela nous divisons le champ de l'intégration en (38) en écrivant:

$$(39) \quad \frac{1}{m} \int_0^{\frac{\pi}{2}} = \frac{1}{m} \int_0^{n^{-p}} + \frac{1}{m} \int_{n^{-p}}^{n^{-q}} + \frac{1}{m} \int_{n^{-q}}^{\frac{\pi}{2}},$$

où $p > q$; soit g la borne supérieure de $|\varphi(x)|$ dans l'intervalle $0 < x < n^{-q}$ et G la borne supérieure de $|\varphi(x)|$ dans l'intervalle $0 < x < \frac{\pi}{2}$. Tout d'abord nous remplaçons dans la fraction de (38) le dénominateur $\sin^2 \alpha$ par α^2 ; au sens de l'inégalité

$$\frac{1}{\sin^2 \alpha} - \frac{1}{\alpha^2} < 1$$

nous aurons

$$(40) \left\{ \left| \frac{1}{m} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \varphi(\alpha) \cdot \sin(an + bm + c) \alpha \cdot \sin(a_1 n + b_1 m + c_1) \alpha \cdot \left(\frac{1}{\sin^2 \alpha} - \frac{1}{\alpha^2} \right) d\alpha \right| < \frac{1}{m} \cdot G \cdot \frac{\pi}{2} \right.$$

Pour les 3 intégrales de (39) nous aurons les inégalités:

$$(41) \left\{ \left| \frac{1}{m} \int_0^{n-p} \varphi(\alpha) \frac{\sin(an + bm + c) \alpha \cdot \sin(a_1 n + b_1 m + c_1) \alpha}{\alpha^2} d\alpha \right| < \frac{1}{m \cdot n^p} \cdot g |an + bm + c| |a_1 n + b_1 m + c_1|, \right.$$

$$(42) \left\{ \left| \frac{1}{m} \int_{n-p}^{n-q} \varphi(\alpha) \frac{\sin(an + bm + c) \alpha \cdot \sin(a_1 n + b_1 m + c_1) \alpha}{\alpha^2} d\alpha \right| < \frac{1}{m} \cdot g (n^p - n^q), \right.$$

$$(43) \left\{ \left| \frac{1}{m} \int_{n-q}^{\frac{\pi}{2}} \varphi(\alpha) \frac{\sin(an + bm + c) \alpha \cdot \sin(a_1 n + b_1 m + c_1) \alpha}{\alpha^2} d\alpha \right| < \frac{1}{m} \cdot G \cdot \left(n^q - \frac{2}{\pi} \right). \right.$$

Les dernières 4 inégalités donnent enfin:

$$(44) \left\{ \left| \frac{1}{m} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \varphi(\alpha) \frac{\sin(an + bm + c) \alpha \cdot \sin(a_1 n + b_1 m + c_1) \alpha}{\sin^2 \alpha} d\alpha \right| < \frac{1}{m} \cdot G \cdot \left(\frac{\pi}{2} - \frac{2}{\pi} \right) + G \cdot \frac{n^q}{m} + g \cdot \frac{(an + bm + c)(a_1 n + b_1 m + c_1)}{m \cdot n^p} + g \cdot \frac{n^p - n^q}{m}, \right.$$

d'où l'on voit que l'intégrale (38) tend vers 0 si m tend vers l'infini d'un ordre $p \geq 1$.

Théorème 9. Soit $f(x)$ une fonction bornée et intégrable pour $0 \leq x \leq 2\pi$, et soit g le plus grand des deux nombres:

$$\text{borne supérieure de } |f(x+2\alpha) - f(x+)|,$$

$$\text{borne supérieure de } |f(x-2\alpha) - f(x-)|,$$

$$0 < \alpha < n^{-r}, \quad 0 < r < 1$$

si l'on a pour $n \rightarrow \infty$

$$g \cdot n^{1-r} \rightarrow 0,$$

la série de Fourier pour $f(x)$ sera sommable $M(r)$ avec la somme $\frac{1}{2} \{f(x+) + f(x-)\}$.

Nous appliquons de nouveau la formule (35)

$$(35) \left\{ \begin{aligned} & \frac{s_{n+1} + s_{n+2} + \dots + s_{n+m}}{m} - \frac{1}{2} \{f(x+) + f(x-)\} \\ &= \frac{1}{\pi m} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin(2n+m+2)\alpha \cdot \sin m\alpha}{\sin^2 \alpha} d\alpha \end{aligned} \right.$$

où

$$\varphi(\alpha) = f(x+2\alpha) - f(x+) + f(x-2\alpha) - f(x-)$$

et

$$kn^r < m < Kn^r.$$

Dans le dénominateur nous remplaçons comme ci-dessus $\sin^2 \alpha$ par α^2 , ce qui conduit à l'intégrale

$$(45) \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{m} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \varphi(\alpha) \frac{\sin(2n+m+2)\alpha \cdot \sin m\alpha}{\alpha^2} d\alpha = \\ &= \frac{1}{m} \int_0^{n^{-1}} + \frac{1}{m} \int_{n^{-1}}^{n^{-r}} + \frac{1}{m} \int_{n^{-r}}^{n^{-q}} + \frac{1}{m} \int_{n^{-q}}^{\frac{\pi}{2}}, \\ & \quad 1 > r > q. \end{aligned} \right.$$

Les première, troisième et quatrième parties de (45) tendent vers 0 avec $n \rightarrow \infty$ indépendamment de la supposition $g \cdot n^{1-r} \rightarrow 0$. En effet:

$$1) \left| \frac{1}{m} \int_0^{n-1} \right| < \frac{1}{m} \cdot 2g \cdot \frac{(2n+m+2)m}{n} \rightarrow 0,$$

$$3) \left| \frac{1}{m} \int_{n^{-r}}^{n^{-q}} \right| < \frac{1}{m} \cdot 2g' \cdot (n^r - n^q) \rightarrow 0$$

(g' est le nombre correspondant à g pour l'intervalle $0 < \alpha < n^{-q}$)

$$4) \left| \frac{1}{m} \int_{n^{-q}}^{\frac{\pi}{2}} \right| < \frac{1}{m} \cdot 4G \cdot \left(n^q - \frac{2}{\pi} \right) \rightarrow 0$$

(G est la borne supérieure de $f(x)$ dans l'intervalle $0 \leq x \leq 2\pi$).

Pour la deuxième partie de (45) nous pouvons écrire

$$2) \left| \frac{1}{m} \int_{n^{-1}}^{n^{-r}} \right| < \frac{1}{m} \cdot 2g \cdot (n - n^r),$$

et cette partie tend vers 0 au sens de la supposition spéciale $g \cdot n^{1-r} \rightarrow 0$.

Théorème 10. Soit $f(x)$ une fonction remplissant les conditions du théorème (9), dont les constantes de Fourier a_n et b_n sont de la grandeur

$$\left| a_n \right| < \frac{k}{n^r}, \quad \left| b_n \right| < \frac{k}{n^r} \quad (k > 0 \text{ constant}, \quad 0 < r < 1),$$

alors la série de Fourier de $f(x)$ sera convergente dans le point x .

Ce qui est une conséquence des théorèmes (7) et (9).

§ 3. La sommabilité $M(r)$ des séries de Dirichlet.

Lemme. Introduisons pour la série $\sum u_n$ les notations:

$$s_n^{(0)} = \sum_{i=1}^n u_i, \quad s_n^{(1)} = \sum_{i=1}^n s_i^{(0)},$$

et supposons que la quantité $\left| \frac{s_n^{(1)}}{n^r} \right|$, $r \geq 1$, reste inférieure à un nombre donné C ; soit de plus

$$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \dots$$

une suite qui remplit les conditions:

$$n^{r-s} \cdot \alpha_n \rightarrow 0; \quad \sum n^{r-s} |\Delta \alpha_n| \text{ converge; } \quad \sum n^r |\Delta^2 \alpha_n| \text{ converge,}$$

$$(0 < s < 1), \quad (\Delta \alpha_n = \alpha_n - \alpha_{n+1}, \quad \Delta^2 \alpha_n = \Delta \alpha_n - \Delta \alpha_{n+1});$$

alors la série $\sum \alpha_n u_n$ sera sommable $M(s)$.

Cette lemme est formée comme l'analogie d'un théorème de la théorie de sommabilité des séries de DIRICHLET (voir HARALD BOHR, Bidrag til de DIRICHLET'ske Rækkers Theori, dissertation, pag. 61; C. S. III, pag. 11). Pour démontrer la lemme nous posons comme l. c.:

$$s_n^{(0)} = \sum_{i=1}^n u_i; \quad s_n^{(1)} = \sum_{i=1}^n s_i^{(0)}; \quad t_n^{(0)} = \sum_{i=1}^n \alpha_i u_i; \quad t_n^{(1)} = \sum_{i=1}^n t_i^{(0)}.$$

On trouve par sommation partielle (l. c. pag. 12):

$$(46) \left\{ \begin{array}{l} t_n^{(1)} = s_n^{(1)} \alpha_n + 2 \sum_{i=1}^{n-1} s_i^{(1)} \Delta \alpha_i + \sum_{i=1}^{n-2} s_i^{(1)} (n-i+1) \Delta^2 \alpha_i \\ \text{d'où} \end{array} \right.$$

$$(47) \left\{ \begin{array}{l} t_{n+m}^{(1)} = s_{n+m}^{(1)} \alpha_{n+m} + \\ + 2 \sum_{i=1}^{n+m-1} s_i^{(1)} \Delta \alpha_i + \sum_{i=1}^{n+m-2} s_i^{(1)} (n+m-i+1) \cdot \Delta^2 \alpha_i. \end{array} \right.$$

Par soustraction et division par m (de l'ordre s) nous aurons

$$(48) \left\{ \begin{array}{l} \frac{t_{n+m}^{(1)} - t_n^{(1)}}{m} = \frac{s_{n+m}^{(1)} \alpha_{n+m} - s_n^{(1)} \alpha_n}{m} + \\ + 2 \sum_{i=n}^{n+m-1} \frac{s_i^{(1)}}{m} \Delta \alpha_i - \sum_{i=n-1}^{n+m-2} \frac{s_i^{(1)}}{m} (i-1-n) \cdot \Delta^2 \alpha_i + \sum_{i=1}^{n+m-2} s_i^{(1)} \Delta^2 \alpha_i. \end{array} \right.$$

Considérons premièrement la fraction $\frac{s_{n+m}^{(1)} \cdot \alpha_{n+m}}{m}$, laquelle est égale au produit

$$(49) \quad \frac{s_{n+m}^{(1)}}{m} \cdot \alpha_{n+m} = \frac{s_{n+m}^{(1)}}{(n+m)^r} \cdot \frac{(n+m)^s}{n^s} \cdot \frac{n^s}{m} \left\{ (n+m)^{r-s} \cdot \alpha_{n+m} \right\};$$

dans ce produit les trois premiers facteurs restent bornés, pendant que le quatrième tend vers 0. De la même manière on trouve aussi $\frac{s_n^{(1)} \cdot \alpha_n}{m} \rightarrow 0$. — Ensuite nous considérons la quantité

$$(50) \quad \sum_{i=n}^{n+m-1} \frac{s_i^{(1)}}{m} \Delta \alpha_i = \sum_{i=n}^{n+m-1} \frac{s_i^{(1)}}{i^r} \cdot i^{r-s} \Delta \alpha_i \left(\frac{i}{n+m-1} \right)^s \cdot \frac{(n+m-1)^s}{n^s} \cdot \frac{n^s}{m},$$

où $\sum \frac{s_i^{(1)}}{i^r} \cdot i^{r-s} \cdot \Delta \alpha_i$ est une série absolument convergente dans laquelle le »reste« $\sum_{i=n}^{n+m-1} \frac{s_i^{(1)}}{i^r} \cdot i^{r-s} \cdot \Delta \alpha_i \rightarrow 0$ pour $n \rightarrow \infty$;

$\left(\frac{i}{n+m-1} \right)^s$ reste < 1 , $\frac{(n+m-1)^s}{n^s} \rightarrow 1$, $\frac{n^s}{m}$ est borné, d'où

l'on déduit que $\sum_{i=n}^{n+m-1} \frac{s_i^{(1)}}{m} \cdot \Delta \alpha_i \rightarrow 0$. — Quant à la quantité

$\sum_{i=n-1}^{n+m-2} s_i^{(1)} \Delta^2 \alpha_i \frac{i-1-n}{m}$ la série $\sum s_i^{(1)} \cdot \Delta^2 \alpha_i$ est absolument

convergente, c'est-à-dire le »reste« $\sum_{i=n-1}^{n+m-2} s_i^{(1)} \Delta^2 \alpha_i \rightarrow 0$; $\frac{i-1-n}{m}$

reste < 1 ; alors nous aurons

$$\sum_{i=n-1}^{n+m-2} s_i^{(1)} \Delta^2 \alpha_i \frac{i-1-n}{m} \rightarrow 0.$$

Enfin nous trouvons

$$(51) \quad \frac{t_{n+m}^{(1)} - t_n^{(1)}}{m} \rightarrow \sum s_i^{(1)} \Delta^2 \alpha_i.$$

La démonstration précédente est aussi valable pour $s = 1$, $r > 1$; mais dans ce cas spécial le théorème se confond avec un théorème de M. BOHR. En effet, supposons $\frac{s_n^{(1)}}{n^r}$ borné ($r > 1$), et la suite

$$\alpha_1, \alpha_2 \dots$$

remplissant les conditions

$$n^{r-1} \cdot \alpha_n \rightarrow 0, \quad \sum n^{r-1} |\Delta \alpha_n| \quad \text{et} \quad \sum n^r |\Delta^2 \alpha_n| \quad \text{convergentes,}$$

alors la série $\sum \alpha_n u_n$ est sommable (C, 1) (voir la dissertation de M. BOHR, § 5 ou C. S. III, pag. 12, où la démonstration reste valable sous les conditions nommées plus haut).

Théorème 11. Soit pour la série de DIRICHLET $\sum \frac{a_n}{n^z}$ dans le point $z_0 = x_0 + iy$ la quantité $\left| \frac{s_n^{(1)}}{n^r} \right|$ bornée, $r \geq 1$, la série sera sommable $M(s)$ pour $x > x_0 + r - s$.

Nous posons

$$\frac{a_n}{n^{z_0}} = u_n, \quad \frac{a_n}{n^z} = u_n \alpha_n, \quad \alpha_n = \frac{1}{n^{z-z_0}}.$$

On trouve alors (l. c. pag. 15 et 19)

$$\left| \Delta \alpha_n \right| < \left| z - z_0 \right| \frac{1}{n^{x-x_0+1}}$$

et

$$\left| \Delta^2 \alpha_n \right| < \left| z - z_0 \right| \left| z - z_0 + 1 \right| \frac{1}{n^{x-x_0+2}},$$

enfin

$$n^{r-s} \alpha_n = \frac{1}{n^{z-z_0-r+s}},$$

$$n^{r-s} |\Delta \alpha_n| < \frac{|z - z_0|}{n^{x-x_0+1-r+s}},$$

$$n^r |\Delta^2 \alpha_n| < \frac{|z - z_0| |z - z_0 + 1|}{n^{x-x_0-r+2}}.$$

On voit immédiatement que les conditions du théorème sont remplies pour $x > x_0 + r - s$.

La valeur de ce théorème consiste dans la possibilité de déterminer une série divergente et sommable $M(s)$ pour la valeur arbitraire s , $0 < s < 1$. Considérons le théorème pour le cas $r = 1$, c'est-à-dire $\frac{s_n^{(1)}}{n}$ borné, alors on aura

$$x_0 = \lambda_1,$$

λ_1 étant la première abscisse de sommabilité; soit de plus l'abscisse de convergence

$$\lambda_0 = \lambda_1 + 1.$$

Alors dans un point quelconque $x + iy$ où $x > \lambda_0 - s$ la série sera sommable $M(s)$.

MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

1. BIND (KR. 8,80):

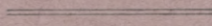
	Kr. Ø.
1. CHRISTIANSEN, C.: Experimentalundersøgelser over Gnidnings- elektricitetens Oprindelse. VI. 1917	0.25
2. KNUDSEN, MARTIN: Fordampning fra Krystaloverflader. 1917	0.25
3. BRØNSTED, J. N., og PETERSEN, AGNES: Undersøgelser over Om- dannelsen af reciproke Saltpar, samt over Benzidin-Benzidinsulfat- Ligevægten. Affinitetsstudier XI. 1917	0.60
4. ANDERSEN, A. F.: Sur la multiplication de séries absolument convergentes par des séries sommables par la méthode de Cesàro. 1918	0.90
5. BRØNSTED, J. N.: En thermodynamisk Relation mellem Blan- dingsaffiniteterne i delvis mættede Opløsninger og dens Anven- delse til Affinitetsbestemmelse. Affinitetsstudier XII. 1918 ...	0.90
6. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les polynomes d'Hermitte. 1918	1.75
7. PEDERSEN, P. O.: Om Townsends Teori for Stødionisation. 1918	0.30
8. KØHL, TORVALD: Stjernesked over Danmark og nærmeste Om- lande 1913—1917. 1918	0.30
9. TSCHERNING, M.: Moyens de contrôle de verres de lunettes et de systèmes optiques en général. 1918	0.45
10. TSCHERNING, M.: Une échelle de clarté, et remarques sur la vision à faible éclairage. 1918.....	0.70
11. PEDERSEN, P. O.: On the Lichtenberg Figures. Part I. A preli- minary investigation. 1919	1.75
12. KROGH, AUGUST: The Composition of the Atmosphere. An ac- count of preliminary investigations and a programme. 1919 ..	0.45
13. HARTMANN, JUL.: Om en ny Metode til Frembringelse af Lyd- svingninger. 1919	1.25
14. CHRISTIANSEN, J. A.: On the Reaction between Hydrogen and Bromine. 1919	0.65
15. TSCHERNING, M.: La théorie de Gauss appliquée à la réfraction par incidence oblique. 1919	1.25

2. BIND:

	Kr. Ø.
1. WINTHER, CHR.: The photochemical Decomposition of Hydrogen Peroxide. 1920.....	0.60
2. WINTHER, CHR.: The photochemical Oxidation af Hydriodic Acid. 1920.....	0.90
3. WINTHER, CHR.: The photochemical Efficiency of the absorbed Radiation. 1920.....	1.15
4. ZEUTHEN, H. G.: Sur l'origine de l'algèbre. 1919.....	2.25
5. MITTAG-LEFFLER, G.: Talet. Inledning till teorien för analytiska funktioner. 1920.....	2.00
6. CHRISTIANSEN, C. og CHRISTIANSEN, JOHANNE: Experimentalundersøgelser over Gnidningselektricitetens Oprindelse. VII. 1919.....	1.15
7. CHRISTIANSEN, C.: Experimentalundersøgelser over Gnidningselektricitetens Oprindelse. VIII. 1919.....	0.60
8. HARTMANN, JUL.: Overfladepændingens Indflydelse ved Udstrømning af en Vædske i Straaleform. 1919.....	1.10
9. FAURHOLT, CARL: Über den Nachweis von Chlorid neben Bromid. 1919.....	0.50
10. BRØNSTED, J. N.: On the Solubility of Salts in Salt Solutions. Studies on Solubility I. 1919.....	1.50
11. HOLST, HELGE: Die kausale Relativitãtsforderung und Einsteins Relativitãtstheorie. 1919.....	2.00
12. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les Polynomes de Stirling... (Under Pressen).	•

3. BIND:

1. THORKELSSON, THORKELL: Undersøgelse af nogle varme Kilder paa Nordisland. 1920.....	1.00
2. PÁL, JULIUS: Über ein elementares Variationsproblem. 1920 ..	1.15
3. WEBER, SOPHUS: Et Metals Fordampningshastighed i en Luftart. 1920.....	0.50
4. WEBER, SOPHUS: Note om Kvægsølvets kritiske Konstanter. 1920	0.40
7. RØRDAM, H. N. K.: Benzoe- og Toluylsyrernes absolute Affinitet overfor een og samme Base. 1920.....	1.00



Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 9.

ON THE APPLICABILITY
OF THE GAS LAWS TO STRONG
ELECTROLYTES. II.

BY

J. N. BRØNSTED



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1920

Pris: Kr. 0.75.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs videnskabelige Meddelelser udkommer fra 1917 indtil videre i følgende Rækker:

Historisk-filologiske Meddelelser,
Filosofiske Meddelelser,
Mathematisk-fysiske Meddelelser,
Biologiske Meddelelser.

Prisen for de enkelte Hefter er 50 Øre pr. Ark med et Tillæg af 50 Øre for hver Tavle eller 75 Øre for hver Dobbelttavle.

Hele Bind sælges dog 25 ⁰/₁₀₀ billigere.

Selskabets Hovedkommissionær er *Andr. Fred. Høst & Søn*, Kgl. Hof-Boghandel, København.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 9.

ON THE APPLICABILITY
OF THE GAS LAWS TO STRONG
ELECTROLYTES. II.

BY

J. N. BRØNSTED



KØBENHAVN

HØVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1920

1. Introduction.

IN some previous papers¹ it was shown that the laws governing the behaviour of strong electrolytes in solutions are highly simplified if in stead of water a strong solution of another electrolyte is employed as solvent. Determinations of solubilities of allotropic salts and measurements of electromotive forces have made it likely, that the simple gas laws hold good for ions or salts when dissolved in other salt solutions the concentration of which is large when compared with the concentration of the dissolved ion or the dissolved salt.

These results are also expressible by means of the conception of the activity coefficient by stating that the quantity defined as the stoichiometric activity coefficient² of the dissolved salt or ion keeps a constant value with changing concentration. Whether based upon the ordinary view of equilibrium occurring between ions and undissociated molecules or on the modern theory of complete electrolytic dissociation³, an explanation of the phenomenon must involve the assumption of constancy of the true activity coefficient of the ion which changes in concentration.

¹ D. kgl. danske Vidensk. Selsk. Skrifter [7] **12**, 241 (1914) Meddel. från k. Vet. Akad.'s Nobelinstitut **5**, Nr. 25 (1919).

² D. kgl. danske Vidensk. Selsk. Mathem. fys. Meddel. **2**, Nr. 10 (1919). Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 761 (1920).

³ S. R. MILNER, Phil. Mag. [6] **23**, 553 (1912), **25**, 742 (1913).

N. BJERRUM, Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 321 (1918).

I. C. GHOSH, Journ. Chem. Soc. **113**, 449, 627, 707, 790 (1918).

On the question of complete or incomplete dissociation of strong electrolytes our results therefore will throw no light in dealing with solvents and solutes of similar ionic type. As will be shown in the following, however, valuable evidence regarding this point may be furnished by using solvents and solutes of different type.

The present investigation was made partly for the purpose of extending the results in the foregoing papers, and partly by employment of salts of different type as solvent and solute to procure information of the question of complete or incomplete dissociation.

2. Experimental method. The streaming electrode.

The electrometric method used in the previous measurements proved very suitable in the new experiments especially when a modification in the practical construction of the galvanic cell was introduced.

The principal feature of this modification consists in making the electrolytic solution flow through the solid electrode, this being present in the electrode vessel in the shape of a fine powder.

A silver-silver chloride electrode constructed according to this principle is shown in Fig. 1. The solution was allowed to run from the reservoir shown at the top of the figure through a capillary tube, then passing in succession through a plug of cotton wool (a), a layer of pure silver chloride (b), a mixture of silver chloride and powdered metallic silver (c) and a second plug of cotton (d). Thence it flowed through a rubber tube connecting the electrode tube with a T-tube, and finally was led away.

The mixture of silver chloride and silver powder (c) was pressed around a platinum wire sealed in the wall of

the glass tube and forming one pole of the cell. The silver powder forming the metallic electrode was produced by reduction of a silver nitrate solution by ferrous sulphate, which yields the metal as the fine crystalline and homogeneous precipitate.

Combining this electrode through the T-Tube with another electrode of exactly the same construction we get a galvanic cell which has marked advantages. Of these the chief are as follows: The solid electrode, consisting in this case of silver and silver chloride mixture is deprived of all soluble impurities in the vessel itself by the washing action of the solution streaming slowly through the porous electrode. The washing must be continued until quite constant values of the potential are obtained. Further the method affords the great advantage, that we are able to change very easily from one solution to another without any alteration of the solid electrode. All the measurements mentioned in the following are thus carried out using the same two cells for all of the solutions. The values furnished in this way are very thoroughly controlled by starting with the same solution in both electrodes, the electromotive force in this case proving to be zero. The solution in one of the electrodes is then changed and the potential measured. Finally the two solutions in the electrodes are interchanged and the same electromotive forces in the opposite direction must be obtained if the cell functions satisfactorily.

The speed of the streaming solution depends upon the

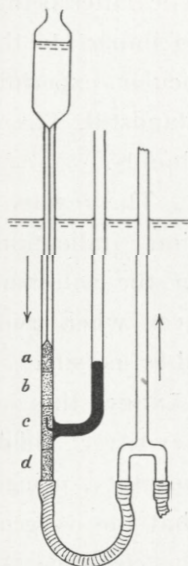


Fig. 1.
The streaming electrode.

tightness of the cotten plug and the compressed powders and upon the difference between the position of the level in the reservoir and the surface of the outflowing solution. The latter being changeable by simple means, we are able to impart to the liquid a velocity convenient for the particular experiment or, if required, bring the flow to a standstill. The readings were always made with stationary liquids.

The results obtained with these cells fulfilled expectation. Indications, however, were found that air contained in the solutions may appreciably influence the potential even when using as electrode a metal as difficultly oxidizable as silver. It was known from experiments of BODLÄNDER¹ that oxygen exerts a very strong effect on the silver-silver iodide electrode, and experiments in this laboratory, using small concentrations of the iodide showed that the oxygen is nearly entirely used up in contact with the electrode. Also with less oxidizable electrodes the possibility of a similar effect ought to be allowed for, and further investigation in this direction has been initiated.

As an important advantage caused by the nature of the problem before us we may finally include the smallness of the liquid-liquid potential. This in most cases has been negligible but when necessary it has been calculated by means of the HENDERSON formula² and a corresponding small correction introduced in the figures observed.

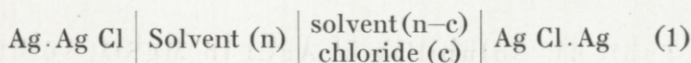
3. The solvents and the solubility of silver chloride therein.

The solutions serving as solvents in the cells were potassium nitrate, sodium nitrate and magnesium sulphate

¹ Zeitschr. f. anorg. Chemie **39**, 197 (1904).

² Zeitschr. f. physikal. Chemie **59**, 118 (1907), **63**, 325 (1908).

all of the concentration 2 mol. and magnesium sulphate, 1 mol. These solvents were mixed with chlorides or silver salts of equal concentration. Since we have to determine the interdependence between potential and concentration of Cl^- or Ag^+ in these solutions the chlorine content, if any, had to be carefully determined. The solutions of KNO_3 and MgSO_4 were made with recrystallized salts and showed no reaction on addition of silver nitrate. For the NaNO_3 solution was employed a more impure preparation and in this case a considerable amount of chlorine was present. In all cases the chlorine concentration of the solvent was determined electrometrically by measuring cells of the type

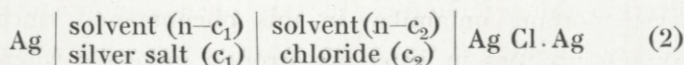


n representing the total equivalent concentration of the solution and c the concentration of the chlorine added. For the calculation of the chlorine concentration x of the solvent the simple gas laws were applied:

$$\pi = 0.0581 \log \frac{c}{x} \quad (1)$$

due regard being paid to the content of chlorine caused by the solubility of AgCl .

As this largely depends on the concentration and nature of the solvent employed it was necessary to determine it beforehand by means of cells of the type:



furnishing the electromotive force

$$\pi = 0,0581 \log \frac{c_1 c_2}{s^2} \quad (2)$$

where s stands for the solubility of silver chloride in the pure solvent concerned.

The results found in this way for 2 mol. solutions of KNO_3 and MgSO_4 are given in the following tables where by c are denoted equivalent concentrations:

Table I. Solubility of AgCl in KNO_3 solution, 2 mol. at 20° .

c_{KCl}	c_{AgNO_3}	π	s
0,025	0,05	0,3705	$2,29 \cdot 10^{-5}$
0,05	0,025	0,3702	2,30 —
0,02	0,02	0,3413	2,31 —
Mean . . .			$2,30 \cdot 10^{-5}$

Table II. Solubility of AgCl in MgSO_4 solution, 2 mol. at 20° .

c_{MgCl_2}	$c_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}$	π	s
0,016	0,016	0,3336	$2,153 \cdot 10^{-5}$
0,016	0,040	0,3567	$2,156 \cdot 10^{-5}$
Mean . . .			$2,15 \cdot 10^{-5}$

These values for s are much greater than those given in the literature¹ for the solubility in pure water. According to the determinations of KOHLRAUSCH and BÖTTGER the value $s = 1.1 \cdot 10^{-5}$ may be adopted, only half of the value found when using the solvents above. There is, however, nothing unfamiliar in this phenomenon since as a rule solubilities in water are strongly increased when other heteroionic salts are added to the solvent. We should rather expect the previous electrometric measurements of GOODWIN and THIEL to yield data more deviating from

¹ S. f. inst. the article Silber in Abegg und Auerbachs Handbuch der anorganischen Chemie.

those found by the conductance method than is really the case.

The measurements according to the scheme (1) for testing the solvent gave the following result at 20°.

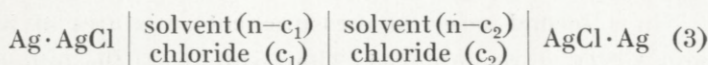
Table III.

System	n	c	π	x	s_0	x_0
KNO ₃ +KCl	2	0,01	0,155	0,000021	0,000023	0
NaNO ₃ +NaCl ¹	2	0,01	0,1135	0,000113	0,000018	0,000110
MgSO ₄ +MgCl ₂ ²	2	0,02	0,149	0,000054	0,000017	0,000049
MgSO ₄ +MgCl ₂	4	0,01	0,155	0,000021	0,0000215	0

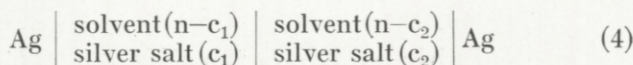
x is the Cl⁻-concentration calculated by formula (1) and consequently including the chlorine from the dissolution of AgCl. In the last column are given the corrected values x_0 . These show that the two solvents KNO₃,2n and MgSO₄,4n are practically free from chlorine while especially in the NaNO₃-solution a considerable amount of chlorine is present.

4. The results.

As appearing from the foregoing the type of cells used for the activity measurements was:



and:



for determination with chlorine ions and silver ions respec-

¹ The value of s_0 is computed from the corresponding figure for the K-system and the solubility ratio $^s\text{KNO}_3 / ^s\text{NaNO}_3$ known from unpublished measurements.

² The value of s_0 is computed from the corresponding figure for MgSO₄ 4n and the general shape of the solubility curve for uni-univalent salts.

tively, while the theoretical calculation of the electromotive, force was undertaken according to the equation:

$$\pi = 0,0581 \log \frac{c_1}{c_2} \quad (3)$$

valid for $t = 20^\circ$, the temperature of all the experiments.

a) Potassium nitrate as solvent, $n = 2$. The first measurements were made with mixtures of KNO_3 and KCl . The results are given in table IV where π_1 indicates the liquid-liquid potential calculated according to HENDERSON'S formula:

Table IV. $\text{KNO}_3 + \text{KCl}$, $n = 2$.

c_1	c_2	π_{obs}	π_1	π_{cor}	π_{cal}
0,20	0,10	0,01744	+0,00004	0,0175	0,0175
0,10	0,05	1757	2	176	175
0,05	0,025	1746	1	175	175

The nearly complete agreement between π_{cor} and π_{cal} shows the gas laws to hold in this system up to solutions as strong as 0,2 n.

In a second series of measurements mixtures of KNO_3 and AgNO_3 were employed. The results were the following:

Table V. $\text{KNO}_3 + \text{AgNO}_3$, $n = 2$.

c_1	c_2	π_{obs}	π_1	π_{cor}	π_{cal}
0,20	0,10	0,01781	-0,00010	0,0177	0,0175
0,10	0,05	1762	5	176	175
0,05	0,025	1783	2	178	175
0,025	0,0125	1749	1	175	175

Even if these figures do not exhibit as satisfactory a course as in the foregoing case they must be considered as corroborative of our assumption.

b) Sodium nitrate as solvent, $n = 2$. The content of Cl^- in the »pure« solvent was 0,000110 as calculated above, a figure that must be added to the synthetical concentration. The results obtained with these solutions and given in table VI:

Table VI. $\text{NaNO}_3 + \text{NaCl}$, $n = 2$.

c_1	c_2	π_{obs}	π_1	π_{cor}	π_{cal}
0,1001	0,01011	0,05779	+0,00005	0,0578	0,0579
0,01011	0,001110	5591	0	559	557

prove again in satisfactory agreement with the calculations.

c) Magnesium sulphate as solvent, $n = 2$ (equiv. normal).

The Cl^- content of the »pure« solvent was 0,000049 as indicated in table III. The concentrations have been correspondingly corrected. The system examined was $\text{MgSO}_4 + \text{MgCl}_2$. No correction has been introduced for π_1 since this is negligible in this system. The data are given in Table VII.

Table VII, $\text{MgSO}_4 + \text{MgCl}_2$, $n = 2$.

c_1	c_2	π_{obs}	π_{cal}
0,20005	0,02005	0,0562	0,0580
0,02005	0,002049	573	575
0,002049	0,000250	524	530

The difference of 0,6 millivolt between the last values of π_{obs} and π_{cal} is undoubtedly due to the uncertainty inherent in the use of such highly diluted a solution as 0,00025 n. On the other hand the deviation of 1,8 millivolt in the case of the strongest solutions must certainly be looked upon as of real significance indicating that the activity coefficient of the chlorine ion decreases slightly when its concentration increases. The significance of this phenomenon will be discussed further on.

d) Magnesium sulphate as solvent, $n = 4$. In the first series of experiments with this solvent mixtures of MgSO_4 and Ag_2SO_4 were employed. Also in this case the liquid-liquid potential was negligible. The results are tabulated below:

Table VIII. $\text{MgSO}_4 + \text{Ag}_2\text{SO}_4$, $n = 4$.

c_1	c_2	π_{obs}	π_{cal}
0,040	0,016	0,0229	0,0231
0,016	0,002	528	525

exhibiting a satisfactory agreement between observed and calculated π values.

In the second series as in the case of $n = 2$ mixtures of MgSO_4 and MgCl_2 were employed. While in all the foregoing series only those solutions were examined for which the laws of the simple gases were expected to hold good on account of relatively moderate concentrations of the solutions employed, the concentration of magnesium chloride in the present case was allowed to vary within very wide limits the most concentrated solution containing even pure MgCl_2 . We can therefore no longer expect the

requirements of the gas laws to be fulfilled over the whole range of concentrations. The very course of the deviations, however, enables certain deductions to be made about the important question of the dissociation of salts.

When dealing with a uni-univalent salt as KCl dissolved in a strong solution of another uni-univalent salt as KNO_3 the measurement of the chlorine-ion potential with changing concentration will give no possibility of ascertaining whether or not a complete dissociation of the chloride takes place. It is true that the scheme of dissociation:

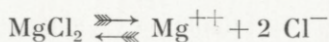


usually implies increasing dissociation when the concentration falls. On account of the almost constant K^+ ion concentration due to the presence of the strong KNO_3 solution serving as solvent the mass action law, however, will here give:

$$\frac{c_{\text{Cl}^-}}{c_{\text{KCl}}} = \text{constant}$$

showing a change in the concentration of the Cl^- ion directly proportional to the total chlorine concentration. Determination of the stoichiometric activity coefficient, therefore, will yield constant values in both cases, leaving no possibility of discriminating between the cases of complete and incomplete dissociation.

It is obvious that the employment of heteroionic salts as $\text{NaCl} + \text{KNO}_3$ will give no better information. Using, however, salts of different types as MgCl_2 and MgSO_4 and assuming an equilibrium according to the scheme:



to take place we shall find by application of the mass action law:

$$\frac{C_{\text{Cl}^-}^2}{C_{\text{MgCl}_2}} = \text{constant} = k$$

an equation that evidently demands deviations from the requirements of the simple gas laws to occur and to be perceptible if the equilibrium constant k has a sufficiently small value.

The results found in these systems are given in the next table:

Table IX. $\text{MgSO}_4 + \text{MgCl}_2$, $n = 4$.

c_1	c_2	π_{obs}	π_1	π_{cor}	π_{cal}
4,00	2,00	0,01249	— 0,00032	0,01217	0,01750
2,00	0,40	3504	25	3479	4063
0,40	0,08	3948	5	3943	4063
0,08	0,016	4037	1	4036	4063
0,016	0,0032	4060	0	4060	4063

To afford a better survey of these results the electromotive forces between the most dilute solution and any of the others are calculated from these figures and tabulated below.

Table X. $\text{MgSO}_4 + \text{MgCl}_2$, $n = 4$.

c_1	c_2	π_{cor}	π_{cal}	$\Delta \pi$
4,00	0,0032	0,16735	0,17993	— 0,01258
2,00	32	15518	16044	726
0,40	32	12035	12183	144
0,08	32	08083	08122	26
0,016	32	04060	04063	3

The measurements are again seen to agree very exactly with the requirements of the gas laws in the more dilute solutions. As the concentration increases the deviation under $\Delta\pi$ becomes greater, changing very nearly proportionally with the concentration according to the expression:

$$\Delta\pi = 0,0037 c.$$

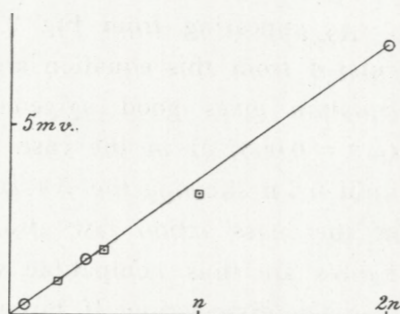


Fig. 2.

In Fig. 2 the value of $\Delta\pi$ is plotted against the concentration, exhibiting an almost rectilinear course. The squares indicate calculated values, the circles observed values of $\Delta\pi$.

We shall now test if these results are compatible with the requirements of equation (4):

$$\frac{C_{\text{Cl}^-}^2}{C_{\text{MgCl}_2}} = k \quad (4)$$

Introducing in this the total chlorine concentration c we obtain

$$\frac{c - C_{\text{Cl}^-}}{2} = \frac{C_{\text{Cl}^-}^2}{k}$$

or since

$$\Delta\pi = 0,0581 \log \frac{c}{C_{\text{Cl}^-}}$$

the following expression:

$$\Delta\pi = 0,0581 \log \frac{4c}{-k + \sqrt{k^2 + 8kc}}$$

By insertion of $c = 0,1$ and $\Delta\pi = 0,00037$ we find the value of k :

$$k = 13,3$$

and hence

$$\Delta\pi = 0,0581 \log \frac{4c}{-13,3 + \sqrt{176,9 + 106,4c}}$$

As appearing from Fig. 2 where the $\Delta\pi$ -values, calculated from this equation are indicated by squares, this equation gives good agreement with the measurements ($\Delta\pi = 0,0037c$) in the case of the more dilute solution until 0,5 n showing the $\Delta\pi$ -curve as calculated by means of the mass action law also to be a straight line. The figures are thus compatible with the assumption of incomplete dissociation. If, however, the concentration of the undissociated MgCl_2 be calculated, which is possible on the assumption of the validity of the gas laws by means of:

$$\frac{c_{\text{Cl}^-}^2}{c_{\text{MgCl}_2}} = 13,3$$

we find for $c = 0,1$ $c_{\text{MgCl}_2} = 0,0007$ only, showing that in spite of the solution being very concentrated with regard to Mg^{++} , the amount of undissociated MgCl_2 is only 0,7 % of the total chlorine concentration $c = 0,1$. In pure MgCl_2 of the same concentration, therefore, it must be much smaller and quite unable to account for the very considerable deviations of a such solution from ideal conditions.

These results however may be looked upon from another point of view also. If a salt solution gradually changes into another the total concentration remaining constant, the activity coefficient f of an extraneous ion present in small and constant concentration usually will be altered too, corresponding to a different dissolving power of the two solvents. Let x be the molecule ratio of the one of the solvents, $1 - x$ of the other and let us assume the alte-

ration in x to produce proportional alterations in the dissolving power of the mixed solvent according to $\Delta f = kx$. The gas laws then evidently will hold good for the extraneous ion, if x or k be sufficiently small. If the change in the dissolving power manifests itself not only towards the extraneous ion but also towards the ions of the solvent itself the same conditions of sufficiently small values of x and k may be claimed for the correctness of the assumption to be tested in the present paper. That the gas laws have been proved to hold good even at 0,2 molal solutions of KCl in KNO_3 ($n = 2$) means that k in this case must be rather small. That deviations become appreciable in mixtures of MgCl_2 and MgSO_4 at concentrations as low as $c = 0,05$ on the other hand may be explained by assuming a greater value for k in this case. Solubility measurements carried out in this laboratory with uni-univalent salts, exhibiting in all cases greater values for MgCl_2 than for MgSO_4 , confirm this view.

e) General results. Considered as a whole the results from this section lend strong support to the theory that the simple gas laws are valid for ions present in salt solutions, the concentration of which is large compared with the concentration of the ion concerned. The range of concentrations within which the law applies, however, depends upon the nature of the solvent and the dissolved salt. While valid for 0,2 molal or probably still higher concentrations in mixtures of uni-univalent salts the law begins to fail in the neighbourhood of 0,05 molal in mixtures of MgCl_2 and MgSO_4 . This behaviour may be explained on the assumption of incomplete dissociation, but evidence is provided for the simple explanation according

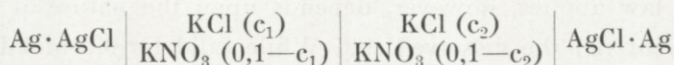
to which the change in dissolving power of the solvent is held responsible for the deviations observed.

According to this view we shall find the treatment of all equilibria including strong and weak electrolytes in solution highly simplified, when such equilibria are allowed to be established using a strong salt solution instead of water as solvent.

5. On the validity of the gas laws at small total concentration.

In addition to the above experiments with strong solutions some measurements were carried out covering solutions as dilute as 0,1 mol. The purpose of these measurements were to discover whether the change in the molal fraction x over the whole range of concentration from $x = 0$ to $x = 1$ in the case of dilute solutions may correspond to a constant activity coefficient or to activity coefficients changing in conformity with the dissolving power of the solvent.

The solutions employed were mixtures of KCl and KNO_3 of the constant total concentration 0,1, the concentration of KCl changing from 0,01 to 0,1 molal. The type of the cells consequently was:



where c_2 changes from 0,01 to 0,1 and $c_1 = 0,1$.

The measurements were carried out at 20° with the aid of streaming electrodes exactly as the foregoing. The results are given in table XI.

Table XI. $\text{KCl} + \text{KNO}_3$, $n = 0,1$.

c_1	c_2	π_{obs}	π_1	π_{cor}
0,1	0,05	0,01718	+ 0,00039	0,01757
0,1	0,02	4026	60	4086
0,1	0,01	5769	70	5839

The electromotive forces between 0,01 mol solutions and the others calculated from these figures are given in the next table together with the theoretical values:

Table XII. $\text{KCl} + \text{KNO}_3$, $n = 0,1$.

c_1	c_2	π_{cor}	π_{cal}	$\Delta \pi$
0,01	0,02	0,01753	0,01750	0,00003
0,01	0,05	4082	4063	0,00019
0,01	0,10	5839	5813	0,00026

The agreement between π_{cor} . and π_{cal} . as shown by these figures is very remarkable. It is true that the values of $\Delta \pi$ possess no high percentage accuracy on account of the relatively considerable liquid-liquid potential. This, however, cannot obscure the fact that the gas laws hold exceedingly well, showing only a slight decrease in the activity coefficient of Cl^- when the concentration rises from 0 to 0,1. This agreement with the gas laws is particularly striking when compared with the deviations exhibited when the very same change in the KCl -concentration takes place in the absence of KNO_3 . The two activity curves I and II respectively are shown in Fig. 3.

The question arises whether the result found in this case for the chlorine ion in mixed solutions of KCl and KNO_3 may be a general one. It is easily seen that this cannot be the case, because if the same law were appli-

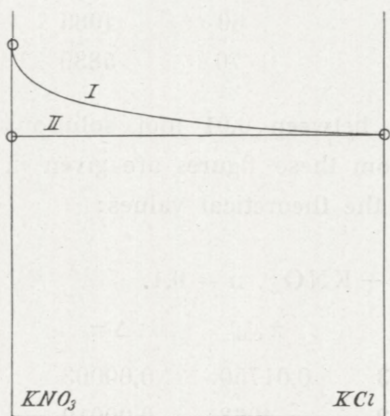


Fig. 3.

Ordinate indicates activity of Cl^- . Abscisse concentration of KCl from 0 to 0,1 n. Curve I valid for pure KCl solutions. Curve II for mixed solutions of KCl and KNO_3 of the total concentration 0,1 n.

Conditions as simple as these, however, do not prevail. The freezing point lowering of KCl is about 4 per cent larger than of KNO_3 at $c = 0,1$. The activity of an extraneous ion is nearly 4 per cent higher in KCl than in KNO_3 at the same concentration, as appears from unpublished determinations of solubility. If we assume the chlorine ion to be acted upon by the changing solvent in the same way as an extraneous ion, the just mentioned influence of KCl and KNO_3 on the activity of uni-univalent ions should lead one to expect considerably greater deviations from the gas laws than those really found, namely $\Delta\pi = 1$ millivolt instead of 0,26 millivolt at $c = 0,1$. We must therefore conclude the ions of the varying solvent itself to be acted upon differently from extraneous ions of small constant concentration even if the same direction of the action may be admitted in the two cases.

The results of LOOMIS, ESSEX and MEACHAN¹ regarding the potential of HCl in mixtures of HCl and KCl at the total concentration 0,1 likewise point in the direction that

¹ Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1133 (1917).

slight changes in the activity coefficient take place with varying concentration of the mixture. The authors consider their results from the standpoint of the isohydric principle and hold alteration in the dissociation of the hydrochloric acid responsible for the deviations. Calculating the stoichiometric activity coefficient of HCl from the figures given we find this increasing with increasing proportion of the acid in conformity with the fact that this solution possesses a smaller dissolving power than potassium chloride.

In a recent paper MING CHOW¹ communicates measurements in the same system leading to practically constant values of the activity coefficient which is somewhat in opposition to the conclusion of the just cited article.

Further discussion of the work of these authors, however, raises questions which are closely connected with the results obtained by the solubility measurements referred to above, and which more suitably may be treated in connection with those.

¹ Ibid. 42, 497 (1920).

Physico-chemical Laboratory of the Royal Polytechnical Institute of Copenhagen.

MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

1. BIND (KR. 8,80):

	Kr. Ø.
1. CHRISTIANSEN, C.: Experimentalundersøgelser over Gnidnings- elektricitetens Oprindelse. VI. 1917	0.25
2. KNUDSEN, MARTIN: Fordampning fra Krystaloverflader. 1917.	0.25
3. BRØNSTED, J. N., og PETERSEN, AGNES: Undersøgelser over Om- dannelsen af reciproke Saltpar, samt over Benzidin-Benzidinsulfat- Ligevægten. Affinitetsstudier XI. 1917	0.60
4. ANDERSEN, A. F.: Sur la multiplication de séries absolument convergentes par des séries sommables par la méthode de Cesàro. 1918	0.90
5. BRØNSTED, J. N.: En thermodynamisk Relation mellem Bland- ingsaffiniteterne i delvis mættede Opløsninger og dens Anven- delse til Affinitetsbestemmelse. Affinitetsstudier XII. 1918 ...	0.90
6. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les polynomes d'Hermite. 1918	1.75
7. PEDERSEN, P. O.: Om Townsends Teori for Stødionisation. 1918	0.30
8. KØHL, TORVALD: Stjernesked over Danmark og nærmeste Om- lande 1913—1917. 1918	0.30
9. TSCHERNING, M.: Moyens de contrôle de verres de lunettes et de systèmes optiques en général. 1918	0.45
10. TSCHERNING, M.: Une échelle de clarté, et remarques sur la vision à faible éclairage. 1918.....	0.70
11. PEDERSEN, P. O.: On the Lichtenberg Figures. Part I. A preli- minary investigation. 1919	1.75
12. KROGH, AUGUST: The Composition of the Atmosphere. An ac- count of preliminary investigations and a programme. 1919 ..	0.45
13. HARTMANN, JUL.: Om en ny Metode til Frembringelse af Lyd- svingninger. 1919	1.25
14. CHRISTIANSEN, J. A.: On the Reaction between Hydrogen and Bromine. 1919	0.65
15. TSCHERNING, M.: La théorie de Gauss appliquée à la réfraction par incidence oblique. 1919	1.25

2. BIND:

	Kr. Ø.
1. WINTHER, CHR.: The photochemical Decomposition of Hydrogen Peroxide. 1920.....	0.60
2. WINTHER, CHR.: The photochemical Oxidation af Hydriodic Acid. 1920.....	0.90
3. WINTHER, CHR.: The photochemical Efficiency of the absorbed Radiation. 1920.....	1.15
4. ZEUTHEN, H. G.: Sur l'origine de l'algèbre. 1919.....	2.25
5. MITTAG-LEFFLER, G.: Talet. Inledning till teorien för analytiska funktioner. 1920.....	2.00
6. CHRISTIANSEN, C. og CHRISTIANSEN, JOHANNE: Experimentalundersøgelser over Gnidningselektricitetens Oprindelse. VII. 1919	1.15
7. CHRISTIANSEN, C.: Experimentalundersøgelser over Gnidningselektricitetens Oprindelse. VIII. 1919.....	0.60
8. HARTMANN, JUL.: Overfladespændingens Indflydelse ved Udstrømning af en Vædske i Straaleform. 1919.....	1.10
9. FAURHOLT, CARL: Über den Nachweis von Chlorid neben Bromid. 1919.....	0.50
10. BRØNSTED, J. N.: On the Solubility of Salts in Salt Solutions. Studies on Solubility I. 1919.....	1.50
11. HOLST, HELGE: Die kausale Relativitätsforderung und Einsteins Relativitätstheorie. 1919.....	2.00
12. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les Polynomes de Stirling... (Under Pressen).	

3. BIND:

1. THORKELSSON, THORKELL: Undersøgelse af nogle varme Kilder paa Nordisland. 1920.....	1.00
2. PÁL, JULIUS: Über ein elementares Variationsproblem. 1920 ..	1 15
3. WEBER, SOPHUS: Et Metals Fordampningshastighed i en Luftart. 1920.....	0.50
4. WEBER, SOPHUS: Note om Kvægsølvets kritiske Konstanter. 1920	0.40
7. RØRDAM, H. N. K.: Benzoe- og Toluylsyrernes absolute Affinitet overfor een og samme Base. 1920.....	1.00
8. MOLLERUP, JOHANNES: Une méthode de sommabilité par des moyennes éloignées. 1920.....	1.00

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 10.

NOTE SUR UNE CLASSE
DE
SÉRIES TRIGONOMETRIQUES

PAR

NIELS NIELSEN



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1921

Pris: Kr. 0,50.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs videnskabelige Meddelelser udkommer fra 1917 indtil videre i følgende Rækker:

Historisk-filologiske Meddelelser,
Filosofiskē Meddelelser,
Mathematisk-fysiske Meddelelser,
Biologiske Meddelelser.

Prisen for de enkelte Hefter er 50 Øre pr. Ark med et Tillæg af 50 Øre for hver Tavle eller 75 Øre for hver Dobbelttavle.

Hele Bind sælges dog 25 % billigere.

Selskabets Hovedkommissionær er *Andr. Fred. Høst & Søn*,
Kgl. Hof-Boghandel, København.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 10.

NOTE SUR UNE CLASSE

DE

SÉRIES TRIGONOMÉTRIQUES

PAR

NIELS NIELSEN



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1921

En étudiant des développements en séries de formes différentes j'ai cherché, pendant plusieurs années, une série infinie $\sum a_n f_n(x)$, possédant la propriété d'être toujours convergente, pourvu qu'elle soit convergente pour une seule valeur quelconque x_1 de x .

Dans mes recherches sur les polynomes d'HERMITE¹ j'ai démontré que la série $\sum a_n B_n(x)$, où les $B_n(x)$ sont les polynomes de BERNOULLI, possède la propriété susdite, pourvu que x_1 ne soit pas choisi parmi les éléments d'une certaine suite infinie.

Or, dans mes cours universitaires, j'ai trouvé, à l'improviste, une classe de séries trigonométriques de la forme $\sum a_n \cos \alpha_n x$ toujours convergentes, pourvu qu'il existe une valeur quelconque x_1 , de sorte que les séries en question soient convergentes pour $x = x_1$.

La Note que j'ai l'honneur de présenter aujourd'hui à notre Académie donne une généralisation des séries susdites, en indiquant une classe de séries trigonométriques qui possèdent une propriété analogue à celle des séries de polynomes de BERNOULLI.

A cet effet nous choisissons les éléments de la suite infinie

$$(1) \quad \alpha_0 \alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n \dots,$$

¹ Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Mathematisk-fysiske Meddelelser, t. I, 6; 1918.

de sorte que la série à termes positifs

$$(2) \quad \sum_{n=0}^{n=\infty} |\alpha_n^2 - \alpha_{n+1}^2|$$

soit convergente, tandis que les éléments susdits sont du reste aussi arbitraires que cette condition le permet.

Cela posé, il est évident que la série infinie

$$(3) \quad \sum_{n=0}^{n=\infty} (\alpha_n^2 - \alpha_{n+1}^2)$$

est absolument convergente. De plus, soit s_n la somme des n premiers termes de cette dernière série, nous aurons précisément

$$s_n = \alpha_0^2 - \alpha_n^2;$$

c'est-à-dire qu'il existe un nombre fini α , tel que

$$(4) \quad \lim_{n=\infty} (\alpha_n^2) = \alpha^2,$$

ce qui n'entraîne pas généralement l'existence de $\lim \alpha_n$, à moins que α soit égal à zéro, tandis que cette autre suite infinie

$$\cos \alpha_0 x, \cos \alpha_1 x, \cos \alpha_2 x, \dots, \cos \alpha_n x, \dots$$

a toujours, quelle que soit la variable complexe x , une valeur limite, savoir

$$(5) \quad \lim_{n=\infty} \cos \alpha_n x = \cos \alpha x.$$

De plus, il existe, en vertu de (4), un nombre positif g , tel que nous aurons constamment, quel que soit l'indice n ,

$$(6) \quad |\alpha_n| \leq g.$$

Quant à la série (2), nous avons à démontrer les deux lemmes suivants:

A. Supposons convergente la série à termes positifs

$$(7) \quad \sum_{n=0}^{n=\infty} |\alpha_n - \alpha_{n+1}|,$$

la série (2) est aussi convergente.

En effet, la convergence de la série (7) entraîne nécessairement l'existence d'une valeur limite de α_n , de sorte que l'équation (4) est à remplacer par cette autre

$$(8) \quad \lim_{n=\infty} \alpha_n = \alpha;$$

c'est-à-dire que l'inégalité (6) est vraie aussi dans ce cas, ce qui donnera

$$|\alpha_n^2 - \alpha_{n+1}^2| = |\alpha_n - \alpha_{n+1}| \cdot |\alpha_n + \alpha_{n+1}| \leq 2g \cdot |\alpha_n - \alpha_{n+1}|,$$

de sorte que la série (2) est convergente.

B. Supposons que les α_n aient une valeur limite α différente de zéro, les deux séries à termes positifs (2) et (7) sont en même temps convergentes ou divergentes.

En premier lieu, supposons convergente la série (7), nous venons de démontrer que la série (2) est aussi convergente. En second lieu, supposons convergente la série (2), puis posons, quel que soit l'indice n ,

$$\alpha_n = \alpha + \delta_n,$$

il existe un positif entier N , de sorte que nous aurons toujours, pour $n \geq N$;

$$|\delta_n| < \varepsilon,$$

où ε désigne une quantité positive arbitrairement petite. Cela posé, l'identité évidente

$$\alpha_n^2 - \alpha_{n+1}^2 = (\alpha_n - \alpha_{n+1})(2\alpha + \delta_n + \delta_{n+1})$$

donnera immédiatement

$$|\alpha_n - \alpha_{n+1}| \leq \frac{|\alpha_n^2 - \alpha_{n+1}^2|}{2|\alpha| - 2\varepsilon}, \quad n \geq N;$$

c'est-à-dire que la série (7) est convergente, pourvu que la série (2) soit convergente.

Ces remarques faites, nous avons à démontrer un théorème, fondamental dans les recherches qui nous occupent ici, savoir:

I. Supposons que les éléments α_n soient choisis tels que la série (2) est convergente, puis supposons convergente la série à termes constants $\sum a_n$, la série infinie

$$(9) \quad f(x) = \sum_{n=0}^{n=\infty} a_n \cos \alpha_n x$$

est convergente pour une valeur quelconque de la variable complexe x et uniformément convergente, pourvu que $|x| \leq K$; c'est-à-dire que $f(x)$ est une transcendante entière.

Quant à la démonstration de ce théorème, nous avons à approfondir un théorème bien connu concernant la convergence d'une série de la forme $\sum a_n b_n$, théorème duquel DU BOIS REYMOND¹ et DEDEKIND² ont indiqué des cas spéciaux; c'est-à-dire que nous avons à étudier la série à termes positifs

$$\sum_{n=0}^{n=\infty} |\cos \alpha_n x - \cos \alpha_{n+1} x|.$$

A cet effet, nous prenons pour point de départ l'identité

$$(10) \quad \left\{ \begin{array}{l} \cos \alpha_n x - \cos \alpha_{n+1} x = \\ = -2 \sin \frac{\alpha_n + \alpha_{n+1}}{2} x \sin \frac{\alpha_n - \alpha_{n+1}}{2} x, \end{array} \right.$$

¹ Neue Lehrsätze über die Summen unendlicher Reihen. Fribourg 1871.

² Dans les Vorlesungen über Zahlentheorie de Dirichlet § 101, 3^e édition 1879.

tandis que nous aurons, en vertu de la série de puissances qui représente $\sin \omega$,

$$|\sin \omega| \leq |\omega| \cdot e^{|\omega|},$$

valable, quel que soit ω . Appliquons ensuite les inégalités

$$|\alpha_n \pm \alpha_{n+1}| \leq |\alpha_n| + |\alpha_{n+1}|,$$

il résulte, en vertu de (10),

$$|\cos \alpha_n x - \cos \alpha_{n+1} x| \leq \frac{|x|^2}{2} \cdot |\alpha_n^2 - \alpha_{n+1}^2| \cdot e^{(|\alpha_n| + |\alpha_{n+1}|)|x|};$$

c'est-à-dire que l'inégalité (6) donnera

$$(11) \quad |\cos \alpha_n x - \cos \alpha_{n+1} x| \leq \frac{|x|^2}{2} \cdot |\alpha_n^2 - \alpha_{n+1}^2| \cdot e^{2g|x|}.$$

Enfin, soit $|x| \leq K$, où K est une constante positive arbitrairement grande, il résulte finalement, en vertu de (11),

$$(12) \quad |\cos \alpha_n x - \cos \alpha_{n+1} x| \leq \frac{K^2}{2} \cdot |\alpha_n^2 - \alpha_{n+1}^2| \cdot e^{2gK},$$

car la constante positive g est indépendante de x .

Cela posé, nous avons à étudier le terme de reste de la série (9), savoir

$$R_{n,p}(x) = \sum_{r=1}^{r=p} a_{n+r} \cos \alpha_{n+r} x.$$

A cet effet, posons, comme ordinairement

$$s_m = a_0 + a_1 + a_2 + \dots + a_m,$$

ce qui donnera évidemment, pourvu que $m \geq 1$,

$$a_m = s_m - s_{m-1},$$

de sorte que le terme de reste se présente sous la forme

$$R_{n,p}(x) = -s_n \cos \alpha_{n+1} x + s_{n+p} \cos \alpha_{n+p} x + \sum_{r=1}^{r=p-1} s_{n+r} (\cos \alpha_{n+r} x - \cos \alpha_{n+r+1} x),$$

ce qui donnera

$$(13) \quad \left\{ \begin{array}{l} |R_{n,p}(x)| \leq |s_n \cos \alpha_{n+1}x - s_{n+p} \cos \alpha_{n+p}x| + \\ + \sum_{r=1}^{r=p-1} |s_{n+r}| \cdot |\cos \alpha_{n+r}x - \cos \alpha_{n+r+1}x|. \end{array} \right.$$

Désignons maintenant par s la somme de la série convergente $\sum a_n$, puis posons, quel que soit l'indice m ,

$$s_m = s + \delta_m,$$

il existe un positif entier M , tel que

$$|\delta_m| < \varepsilon, \quad m \geq M,$$

où ε est une quantité positive arbitrairement petite. De plus, il existe une constante positive G , de sorte que nous aurons, pour une valeur quelconque de l'indice m ,

$$|s_m| \leq G.$$

Cela posé, il résulte, en vertu de (13),

$$(14) \quad \left\{ \begin{array}{l} |R_{n,p}(x)| \leq |s| \cdot |\cos \alpha_{n+1}x - \cos \alpha_{n+p}x| + |\delta_n \cos \alpha_{n+1}x| + \\ + |\delta_{n+p} \cos \alpha_{n+p}x| + G \cdot \sum_{r=1}^{r=p-1} |\cos \alpha_{n+r}x - \cos \alpha_{n+r+1}x|. \end{array} \right.$$

Or, la série de puissances qui représente $\cos \omega$ donnera immédiatement, pour une valeur quelconque de la variable complexe x ,

$$|\cos \alpha_m x| \leq e^{|\alpha_m x|} \leq e^{g|x|},$$

où g est la constante positive qui figure dans l'inégalité (6), ce qui donnera, en vertu de (11) et (14),

$$|R_{n,p}(x)| \leq \frac{|s| \cdot |x|^2}{2} \cdot |\alpha_{n+1}^2 - \alpha_{n+p}^2| \cdot e^{2g|x|} + (|\delta_n| + |\delta_{n+p}|) e^{g|x|} + \\ + \frac{G \cdot |x|^2}{2} e^{2g|x|} \cdot \sum_{r=1}^{r=p-1} |\alpha_{n+r}^2 - \alpha_{n+r+1}^2|.$$

Soit maintenant ε une quantité positive arbitrairement petite, il existe un positif entier N , de sorte que nous aurons à la fois, pour $n \geq N$,

$$\begin{aligned} |\alpha_{n+1}^2 - \alpha_{n+p}^2| &< \varepsilon, \\ |\delta_n| < \varepsilon, \quad |\delta_{n+p}| &< \varepsilon, \\ \sum_{r=1}^{p-1} |\alpha_{n+r}^2 - \alpha_{n+r+1}^2| &< \varepsilon, \end{aligned}$$

conséquences immédiates de l'existence d'une valeur limite finie de α_n^2 , de la convergence de la série $\sum a_n$ et de la convergence de la série (2). Remarquons en passant que la quantité ε est indépendante de la variable complexe x , ce qui est essentiel pour les applications suivantes.

Cela posé, la formule (14) donnera finalement, pourvu que $n \geq N$,

$$(15) \quad |R_{n,p}(x)| \leq \left(\frac{(s+G)|x|^2}{2} e^{2g|x|} + 2e^{g|x|} \right) \varepsilon;$$

c'est-à-dire que la série (9) est convergente pour une valeur quelconque de la variable complexe x .

Soit ensuite $|x| \leq K$, nous aurons de même, parce que les deux quantités positives g et ε sont indépendantes de x ,

$$(16) \quad |R_{n,p}(x)| \leq \left(\frac{(s+G)K^2}{2} e^{2gK} + 2e^{gK} \right) \varepsilon,$$

de sorte que la série en question est uniformément convergente, pourvu que $|x| \leq K$, et la somme $f(x)$ de cette série est par conséquent une transcendante entière.

Inversement, nous avons à démontrer cet autre théorème, où le nombre α qui figure dans la formule (4) est supposé différent de zéro:

II. Supposons que les éléments α_n soient choisis tels que la série (2) est convergente, puis supposons qu'il existe une seule valeur

$$(17) \quad x_1 \neq \frac{(2p+1)\pi}{2\alpha},$$

où p est un entier, de sorte que la série (9) est convergente pour $x = x_1$, cette même série est convergente pour une valeur quelconque de la variable complexe x , et sa somme $f(x)$ est une transcendante entière.

Supposons convergente la série $\sum a_n \cos \alpha_n x_1$, nous avons à démontrer la convergence de $\sum a_n$, car, cette convergence établie, le théorème II est une conséquence immédiate du théorème I.

Posons pour abrégier

$$b_n = a_n \cos \alpha_n x_1, \quad a_n = b_n \cdot \frac{1}{\cos \alpha_n x_1},$$

puis remarquons que la série $\sum b_n$ est supposée convergente, il s'agit de démontrer la convergence de la série à termes positifs

$$(18) \quad \sum_{n=q}^{n=\infty} \left| \frac{1}{\cos \alpha_n x_1} - \frac{1}{\cos \alpha_{n+1} x_1} \right|,$$

où le nombre entier q est choisi tel que, pour $m \geq q$,

$$\alpha_m x_1 \neq \frac{(2p+1)\pi}{2},$$

ce qui est possible à cause de l'inégalité (17).

Or, nous aurons

$$\frac{1}{\cos \alpha_n x_1} - \frac{1}{\cos \alpha_{n+1} x_1} = \frac{2 \sin \frac{\alpha_n + \alpha_{n+1}}{2} x_1 \sin \frac{\alpha_n - \alpha_{n+1}}{2} x_1}{\cos \alpha_n x_1 \cos \alpha_{n+1} x_1},$$

d'où, en vertu de (11),

$$(19) \quad \left| \frac{1}{\cos \alpha_n x_1} - \frac{1}{\cos \alpha_{n+1} x_1} \right| \leq \frac{|x_1|^2 \cdot |\alpha_n^2 - \alpha_{n+1}^2| e^{2g|x_1|}}{2 |\cos \alpha_n x_1| \cdot |\cos \alpha_{n+1} x_1|}.$$

Remarquons maintenant que la valeur limite

$$\lim_{n=\infty} \cos \alpha_n x_1 = \cos \alpha x_1$$

est supposée différente de zéro, puis posons

$$|\cos \alpha x_1| = d,$$

d est une quantité positive, et il existe par conséquent un positif entier N , tel que nous aurons, pour $n \geq N$,

$$|\cos \alpha_n x_1| \geq \frac{d}{2}.$$

Cela posé, il résulte, en vertu de (19),

$$\left| \frac{1}{\cos \alpha_n x_1} - \frac{1}{\cos \alpha_{n+1} x_1} \right| \leq \frac{2|x_1|^2}{d^2} \cdot |\alpha_n^2 - \alpha_{n+1}^2| e^{2g|x_1|},$$

où il faut supposer $n \geq N$; c'est-à-dire que la série (18) est convergente, et c'est par conséquent la même chose pour la série $\sum a_n$.

Soit particulièrement $\lim \alpha_n = 0$, savoir $\alpha = 0$, la condition (17) n'existe pas, et nous aurons cet autre théorème plus élégant que le théorème précédent, dont il est un cas assez spécial:

III. Supposons que les éléments α_n soient choisis tels que la valeur limite de α_n soit égale à zéro et que la série à termes positifs $\sum |\alpha_n^2 - \alpha_{n+1}^2|$ soit convergente, puis, supposons qu'il existe une seule valeur quelconque x_1 , telle que la série trigonométrique (9) soit convergente pour $x = x_1$, cette même série est convergente pour une valeur quelconque de la variable complexe x , et sa somme $f(x)$ est une transcendante entière.

Étudions maintenant la transcendante entière $f(x)$ définie par la somme des séries trigonométriques que nous venons d'étudier, posons

$$(20) f(x) = A_0 - \frac{A_1 x^2}{2!} + \frac{A_2 x^4}{4!} - \dots + \frac{(-1)^r A_r x^{2r}}{(2r)!} + \dots,$$

le coefficient général A_r de cette série de puissances toujours convergente se présente sous la forme

$$(21) A_r = a_0 \alpha_0^{2r} + a_1 \alpha_1^{2r} + \dots + a_n \alpha_n^{2r} + \dots, \quad r \geq 0.$$

Quant aux séries trigonométriques que nous venons de considérer et qui sont jusqu'ici très peu étudiées, que je sache, cette question se présente naturellement, s'il soit possible de développer, dans une telle série, qui correspond à une suite donnée des α_n , une transcendante entière donnée d'avance, par exemple à l'aide d'une série de puissances toujours convergente. C'est-à-dire qu'il s'agit de résoudre, par rapport aux coefficients a_n , les équations (21), en supposant connus les A_r et les α_n .

Or, une telle résolution des équations (21) ne semble pas être généralement conciliable aux conditions que les α_n sont assujettis à satisfaire, ce qui n'est pas surprenant du reste.

MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

1. BIND (KR. 8,80):

	Kr. Ø.
1. CHRISTIANSEN, C.: Experimentalundersøgelser over Gnidnings- elektricitetens Oprindelse. VI. 1917	0.25
2. KNUDSEN, MARTIN: Fordampning fra Krystaloverflader. 1917.	0.25
3. BRØNSTED, J. N., og PETERSEN, AGNES: Undersøgelser over Om- dannelsen af reciproke Saltpar, samt over Benzidin-Benzidinsulfat- Ligevægten. Affinitetsstudier XI. 1917	0.60
4. ANDERSEN, A. F.: Sur la multiplication de séries absolument convergentes par des séries sommables par la méthode de Cesàro. 1918	0.90
5. BRØNSTED, J. N.: En thermodynamisk Relation mellem Blan- dingsaffiniteterne i delvis mættede Opløsninger og dens Anven- delse til Affinitetsbestemmelse. Affinitetsstudier XII. 1918 ...	0.90
6. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les polynomes d'Hermite. 1918	1.75
7. PEDERSEN, P. O.: Om Townsends Teori for Stødionisation. 1918	0.30
8. KØHL, TORVALD: Stjernesked over Danmark og nærmeste Om- lande 1913—1917. 1918	0.30
9. TSCHERNING, M.: Moyens de contrôle de verres de lunettes et de systèmes optiques en général. 1918	0.45
10. TSCHERNING, M.: Une échelle de clarté, et remarques sur la vision à faible éclairage. 1918.....	0.70
11. PEDERSEN, P. O.: On the Lichtenberg Figures. Part I. A preli- minary investigation. 1919	1.75
12. KROGH, AUGUST: The Composition of the Atmosphere. An ac- count of preliminary investigations and a programme. 1919 ..	0.45
13. HARTMANN, JUL.: Om en ny Metode til Frembringelse af Lyd- svingninger. 1919	1.25
14. CHRISTIANSEN, J. A.: On the Reaction between Hydrogen and Bromine. 1919	0.65
15. TSCHERNING, M.: La théorie de Gauss appliquée à la réfraction par incidence oblique. 1919	1.25

2. BIND (Kr. 12,95):

Kr. Ø.

1.	WINTHER, CHR.: The photochemical Decomposition of Hydrogen Peroxide. 1920.....	0.60
2.	WINTHER, CHR.: The photochemical Oxidation af Hydriodic Acid. 1920.....	0.90
3.	WINTHER, CHR.: The photochemical Efficiency of the absorbed Radiation. 1920.....	1.15
4.	ZEUTHEN, H. G.: Sur l'origine de l'algèbre. 1919.....	2.25
5.	MITTAG-LEFFLER, G.: Talet. Inledning till teorien för analytiska funktioner. 1920.....	2.00
6.	CHRISTIANSEN, C. og CHRISTIANSEN, JOHANNE: Experimentalundersøgelser over Gnidningselektricitetens Oprindelse. VII. 1919.....	1.15
7.	CHRISTIANSEN, C.: Experimentalundersøgelser over Gnidningselektricitetens Oprindelse. VIII. 1919.....	0.60
8.	HARTMANN, JUL.: Overfladespændingens Indflydelse ved Udstrømning af en Vædske i Straaleform. 1919.....	1.10
9.	FAURHOLT, CARL: Über den Nachweis von Chlorid neben Bromid. 1919.....	0.50
10.	BRØNSTED, J. N.: On the Solubility of Salts in Salt Solutions. Studies on Solubility I. 1919.....	1.50
11.	HOLST, HELGE: Die kausale Relativitãtsforderung und Einsteins Relativitãtstheorie. 1919.....	2.00
12.	NIELSEN, NIELS: Recherches sur les Polynomes de Stirling. 1920.....	3.50

3. BIND:

1.	THORKELSSON, THORKELL: Undersøgelse af nogle varme Kilder paa Nordisland. 1920.....	1.00
2.	PÁL, JULIUS: Über ein elementares Variationsproblem. 1920 ..	1.15
3.	WEBER, SOPHUS: Et Metals Fordampningshastighed i en Luftart. 1920.....	0.50
4.	WEBER, SOPHUS: Note om Kvægsølvets kritiske Konstanter. 1920.....	0.40
5.	JUEL, C.: Note über die paaren Zweigen einer ebenen Elementarkurve vierter Ordnung. 1920.....	0.50
6.	JUEL, C.: Die Elementarfläche dritter Ordnung mit vier konischen Doppelpunkten. 1920.....	0.50
7.	RØRDAM, H. N. K.: Benzoe- og Toluylsyrernes absolute Affinitet overfor een og samme Base. 1920.....	1.00
8.	MOLLERUP, JOHANNES: Une méthode de sommabilité par des moyennes éloignées. 1920.....	1.00
9.	BRØNSTED, J. N.: On the Applicability of the Gas Laws to strong Electrolytes, II. 1920.....	0.75

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 11.

ÜBER DIE MAGNETISCHE
ZERLEGUNG DER FEINSTRUKTURKOM-
PONENTEN DER LINIEN DES HELIUM-
FUNKENSPEKTRUMS

VON

H. M. HANSEN UND J. C. JACOBSEN

MIT 1 TAFEL



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1921

Pris: Kr. 1,40.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs videnskabelige Meddelelser udkommer fra 1917 indtil videre i følgende Rækker:

Historisk-filologiske Meddelelser,
Filosofiske Meddelelser,
Mathematisk-fysiske Meddelelser,
Biologiske Meddelelser.

Prisen for de enkelte Hefter er 50 Øre pr. Ark med et Tillæg af 50 Øre for hver Tavle eller 75 Øre for hver Dobbelttavle.

Hele Bind sælges dog 25 % billigere.

Selskabets Hovedkommissionær er *Andr. Fred. Høst & Søn*,
Kgl. Hof-Boghandel, København.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 11.

ÜBER DIE MAGNETISCHE
ZERLEGUNG DER FEINSTRUKTURKOM-
PONENTEN DER LINIEN DES HELIUM-
FUNKENSPEKTRUMS

VON

H. M. HANSEN UND J. C. JACOBSEN

MIT 1 TAFEL



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI.

1921

Einleitung.¹

FÜR diejenigen Spektren — das gewöhnliche Wasserstoffspektrum und das Spektrum des ionisierten Heliums (das Helium-Funkenspektrum), — für welche es möglich ist auf Grund der von BOHR auf der Quantentheorie aufgebauten Spektraltheorie eine detaillierte Erklärung zu geben, haben bekanntlich unabhängig von einander DEBYE² und SOMMERFELD³ eine Theorie des ZEEMAN-Effektes entwickelt. Diese Theorie, die sich zunächst nur mit den Frequenzen der möglichen Aufspaltungskomponenten beschäftigte, wurde von BOHR⁴ hinsichtlich der Intensitäts- und Polarisationsverhältnisse der Komponenten in Verbindung mit der Einführung des Korrespondenzprinzips weiter ausgebildet. Die Theorie verlangt von jeder Komponente der, durch die SOMMERFELD'sche Theorie erklärte, Feinstruktur der betreffenden Linien eine von den anderen Komponenten unbeeinflusste normale magnetische Zerlegung, also einen ZEEMAN-Effekt eines ganz anderen Typus als denjenigen der Komponenten

¹ Eine kurze Mitteilung über diese Arbeit und ihre Resultate wurde auf der ersten nordischen Physikerversammlung gegeben, welche in Kopenhagen 1.—3. September 1920 in Verbindung mit der Feier anlässlich H. C. ØRSTEDS Entdeckung des Elektromagnetismus vor hundert Jahren gehalten wurde. (Siehe Fysisk Tidsskrift **19**, p. 59, 1920, wo Referate der Verhandlungen dieser Versammlung gegeben sind).

² P. DEBYE: Phys. Zeitschr. **17**, 507, 1916.

³ A. SOMMERFELD: Phys. Zeitschr. **17**, 491, 1916.

⁴ N. BOHR: Kgl. D. Vid. Selsk. Skr. Nat.-Math. Afd. (8) IV. 1.

der gewöhnlichen Serienlinien, z. B. der bekannten Dublette der Hauptserien der Alkalispektren, die für kleine Feldstärken jede in eine grössere Anzahl von Komponenten zerlegt werden, während für wachsende Feldstärke, wie zuerst von PASCHEN und BACK¹ beobachtet, alle Komponenten des zerlegten Dublets zu einer einfachen normal zerlegten Linie (einem normalen ZEEMAN-Triplet) verschmelzen.

Eine genaue quantitative Prüfung dieser Theorie des einfachsten Falles einer magnetischen Zerlegung steht noch aus. Zwar scheint SOMMERFELD² der Meinung zu sein, dass die Resultate für Wasserstoff in der Arbeit von PASCHEN und BACK nicht mit der Theorie übereinstimmen. Diese Verfasser haben unter Versuchsbedingungen, die die Zerlegung der einzelnen Komponenten zu untersuchen nicht erlauben, für die Wasserstofflinien eine Zerlegung von anomalem Typus besonders hinsichtlich der Polarisation beobachtet. Es ist aber zu bemerken, dass CROZE³ fast gleichzeitig unter Benutzung einer anderen Versuchsanordnung, die gleichfalls nur die Zerlegung der Linie als Ganzes zu untersuchen erlaubte, ein scheinbar normales Verhalten der Wasserstofflinien beobachtet hat. Der Unterschied zwischen den Versuchsanordnungen von PASCHEN und BACK einerseits und CROZE andererseits bestand darin, dass bei den ersten die Wasserstoffröhre senkrecht zum Magnetfeld stand, während sie bei dem letzten parallel mit den Kraftlinien angebracht wurde, und wie schon von CROZE be-

¹ F. PASCHEN und E. BACK: *Ann. d. Phys.* **39**, 897, 1912. Vgl. auch N. A. KENT: *Phys. Zeitschr.* **15**, 383, 1914.

² Vgl. A. SOMMERFELD: *Atombau und Spektrallinien*, Braunschweig 1919. p. 439. In der eben erschienenen 2. Auflage dieses Buches drückt sich jedoch SOMMERFELD über diesen Punkt mit grösserem Vorbehalt aus.

³ F. CROZE: *C. R.* **154**, 1410, 1912; **155**, 1607, 1912; **157**, 1061, 1913.

merkt, dürften die von PASCHEN und BACK beobachteten anomalen Verhältnisse auf die störenden Einflüsse des Magnetfeldes auf die elektrische Entladung zurückgeführt werden können; z. B. könnte man annehmen, dass sie durch das Auftreten starker elektrischer Kräfte hervorgebracht wurden, welche Annahme auch dadurch gestützt wird, dass PASCHEN und BACK wesentlich nur Polarisationsanomalien beobachtet haben. Die Nichtberücksichtigung solcher elektrischer Kräfte in den damaligen Versuchen ist um so mehr verständlich, als die Untersuchungen vor STARK's Entdeckung der unerwartet grossen Einwirkung elektrischer Felder auf die Wasserstofflinien ausgeführt wurden.

Es scheint daher, dass die bisherigen Versuche nicht erlauben die Frage zu entscheiden, und neue Versuche, in denen vor allem die Zerlegung der einzelnen Komponenten der Feinstruktur untersucht werden, sind folglich für die Prüfung der Theorie von grosser Wichtigkeit, weil ein etwaiges von dem theoretisch vorausgesagten abweichendes Verhalten mitführen würde, dass eine Erklärung der Einwirkung magnetischer Felder auf Spektrallinien — wie es besonders deutlich aus der einfachen Darstellung der Theorie, die man durch Heranziehung des Korrespondenzprinzips erreichen kann¹, hervorgeht — auf einer wesentlich anderen Grundlage gesucht werden muss, als die bisher angenommene.

Für Untersuchungen der erwähnten Art ist aber das Helium-Funkenspektrum besser geeignet als das Wasserstoffspektrum, nicht nur wegen des grösseren Komponentenabstandes, sondern auch, weil die Heliumlinien durch elektrische Felder wesentlich weniger gestört werden, und die ungestörten Linien wegen des grösseren Atomgewichtes

¹ Vgl. N. BOHR: Zeitschr. f. Phys. 2, 423, 1920.

schärfer sind. Schon vor einigen Jahren haben wir solche Untersuchungen in Angriff genommen, konnten sie aber zunächst nicht durchführen, weil wir in Röhren, die in einem Magnetfelde angebracht werden konnten, selbst die stärkste sichtbare Linie des Helium-Funkenspektrums (4686 Å. E.) nicht so intensiv erhalten konnten, dass es uns möglich gewesen wäre, diese mit dem uns damals allein zur Verfügung stehenden grossen MICHELSON-Plangitter-Spektrograph der hiesigen technischen Hochschule aufzunehmen. Erst als vor kurzem die Ausstattung des neuen Instituts für theoretische Physik an der Kopenhagener Universität in Angriff genommen wurde, und unter anderem ein grosses Stufengitterspektroskop und eine Lummerplatte angeschafft werden konnten, wurde es möglich die Untersuchung weiter zu führen. Dem Direktor des neuen Institutes, Herrn Professor N. BOHR, möchten wir auch an dieser Stelle für sein förderndes Interesse an der Arbeit sowie für die Überlassung der genannten Apparate unseren besten Dank aussprechen. Gleichzeitig möchten wir dem Direktor des physikalischen Laboratoriums der technischen Hochschule, Herrn Professor K. PRYTZ, herzlich danken für die Liebenswürdigkeit, womit er uns die Hilfsmittel seines Laboratoriums zur Verfügung gestellt hat.

Das Helium-Funkenspektrum.

Dieses zuerst von BOHR¹ dem Helium zugeschriebene Spektrum, dessen Linien, wenn die Relativitätsmodifikation vernachlässigt wird, durch $\nu = 4K \left(\frac{1}{n'^{1/2}} - \frac{1}{n^{1/2}} \right)$ dargestellt werden können, wo K eine Konstante ist, die nur wenig von der in der BALMER-Serie auftretenden RYDBERG'schen Kon-

¹ N. BOHR: Phil. mag. 26, 1, 1913.

stanten abweicht, wurde bekanntlich zum ersten Male in Laboratoriumsversuchen von FOWLER¹ dargestellt, obwohl früher einige seiner Linien in Sternspektren beobachtet waren. Durch die nähere Untersuchung von EVANS² wurde dieses Spektrum endgültig als dem Helium zugehörig erkannt, besonders durch die Beobachtung einer Serie von Linien, die nahe den Wasserstofflinien der BALMER-Serie liegen, ohne jedoch mit ihnen zusammenzufallen. Endlich wurden die Linien von PASCHEN³ genauer gemessen und ihre Feinstruktur entdeckt und eingehend untersucht. Bekanntlich stimmten PASCHEN's Resultate vorzüglich mit der Theorie dieser Feinstruktur überein, welche von SOMMERFELD⁴ schon vor ihrer Entdeckung entwickelt wurde, indem er die durch die Relativitätstheorie veranlasste Abweichung der Bewegung des Atoms von einer reinen Keplerbewegung berücksichtigte. Diese Theorie erlaubt indessen nur die Wellenlängen der Komponenten, nicht aber ihre relative Intensität, zu bestimmen. Eine Bestimmung dieser Intensität gestattet dagegen BOHR's Korrespondenzprinzip, das viele von den von PASCHEN beobachteten Komponenten in den ungestörten Linien ausschliesst und für andere eine so geringe Intensität voraussagt, dass auch sie in den ungestörten Linien kaum beobachtbar sein können. Wenn sie trotzdem von PASCHEN beobachtet wurden, rührt das nach BOHR davon her, das in seinen Lichtquellen Störungen durch schwache elektrische Felder eingetreten sind. Eine genauere Diskussion der relativen Intensitäten der Komponenten auf Grund des Korrespondenzprinzips und besonders eine eingehende

¹ A. FOWLER: Month. Not. Roy. Astr. Soc. **73**, Nr. 2, 1912.

² E. J. EVANS: Phil. mag. **29**, 284, 1915.

³ F. PASCHEN: Ann. d. Phys. **50**, 901, 1916.

⁴ A. SOMMERFELD: Ber. Akad. München p. 425 u. 459, 1915.

theoretische Untersuchung der Wirkung äusserer elektrischer Felder auf das Feinstrukturbild wurde später von KRAMERS in seiner Dissertation¹ gegeben. Da dieses Bild schon durch die Wirkung sehr schwacher Felder ausserordentlich gestört wird, ist ein für den Vergleich mit der Theorie hinreichend ungestörtes Spektrum sehr schwierig zu erhalten, wie es auch deutlich hervortritt aus dem grossen Unterschied des Feinstrukturbildes, welches PASCHEN unter verschiedenen Entladungsbedingungen erhält.

Um die erwähnten theoretischen Resultate näher zu prüfen, hat der eine von uns schon 1917 gleich nach der Entwicklung der BOHR'schen Theorie versucht, mit der erwähnten Plangitteraufstellung die Linie 4686 unter möglichst ungestörten Verhältnissen zu photographieren². Die Lichtquelle war PASCHEN's Heliumlampe nachgebildet, wurde aber mit möglichst niedrig gespanntem Gleichstrom getrieben. Dadurch wurde aber die Intensität des Helium-Funkenspektrums gering und die erforderliche Exponierung sehr lang (mehrere Tage), weshalb nur wenige Platten genommen wurden. Sie zeigen alle nur die 3 Komponenten der Feinstruktur, die nach BOHR in der ungestörten Linie in merklicher Intensität vorhanden sein dürfen, und die übrigen von PASCHEN beobachteten Komponenten scheinen jedenfalls relativ viel schwächer gewesen zu sein als sie auf den von diesem Verfasser veröffentlichten Reproduktionen hervortreten.

Apparate.

a. Die Lichtquelle. FOWLER hat das Helium-Funkenspektrum in einer Geissleröhre durch sehr kondensierte

¹ H. A. KRAMERS: Kgl. D. Vid. Selsk. Skr. Nat.-Math. Afd. (8) III, 3, 1919.

² Vgl. H. A. KRAMERS, l. c. p. 372.

elektrische Entladungen erhalten. Diese Methode, die kaum die Linien hinreichend ungestört für unseren Zweck geben könnte, haben wir trotzdem bei Vorversuchen mit der Plangitteraufstellung benutzt, indem die Röhre parallel mit den Kraftlinien angebracht wurde; aber die Röhre wurde durch die starken Entladungen schnell undurchsichtig gemacht und war nicht leicht auswechselbar. Die zweite Methode, die bisher benutzt worden ist, um einen so beträchtlichen Bruchteil der Emissionszentren ionisiert zu erhalten, dass das Helium-Funkenspektrum einigermaßen intensiv wird, — die Methode von PASCHEN —, benutzt das Licht im Inneren einer Zylinderkathode in einer Helium-Geissleröhre; aber diese Methode, die einen grossen Fortschritt hinsichtlich der Intensität und der Möglichkeit der Erzeugung ungestörter Linien bedeutet, ist im Magnetfelde nicht gut anwendbar. Wir haben uns deshalb mit Lichtquellen begnügen müssen, die das Funkenspektrum nur relativ schwach geben können.

Es wurde eine besondere Entladungsröhre, eine ganz flache »Zelle« mit ebenen, parallelen, nur 6—7 mm von einander entfernten Elektroden konstruiert, welche in solcher Weise im Magnetfelde angebracht wurde, dass die Bahnen des Entladungsstromes parallel den Kraftlinien verlaufen. Die Röhre war mit Pumpe und Helium-Reservoir verbunden und wurde mit Hochspannungsgleichstrom betrieben und wassergekühlt. Die ersten Typen waren aus Glas mit Siegelack zusammengekittet; sämtliche endgültige Aufnahmen sind aber mit ganz aus Metall gefertigten Zellen gemacht.

Fig. 1 zeigt die Einzelheiten der Konstruktion der meist benutzten dieser Zellen, I zeigt sie von der einen Endfläche gesehen, dagegen ist II ein senkrechter Schnitt durch die Achse

der Zelle. Das Messinghaus *G* ist durch den Glimmerring *L* von der Messingplatte *J* isoliert. *H* und *K* sind 2 eingesenkte Aluminiumplatten, die als Elektroden dienen. Die Quarzröhre *F* begrenzt den Entladungsraum *E* und ist in Fortsetzung der

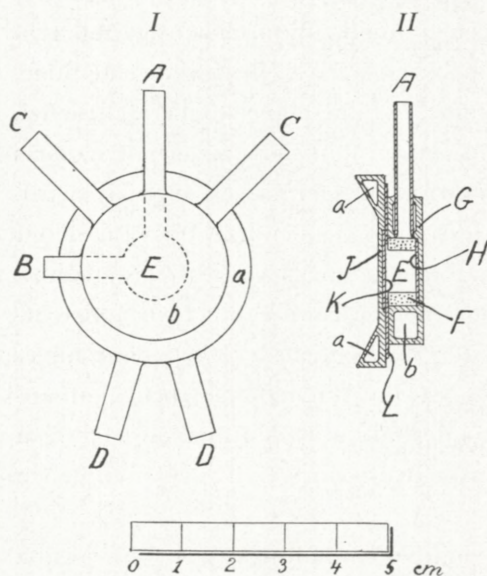


Fig. 1.

Beobachtungsröhre *B* durchgebohrt; *B* wird durch ein aufgekitztes Glasfenster abgeschlossen. *A* dient als Verbindung zur Pumpe mit *He*-Reservoir, Manometer, Kohlenbehälter für Reinigung des Heliums u. s. w. Durch *CC* wird Wasser durch den Kanal *b* geleitet, ebenso durch *DD* Wasser zum Kanal *a*. Die besondere Form dieses letzteren Kanals gestattet die Zelle möglichst nahe an die Polschuhe des Magnets zu bringen. Die Zelle wurde mit Siegelack gekittet, wodurch nicht nur der Glimmerring, sondern auch die äussere krumme Oberfläche der Zelle mit Lack überzogen wurde, um Kurzschluss der Oberfläche entlang zu verhindern, für den Fall, dass die Zelle mit Tau bedeckt wird. Das Haus *G*, das als Anode diente, war geerdet, die Kathode *J* vom Magnete durch eine Ebonitschale isoliert.

Diese Zelle hat sich vorzüglich bewährt. Mit einer Spannung von ca. 1000 Volt und einer Stromstärke bis auf 40 Milliampère brennt sie etwa 50 Stunden, ehe die Zer-

stäubung auf der Quarzröhre störend wirkt, und sie wird leicht ausgewechselt; man hat dann nur die Quarzröhre zu reinigen und eine neue Aluminiumplatte in *J* einzulegen, wonach sie wieder montiert und benutzt werden kann. Sie liefert das Funkenspektrum nicht besonders intensiv, aber gestattet doch eine gute feldlose Aufnahme der Linie 4686 mit dem Stufengitter in ca. 15 Minuten, mit der Lummerplatte in ca. 5 Minuten.

Über die Arbeit mit dieser Zelle möchten wir noch folgendes hinzufügen: Nachdem die Zelle evakuiert ist, wird sie einige Minuten mit Sauerstoff getrieben, um die meisten Unreinheiten zu entfernen. Wenn sie dann mit reinem Helium bis auf ca. 15 mm Quecksilberdruck gefüllt wird, beobachtet man folgendes: Die Farbe des Lichtes ist zuerst bläulich mit ziemlich unreinem Spektrum, das mehrere grüne und blaue Banden enthält; der Spannungsfall in der Zelle beträgt ca. 500 Volt bei einer Stromstärke von 60—80 Milliampère. Nach ungefähr einer Stunde verschwinden die meisten Unreinheiten, die wohl durch Kathodenzerstäubung occludiert werden; das Licht wird orange gefärbt ohne Änderung des Kathodenfalles. Wenn aber dann die letzten Unreinheiten verschwinden, steigt der Kathodenfall plötzlich und das Licht wird gelblich. Die Zelle ist jetzt stationär geworden und brennt, wie gesagt, bei 1000 Volt Spannungsfall mit 30—40 Milliampère. Gleichzeitig verstärken sich die Wasserstofflinien und einige Aluminiumlinien, besonders 4663, erscheinen; so lange die Bandenlinien anwesend sind, sind die Wasserstoff- und Aluminiumlinien sehr schwach. Im Spektrum der stationären Zelle sind, ausser Heliumlinien, nur Wasserstoff-, Aluminium- und einige schwache Quecksilberlinien vorhanden. In diesem Zustande kann sie tagelang ohne besondere Aufsicht benutzt werden.

b. Die Spektralapparate. Der erwähnte Plangitterspektrograph ist nach ähnlichen Prinzipien wie der von VOIGT¹ konstruierte von dem einen von uns gebaut, jedoch mit mehreren durch die damalige Arbeit² mit dem Göttingerapparat angezeigten Verbesserungen versehen. Das Gitter, ein sehr gutes Plangitter von MICHELSON, hat 700 Striche pr. mm und 10 × 15 cm geteilte Fläche. Das U-V-Objectiv von STEINHEIL hat eine Brennweite von ca. 3,3 m. In dritter Ordnung hat man dann bei 4686 Å. E. eine Dispersion von 1,23 Å. E. pr. mm.

Das Stufengitter war ein erstklassiger Apparat von HILGER mit 30 Platten, 10,467 mm dick; die Stufenbreite ist 1,0 mm. Der Brechungsindex des Glases kann durch $n = 1,5459 + \frac{120}{\lambda - 1780}$ (λ in Å. E.) dargestellt werden; hieraus ist der Ordnungsabstand für 4686 Å. E. zu 0,321 Å. E. berechnet. Die Aufstellung ist nach dem 3. Typus des HILGER'schen Kataloges gebaut, indem die Apparate in folgender Reihenfolge verwendet werden: Kollimator, Stufengitter, Dispersionsprisma konstanter Ablenkung, Fernrohr. Meist wurde der Apparat so verwendet, dass die Gitter- und Prismaspektren gekreuzt waren. Die beiden Objective haben 50 cm Brennweite und 5 cm Öffnung. Statt des Mikrometerokulars kann eine Kamera mit Teleobjectiv angebracht werden, wodurch die Fernrohrbrennweite auf 150 cm vergrößert wird. Der Ordnungsabstand auf den Platten ist ca. 0,7 mm, die Dispersion also ca. 0,45 Å. E. pr. mm.

Die Lummerplatte (ebenfalls von HILGER) ist 4,625 mm dick und 120 mm lang. Ihr Brechungsindex kann

¹ W. VOIGT u. H. M. HANSEN: Phys. Zeitschr. **13**, 217, 1912.

² H. M. HANSEN: Ann. d. Phys. **43**, 169, 1914.

durch $n = 1,49170 + \frac{79,8}{\lambda - 1520}$ (λ in Å. E.) dargestellt werden; der Ordnungsabstand für 4686 Å. E. ist folglich 0,200 Å. E. Diese Lummerplatte wird in Verbindung mit einem Spektroskop von demselben Typus wie das oben beschriebene benutzt, nur sind die Brennweiten und Öffnungen der Objective halb so gross. Mit der Lummerplatte wurde ohne Teleobjectiv photographiert; der Ordnungsabstand variiert dann von 0,3 bis 1 mm.

c. Der Magnet ist ein wassergekühlter WEISS-Magnet. Der Durchmesser der Endflächen der Polschuhe ist 20 mm, ihre Entfernung 11 mm, wodurch ein hinreichend homogenes Feld gesichert ist.

Die Feldstärke wurde bei den vorläufigen Messungen mittels okularen Beobachtungen der Heliumlinie 6678, die nach PASCHEN normal zerlegt wird, bestimmt. Bei den quantitativen Untersuchungen wurde die Feldstärke mittels der Zinklinie 4680 oder der Aluminiumlinie 4663 gemessen, welche beide gleichzeitig mit 4686 nnd mit ähnlicher Intensität photographiert werden konnten, indem in der Mitte der Aluminiumkathode ein Zinkstift 1 mm in Durchmesser angebracht wurde. (Wenn die Kathode ganz aus Zink besteht, wird die Zinklinie viel stärker als die Heliumlinie).

Diese Zink- und Aluminiumlinien gestatten auch eine mögliche Verschiebung der Komponenten von 4686 festzulegen; mit einer Linienlänge von ca. 1 mm greift die Zinklinie in 4686 hinein, während die Aluminiumlinie dicht neben 4686 liegt. (Wie erwähnt, war das Stufengitter so orientiert, dass die Spektren gekreuzt waren). Die Zerlegung der Aluminiumlinie 4663 haben wir als normal gefunden; sie scheint bisher nicht auf ZEEMAN-Effekt unter-

sucht zu sein. Fig. 5 (auf der Tafel) zeigt die gegenseitige Lage der 3 Linien 4686, 4680, 4663.

Resultate.

Bisher hat nur die Liniengruppe 4686 Å. E. ($n'' = 3, n' = 4$), — wie erwähnt, bei weitem die stärkste im sichtbaren Gebiet — bei der Untersuchung in Betracht kommen können. Von den 5 Komponenten der ungestörten Gruppe, die nach dem Korrespondenzprinzip möglich sind, sind nur die folgenden 3 in merklicher Intensität zu erwarten:¹

Bezeichnung nach SOMMERFELD	Wellenlänge berechnet	Wellenlänge best. v. PASCHEN	Intensität nach PASCHEN
<i>I a</i>	4685,81	4685,809	7
<i>II b</i>	,71	,703	7,5
<i>III c</i>	,38	,388	3

Die meisten unserer Aufnahmen des ZEEMAN-Effektes sind mit dem Stufengitter gemacht. Da sein Ordnungsabstand bei 4686 Å. E., wie erwähnt, 0,321 Å. E. beträgt, fallen die Komponenten 4685,71 und ,38 der aufeinander folgenden Ordnungen ziemlich genau aufeinander. Diese Überlagerung dürfte sich doch kaum in ernstlicher Weise für die Prüfung der Theorie hindernd in den Weg stellen. Da diese nämlich dieselbe Zerlegung der verschiedenen Komponenten verlangt, sollte das Magnetfeld keine Änderung

¹ Näheres hierüber findet man in der zitierten Dissertation von KRAMERS, wo die betreffenden Komponenten, mit Symbolen, die sich direkt an die Beschreibung des Emissionsprozesses anschließen, mit bzw. 04 → 03, 13 → 12, 22 → 21 bezeichnet sind. Das genaue Intensitätsverhältnis dieser Komponenten kann jedoch durch das Korrespondenzprinzip allein nicht bestimmt werden, schon deshalb nicht, weil man theoretisch voraussehen kann, dass dieses Verhältniss, ganz abgesehen von der störenden Wirkung äusserer elektrischer Kräfte, wesentlich von den Erregungsbedingungen abhängen muss, wie in einer demnächst erscheinenden Arbeit von BOHR näher erörtert wird.

in der Überlagerung bewirken, und man würde nur eine normale Aufspaltung der beiden getrennten Komponenten erwarten. Nun ist diese Erwartung tatsächlich im wesentlichen durch unsere Arbeit bestätigt, was wohl als eine starke Stütze für die sie voraussagende Theorie angesehen werden darf. Da aber die eine Komponente (4685,38) so viel schwächer als die 2 anderen ist (unter unseren Bedingungen relativ noch viel schwächer als bei PASCHEN), ist es ausserordentlich schwierig zu entscheiden, ob der beobachtete Effekt nicht auch mit einem anomalen Verhalten dieser Komponente vereinbar wäre. Um einen solchen Zweifel zu beseitigen, haben wir versucht die magnetische Zerlegung dieser Komponente 4685,38 mittels einer Plangitteraufnahme, auf welcher die Komponenten getrennt erscheinen, direkt zu bestimmen, aber bei der für diesen Zweck erforderlichen ausserordentlich langen Exponierung, wo es sich um tagelanges Konstanthalten aller Versuchsbedingungen handelt, haben wir bisher keine entscheidenden Resultate erzielen können.

Wir mussten also unsere Aufgabe darauf beschränken, die 2 starken 0,1 Å. E. von einander entfernten und relativ unscharfen Komponenten (theoretische Breite bei 50° C. ca. 0,05 Å. E., welche Breite auch mit der von PASCHEN experimentell bestimmten übereinstimmt) einzeln im Magnetfelde zu untersuchen. Dabei konnte die Plangitteraufstellung wegen zu geringer Dispersion nicht in Betracht kommen, weshalb diese Untersuchung allein mit der Lummerplatte und dem Stufengitter gemacht worden ist.

Um bei der grossen Nähe der unzerlegten Linien ein Zusammenfliessen aller Komponenten zu vermeiden, mussten in beiden Spektralapparaten die parallel und senkrecht zu den Magnetkraftlinien polarisierten Komponenten immer

einzelnen untersucht werden. Verhältnismässig einfach ist noch die Untersuchung der parallel polarisierten Komponenten (p -Komponenten), die deshalb auch die erste Bestätigung der theoretischen Voraussagen gaben. Bei der zu erwartenden normalen Zerlegung muss eine Aufnahme der p -Komponenten genau des gleichen Aussehen, wie eine feldlose Aufnahme haben, was qualitativ mit der Lummerplatte und quantitativ mit dem Stufengitter bei kleineren Feldstärken bis ca. 6000 Gauss innerhalb der erreichten Genauigkeit bestätigt worden ist. (Eine normale ganze Zerlegung von der Grösse des Komponentenabstandes $0,106 \text{ \AA}$. E. bei 4686 \AA . E. erfordert 5140 Gauss).

Was zunächst die qualitative Bestätigung betrifft, rührt die Möglichkeit einer solchen von dem Umstand her, dass zufällig in der Lummerplatte der Abstand der aufeinander folgenden Spektren, der Ordnungsabstand, ziemlich genau gleich dem doppelten des Komponentenabstandes ist, weshalb eine feldlose Aufnahme der Linie 4686 (abgesehen von der für die Lummerplatte eigentümlichen Änderung des Ordnungsabstandes mit steigender Ordnung) äquidistante Linien im halben Ordnungsabstand gibt (siehe Fig. 4a auf der Tafel). Auch wenn es sich, wie in unserem Falle, um unscharfe Linien handelt, die im Magnetfelde wegen unvermeidlicher Änderungen der Entladungsbedingungen noch unschärfer werden und kaum in Aufnahmen mit der Lummerplatte genaue direkte Messungen ihres Abstandes zulassen, lässt es sich mit ziemlicher Sicherheit konstatieren, ob die p -Komponenten den Abstand der unzerlegten Linien behalten oder z. B. gegen einander verschoben werden, indem sehr geringe Änderungen der Äquidistanz noch beobachtbar sind. Solche Änderungen wurden bei Feldstärken bis ca. 6000 Gauss nicht beobachtet (siehe Fig. 4b auf der Tafel).

Genauere Resultate würden hier nur bei Photometrierung der Schwärzung zu erhalten sein, die aber für eine spätere Arbeit vorbehalten werden muss. Über die bisherigen Resultate bei grösseren Feldstärken wird weiter unten kurz berichtet.

Nähere quantitative Resultate wurden mit dem Stufengitter erhalten beim Vergleich je einer feldlosen Aufnahme und einer Aufnahme der p -Komponenten, die, um Temperaturstörungen auszuschliessen, unmittelbar nach einander aufgenommen waren. Als Vergleichslinien für Festlegung möglicher Verschiebungen wurden, wie oben erwähnt, die Linien Zn 4680 oder Al 4663 benutzt. In der Litteratur haben wir keine direkten Untersuchungen über mögliche Verschiebungen dieser Linien im Magnetfelde gefunden; unsere Aufnahmen zeigen, dass ihre p -Komponenten jedenfalls ihre relative Lage genau behalten. Wir fanden, dass bei Feldstärken bis ca. 6000 Gauss die p -Komponenten innerhalb der Messgenauigkeit dieselben Lagen, wie die beiden Komponenten der unzerlegten Linie einnehmen und vollständig parallel-polarisiert sind; sie zeigen also ein durchaus normales Verhalten. Da die Zerlegungen derjenigen Serienlinien, die einen typischen PASCHEN-BACK-Effekt zeigen, auch anomal in den p -Komponenten sind, ist hiermit schon sehr warscheinlich gemacht, dass das aus den Hauptkomponenten der Linie 4686 gebildete Dublet eine magnetische Zerlegung eines für Dublette neuen Typus gibt. Dieses Resultat für die p -Komponenten verdient grosses Vertrauen im Vergleich mit den später erwähnten Resultaten der Messungen der senkrecht polarisierten Komponenten (s -Komponenten), weil im ersten Fall die Bedingungen für eine zuverlässige Messung weit günstiger liegen. Hier handelt es sich ja nur um die Konstatierung der Gleichheit ent-

sprechender Abstände in den 2 Aufnahmen und nicht um die genaue Messung des Abstandes zwischen zwei unscharfen Linien. Die Fehlerquellen, die, wie weiter unten auseinandergesetzt wird, die Messungen mit dem Stufengitter so ausserordentlich erschweren, spielen daher eine kleinere Rolle, obwohl eine Messung, die nicht auf einer eingehenden Untersuchung der Intensitätskurven basiert, auch hier mit einiger Unsicherheit behaftet ist.

Fig. 5 (auf der Tafel) zeigt eine typische p -Aufnahme und zugleich eine feldlose Aufnahme. Als Beispiel einer Messung sei angeführt:

Platte 94 a und b .

Bild:	$\begin{array}{c} a \quad b \\ \quad \quad \quad \\ \\ x \end{array}$	4686	(Vgl. Fig. 5 a und b auf
		4680	der Tafel).

Ohne Feld:	$ax = 0,173$ mm.	Mit Feld:	$ax = 0,168$ mm.
	$xb = 0,345$ »		$xb = 0,335$ »

Für die senkrecht polarisierten Komponenten waren die experimentellen Schwierigkeiten wesentlich grösser, zunächst wegen der grösseren Komponentenzahl; zu Anfang der Untersuchung konnten wir daher für die s -Komponenten noch nicht an quantitative Messungen denken, sondern mussten uns mit qualitativen Schlüssen begnügen. Diese sind aber hier nur bei solchen Werten der Feldstärke möglich, die nahe dem oben genannten Werte 5140 Gauss liegen, welche — die Zerlegung als normal vorausgesetzt

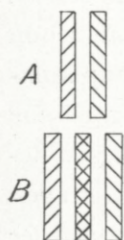


Fig. 2. — für jede Komponente eine ganze Aufspaltung gleich dem Komponentenabstand $0,106 \text{ \AA. E.}$ geben würde. Die bei dieser Feldstärke zu erwartende Zerlegung ist in Fig. 2 erläutert; A zeigt die beiden starken Hauptkomponenten

der unzerlegten Linie 4686 in 2 verschiedenen Schraffierungen; ihre Breite ist dem theoretischen Werte entsprechend gezeichnet; *B* zeigt ihre Zerlegung, die als ein Triplet erscheinen muss, indem die beiden inneren Komponenten an dieselbe Stelle kommen.

Mit der Lummerplatte müsste also eine Aufnahme der *s*-Komponenten bei der erwähnten Feldstärke, unter Voraussetzung normaler Zerlegung, ebensolche äquidistante Linien, wie eine feldlose Aufnahme zeigen, aber gegen die feldlosen um $\frac{1}{4}$ Ordnungsabstand verschoben. Unser Gedanke war zunächst Aufnahmen bei verschiedenen Feldstärken in der Nähe des erwähnten ausgezeichneten Wertes zu vergleichen, um zu sehen, ob ein solches Bild erhalten würde, und bei welcher Feldstärke die Linien dann am schärfsten würden; daraus würde man qualitative Schlüsse betreffend der Aufspaltung ziehen können. Mit der Genauigkeit, die hierdurch zu erreichen war, wurde die Aufspaltung bei diesen Werten der Feldstärke tatsächlich als normal gefunden (siehe Fig. 4c auf der Tafel). Die Bilder waren aber auch für die erwähnte ausgezeichnete Feldstärke nicht so scharf, wie die Bilder der unzerlegten Linie. Ob diese Unschärfe auf ein anomales Verhalten im Magnetfelde zurückzuführen ist, ist jedoch beim jetzigen Standpunkt der Untersuchung nicht zu entscheiden, weil schon eine verschiedene Intensitätskurve der beiden Linien in Abwesenheit des Magnetfeldes dasselbe Resultat herbeiführen würde. Eine solche Verschiedenheit ist um so mehr zu erwarten, als die Wirkung äusserer elektrischer Kräfte auf die beiden Komponenten einen verschiedenen Typus besitzt.¹ Übrigens könnte, selbst wenn die Linien unter idealen Erregungs-

¹ Vgl. H. A. KRAMERS, l. c. p. 348. Siehe auch KRAMERS: Zeitschr. f. Phys. 3, 199, 1920.

bedingungen ein normales Verhalten im Magnetfelde zeigen würden, eine zunehmende Unschärfe beim Anwachsen des Feldes von einer vergrößerten Störung durch die bei der Anwesenheit des Feldes geänderten Entladungsbedingungen hervorgerufen werden.

Im Laufe der Untersuchung gelang es aber die Versuchsbedingungen in solcher

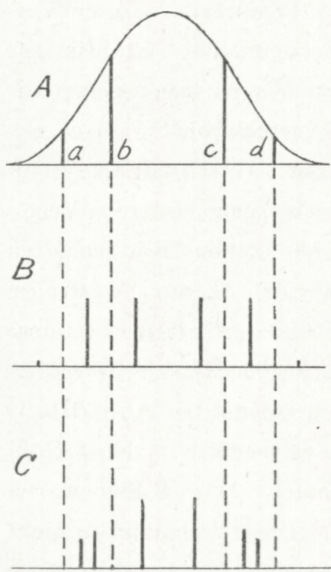


Fig. 3.

Weise zu ändern, dass die Linien sowohl ohne wie mit Magnetfeld so viel schärfer wurden, dass man doch auf mehr quantitative Resultate hoffen durfte. Deshalb wurde zum Stufengitter übergegangen, wo der Ordnungsabstand grösser ist. Die damit erhaltenen Aufnahmen gestatten natürlich auch qualitative Schlüsse, wie es durch Fig. 3 erläutert wird. Fig. 3 A zeigt schematisch eine feldlose Aufnahme mit dem Stufengitter ungefähr in Doppelordnungsstellung für 4686; *a* und *b* sind die beiden $0,106 \text{ \AA. E.}$ von einander entfernten Hauptkomponenten dieser Linie, *c* und *d* dieselben Komponenten im nächstfolgenden Spektrum des Stufengitters; die Länge der Linien in der Figur soll ihre relative Intensität, unter Voraussetzung gleicher Intensität der beiden Komponenten, angeben, wie sie aus der durch die Kurve angedeuteten Intensitätsverteilung des Stufengitters zu erwarten ist. Fig. 3 B zeigt das dem Fig. 2 B entsprechende Triplet, das bei der Feldstärke 5140 Gauss zu erwarten ist, während C einer um 20% grösseren Feldstärke entspricht. Auch mit dem Stufengitter

Im Laufe der Untersuchung gelang es aber die Versuchsbedingungen in solcher Weise zu ändern, dass die Linien sowohl ohne wie mit Magnetfeld so viel schärfer wurden, dass man doch auf mehr quantitative Resultate hoffen durfte. Deshalb wurde zum Stufengitter übergegangen, wo der Ordnungsabstand grösser ist. Die damit erhaltenen Aufnahmen gestatten natürlich auch qualitative Schlüsse, wie es durch Fig. 3 erläutert wird. Fig. 3 A zeigt schematisch eine feldlose Aufnahme mit dem Stufengitter ungefähr in Doppelordnungsstellung für 4686; *a* und *b* sind die

wurden die qualitativen Erwartungen bestätigt, wie es z. B. aus der Reproduktion Fig. 6 (auf der Tafel) hervorgeht. Für solche qualitative Untersuchungen wurde übrigens meist die hierfür etwas günstigere Einzelordnungsstellung gewählt. Dagegen wurde die beschriebene Doppelordnungsstellung für die ersten quantitativen Messungen benutzt, wo der Abstand der innersten Komponenten der aufeinander folgenden Triplets ausgemessen wurde. Diese Ausmessungen, die sich auf Werte der Feldstärke bis auf ca. 7000 Gauss erstreckten, zeigten auch, dass die Aufspaltung von der Grössenordnung der normalen war, — die Abweichungen waren nicht über 10 % —, aber bei der Unschärfe der Linien kommt besonders die Korrektur für die von der Intensitätsverteilung des Stufengitters herrührende Verschiebung der Linien hier stark zur Geltung, und diese ist ohne Kenntnis der Intensitätsverteilung in den Linien selbst nicht leicht zu ermitteln.¹

Abgesehen von Berücksichtigung dieser Korrektur gestattet aber diese Messmethode nicht die Aufspaltung der 2 Komponenten einzeln zu ermitteln. Dafür muss man die Vergleichslinien, hier am besten die Al-Linie 4663, heranziehen. Solche Messungen sind auch in grösserer Zahl ausgeführt. Als Beispiel einer solchen Messung sei angeführt:

Platte 102 *a* und *b*.

Feldstärke $H = 0$. Bild $\begin{array}{c} a \qquad b \\ | \quad | \quad | \quad | \\ | \\ x \end{array}$ 4686 (He) (vgl. Fig. 6 *a* auf der Tafel)
4663 (Al)

Abstand $ax = 0,256$ mm

$xb = 0,210$ mm

¹ In diesem Zusammenhang möchte darauf aufmerksam gemacht werden, dass es in unserem Falle nicht möglich ist diese Verschiebung in einer entsprechenden einfachen Weise zu ermitteln, wie MERTON in einer neulich erschienenen Arbeit (Proc. Roy. Soc. **97**, 307, 1920) es gethan hat.

b) Feldstärke $H = \text{ca. } 5000$. Bild					4686	(vgl. Fig. 6b auf d Tafel)
					4663	
			x			

(x : Lage der unzerlegten Al -Linie).

$$\text{Abstand } ax = 0,138 \text{ mm}$$

$$xb = 0,121 \text{ mm}$$

Aufspaltung der Al -Linie $0,123 \text{ mm}$.

Hieraus $\Delta \lambda_a = 0,118 \text{ mm}$, $\Delta \lambda_b = 0,099 \text{ mm}$.

Die angeführte Messung gibt also für die eine (die langwellige) Komponente eine fast normale Aufspaltung, für die andere dagegen eine um ca. 20 % kleinere Aufspaltung, und ähnliche Resultate haben wir im grossen und ganzen durch alle unsere Messungen der s -Komponenten bei Feldstärken dieser Grössenordnung erhalten, indem wir, abgesehen von den Schwankungen der einzelnen Messungen, die innerhalb etwa 20 % liegen, immer für die langwellige Feinstrukturkomponente eine rein normale Aufspaltung bekamen, für die kurzwellige dagegen eine Lage der gemessenen ZEMMAN-Komponente, die einer etwas kleineren Aufspaltung entsprechen würde. Indessen darf bei der grossen Bedeutung der vielen Fehlerquellen doch nicht behauptet werden, dass die so gefundene Abweichung reell ist. Zunächst gibt die Intensitätsverteilung des Stufengitters bedeutende Verschiebungen der unscharfen Linien, die auch, wenn die Lage dieser Linien auf der Intensitätskurve des Stufengitters bekannt wäre, nicht ohne Kenntnis der Intensitätsverteilung der Linien selbst genau zu berechnen wären; besonders muss man darauf vorbereitet sein, dass eine eventuelle verschiedene Intensitätsverteilung der beiden Komponenten, die wie erwähnt durch die Anwesenheit äusserer elektrischer Kräfte hervorgerufen werden könnte, eine verschiedene Verschiebung geben würde. Weiter kommen subjektive Schwie-

rigkeiten bei der Einstellung auf unscharfe naheliegende Linien, wo Kontrastwirkungen und ähnliches störend wirken, in Betracht. Damit man hoffen kann, hier noch weiter zu kommen, muss jedenfalls zum Photometrieren der Schwärzung übergegangen werden, das wir aber, wie erwähnt, für eine spätere Arbeit vorbehalten wollen.

Aus allen Aufnahmen sowohl der parallel wie der senkrecht polarisierten Komponenten bei Feldstärken bis auf ca. 6000 Gauss geht also hervor, dass die beiden starken Komponenten 4685,81 und 4685,71 unabhängig jede als in ein Triplet zerlegt erscheinen, das hinsichtlich der Polarisation völlig normal und hinsichtlich der Aufspaltung jedenfalls nahe normal ist. Damit ist also sehr wahrscheinlich gemacht, dass das Zerlegungsbild für diese Felder von einem wesentlich anderen Typus als dasjenige der Alkalidublette ist und, soweit die bisherige Genauigkeit reicht, mit den Voraussagen der Theorie übereinstimmt.

Auf die Untersuchung der Zerlegung auch bei grösseren Feldstärken haben wir viel Arbeit verwendet, aber die experimentellen Schwierigkeiten werden hier bedeutend grösser. Von den bisherigen Resultaten bei grösseren Feldstärken sei doch erwähnt, dass wir besonders eine Reihe von Bildern der p -Komponenten bei Feldstärken bis ca. 20000 Gauss mit der Lummerplatte aufgenommen haben; ein Beispiel ist in Fig. 4d (auf der Tafel) gezeigt. Diese zeigen eine geringe allmähliche Änderung des Bildes bei wachsender Feldstärke, die eine Verminderung des Abstandes der Feinstrukturkomponenten entsprechen würde und besonders eine Verschiebung der kurzwelligen dieser Komponenten. Bei der Diskussion der Ursache dieser Änderung muss aber die grosse Möglichkeit für die Ver-

stärkung äusserer störender Wirkungen durch das Wachsen des Magnetfeldes berücksichtigt werden. Besonders muss an den von WIEN¹ entdeckten Effekt — die Wirkung der Lorentzkräfte auf ein emittierendes Atom, das sich nicht parallel den Magnetkraftlinien bewegt — gedacht werden. Diese Kraft steht senkrecht auf der Magnetkraft, und für einen solchen Fall liegt eine detaillierte Diskussion des theoretisch zu erwartenden Effekts noch nicht vor.

Der Untersuchung der *s*-Komponenten bei grösseren Feldstärken stehen noch grössere Schwierigkeiten im Wege. Man könnte sich wohl denken, dass qualitative Schlüsse über den Typus der Aufspaltung für solche Feldstärken, die einfache Multipla der oben erwähnten ausgezeichneten Feldstärke (5140 Gauss) sind, zu erhalten wären. Einige Aufnahmen bei der doppelten dieser Feldstärke waren aber nicht scharf genug, um einigermaßen sichere Schlüsse zu erlauben.

Anhang.

Mit kleinen Änderungen gestattet die beschriebene Zelle auch die gleichzeitige Beobachtung der ZEEMAN- und STARK-Effekte mit parallelen Feldern, ein theoretisch sehr wichtiger und interessanter Fall.

Dafür wurde eine Zelle mit etwas grösserem Elektrodenabstand hergestellt, und ihre Aluminiumkathode so geformt, dass sie etwas in die Quarzröhre *F* (Fig. 1) hineinragt, damit man die Stelle, wo die elektrische Feldstärke die nötige Grösse hat, der Beobachtungsröhre gegenüber verlegen konnte. Wir sind hiermit noch nicht über die Vorversuche hinausgekommen, haben aber für die Linie 4922 des gewöhnlichen Heliumspektrums sicher festgestellt, dass

¹ W. WIEN: Ber. d. Berlin. Akad. d. Wiss. 48, 70, 1914.

der STARK- und der ZEEMAN-Effekt unabhängig von einander verlaufen, entsprechend dem, was man für die Feinstrukturkomponente der Wasserstoff- und Helium-Funkenspektren — welche Komponenten nach der SOMMERFELD'schen Theorie ja den gewöhnlichen Linien der anderen Spektren entsprechen — theoretisch zu erwarten hat.¹ Für die Linie 4686 haben wir noch keine entscheidenden Resultate.

Zusammenfassung.

Die Arbeit bezweckte eine Prüfung der Theorie der magnetischen Zerlegung der Linien der wasserstoffähnlichen Spektren. Für kleinere Feldstärken waren die Resultate sowohl hinsichtlich der Polarisation, wie hinsichtlich der Lage der beobachteten Komponenten innerhalb der erreichten Genauigkeit vereinbar mit der Erwartung der Theorie, nämlich dass jede Komponente der Feinstruktur der betreffenden Linien eine von den anderen Komponenten ungestörte normale ZEEMAN-Zerlegung geben soll. Bei größeren Feldstärken treten bei den Messungen allmählich wachsende Abweichungen von den theoretischen Erwartungen hervor, die aber voraussichtlich auf die bei Anwachsen des Magnetfeldes unvermeidbaren Störungen durch elektrische Felder zurückgeführt werden können. Jedenfalls scheint es sichergestellt, dass der Zerlegungstypus der betreffenden Linien wesentlich von dem Typus des Alkalidublets verschieden ist. Es ist beabsichtigt die Arbeit durch Heranziehung photometrischer Untersuchungen weiterzuführen.

Kopenhagen, 19. Novbr. 1920.

¹ N. BOHR: Kgl. D. Vid. Selsk. Skr. Nat.-Math. Afd. (8) IV 1, p. 92, 1918.

Erklärung der Tafel.

Fig. 4. Aufnahmen mit der Lummerplatte (Platte und Dispersionsprisma gekreuzt). Die He-Funkenlinie 4686 ist durch Pfeile unten markiert; die überexponierte Linie links ist He 4713, die scharfe Linie rechts ist Al 4663, die unscharfe Linie weiter rechts ist unbekanntes Ursprunges (Ältere, noch nicht ganz reine Aufnahmen ohne die später benutzten Zn-Linien.)

- a. Feldlose Aufnahme. Die 2 starken Feinstrukturkomponenten sind gut getrennt.
- b. Aufnahme der p -Komponenten bei $H=5100$ Gauss. Fast das gleiche Aussehen, wie die feldlose Aufnahme (Vgl. S. 16).
- c. Aufnahme der s -Komponenten bei $H=5100$ Gauss. Äquidistante Linien um $\frac{1}{4}$ Ordnungsabstand gegen die feldlosen verschoben, was durch Vergleich mit der ebenfalls normal aufgespaltenen Al-Linie zu konstatieren ist. (Vgl. S. 19).
- d. Aufnahme der p -Komponenten bei $H=ca. 15000$ Gauss. Feinstrukturkomponenten fast verschmolzen. (Vgl. S. 23).

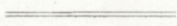
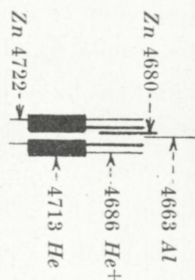
Fig. 5 und 6. Aufnahmen mit dem Stufengitter (Gitter und Dispersionsprisma gekreuzt.)

Fig. 5 a. Feldlose Aufnahme. Die Linien können mittelst der beistehenden Figur identifiziert werden. 4686 ist nicht genau in Doppelordnungsstellung, weshalb die oberste der auf dieser Figur dargestellten 4 Feinstrukturkomponenten der 2 aufeinander folgenden Ordnungen auf der Aufnahme sehr schwach ist. (Vgl. S. 13).

- b. Aufnahme der p -Komponenten bei $H=5100$ Gauss. Genau das gleiche Aussehen wie Fig. 5 a mit der Ausnahme, das die Zn-Linie 4722 aufgespalten ist. Ihre p -Komponenten haben halb-normale Aufspaltung. (Vgl. S. 17).
- Die Aufnahmen Fig. 5 a und 5 b sind unmittelbar nach einander genommen.

Fig. 6 a. Feldlose Aufnahme (ohne Zn-Linien); 4686 in Doppelordnungsstellung.

- b. Aufnahme der s -Komponenten bei $H=5100$ Gauss. Von den nach S. 22 zu erwartenden 2 Triplets fallen die beiden äusseren Komponenten wegen zu geringer Intensität fort, die übrigen Komponenten sind ungefähr gleich intensiv, alles in Übereinstimmung mit der Fig. 3 B.
- Die Aufnahmen Fig. 6 a und 6 b sind unmittelbar nach einander genommen.



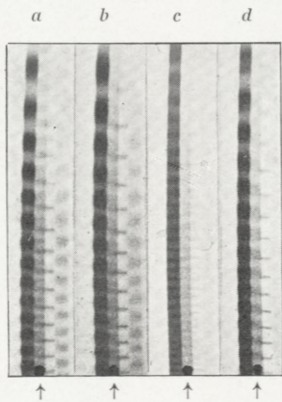


Fig. 4.

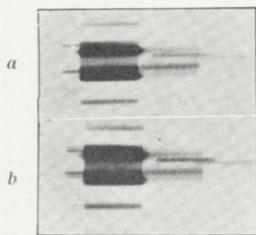


Fig. 5.

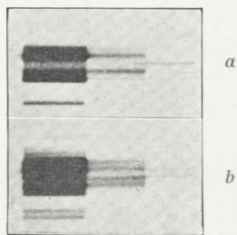


Fig. 6.

MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

1. BIND (KR. 8,80):

Kr. Ø.

1. CHRISTIANSEN, C.: Experimentalundersøgelser over Gnidnings-
elektricitetens Oprindelse. VI. 1917 0.25
2. KNUDSEN, MARTIN: Fordampning fra Krystaloverflader. 1917. 0.25
3. BRØNSTED, J. N., og PETERSEN, AGNES: Undersøgelser over Om-
dannelsen af reciproke Saltpar, samt over Benzidin-Benzidinsulfat-
Ligevægten. Affinitetsstudier XI. 1917 0.60
4. ANDERSEN, A. F.: Sur la multiplication de séries absolument
convergentes par des séries sommables par la méthode de Cesàro.
1918 0.90
5. BRØNSTED, J. N.: En thermodynamisk Relation mellem Blandingsaffiniteterne i delvis mættede Opløsninger og dens Anven-
delse til Affinitetsbestemmelse. Affinitetsstudier XII. 1918 ... 0.90
6. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les polynomes d'Hermite. 1918 1.75
7. PEDERSEN, P. O.: Om Townsends Teori for Stødionisation. 1918 0.30
8. KØHL, TORVALD: Stjernesked over Danmark og nærmeste Om-
lande 1913—1917. 1918 0.30
9. TSCHERNING, M.: Moyens de contrôle de verres de lunettes et
de systèmes optiques en général. 1918 0.45
10. TSCHERNING, M.: Une échelle de clarté, et remarques sur la vision
à faible éclairage. 1918..... 0.70
11. PEDERSEN, P. O.: On the Lichtenberg Figures. Part I. A preli-
minary investigation. 1919 1.75
12. KROGH, AUGUST: The Composition of the Atmosphere. An ac-
count of preliminary investigations and a programme. 1919 .. 0.45
13. HÅRTMANN, JÜL.: Om en ny Metode til Frembringelse af Lyd-
svingninger. 1919 1.25
14. CHRISTIANSEN, J. A.: On the Reaction between Hydrogen and
Bromine. 1919 0.65
15. TSCHERNING, M.: La théorie de Gauss appliquée à la réfraction
par incidence oblique. 1919 1.25

2. BIND (Kr. 12,95):

Kr. Ø.

1.	WINTHER, CHR.: The photochemical Decomposition of Hydrogen Peroxide. 1920.....	0.60
2.	WINTHER, CHR.: The photochemical Oxidation af Hydriodic Acid. 1920.....	0.90
3.	WINTHER, CHR.: The photochemical Efficiency of the absorbed Radiation. 1920.....	1.15
4.	ZEUTHEN, H. G.: Sur l'origine de l'algèbre. 1919.....	2 25
5.	MITTAG-LEFFLER, G.: Talet. Inledning till teorien för analytiska funktioner. 1920.....	2.00
6.	CHRISTIANSEN, C. og CHRISTIANSEN, JOHANNE: Experimentalundersøgelser over Gnidningselektricitetens Oprindelse. VII. 1919.....	1.15
7.	CHRISTIANSEN, C.: Experimentalundersøgelser over Gnidningselektricitetens Oprindelse. VIII. 1919.....	0.60
8.	HARTMANN, JUL.: Overfladespændingens Indflydelse ved Udstrømning af en Vædske i Straaleform. 1919.....	1.10
9.	FAURHOLT, CARL: Über den Nachweis von Chlorid neben Bromid. 1919.....	0.50
10.	BRØNSTED, J. N.: On the Solubility of Salts in Salt Solutions. Studies on Solubility I. 1919.....	1.50
11.	HOLST, HELGE: Die kausale Relativitätsforderung und Einsteins Relativitätstheorie. 1919.....	2.00
12.	NIELSEN, NIELS: Recherches sur les Polynomes de Stirling. 1920.....	3.50

3. BIND:

1.	THORKELSSON, THORKELL: Undersøgelse af nogle varme Kilder paa Nordisland. 1920.....	1.00
2.	PÁL, JULIUS: Über ein elementares Variationsproblem. 1920 ..	1.15
3.	WEBER, SOPHUS: Et Metals Fordampningshastighed i en Luftart. 1920.....	0.50
4.	WEBER, SOPHUS: Note om Kvægsølvets kritiske Konstanter. 1920.....	0.40
5.	JUEL, C.: Note über die paaren Zweigen einer ebenen Elementarkurve vierter Ordnung. 1920.....	0.50
6.	JUEL, C.: Die Elementarfläche dritter Ordnung mit vier konischen Doppelpunkten. 1920.....	0.50
7.	RØRDAM, H. N. K.: Benzoe- og Toluylsyernes absolute Affinitet overfor een og samme Base. 1920.....	1.00
8.	MOLLERUP, JOHANNES: Une méthode de sommabilité par des moyennes éloignées. 1920.....	1.00
9.	BRØNSTED, J. N.: On the Applicability of the Gas Laws to strong Electrolytes, II. 1920.....	0.75
10.	NIELSEN, NIELS: Note sur une classe de séries trigonométriques. 1921.....	0.50
11.	HANSEN, H. M. und JACOBSEN, J. C.: Ueber die magnetische Zerlegung der Feinstrukturkomponenten der Linien des Heliumfunktenspektrums. Mit 1 Tafel. 1921.....	1.40

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 12.

ÜBER DIE UNTERSCHIEDUNG ZWISCHEN

ELEKTROLYTISCHER

UND

METALLISCHER STROMLEITUNG

IN FESTEN UND GESCHMOLZENEN
VERBINDUNGEN

VON

G. HEVESY



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1921

Pris: Kr. 0,75.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs videnskabelige Meddelelser udkommer fra 1917 indtil videre i følgende Rækker:

Historisk-filologiske Meddelelser,
Filosofiske Meddelelser,
Mathematisk-fysiske Meddelelser,
Biologiske Meddelelser.

Prisen for de enkelte Hefter er 50 Øre pr. Ark med et Tillæg af 50 Øre for hver Tavle eller 75 Øre for hver Dobbelttavle.

Hele Bind sælges dog 25^o/_o billigere.

Selskabets Hovedkommissionær er *Andr. Fred. Høst & Søn*,
Kgl. Hof-Boghandel, København.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 12.

ÜBER DIE UNTERSCHIEDUNG ZWISCHEN
ELEKTROLYTISCHER
UND
METALLISCHER STROMLEITUNG
IN FESTEN UND GESCHMOLZENEN
VERBINDUNGEN
VON
G. HEVESY



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1921

WÄHREND der Nachweis leicht erbracht werden kann, dass die Träger des elektrischen Stromes in den Metallen in überwältigender Masse die Elektronen, wogegen es in heteropolaren Verbindungen, vom Typus des Kochsalzes, die materiellen Träger sind, bietet die Entscheidung zuweilen Schwierigkeit, wenn nämlich Verbindungen von nicht ausgesprochen heteropolarem Charakter, wie z. B. Oxyde, Sulfide, Selenide u. s. w. betrachtet werden. Will man, wie das in einer folgenden Abhandlung versucht wird, aus Leitfähigkeitsdaten auf den Charakter des Gitteraufbaus schliessen, nämlich wie weit Ionen und wie weit Molekül-gitter vorliegen, so muss vorher der Beweis des Vorliegens »rein« elektrolytischer Leitung eindeutig erbracht worden sein.

VON J. KOENIGSBERGER¹, dem und seiner Mitarbeitern wird die Erforschung der Eigenschaften der variablen Leitern — worunter metallische Leiter bezeichnet werden, deren Widerstand und Temperaturkoeffizient mit der Temperatur stark variiert — hauptsächlich verdanken, sind verschiedene Eigenschaften der Leiter zur Entscheidung der Natur der Leitfähigkeit herangezogen worden, so das thermo- und magnetogalvanische Verhalten, die Temperaturkurve des Widerstandes und die Lichtemission. In dem Folgenden wird

¹ J. KOENIGSBERGER, Phys. Zeitschr. 14, 643, (1913); Jahrb. f. Rad. 11, 123, (1914), KOENIGSBERGER, O. REICHENHEIM, K. SCHILLING, Phys. Zeitschr. 12, 1139, (1911), u. s. w.

gezeigt, dass sowohl die absolute Grösse des Widerstandes, wie insbesondere die Änderung des Widerstandes beim Schmelzpunkt, häufig einen eindeutigen Schluss auf die Natur der Leitfähigkeit zulässt, dass die Ermittlung welcher Teil des Stromes durch Ionen und welcher durch Elektronen befördert wird, quantitativ erfolgen kann, sobald es möglich ist Messungen über die Grösse der Selbstdiffusion in der betreffenden Verbindung anzustellen, was sowohl beim PbS , beim PbO , wie beim gleichfalls interessanten Fall des ThO_2 mit der Hilfe radioaktiver Methoden möglich ist. Während bei der Behandlung der Elektrizitätsleitung in Metallen die Frage des Transportes der Materie beim Stromdurchgang als zumindest minimal in der Regel nicht in Betracht gezogen wird, fördert die Betonung, dass die Elektrizitätsleitung auch in Metallen von einem, allerdings sehr geringen, Materietransport begleitet wird (siehe S. 21) das Verständniss der gemischten Leitung und gestattet einen einheitlichen Überblick der Elektrizitätsleitung in festen und flüssigen Medien. In diesem Zusammenhang wird gezeigt, dass die älteren Versuche, die den Nachweis des Materietransportes bei der Leitung in Metallen nicht erbringen konnten, nicht geeignet waren die Frage zu entscheiden, und dass die neuesten an Amalgamen angestellten Versuche im Sinne des stattfindenden Materietransportes zu deuten sind.

Die obere Grenze der Leitfähigkeit elektrolytisch leitender Substanzen.

a. Vorwiegend metallisch leitende Verbindungen.

Es lässt sich eine obere Grenze der möglichen elektrolytischen Leitfähigkeit angeben. Ist der Widerstand der Substanz geringer als der dieser Grenze entsprechende, so

lässt sich unmittelbar auf eine vorwiegend durch Elektronen bewirkte Leitung schliessen. Die obere Grenze der Leitfähigkeit wird im Falle eines vollständig dissociierten Salzes erreicht, deren Ionen eine möglichst hohe Wertigkeit haben und bei ihrer Bewegung auf einen möglichst geringen Reibungswiderstand treffen. Diesem Falle entsprechen am ehesten die geschmolzenen Chloride. Man findet hier spezifische Leitfähigkeiten die 3 Ohm^{-1} erreichen, im Falle des Silberchlorids sogar 5 Ohm^{-1} . Hier ist der dissocierte Anteil jedenfalls ein so grösser, dass er mit keiner Grössenordnung übertroffen werden kann, die Zähigkeit ist bereits kleiner als die des Wassers bei Zimmertemperatur und auch der andere den Reibungswiderstands des Ions bestimmende Faktor, die Ionengrösse, hat die unterste Grenze erreicht, denn wesentlich kleiner als die Alkaliionen ist nur das H^+ -Ion, und H^+ -Ionen sind in Kristallen oder in Schmelzen stets nur in minimalen Mengen vorhanden. Treffen wir geschmolzene Substanzen, deren Leitfähigkeit die der obenerwähnten Schmelzen übertrifft, so lässt sich ohne weiteres behaupten, dass in diesen der Strom im wesentlichen von Elektronen befördert wird, so z. B. im Falle des geschmolzenen Cu_2S das am Schmelzpunkte eine Leitfähigkeit von $1.3 \cdot 10^3 \text{ Ohm}^{-1}$ aufweist.¹

Wenn bereits der geringe Widerstand des flüssigen Cu_2S das Vorliegen eines vorherrschend elektrolytischen Leiters ausschliesst, kann das vorzüglich leitende feste Cu_2S um so weniger als ein vorwiegend elektrolytischer Leiter angesprochen werden. Die Beweglichkeit der Ionen wird beim Erstarren der Schmelze meistens um mehrere Zehnerpotenzen erniedrigt und auch in den Fällen, in denen der Widerstand beim Erstarren nur eine geringe Zunahme erfährt,

¹ BORNEMANN und v. RAUSCHENPLAT, Metall. 9, 515, (1912).

wie z. B. in dem der Silberhalogenide¹, oder des Kaliumbichromats ist etwa 400° unterhalb des Schmelzpunktes der Widerstand im festen Zustande zumindest 10⁴ mal grösser als im flüssigen. Würden im festen Cu_2S allein Ionen den Strom leiten, so müsste sein Widerstand bei Zimmertemperatur zumindest mit neun Zehnerpotenzen grösser sein als er in der Tat ist.

Aus dem Fehlen der Polarisation² bei der Kupfersulfur-Elektrolyse, aus dem positiven Temperaturkoeffizienten des Widerstandes³ des festen Cu_2S , ferner aus den optischen Eigenschaften würde auf die ausschliesslich metallische Leitfähigkeit des Kupfersulfurs geschlossen. Andererseits haben andere Forscher deutliche Polarisation, sowie die kathodische Abscheidung minimaler Kupfermengen bei der Elektrolyse des Cu_2S festgestellt⁴. Da es für das Verständnis der Elektrolyse fester Verbindungen von Belang ist, seien die Ursachen dieser verschiedenen Befunde im Folgenden erörtert. Die Ursachen warum nicht einmal ein minimaler Materietransport bei dem Stromdurchgang durch

¹ Im Falle des *Ag I* sogar eine Abnahme.

² BRAUN, *Ann. d. Phys.* **1**, 95, (1877); *Pogg. Ann.* **153**, 556, 1874. F. STREINITZ, *Ann. d. Phys.* **3**, 1, (1900); **9**, 854, (1912); W. MÖNCH, *N. J. f. Min. Bldb.* **20**, 365, (1905); O. WEIGL, ebenda **21**, 325, (1908).

³ H. BUFF und TH. DU MONCEL, *Lieb. Ann.* **102**, 283, (1857); *C. R.* **81**, 514, (1857); J. GUINCHANT, *C. R.* 134, 1224, (1910).

⁴ HITTORF, *Pogg. Ann.* **84**, 281, 1851; G. BODLÄNDER und K. S. IDAZEWSKI, *Z. f. Elektrochem.* II, 168, (1905). Die Deutung des Auftretens oder Ausbleibens geringe Polarisationsströme erheischt besondere Vorsicht, denn einerseits können geringe Polarisationsströme durch Thermoströme vorgetauscht werden (J. KOENIGSBERGER, loc. cit.), andererseits genügt häufig die Depolarisation um bedeutende Polarisierungen auf die minimalsten Werte zu reduzieren. Bei der Elektrolyse vom festen Silbersulfat bei etwa- 70° wird eine Polarisation von 1.3 Volt gefunden. (HABER und ZAWADZKI (*Z. phys. Chem.* **78**, 223, 1912), bei Zimmertemperatur findet man dagegen 1 Min. nach Unterbrechung des, hier viel kräftigeren, Polarisationsstromes nur noch eine Polarisation von 50 Millivolt.

metallisch leitende Verbindungen — und auch durch Metalle (s. S. 21) — sich nachweisen lässt, ist neben der ausserordentlich geringen Beweglichkeit der Ionen im festen Zustand die, dass, sobald neben der elektrolytischen eine kräftige metallische Leitfähigkeit vorhanden ist, der prozentische Anteil der materiellen elektrolytischen Leitung am gesamten Stromtransport und so auch der absolute Wert des ersteren, ein minimaler wird. Würde man zwischen zwei einander gegenüber liegenden Flächen eines Cu_2S Würfels von 1 ccm Rauminhalt eine Potentialdifferenz von 1 Volt anlegen, so würden nicht weniger als 1000 Amp. durch den Cu_2S Würfel fliessen. Es lassen sich demnach nur ganz geringe Potentialdifferenzen anlegen, die zum Nachweis eines Transportes von Materie bei der Leitung kaum genügen. HITTORF sowie BODLÄNDER haben nun ein schlechtleitendes Cu_2S hergestellt, das einen spezifischen Widerstand von 10^3 Ohm hatte. An dessen Einheitswürfel konnte 1 Volt angelegt werden ohne dadurch eine zu starke Belastung des Leiters zu bewirken. Hier lagen die Bedingungen für den Transport der Materie unvergleichlich, etwa 10^6 mal, günstiger als im ersteren Falle und so wird es verständlich, dass am schlechtleitenden Cu_2S eine Polarisation, wie auch eine, wenn auch nur minimale, Kupferabscheidung nachgewiesen werden konnte, während keiner dieser Erscheinungen im Falle des gutleitenden Cu_2S angetroffen wurde. Auch bei dem namentlich bei Zimmertemperatur schlecht leitenden Ag_2S konnte eine schwache elektrolytische Leitung nachgewiesen werden¹.

Die vorwiegend metallische Elektrizitätsleitung in den Schwermetallsulfiden hängt wohl unzweideutig mit der geringen Elektronenaffinität des Schwefels zusammen, der

¹ K. BÄDEKER, Ann. d. Phys. 22, 758, (1907).

Stromtransport erfolgt hier unvergleichlich leichter durch die leicht abspaltbaren Elektronen als durch die materiellen Träger, es zeigt sich auch ein grober, doch deutlicher Parallelismus zwischen der Leitfähigkeit der Sulfide und der Stärke des photoelektrischen Stromes den sie bei Belichtung liefern. Eine genauer Parallelismus ist schon deshalb nicht zu erwarten, da die Intensität des Photostromes von der mechanischen Struktur der Verbindung abhängt. Versuche über die Anregungsgrenze des Photostromes, die einen Vergleich zwischen dieser und der Leitfähigkeit ermöglichen würden, liegen nicht vor.

Reihenfolge der abnehmenden
Leitfähigkeit bei Zimmer-
temperatur.

Pb S

Fe S₂

Cu S

Cu₂ S

Ag₂ S

Fe S

Cd S

Co S

Reihenfolge der Intensität des
Photostromes durch das Licht eines
Zinkfunken erregt¹.

Pb S

Cu₂ S

Cu S

Ag₂ S

Fe S₂

Fe S

Cd S

Co S

Die Erdalkalisulfide, die nur einen verschwindend kleinen Photostrom beim Belichten liefern², zeigen vermutlich auch nur eine minimale metallische Leitfähigkeit.

Die obengenannten Sulfide sind auch durch starke Absorption im sichtbaren Gebiet und durch geringe Bildungswärme ausgezeichnet. Während die Selenide und noch mehr die Telluride metallischere Eigenschaften aufweisen als die Sulfide, finden wir beim Übergang zu den Oxyden eine Reihe von Verbindungen, welche gleichfalls metallisch leiten, doch ist das Verhältnis der metallischen

¹ Siehe A. L. HUGHES, Photo-Electricity, Cambridge 1914, S. 110.

² G. C. SCHMIDT, Ann. d. Phys. 69, 708, (1898), vgl. auch R. GUDDEN und R. POHL, Z. f. Phys. 2, 191, 1920.

Leitfähigkeit zu der elektrolytischen hier häufig¹ eine viel kleineres als im Falle der Sulfide. Der Sauerstoff hat eine grössere Elektronenaffinität als der Schwefel, die Bildungswärme der Sauerstoffverbindungen ist grösser als die der Sulfide, auch sind die optischen Eigenschaften der erst genannten weniger metallisch.

Im Falle des *CuO* lässt sich aus der Grösse des spezifischen Widerstandes noch auf eine vorwiegend metallische Leitfähigkeit schliessen. 10° unterhalb des Schmelzpunktes hat es einen spezifischen Widerstand von kaum $\frac{1}{10}$ Ohm², 300° unterhalb des Schmelzpunktes 4 Ohm, bei 500° etwa 100 Ohm. Ein so kleiner Widerstand schliesst das Vorliegen einer vorwiegend elektrolytischen Leitung aus. Die photoelektrische Anregbarkeit³ des *CuO* ist etwa die gleiche wie die des Kupfers.

Auch im Falle des *CdO* lässt sich die Entscheidung sofort zu Gunsten der metallischen Leitung fällen, da hier bereits bei Zimmertemperatur die Leitfähigkeit 800 Ohm⁻¹ erreicht; neben der grossen metallischen Leitfähigkeit verschwindet die elektrolytische.

Sobald wir jedoch zu den schlecht leitenden Oxyden übergehen, wird der Materietransport neben der Elektronenleitung immer leichter nachweisbar. *PbO* hat bei 100° unterhalb seines Schmelzpunktes, bei der höchsten untersuchten Temperatur nur eine Leitfähigkeit von $8 \cdot 2 \cdot 10^{-4}$ Ohm⁻¹, da das vorwiegend elektrolytisch leitende *NaCl*

¹ Eine Ausnahme macht das vorzüglich metallisch leitende *PbO*₂, doch zeigt diese Verbindung eine kräftige Absorption im sichtbaren Gebiet und wird photoelektrisch ebenso stark angeregt wie etwa *Al* (W. WILSON, Ann. d. Phys. 23, 107, (1907).

² F. HORTON. Phil. Mag. 11, 505, 1901.

³ HALLWACHS, C. R. Congrès Radiologie, S. 2, (1910); vergl. auch HUGHES, Phil. Mag. 24, 308, (1912).

100° unterhalb seines Schmelzpunktes eine Leitfähigkeit von $1 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm}^{-1}$ aufweist, so kann im Falle des *Pb O* der elektrolytische Stromtransport womöglich schon überwiegend sein.¹ Hier wurde von HORTON schon eine geringe Polarisierung beim Stromdurchgang festgestellt, während derselbe keine Spur einer Polarisierung bei der *Cu O* Elektrolyse fand.

Beim Nernststift finden wir bereits 2000° unterhalb seines Schmelzpunktes nur noch einen spez. Widerstand von 46 Ohm, der eine vorwiegend elektrolytische Leitung ausschliesst². Die Gesamtleitfähigkeit des Nernststiftes nimmt mit zunehmender Temperatur verhältnismässig wenig zu, bei 2200° finden wir noch einen specif. Widerstand von 0,6 Ohm, da der Widerstand, auf welchen die Ionen bei ihrer Bewegung stossen, mit zunehmender Temperatur stark abnimmt, muss der elektrolytische Anteil der Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur hier beträchtlich anwachsen. In der Tat wird beim Stromdurchgang durch einen weissglühenden Nernststift sowohl eine schwache Sauerstoffentwicklung wie Polarisierung nachgewiesen.³

Dieselbe Überlegung gilt in noch stärkerem Masse für den Auerstift, wo wir bei 1170° noch einen Widerstand von 640 Ohm antreffen. Auch im Falle des *Th O₂* ist eine genaue quantitative Ermittlung des elektrolytischen Anteils der Stromleitung nach der auf Seite 13 besprochenen Methode möglich.

Besondere Erwähnung bedarf der Fall des mit Joddampf behandelten Kupferjodürs, dessen Leitfähigkeit nach den

¹ 200° unterhalb seines Schmelzpunktes beträgt die Leitfähigkeit des *Pb O* 10^{-4} Ohm^{-1} , das *Pb Cl₂* weist gleichfalls 200° unterhalb seines Schmelzpunktes eine Leitfähigkeit von $6 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm}^{-1}$ auf.

² Vgl. dazu J. KOENIGSBERGER, Phys. Zeitschr. 14, 693, (1913); A. WEISSENBERGER, Ann. d. Phys. 49, 481, (1916).

³ E. BOSE, Ann. d. Phys. 9, 164, (1902); vgl. auch W. NERNST, Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 41, (1899).

Beobachtungen BÄDEKERS¹ bei 18° den hohen Wert von 93 bei 70° den von 202 Ohm⁻¹ erreicht. Auch hier lässt die Grösse des Widerstandes das Vorliegen einer ganz vorwiegend metallischen Leitung erkennen, das auch durch Heranziehen des Halleffektes erbracht werden konnte². Die elektrolytische Leitfähigkeit des *Cu I* dürfte bei 18° 10⁻⁴ Ohm⁻¹ nicht überschreiten, einen Wert wie er im Falle des *Ag I* gleichfalls 500° unterhalb seines Schmelzpunktes gefunden wird.³

b. Vorwiegend elektrolytisch leitende Verbindungen.

Hier sollte das Faradaysche Gesetz weitgehend erfüllt sein, doch stösst man bei der Prüfung der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes meistens auf sehr grosse Schwierigkeiten; die hängen zum Teil damit zusammen, dass man feste Elektrolyte von hohem Widerstand mit keiner grossen Stromdichte elektrolysieren kann. Wird nun mit kleiner Stromdichte elektrolysiert, so haben die Elektrodenprodukte reichlich Zeit um mit dem Salz in Wechselwirkung zu treten. Dieselbe Störung tritt auch bei der Elektrolyse geschmolzener Salze auf, nur kann sie dort durch Verwendung entsprechend hoher Stromdichten vermieden werden.

Eine andere, häufig unüberwindliche Schwierigkeit bereitet die kathodische Bildung von metallischen Dendriten die in kurzer Zeit anwachsen und sich im festen Salz verbreitend bald eine metallische Verbindung zwischen den

¹ K. BÄDEKER, Ann. d. Phys. (IV) 22, 756, (1907); 29, 566, (1909). Der von BÄDEKER fürs »reine« *Cu I* gefundene Wert von 0,045 Ohm⁻¹ dürfte jedenfalls schon zum Teil durch eine Elektronentransport hervorgerufen sein.

² N. STEINBERGER, Ann. d. Phys. (IV) 35, 1009, (1911).

³ C. TUBANDT, und E. LORENZ, Zeitsch. phys. Chem. 87, 522, (1914).

Elektroden erzeugen. Die Elektrolyse konnte immerhin in einigen Fällen mit quantitativer Stromausbeute durchgeführt werden, so im Falle des Bariumchlorids von HABER und TOLLOCZKO¹ in dem von Silberjodid von BRUNI und SCARPA², vom Silberchlorid, -bromid und -jodid von C. TUBANDT und E. LORENZ³. In ersterem Falle wurde die Menge Bariumchlorür ($BaCl$), das durch sekundäre Umsetzung des kathodisch gebildeten Bariums mit Bariumchlorid entsteht, bei den Silberhaloiden die Gewichts-differenz einer Silberanode vor und nach der Elektrolyse bestimmt. In neuester Zeit ist es C. TUBANDT und S. EGGERT⁴ gelungen festes Silbernitrat, wie auch festes Bleichlorid, -bromid und -jodid mit nahezu theoretischer Stromausbeute zu elektrolysieren; es gelang dies durch Heranziehen der bedeutungsvollen Wahrnehmung von C. TUBANDT und E. LORENZ, wonach bei der Elektrolyse von regulärem Jodsilber das Metall in verhältnissmässig kohärenter Form zur Abscheidung gelangt. Die erwähnten Elektrolyte kombinieren nun TUBANDT und EGGERT mit regulärem Jodsilber und schliessen damit jede kathodische Metallabscheidung in den betreffenden Elektrolyten selbst aus.

Ionen, welche in der festen Verbindung unter der Einwirkung elektrischer Kräfte verhältnissmässig leicht beweglich sind, lassen sich auch infolge der Molekularbewegung entsprechend leicht verschieben. Im letzteren Falle handelt es sich jedoch lediglich um einen Platzwechsel der Ionen im festen Salz, um eine »Selbstdiffusion«, zu einer störenden Dendritbildung wie bei der Elektrolyse kann es hier nicht

¹ Zeitschr. anorg. Chem. 41, 407, (1904).

² Rend. della R. Accad. dei Lincei, 22, 438, (1917).

³ Zeitschr. phys. Chem. 87, 572, (1914).

⁴ Zeitschr. anorg. Chem. 110, 196, (1920).

kommen. Solche Selbstdiffusionsgeschwindigkeiten lassen sich nun experimentell, sowohl im Falle des Bleis, Wismuths wie der Thoriumverbindungen bestimmen. Der bekannte Zusammenhang zwischen Diffusionsgeschwindigkeit und Ionenbeweglichkeit erlaubt die Berechnung der Beweglichkeit der betreffenden Ionen im festen Salz aus deren Diffusionskonstante und somit auch die Leitfähigkeit, die zu erwarten wäre falls der Strom ausschliesslich von diesen Ionen befördert würde. Der Verfasser hat die Diffusionsgeschwindigkeit eines radioaktiven Bleichlorids in inaktivem, gleichfalls festem, Bleichlorid gemessen und dieselbe mit der in Einklang gefunden die sich auf Grund der Leitfähigkeit des Chlorbleis unter der Voraussetzung erwarten lässt¹, dass sie eine elektrolytische ist. Dieselbe Methode kann auch zur Entscheidung herangezogen werden, wie weit die Leitfähigkeit des festen Bleioxyds eine elektrolytische ist. *Pb O* hat² bei 787°, also 100° unterhalb seines Schmelzpunktes eine Leitfähigkeit von $8 \cdot 2 \cdot 10^{-4}$ Ohm⁻¹, währe sie eine überwiegend elektrolytische, dann sollte die Selbstdiffusionskonstante des *Pb*⁺⁺-Ions im *Pb O* bei dieser Temperatur rund 10^{-3} cm²/Tag betragen. Die Ausführung dieses Versuche erfordert eine sehr lange Zeit, desgleichen die Messung der Selbstdiffusionsgeschwindigkeit des *Th* in festem *Th O*₂, die gleichfalls eine Entscheidung darüber zulässt, wie weit die Elektrizitätsleitung im *Th O*₂ eine elektrolytische ist. Keiner der beiden Versuche konnte bis jetzt zum Abschluss gebracht werden, dagegen ist sowohl im Falle des *Pb O* wie des *Pb S*, gleichfalls mit der Hilfe radioaktiver Methoden, gelungen das Vorhandensein von *Pb*⁺⁺ Ionen nachzuweisen.

¹ HEVESY. Zeitschr. f. Phys. 2, 148, (1920).

² HORTON, Phil. Mag. 11, 505, (1900).

Der Austausch der Bleiatome zwischen geschmolzenem Blei und Bleichlorid, Blei und Bleioxyd, ferner zwischen Blei und Bleisulfid.

Bei einer früheren Gelegenheit konnte gezeigt werden, das wenn man aequimolekulare Mengen eines inaktiven und eines radioaktiven Bleisalzes, also z. B. gewöhnliches Bleinitrat und Radiobleichlorid in einem Lösungsmittel auflöst und dann die zwei Salze durch Krystallisation wiedertrennt die Hälfte der Radiobleiatome nunmehr als Nitrat, die Hälfte der Bleiatome als Chlorid vorliegt; es hat ein Austausch der Bleiatome zwischen den zwei Verbindungen stattgefunden. Hat jedoch nur eine der Verbindungen keinen Salzcharakter, ist etwa das Blei in einen der beiden an ein Kohlenstoffatom gekettet, so findet kein Austausch der Bleiatome zwischen den zwei Verbindungen statt. Die Bedingung eines stattfindenden Austausches ist die, dass beide Bestandteile Bleiionen abspalten, und so lässt sich umgekehrt aus dem stattgefundenen Austausch darauf schliessen, dass die betreffenden Verbindungen mindestens zum Teil dissociiert sind, ohne allerdings daraus quantitative Schlüsse ziehen zu können.

a) Der Austausch Blei	Bleichlorid
geschmolzen.	geschmolzen.

Dass zwischen festem Blei und den Bleiionen der umgebenden Lösungen ein Austausch der Atome stattfindet, wurde bereits früher nachgewiesen, nun ist eine feste Bleioberfläche mehr oder minder uneben und hat in verschiedenen Punkten womöglich ein anderes Potential, wodurch es zu Ausbildung von Localströmen kommt, deren Vorhandensein den Nachweis des stattgefundenen kinetischen

Austausches erschwert. Es war deshalb erwünscht den Austausch zwischen geschmolzenem Blei und geschmolzenem Bleichlorid zu untersuchen. Um bei niedrigerer Temperatur arbeiten zu können, ferner um die Wechselwirkung des Metalls mit der Schmelze (Metallnebelbildung) zurückzudrängen, wurde eine Schmelze von der Zusammensetzung 1 Mol $PbCl_2$ + 2 Mol KCl verwendet.

In einem Jenaglasrohr von 4 mm. lichte Weite wurde 2 g. mit *Th B* indiziertes metallisches Blei sowie die zweifach aequimolekulare Menge $PbCl_2$ und die vierfach aequimolekulare Menge KCl eingeschmolzen, das Röhrchen 10 Stunden hindurch bei 450° in einem elektrischen Widerstandsofen kräftig geschüttelt. Nach dem Erstarren wurde die Aktivität des dem Jenaglas entnommenen Bleis mit der des als Ausgangssubstanz dienenden indizierten Bleis verglichen, wobei folgende Zahlen erhalten worden sind:

Ursprüngliche Aktivität des <i>Pb</i> .	Aktivität des <i>Pb</i> nach dem Schütteln mit dem geschmolzenem Salz.
1	0,332
1	0,330
1	0,336
1	0,341
1	0,338

Im Falle eines vollständigen Austausch der Bleiatome zwischen den zwei Phasen hätte die Aktivität des mit der doppelt aequimolekularen Menge $PbCl_2$ behandelten Bleis 0,333 betragen sollen.

Bei der nächsten Versuchsreihe wurde vom aktivem Bleichlorid ausgegangen, und dieses, wie oben beschrieben, mit der zweifach aequimolekularen Menge von inaktivem Blei geschüttelt. Gemessen wurde die Aktivität des $PbCl_2$, $2KCl$ Gemisches vor und nach dem Zusammenbringen mit

dem geschmolzenem Blei. Wir erhielten die folgenden Aktivitäten:

Ursprüngliche Aktivität des Salzes.	Aktivität des Salzes nach dem Schütteln mit dem geschmolzenen Metall.
1	0,330
1	0,337
1	0,328
1	0,330
1	0,336
1	0,339

b) der Austausch Blei Bleioxyd
geschmolzen. geschmolzen.

Die Ausführung dieser Versuche verursachte grosse Schwierigkeiten, das Bleioxyd griff nämlich sowohl Porzellan, Quarz wie Magnesiagefässe an. Dickwandige Quarzröhren zeigten sich noch am widerstandsfähigsten, aktives Bleioxyd und inaktives Blei oder inaktives Bleioxyd und aktives Blei wurden im Verhältnisse von 1 : 3 äquivalenten in einem Quarzrohr untergebracht und unter ständigem Schütteln zum Schmelzen gebracht. Das Gemenge konnte, da die Röhren der sehr stark korrodierenden Wirkung des geschmolzenen Bleioxyds nicht länger standhielten, höchstens 10 Minuten lang in geschmolzenem Zustande bei etwa 950° gehalten werden. Die nach dem Zusammenschmelzen erhaltenen Aktivitäten waren die folgenden:

Ursprüngliche Aktivität des Metalles.	Schüttelzeit	Aktivität des Metalles nach dem Schütteln.
1	2	0,41
1	4	0,37
1	6	0,33
1	8	0,30
1	10	0,29
1	∞	0,25 ¹

¹ Berechnet unter der Voraussetzung eines vollständigen Austausches.

Ursprüngliche Aktivität des Salzes.	Schüttelzeit.	Aktivität des Salzes nach dem Schütteln.
1	2	0,44
1	4	0,42
1	6	0,37
1	8	0,35
1	10	0,30
1	∞	0,25 ¹

¹ Berechnet unter der Voraussetzung eines vollständigen Austausches.

c) Der Austausch Blei
geschmolzen.

Bleisulfid
geschmolzen.

Während sowohl das Bleichlorid wie das Bleioxyd nicht oder nur minimal im geschmolzenen Blei löslich sind, so dass die Trennung von Metall und Salz nach dem Erstarren leicht erfolgen kann, ist das Bleisulfid in geschmolzenem Blei löslich. Um nun das Bleisulfid nach dem Versuch vom Blei trennen zu können wurde die Schmelze, nachdem sie $\frac{1}{2}$ Stunde lang dicht am Schmelzpunkt gehalten wurde, längere Zeit hindurch auf etwa 1200° erhitzt, wobei das *Pb S* verdampfte und, in den kälteren Teilen der Röhre kondensiert, leicht entfernt werden konnte. Die Versuchsdauer von $\frac{1}{2}$ Stunde genügte hier, wo der Austausch in homogener Phase erfolgt, reichlich um einen vollständigen Austausch zu bewirken.

Ursprüngliche Aktivität des <i>Pb</i> .	Aktivität des <i>Pb</i> nach den Schütteln mit dem geschmolzenen <i>Pb S</i> .
1	0,24
1	0,27
1	0,26
1	0,23

Ursprüngliche Aktivität des <i>Pb S</i> .	Aktivität des <i>Pb S</i> nach dem Schüt- teln mit geschmolzenem <i>Pb</i> .
1	0,26
1	0,26
1	0,28
1	0,24

Im Falle des vollständigen Austausches hätte die Aktivität nach dem Versuch, das 1 Äquivalent des aktiven und 3 Äquivalente des inaktiven zusammengebracht wurden, auf 0.25 der ursprünglichen gesunken worden sein. Wir sehen, dass in allen drei Fällen ein Austausch der Bleiatome stattfand, jedenfalls müssten demnach sowohl im geschmolzenem $Pb O$, wie $Pb S_2$ Bleiionen vorhanden gewesen sein.

Ermittlung der Natur der Leitfähigkeit aus der Widerstandsänderung beim Schmelzpunkt.

Die bis jetzt geschilderten Methoden zur Feststellung der vorwiegend elektrolytischen Natur der Leitfähigkeit haben nur eine beschränkte Anwendbarkeit; in den allermeisten Fällen führt dagegen der Vergleich des Widerstandes der festen, bis in die Nähe des Schmelzpunktes erhitzten, und der geschmolzenen Verbindung zum Ziel.

Die Leitfähigkeit fester Salze hängt in ausserordentlich hohem Masse von der Starrheit des Kristallgefüges ab, die lässt zwar schon unterhalb des Schmelzpunktes allmählich nach, wenn wir die Temperatur steigern, erreicht jedoch beim Schmelzpunkt einen sprunghaften vollständigen Zusammenbruch. Diesem entspricht bei den allermeisten Salzen eine Abnahme des Widerstandes, auf den die sich bewegenden Ionen stossen, um mehrere Zehnerpotenzen. Da der andere für die Grösse der Leitfähigkeit massgebende Faktor, die Zahl der Ionen in der Volumeinheit, keine wesentliche und sicher keine mit der obigen vergleichbare Änderung erleidet, muss der geschilderte Vorgang eine Zunahme der Leitfähigkeit beim Schmelzpunkt um mehrere Zehnerpotenzen zur Folge haben. Diese Erscheinung bleibt

aus, sobald der Strom im Wesentlichen von Elektronen getragen wird, die Volumzunahme, welche den Schmelzvorgang begleitet, wird zwar womöglich die Lockerung der Elektronen der variablen Leiter begünstigen, und dadurch der Schmelzvorgang auch in diesem Falle von einer Leitfähigkeitszunahme begleitet werden, doch wird diese Zunahme nur ein ganz geringe sein, wie dass die Fälle des Kupfersulfürs und Eisensulfürs lehren, in welchen der Strom ganz vorwiegend von Elektronen getragen wird, und wo die Leitfähigkeit beim Schmelzen nur eine geringe Änderung erleidet.

Nimmt der Widerstand beim Schmelzen um eine Zehnerpotenz oder gar noch mehr ab, so können wir daraus mit Bestimmtheit auf die ganz vorwiegend elektrolytische Natur des Leitungsvorganges schliessen.

Dieser Satz ist nicht umkehrbar, denn sowohl, im Falle der Silber- wie der Bleihalogenide ist der Schmelzvorgang nur von einer geringer Leitfähigkeitszunahme, im Falle des Jodsilbers — wo die Abnahme der Zahl der Ionen die Zunahme der Reibungsverminderung anscheinend überkompensiert — sogar von einer Abnahme begleitet. Es ist jedoch nicht ohne Interesse zu bemerken, dass in diesen wenigen Fällen, in welchen die Leitfähigkeits-Temperaturkurve am Schmelzpunkt keinen sehr beträchtlichen Sprung aufweist, stets ein Umwandlungspunkt angetroffen wird, bei welchen der Widerstand eine ganz bedeutende Abnahme erfährt.

In der folgenden Tabelle ist das Leitfähigkeitsverhältniss flüssiger und fester Leiter beim Schmelzpunkt sowohl für Metalle, wie für vorwiegend metallisch und für vorwiegend elektrolytisch leitende Verbindungen zusammen-

gestellt, sowie das Verhältniss der Leitfähigkeiten oberhalb und unterhalb des Umwandlungspunktes angeführt.

Verhältniss der Leitfähigkeit in flüssigem und festem Zustande.		Verhältnis der Leitfähigkeit in flüssigem und festem Zustande		Verhältnis der Leitfähigkeit oberhalb und unterhalb des Umwandlungspunktes	
Metalle.	Variable Leiter.	Elektrolytische Leiter.			
Quecksilber	0,21	Cu_2S	0,72	Natriumnitrat	31700 —
Zinn	0,46			Kaliumnitrat	25300 —
Tellur	0,48			Silbernitrat	22700 —
Zink	0,50			Kaliumchlorid	9130 —
Kadmium	0,51			Quecksilberjodid	5100 —
Blei	0,52			Natriumchlorid	2830 —
Cäsium	0,60			Quecksilberchlorid	1150 —
Rubidium	0,63			Antimontrijodid	7300 —
Kalium	0,69			Antimontribromid	7200 —
Natrium	0,74			Thalliumchlorid	160 —
Antimon	1,41			Thalliumbromid	130 —
Gallium	2,13			Thalliumjodid	95 —
Wismuth	2,17			Silberchlorid	34 —
				Silberbromid	5 —
				Silberjodid	0,89 3850
				Kaliumbichromat	— 6

Bestimmung der Widerstandsänderung beim Schmelzvorgange dürfte wohl das Verfahren sein, welches die schnellste und bequemste Entscheidung über die Natur der Leitfähigkeit gestattet.

Über den Materietransport beim Elektrizitätsdurchgang durch Metalle.

Der Reibungswiderstand, auf welchen Atome und so auch materielle Elektrizitätsträger in festen Metallen stossen, ist ein ausserordentlich grosser. Aus Bestimmungen über die Geschwindigkeit des Platzwechsels in festem Blei¹ (Selbstdiffusion) lässt sich die untere Grenze des Reibungs-

¹ Vgl. die in den Ann. d. Phys. demnächst erscheinende Abh. von I. GROH und G. v. HEVESY.

widerstand schätzen auf welchen materielle Träger in festen Kupfer treffen, sie dürfte etwa 10^{20} mal grösser sein als die, welche wir in Flüssigkeiten antreffen. Wäre das Kupfer ein vollständig dissociiertes festes Salz, so hätte es bei Zimmertemperatur einen spezifischen Widerstand von etwa 10^{20} Ohm, da nun der Widerstand des Kupfers 10^{-5} Ohm beträgt, kann höchstens ein 10^{25} stes Teil des hindurchgehenden Stromes durch Materietransport befördert werden. RIECKE¹ sandte 1000 Ampere-Stunden durch zwei zusammenhängende Zylinder, von denen der eine aus Kupfer, der andere aus Zink bestand, und konnte keine Verwischung der Grenzfläche Zink/Kupfer infolge des Stromdurchganges wahrnehmen. Nach dem Gesagten ist wohl klar, dass auch der Durchgang von 1000000 Ampere-Jahren nicht genügt hätte um eine wahrnehmbare Verwischung der Grenzfläche Kupfer-Zink hervorzurufen.

Wesentlich günstiger liegen die Verhältnisse für die Nachweisbarkeit des Materietransportes beim Elektrizitätsdurchgang durch flüssige Metalle. Unter der Voraussetzung, dass die Anzahl der in Bewegung gesetzten Ionen gleich der die Leitung besorgenden Elektronen ist und dass jedes einwertige Atom ein Elektron abspaltet, sollte etwa $1/10000$ des Stromes von materiellen Trägern getragen werden. Die Grenzfläche zweier flüssiger Metalle sollte sich, falls die obige Annahme richtig ist, beim Stromdurchgang schneller vermischen lassen als dies allein durch den Diffusionsvorgang erfolgt. Versuche in dieser Richtung sind noch ausständig, dagegen wurde versucht eine Konzentrationsänderung von Amalgamen infolge des Stromdurchganges festzustellen. J. KINSKY² verwendete ein Bariumamal-

¹ Phys. Zeitschr. 2, 639, (1901).

² Z. Elektrochem. 14, 406, (1908).

gam und konnte nach dem Durchgang von 2500 Amp.-Stunden keine $+ 2 \text{ ‰}$ übersteigende Konzentrationsverschiebung nachweisen. Neuerdings haben dann N. G. LEWIS, E. O. ADAMS und E. H. LANMAN¹, die Änderung der Konzentration beim Stromdurchgang sowohl in Natrium wie im Kaliumamalgam festgestellt, doch bewegte sich dabei das Alkalimetall in der Richtung des negativen Stromes. Dieses auf den ersten Blick überraschende Resultat lässt sich jedoch durchaus erwarten, sobald man einen Transport der Materie bei der Elektrizitätsleitung in Metallen annimmt, es wird dann sowohl das Quecksilber, wie das Alkalimetall in der Richtung des positiven Stromes bewegt, da jedoch das Alkaliion nur eine Ladung, das Quecksilberion dagegen vermutlich zwei Ladungen trägt², wird auf das erstere eine halb so grosse Kraft wie auf die letztere einwirken, wodurch eine scheinbar negative Wanderung des Alkaliions im Felde entsteht. Ferner wird der grössere Reibungswiderstand, auf welchen das Alkaliion stösst, gleichfalls einen solchen scheinbaren negativen Effekt hervorrufen. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Alkalimetalle in Quecksilber ist ja etwa dreimal so klein als die Selbstdiffusionsgeschwindigkeit des Quecksilbers, wenn man die letztere der des flüssigen Bleis, auf dieselbe Temperatur und Zähigkeit bezogen, gleich setzt, oder, was zum selben Ergebniss führt, aus der Diffusionsgeschwindigkeit des verwandten Bleis in Quecksilber auf die Selbstdiffusionsgeschwindigkeit des letzteren schliesst.

¹ I. Amer. Chem. Soc. **37**, 2656, (1915).

² Aus solchen Mitführungsversuchen lassen sich sonst schwer zugängliche Schlüsse über die Anzahl der an der metallischen Leitung teilnehmenden Elektronen ziehen.

Zusammenfassung.

Ausgehend von Betrachtungen über die Leitfähigkeit geschmolzener Salze wird gezeigt, dass häufig bereits die Grösse des spezifischen Widerstandes der festen oder schmelzflüssigen Substanz die Entscheidung darüber zulässt, ob der Stromtransport ein vorwiegend elektrolytischer oder metallischer ist. Eine besonders einfache Entscheidungsmöglichkeit bietet der Vergleich der Leitfähigkeit der geschmolzenen und festen Verbindung.

Das Verhältniss der elektrolytisch und metallisch übergeführten Elektrizitätsmengen in Sulfiden, Oxyden u. s. w. wird diskutiert und gefolgert, dass stets auch ein, wenn auch nur minimaler, Materietransport stattfindet. Die nach der Anode erfolgende Überführung der Alkalimetalle in Quecksilber, die von LEVIS, ADAMS und LANMAN festgestellt worden ist, wird gleichfalls im Sinne eines Materietransportes bei der Elektrizitätsleitung in Metallen gedeutet.

Die Untersuchung des Austausches der Bleiatome zwischen geschmolzenem Blei und Bleioxyd, bzw. Blei und Bleisulfid führt zum Schluss, dass sowohl das Bleioxyd, wie das Bleisulfid zumindest zum Teil dissociiert sind.

København, September 1920.

2. BIND (Kr. 12,95):

	Kr. Ø.
1. WINTHER, CHR.: The photochemical Decomposition of Hydrogen Peroxide. 1920.....	0.60
2. WINTHER, CHR.: The photochemical Oxidation af Hydriodic Acid. 1920.....	0.90
3. WINTHER, CHR.: The photochemical Efficiency of the absorbed Radiation. 1920.....	1.15
4. ZEUTHEN, H. G.: Sur l'origine de l'algèbre. 1919.....	2 25
5. MITTAG-LEFFLER, G.: Talet. Inledning till teorien för analytiska funktioner. 1920.....	2.00
6. CHRISTIANSEN, C. og CHRISTIANSEN, JOHANNE: Experimentalundersøgelser over Gnidningselektricitetens Oprindelse. VII. 1919.....	1.15
7. CHRISTIANSEN, C.: Experimentalundersøgelser over Gnidningselektricitetens Oprindelse. VIII. 1919.....	0.60
8. HARTMANN, JUL.: Overfladespændingens Indflydelse ved Udstrømning af en Vædske i Straaleform. 1919.....	1.10
9. FAURHOLT, CARL: Über den Nachweis von Chlorid neben Bromid. 1919.....	0.50
10. BRØNSTED, J. N.: On the Solubility of Salts in Salt Solutions. Studies on Solubility I. 1919.....	1.50
11. HOLST, HELGE: Die kausale Relativitätsforderung und Einsteins Relativitätstheorie. 1919.....	2 00
12. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les Polynomes de Stirling. 1920.....	3.50

3. BIND:

1. THORKELSSON, THORKELL: Undersøgelse af nogle varme Kilder paa Nordisland. 1920.....	1.00
2. PÁL, JULIUS: Über ein elementares Variationsproblem. 1920 ..	1.15
3. WEBER, SOPHUS: Et Metals Fordampningshastighed i en Luftart. 1920.....	0.50
4. WEBER, SOPHUS: Note om Kvægsølvets kritiske Konstanter. 1920.....	0.40
5. JUEL, C.: Note über die paaren Zweigen einer ebenen Elementarkurve vierter Ordnung. 1920.....	0.50
6. JUEL, C.: Die Elementarfläche dritter Ordnung mit vier konischen Doppelpunkten. 1920.....	0.50
7. RØRDAM, H. N. K.: Benzoe- og Toluylsyrenes absolute Affinitet overfor een og samme Base. 1920.....	1.00
8. MOLLERUP, JOHANNES: Une méthode de sommabilité par des moyennes éloignées. 1920.....	1.00
9. BRØNSTED, J. N.: On the Applicability of the Gas Laws to strong Electrolytes, II. 1920.....	0.75
10. NIELSEN, NIELS: Note sur une classe de séries trigonométriques. 1921.....	0.50
11. HANSEN, H. M. und JACOBSEN, J. C.: Ueber die magnetische Zerlegung der Feinstrukturkomponenten der Linien des Heliumfunkenspektrums. Mit 1 Tafel. 1921.....	1.40

MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

1. BIND (KR. 8,80):

	Kr. Ø.
1. CHRISTIANSEN, C.: Experimentalundersøgelser over Gnidnings- elektricitetens Oprindelse. VI. 1917	0.25
2. KNUDSEN, MARTIN: Fordampning fra Krystaloverflader. 1917.	0.25
3. BRØNSTED, J. N., og PETERSEN, AGNES: Undersøgelser over Om- dannelsen af reciproke Saltpar, samt over Benzidin-Benzidinsulfat- Ligevægten. Affinitetsstudier XI. 1917	0.60
4. ANDERSEN, A. F.: Sur la multiplication de séries absolument convergentes par des séries sommables par la méthode de Cesàro. 1918	0.90
5. BRØNSTED, J. N.: En thermodynamisk Relation mellem Blandingsaffiniteterne i delvis mættede Opløsninger og dens Anven- delse til Affinitetsbestemmelse. Affinitetsstudier XII. 1918 ...	0.90
6. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les polynomes d'Hermite. 1918	1.75
7. PEDERSEN, P. O.: Om Townsends Teori for Stødionisation. 1918	0.30
8. KØHL, TORVALD: Stjernesked over Danmark og nærmeste Om- lande 1913—1917. 1918	0.30
9. TSCHERNING, M.: Moyens de contrôle de verres de lunettes et de systèmes optiques en général. 1918	0.45
10. TSCHERNING, M.: Une échelle de clarté, et remarques sur la vision à faible éclairage. 1918.....	0.70
11. PEDERSEN, P. O.: On the Lichtenberg Figures. Part I. A preli- minary investigation. 1919	1.75
12. KROGH, AUGUST: The Composition of the Atmosphere. An ac- count of preliminary investigations and a programme. 1919 ..	0.45
13. HARTMANN, JUL.: Om en ny Metode til Frembringelse af Lyd- svingninger. 1919	1.25
14. CHRISTIANSEN, J. A.: On the Reaction between Hydrogen and Bromine. 1919	0.65
15. TSCHERNING, M.: La théorie de Gauss appliquée à la réfraction par incidence oblique. 1919	1.25

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 13.

ÜBER DEN ZUSAMMENHANG ZWISCHEN
SIEDEPUNKT UND LEITFÄHIGKEIT
ELEKTROLYTISCH LEITENDER FLÜSSIGKEITEN

VON

G. HEVESY



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1921

NIEDRIG siedende Flüssigkeiten sind stets schlechte elektrolytische Leiter. Der Zusammenhang zwischen zwei so verschiedenen Erscheinungen wie die des Siedens und die des elektrischen Materietransportes wird verständlich, sobald man sich vergegenwärtigt, dass:

a) Für die Grössenordnung der Leitfähigkeit einer Flüssigkeit (Schmelze) allein die Anzahl der vorhandenen Elektrizitätsträger (Dissociationsgrad) massgebend ist.

b) Beim Schmelzvorgang der Dissociationszustand des Krystalls keine wesentliche Änderung erleidet.

Es ist dann die schlechte Leitfähigkeit einer Schmelze gleichbedeutend mit dem Aufbau des entsprechenden Krystalls aus Molekülen, wogegen Krystalle, deren Schmelzen gute elektrolytische Leiter sind, vorwiegend aus Ionen aufgebaut sein werden. Zwischen der Natur des Gitteraufbaus (Molekül- oder Ionengitter) und der Sublimationswärme ist jedoch, wie es besonders aus den Arbeiten von A. REIS¹ und W. KOSSEL² hervorgeht, ein naher Zusammenhang vorhanden, der unter Hinzunahme der TROUTON'schen Regel auch auf die Siedepunkte ausgedehnt werden konnte. Ist der Krystall aus Atomionen aufgebaut, so muss eine verhältnissmässig grosse Arbeit aufgewendet werden, um die Verbindung in den Dampfzustand zu überführen, während diese Arbeit

¹ A. REIS, Zeitschr. für Physik, 1, 294, 1920.

² W. KOSSEL, ebenda 1, 395, 1920. Vgl. ferner M. BORN und E. BÖRMANN, ebenda 1, 250, 1920.

eine verhältnissmässig geringe ist, wenn es sich um Molekülgitter handelt. Eine einfache Überlegung über die potentielle Energie der Krystalle führt nämlich zu der Erwartung, dass die Energie, welche dem Krystall zugeführt werden muss um denselben in aus neutralen Molekülen bestehenden Dampf zu überführen im Falle von Ionengitter im Verhältniss zur Ionisierungsenergie einen viel grösseren Wert hat als im Falle von Molekülgittern. In Übereinstimmung hiermit liegt nach Überlegungen von REISS die Sublimationswärme von Stoffe, die Atomionengitter bilden, in den Grenzen von 10 bis 40 Prozent der Ionisierungsenergie der betreffenden Krystalle. während sie im Falle von Molekülgitter bildenden Substanzen eine viel geringere ist. So berechnet REISS für den Quotienten der Sublimationswärme und der Ionisierungsenergie der Halogenwasserstoffe zwischen 0,01 und 0,02 liegende Werte.

Sehr ähnliche Überlegungen stellt KOSSEL an; er sieht den Grund für den plötzlichen Übergang von Schwer- zu Leichtflüchtigkeit beim Übergang von heteropolaren Verbindungen zu homoepolaren¹ darin, dass an Stelle rein heteropolarer Gitter aus räumlichen Rücksichten ein Aggregat von Molekülen tritt, die ihren Zusammenhalt untereinander nicht mehr der elektrostatischen Anziehung von Ionenladungen verdanken. Der Unterschied zwischen Ionen- und Molekülgitter lässt sich auch so deuten, dass im ersten Falle die das Gitter aufbauenden Atome. z. B. im Falle des Kochsalzkrystalls das Na⁺- und Cl⁻-Ion kein gemeinsames Elektron besitzen, — das Chloratom entnimmt dem Natriumatom ein Elektron und behält es so lange, bis der Ionzustand nicht aufgehoben wird — wogegen im letzteren Falle z. B. in dem der Halo-

¹ Doch können nach KOSSEL auch heteropolare Verbindungen Molekülgitter geben.

genwasserstoffe, das H⁻- und das Halogenatom gemeinsame Elektronen aufweisen. Ähnlich besitzen im Natriumnitratkristall das Natrium- und das Nitration kein gemeinsames Elektron, wogegen innerhalb des Nitratradikals das Stickstoff- und das Sauerstoffatom Elektronen teilen, dem entsprechend ist die gegenseitige Entfernung zwischen dem Natrium- und dem Nitration viel grösser als die zwischen den Sauerstoff- und Stickstoffatomen, welche W. L. BRAGG¹ zu 1,30 Å berechnet, während er für den Wert der zuerst erwähnten Entfernung 2,39 Å findet.

Auch aus der Beziehung zwischen Ionisierungsenergie und Molekularvolumen lassen sich Schlüsse über das Vorliegen von Ionen- oder Molekülgitter ziehen², so lässt sich die Zunahme der Molekularvolumina beim Übergang von den Lithiumhalogeniden zu den Wasserstoffhalogeniden nur so deuten, dass im Falle der letzteren Molekülgitter vorliegen. Eine nicht minder einfache Entscheidung gestattet die Ermittlung der Leitfähigkeit der betreffenden Verbindung wohl nicht im festem, jedoch in geschmolzenem Zustande. Denn in festem Zustand ist für die Grössenordnung der Leitfähigkeit der Bewegungswiderstand massgebend auf den die Ionen stossen, der mit der Temperatur eine ausserordentlich starke Abnahme erleidet, und dessen Grösse jenach der Substanz ausserordentlich verschiedene sein kann. Demgegenüber bewegt sich der Reibungswiderstand auf den Ionen in flüssigen Medien stossen innerhalb recht beschränkten Grenzen, auch ermöglicht hier die Messung der Zähigkeit der Schmelze, die leicht ausgeführt werden kann, die Leitfähigkeit diverser Schmelzen auf dieselbe Zähigkeit des Mediums zu reduzieren. Weitere Faktoren welche die Leitfähigkeit einer Schmelze

¹ W. L. BRAGG, Phil. Mag. **40**, 184, 1920; vgl. auch A. REIS, Zeitschr. f. Elektrochem. **28**, 416, 1920.

² A. REIS, 1. c.

bestimmen sind Grösse, Ladung und Anzahl der in der Volumeneinheit vorhandenen Elektrizitätsträger, von denen die zwei ersteren nur innerhalb engen Grenzen schwanken können, wogegen die Anzahl der Träger innerhalb ausserordentlich weiten Grenzen variieren kann und so allein die Grössenordnung der Leitfähigkeit bestimmt.

Es ist wohl klar, dass ein reiner Ionengitter und ein reiner Molekülgitter nur Grenzfälle darstellen, und dass in der Tat sowohl im Kochsalz stets einzelne Gitterpunkte von undissociirten Gebilden besetzt werden, wie im Salzsäuregitter einzelne Gitterpunkte vorübergehend von Ionen in Anspruch genommen werden. Denn die flüssige Salzsäure ist, wenn auch ein sehr schlechter Leiter, kein vollständiger Isolator, und dasselbe dürfte von der festen Salzsäure gelten. Dass auch in festem Kochsalz einzelne Moleküle vorhanden sind, folgt ausser aus Analogiegründen auch aus der Tatsache des endlichen Dampfdruckes des festen Kochsalzes und dass wohl Kochsalzmoleküle und nicht deren Ionen in Dampfraum übertreten dürften.

Die Betrachtung der Leitfähigkeit von Salzschnmelzen lässt in der Tat eine grosse Zahl der verschiedensten Übergänge zwischen Molekül- und Ionengitter erkennen, welche aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich sind:

Gitteraufbau.		Typischer Vertreter.	Seidepunkt.
	»Reiner« Molekülgitter	<i>HCl</i>	-83°
Zu 10^{-6}	tel Teil aus Ionen bestehend.	<i>AsCl₃</i>	129°
» 10^{-5}	» » » » »	—	—
» 10^{-4}	» » » » »	<i>SbCl₃</i>	222°
» 10^{-3}	» » » » »	<i>HgCl₂</i>	301°
» 10^{-2}	» » » » »	<i>ZnCl₂</i>	730°
» 10^{-1}	» » » » »	<i>CdCl₂</i>	$861-954^{\circ}$
	»Reiner« Ionengitter	<i>NaCl</i>	$> 1000^{\circ}$

Es sind in dieser Zusammenstellung die Alkalihalogenide als die typischen Vertreter der aus Ionengittern aufgebauten

Krystalle, die Halogenwasserstoffe als die aus Molekülgitter aufgebauten angenommen. Die ersteren weisen im Schmelzfluss einen spezifischen Widerstand von der Grössenordnung von 1 Ohm auf, die letzteren von 10^7 Ohm. Diesem Unterschied von sieben Zehnerpotenzen entsprechend lassen sich sieben Stufen im Gitteraufbau unterscheiden, die erste Stufe enthält praktisch nur Moleküle, die letzte praktisch nur Ionen. Parallel mit dem Übergang von reinem Molekülgitter bis zum reinem Ionengitter steigt der Siedepunkt von -83° bis einem oberhalb 1000° liegenden Werte an.

Der Parallelismus zwischen Siedepunkt und Leitfähigkeit.

Um den Parallelismus zwischen Leitfähigkeit und Siedepunkt zu prüfen hat der Verfasser die Leitfähigkeit der Quecksilber — sowie der Antimonhalogenide festgestellt, hier wie auch in anderen ähnlichen Fällen sollte stets innerhalb der homologen Gruppen ein Parallelismus zwischen den zwei erwähnten Grössen vorhanden sein, während sich dieser beim Vergleich der Glieder verschiedener Gruppen nicht erwarten lässt. Wie aus den weiter unten Mitgeteilten hervorgeht steigt die Leitfähigkeit der Schmelzen in der Reihenfolge *Hg Cl₂*, *Hg Br₂*, *Hg I₂* bzw. *Sb Cl₃*, *Sb Br₃*, *Sb I₃* an, in welcher auch die Siedepunkte anwachsen.

Es liegen ferner Angaben über die Leitfähigkeit von geschmolzenem Stanno¹ — sowie von Stannichlorid² vor, im ersteren Falle liegt eine in nicht unbeträchtlichen Maasse dissociirte und entsprechend recht gut leitende Verbindung vor, die bei 603° siedet, im letzteren Falle eine Schmelze, deren Leitfähigkeit eine ausserordentlich geringe, etwa der des Benzols gleich ist, und deren Siedepunkt dem entsprech-

¹ P. WALDEN, Zeitschr. anorg. Chem. **25**, 220, 1900.

² ABBEGG'S Handbuch, Bd. III. **2**, 5, 582.

end bereits bei 114° liegt. Während also in der Stannoverbindung viele Zinn- und Chlor-Atome (Ionen) allein dem betreffenden Atom zugehörige Elektronen aufweisen, teilen in den Stannverbindungen praktisch die Zinnatome Elektronen mit den entsprechenden Chlorionen.

In allen Fällen, in denen der Übergang von einer Wertigkeitsstufe in die andere von einer starken Siedepunkt-
abnahme begleitet ist, lässt sich auch eine starke Abnahme der Leitfähigkeit voraussagen, und dasselbe gilt von einzelnen Gliedern einer homologen Gruppe; so lässt sich für das sehr niedrig, bei rund 200° , siedende Siliciumfluorid ein noch schlechteres Leitungsvermögen erwarten als für das mit mehr als 100° höher siedende Chlorid, für das nur bei 705° siedende $SnFl_2$ eine bessere als für das mässig gut leitende und bei 603° siedende $SnCl_2$, u. s. w.

Alle die bis jetzt betrachteten Schmelzen sind mässig gute oder gar schlechte Elektrizitätsträger, gehen wir zu der Gruppe der Verbindungen über die wir als die typischen Vertreter der aus Ionengittern aufgebauten betrachten, so ist hier nicht mehr praktisch allein die Zahl der Elektrizitätsträger für die Grösse der Leitfähigkeit massgebend, sondern auch deren Beweglichkeit, so dass sich hier kein unbedingter Parallelismus zwischen der Leitfähigkeit und dem Siedepunkt erwarten lässt. Dieser ist in der Tat nur vorhanden, wenn die Reihenfolge der zunehmender Siedepunkte mit der der abnehmenden Ionenbeweglichkeiten zusammenfällt, so beim Vergleich der korrespondierenden- Natrium und Kaliumhalogenide, bei dem der Chloride bzw. Bromide der verschiedenen Alkalimetalle u. s. w., versagt jedoch beim Vergleich der Leitfähigkeit der Alkalinitrate, wo die Siedepunkte¹

¹ Die Siedepunkte der Alkalinitrate sind nicht bekannt, sie dürfen jedoch vermutlich den Schmelzpunkten parallel laufend angenommen werden.

in der Reihenfolge $LiNO_3$, $NaNO_3$, KNO_3 zunehmen, während die Leitfähigkeit in derselben Reihenfolge abnimmt, entsprechend der Zunahme der Ionengrösse beim Übergang vom kleinen Lithium- zum grossen Kaliumion (Atom).

Es sei an dieser Stelle auf den Unterschied der Ionenbeweglichkeiten in der Schmelze und in wässriger Lösung hingewiesen, der mit dem weitgehenden Ausbleiben eines, der Hydratation in wässriger Lösung analogen, Vorganges in gut leitenden Schmelzen im engsten Zusammenhange steht. Während dort die Anlagerung von Wasser an das Ion die Unterschiede der Grösse der Atome (Moleküle) kompensiert, ja unter Umständen überkompensiert, fällt hier die Reihenfolge abnehmender Ionengrösse mit der zunehmender Ionenbeweglichkeit zusammen. Folgende relative Zahlen illustrieren die Abnahme der Leitfähigkeit beim Übergang von den Natriumsalzen zu den Kaliumsalzen, vom Alkalichlorid zum Alkalibromid u. s. w. die sich auf dieselbe Zähigkeit der Schmelze beziehen.

<i>Na Cl</i> 1.00	↓	<i>Na Br</i> 0.37	↓	<i>Pb Cl₂</i> 0.74	↓	<i>Li NO₃</i> 0.45	↑
<i>K Cl</i> 0.44	↓	<i>K Br</i> 0.20	↓	<i>Pb Br₂</i> 0.51	↓	<i>Na NO₃</i> 0.27	↑
						<i>K NO₃</i> 0.25	

Die Richtung der Pfeile gibt die der abnehmenden Siedepunkte an.

Wesentlich kleinere Dimensionen als die bis jetzt besprochenen Ionen hat bekanntlich das positive Wasserstoffion, doch wird dieses sowohl im Krystall wie in der Schmelze nur in minimalsten Mengen angetroffen. Negative Wasserstoffionen kommen in festen und geschmolzenen Hydriden vor¹, doch sind deren Dimensionen von denen etwa eines Lithiumions nicht wesentlich verschieden.

¹ W. NERNST, Zeitschr. für Elektrochemie. 26, 323, 1920.

Erklärt man das Zusammenhalten der Krystallgitter im Sinne von BORN als dadurch bewirkt, dass die Coulombschen Anziehungskräfte zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen durch Abstossungskräfte kompensiert werden, die zwischen den Elektronenringen benachbarter Ionen bestehen, so folgt unmittelbar, dass es keine selbständigen H^+ -Ionen im Krystallverband geben kann¹, vielmehr wird das H^+ -Ion in die Sphaere des Anions hineingezogen; in den Gitterpunkten sitzen nicht abwechselnd Wasserstoff- und Chlorionen, sondern HCl Moleküle. Die feste und ebenso die geschmolzenen Halogenwasserstoffe sind nahezu Isolatoren, von ihrer minimalen Leitfähigkeit von etwa 10^{-7} Ohm.⁻¹ lässt sich schwer feststellen, wie weit sie von Gasionartigen Gebilden herrührt, wie sie von JAFFÉ² in verschiedenen organischen Flüssigkeiten nachgewiesen worden sind, und wie weit sie auf einen etwaigen Dissociationszustand des HCl Moleküls hinweist.

Die Betrachtungsweise, die wir verfolgt haben, stützt durchwegs unsere Annahme, dass die im Krystallverband einen selbständigen Platz beanspruchenden Ionen es auch im geschmolzenen Zustande tun, dass der Schmelzvorgang keine, oder zumindest keine ausschlaggebende Änderung der Dissociationsverhältnisse hervorruft, wogegen die bekanntlich beim Verdampfungsvorgang in hohem Masse eintritt.

Ähnliche Überlegungen wie für salzartige Verbindungen gelten auch für Metalle, auch hier erleidet die Leitfähigkeit beim Schmelzvorgang eine verhältnissmässig geringe Änderung, wogegen der Verdampfungsvorgang die Überführung der Metallatome von einem leitenden in einem unleitenden

¹ A. REISS, l. c. vgl. auch K. FAJANS, Verh. d. deutsch. phys. Ges. **21**, 714, 1919 und insbesondere F. HABER, Verh. d. deutsch. phys. Ges. **21**, 750, 1919.

² G. JAFFÉ, Ann. d. Phys. **25**, 257, 1908; **28**, 326, 1909.

Zustand bedeutet. Dieses Verhalten ist durchaus im Einklang damit, was wir auf Grund der insbesondere von F. HABER¹ vertretenen Auffassung zu erwarten haben, wonach die Metalle als heteropolare Verbindungen zwischen positiven Ionen und Elektronen aufzufassen sind.²

Die Messung der Leitfähigkeit der Quecksilberhalogenide.

Die Leitfähigkeit des HgI_2 .

Die Bestimmung der Leitfähigkeit der geschmolzenen Salze erfolgte nach der Kohlrauschen Methode, die der festen Verbindungen, die stets eine sehr geringe war, nach dem Substitutionsverfahren, unter Anwendung von Gleichstrom und eines sich schnell einstellendes Galvanometers als Nullinstrument.³ Die zu messende Substanz wurde in dem einen Schenkel eines Y-förmigen Rohres untergebracht und im Vakuum in den anderen Schenkel hinüberdestilliert, welcher dann gleichfalls im Vakuum zugeschmolzen wurde. In dieser Röhre von etwa 0,6 cm. lichten Weite waren zwei Platindrähte in der Entfernung von 1 bis 2 cm eingeschmolzen; ihre Widerstandskapazität wurde mit der Hilfe einer Lösung bekannter Leitfähigkeit bestimmt.

Für den spezifischen Widerstand des Quecksilberjodids wurden die folgenden Werte erhalten:

¹ F. HABER, Berl. Akad. Ber. **28**, 314, 1920. Vgl. auch W. KOSSEL, Zeitschr. f. Elektrochem. **26**, 314, 1920.

² Ähnlich wie bei den weitgehend dissociirten Elektrolyten die Leitfähigkeit nicht mehr vorwiegend von der Anzahl der Elektrizitätsträger bestimmt wird, wogegen das in allen anderen Fällen zutrifft, ist bei den bestleitenden Elektronenleitern (Metallen) nicht die Zahl der freien Elektronen für die Grösse der Leitfähigkeit allein massgebend, anders bei den sog. variablen Leitern, wo der Widerstand im Wesentlichen von der Zahl der »freien« Elektronen bestimmt wird.

³ Für die gütige Überlassung der erforderlichen Messinstrumente bin ich Herrn Doz. Dr. JUL. HARTMANN zu grossem Danke verpflichtet.

Spez. Widerstand des HgI_2 .

Temperatur.	Ohm.	Temperatur.	Ohm.
320°	151	182°	$4,9 \cdot 10^6$
298°	144	167°	$9,9 \cdot 10^6$
288°	140	162°	$1,5 \cdot 10^7$
263°	126	142°	$2,5 \cdot 10^7$
260°	118	131°	$3,2 \cdot 10^7$
253°	85	117°	$3,3 \cdot 10^7$
251°	$42,5 \cdot 10^4$	110°	$6,2 \cdot 10^7$
220°	$1,2 \cdot 10^6$	95°	$8,2 \cdot 10^7$
196°	$3,2 \cdot 10^6$	92°	$9,9 \cdot 10^7$

Im geschmolzenem Zustande hat demnach das Merkurijodid einen spezifischen Widerstand von 100 bis 200 Ohm, somit ist die Anzahl der Elektrizitätsträger in der Volumeinheit des Merkurijodids etwa 100 mal kleiner als in der der Kochsalzschmelze. Ist das geschmolzene Kochsalz praktisch vollständig dissociert, so ist das geschmolzene Merkurijodid zu etwa 1% gespalten; bekanntlich ist das Merkurijodid auch in wässriger Lösung nur in sehr geringem Masse in Ionen zerfallen¹.

Wie die obigen Zahlen lehren, nimmt die Leitfähigkeit des geschmolzenen Merkurijodids mit zunehmender Temperatur ab und weicht somit in seinem Verhalten völlig von dem der übrigen elektrolytischen Leiter ab, die bekanntlich stets eine Abnahme der Zähigkeit mit der Temperatur zeigen, die eine entsprechenden Abnahme der Leitfähigkeit mit der Temperatur bedingt.

Würde sich die Zahl und die Grösse der Ionen mit der Temperatur nicht ändern, so sollte das Produkt der Zähigkeit in die Leitfähigkeit derselben Schmelze bei jeder Temperatur denselben Wert liefern. Diese Forderung finden wir im Falle weitgehend dissociierter Schmelzen binärer Ver-

¹ G. BODLÄNDER, Z. phys. Chem. 27, 55, 1898.

bindungen in der Tat weitgehend erfüllt¹, wogegen im Falle mehrwertiger Verbindungen wie in dem der Halogenide des Bleis² des Bismuths³, des Kaliumbichromats⁴ u. s. w. eine ganz beträchtliche Abnahme des Produktes der Leitfähigkeit in die Zähigkeit mit zunehmender Temperatur angetroffen wird. Man sieht hier deutlich, dass die günstige Wirkung der Zähigkeitsabnahme auf die Leitfähigkeit bei steigender Temperatur durch einen Rückgang der Dissociation zum Teil kompensiert wird. Im Falle des Merkurijodids vermag die Zähigkeitsabnahme den Dissociationsrückgang mit steigender Temperatur nicht zu überkompensieren, daher entsteht die anomale Widerstandvermehrung mit zunehmender Temperatur. Die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Zähigkeit würde einen Schluss zulassen, ob der anomale Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit des HgI_2 durch einen besonders starken Rückgang der Dissociation, oder einer besonders geringen Abnahme der Zähigkeit mit der Temperatur bewirkt wird. Dass der beobachtete negative Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit nicht etwa einer metallischen Leitung zuzuschreiben ist, geht eindeutig aus der 5000fachen Änderung des Widerstandes des HgI_2 bei dem etwa bei 252° liegenden Schmelzpunkt hervor. Eine so bedeutende Leitfähigkeitszunahme beim Übergang vom festen in den flüssigen Aggregatzustand ist ein eindeutiger Beweis des Vorliegens einer ganz vorwiegend elektrolytischen Leitfähigkeit.⁵

¹ R. LORENZ und T. KALMUS, Z. phys. Chem. **59**, 244, 1907. H. M. GOODWIN und H. T. KALMUS, Phys. Rev. **27**, 332, 1908.

² R. LORENZ und T. KALMUS l. c.

³ A. H. W. ATEN, Z. phys. Chem. **66**, 641, 1909.

⁴ R. LORENZ und T. KALMUS l. c.

⁵ Vgl. dazu die Ausführungen der vorangehenden Abhandlung. — Für den Schmelzpunkt des HgI_2 fanden verschiedene Beobachter zwischen 250° — 254° liegende Werte (Landolt- Börnstein- Meyerhofferschen Tabellen).

a) $HgI_2 + 10^0/0$ Jod.

Temperatur.	Ohm.
260°—238°	263
233°	275
226°	850
208°	7200
110°	21500

b) $HgI_2 + 100^0/0$ Jod.

266°—228°	772
227°	953
206°	1550
165°	7000

Nach der Analogie des mit Jod versetzten Kupferjodürs, das eine nicht unbeträchtliche metallische Leitfähigkeit aufweist¹, lag jedoch die Möglichkeit vor, dass der Zusatz von Jod zum Jodquecksilber dem letzteren gleichfalls eine metallische Leitfähigkeit verleiht, es wurden deshalb dem HgI_2 einmal 10, dann 100 Gewichtsprozent Jod zugesetzt. Die erhaltenen spez. Widerstände sind unter a) und b) angeführt. Wie ersichtlich ist der spez. Widerstand des jodhaltigen Quecksilberjodids mit mehreren Zehnerpotenzen grösser als der des jodhaltigen Kupferjodürs, der bei Zimmertemperatur zu 0.045 Ohm. gefunden worden ist.

Der Vergleich der obigen Zahlen mit denen fürs jodfreie HgI_2 gefundenen spricht auch im ersteren Falle für das Vorliegen einer elektrolytischen Leitfähigkeit. Im festen Zustand leitet bei derselben Temperatur das jodhaltige Salz wesentlich besser, in geschmolzenem Zustande ist die jodfreie Verbindung ein etwas besserer Leiter. Das Jod bildet vermutlich Additionsverbindungen mit dem geschmolzenen HgI_2 , die im letzteren löslich sind. Es ist nun leicht verständlich, dass falls dieses Additionsprodukt wenig dissociiert ist, oder sich seine Ionen langsamer als die des HgI_2 bewegen, die

¹ K. BÄDECKER, Ann. d. Phys. **22**, 756, 1907; **29**, 566, 1909.

jodhaltige Schmelze schlechter leitet als die jodfreie. Anders in festem Zustande; hier wirken die den Schmelzpunkt erniedrigenden Zusätze, die mit dem anderen Bestandteil Mischkrystalle bilden, lockernd auf das Krystallgefüge ein, wobei der Reibungswiderstand, auf welchen die Ionen bei Ihrer Fortbewegung stossen, ganz wesentlich vermindert wird; die Ionen bewegen sich dadurch im festen System HgI_2 - I bei derselben Temperatur eben viel leichter als im reinen HgI_2 . Auch in festem System KCl - $NaCl$ finden wir z. B. bei 640° eine 11-mal so grosse Leitfähigkeit als die sich unter der Voraussetzung der Additivität der Leitfähigkeiten erwarten lässt, bei 670° eine 357-mal so grosse u. s. w.¹ Im letzteren Falle leitet das Mischkrystall 1340-mal besser als das reine KCl bei derselben Temperatur. Ähnlich leitet das stark jodhaltige HgI_2 bei 165° 1400-mal besser als das reine Quecksilberjodid.

Die Leitfähigkeit des $HgCl_2$ und $HgBr_2$.

Der grosse Dampfdruck dieser Schmelzen — der Siedepunkt des Quecksilberchlorids liegt nur 26° höher als sein Schmelzpunkt — erschwert die Leitfähigkeitsmessungen, beim längeren Erhitzen nahm ferner die Leitfähigkeit etwas zu, deshalb konnte der spez. Widerstand lediglich am Schmelzpunkt und dann im festen Zustand genau bestimmt werden, wobei die folgenden Werte gefunden worden sind:

¹ Nach den Messungen von BENRATH und WAINOFF, Z. phys. Chem. **77**, 262, 1911. Die Leitfähigkeit der KCl - $NaCl$ Mischkrystalle lässt sich auf Grund der Additivität der Leitfähigkeit ihrer Bestandteile mit guter Annäherung berechnen, wenn man nur die bei der korrespondierenden Temperatur gefundenen Leitfähigkeit in die Additionsformel einsetzt. Um z. B. die Leitfähigkeit eines äquivalenten Gemisches zu berechnen addiert man nicht die bei 600° festgestellten Leitfähigkeiten der reinen Salze, sondern berücksichtigt die gegenseitige Schmelzpunktserniedrigung der zwei Komponenten, und wenn die z. B. 100° beträgt so setzt man die bei $600^\circ + 100^\circ$ gefundenen Leitfähigkeiten in die Additionsformel ein.

<i>Hg Cl₂</i>	
Temperatur.	Ohm.
276°	1295
275°	1610.10 ³
240°	2810.10 ⁴

Wie ersichtlich erfolgt beim Erstarren eine 1250-fache Vergrößerung der spezifischen Widerstand. Der Schmelzpunkt des Quecksilberchlorids liegt bei 277°.¹

<i>Hg Br₂</i>	
Temperatur.	Ohm.
132°	685
128°	1320.10 ³

Der Widerstand steigt hier beim Erstarren auf das 1930-fache an, wobei diese wie auch die obige Zahl nur als eine untere Grenze zu betrachten ist, der Wert der gesamten Widerstandszunahme wäre nur bei einem unendlich langsamen Abkühlen der Schmelze festzustellen.

Folgende Zusammenstellung zeigt den Parallelismus zwischen den Siedepunkten und die spezifischen Widerstände der geschmolzenen Quecksilberhalogenide am Schmelzpunkte:

Spez. Widerstand.	Siedepunkt.	
<i>Hg Cl₂</i>	1295	303°
<i>Hg Br₂</i>	685	319°
<i>Hg I₂</i>	85	349°

Wie ersichtlich nimmt die Leitfähigkeit mit steigendem Siedepunkte zu. Die Leitfähigkeit und somit die Dissociation des *Hg I₂* übersteigt die des *Hg Cl₂* mit einer Grössenordnung, bleibt jedoch noch um zwei Zehnerpotenzen hinter der des geschmolzenen Kochsalzes zurück.

Die Leitfähigkeit der Antimonhalogenide.

Nach derselben Methode wie die der Merkurihalogenide wurde auch der spezifischen Widerstand des Antimonbromids

¹ Landolt - Börnstein - Meyerhoffersche Tabellen.

und Antimonjodids gemessen, über den des Antimonchlorids liegen Angaben von WALDEN¹ vor

Der spec. Widerstand des $SbBr_3$.

Temperatur.	Ohm.	Temperatur.	Ohm.
197	2240	109	3830
178	2470	99	4100
158	2750	95	8240.10 ²
127	3150	90	1150.10 ³

Der Schmelzpunkt des $SbBr_3$ liegt bei 942°, wir finden zwischen 99° und 95° eine sprunghafte Widerstandszunahme im Verhältniss von 200 zu 1.

Die Leitfähigkeit des SbI_3 .

Temperatur.	Ohm.	Temperatur.	Ohm.
378	1465	190	2690
307	1706	184	2780
266	2040	180	2880
254	2080	172	2990
239	2170	169	3270
230	2260	168	1180.10 ³
225	2270	165	5890.10 ³
218	2320	157	2060.10 ⁴
194	2620		

Beim Schmelzpunkt, der von verschiedenen Beobachtern zwischen 164 und 167 liegend festgestellt worden ist, tritt eine Widerstandsänderung im Verhältniss von 300: 1 ein. Im folgenden finden sich spez. Widerstand und Siedepunkt der Antimonhalogenide zusammengestellt. Da für den spez. Widerstand des $SbCl_3$ nur eine Angabe vorliegt, und die sich auf 7° oberhalb des Schmelzpunktes bezieht, wurden für die zwei anderen Verbindungen gleichfalls die 7° oberhalb des Schmelzpunktes gefundene Werte eingesetzt.

Spez. Widerstand.	Siedepunkt.
$SbCl_3$ 10900	223°
$SbBr$ 4050	275°
SbI_3 2960	401°

¹ P. WALDEN, Z. f. anorg. Chem. 25, 220, 1900.

Zusammenfassung.

Aus der Leitfähigkeit einer elektrolytisch leitenden reinen Flüssigkeit lässt sich auf die Natur des Krystallaufbaus des entsprechenden festen Körpers schliessen, und entscheiden wie weit Molekül- und wie weit Ionengitter vorliegt.

Dieselbe Überlegung gestattet eine einfache Erklärung der Wahrnehmung, dass niedrig siedende Flüssigkeiten (Schmelzen) stets schlechte elektrolytische Leiter sind.

Die Leitfähigkeit der Quecksilber- und der Antimonhalogenide wurde bestimmt und innerhalb der homologen Gruppe mit dem Siedepunkt anwachsend gefunden.

København, September 1920.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 14.

ÜBER DIE ENTDECKUNG DES
ALUMINIUMS DURCH OERSTED
IM JAHRE 1825

VON

I. FOGH



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1921

Pris: Kr. 0,60.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs videnskabelige Meddelelser udkommer fra 1917 indtil videre i følgende Rækker:

Historisk-filologiske Meddelelser,
Filosofiske Meddelelser,
Mathematisk-fysiske Meddelelser,
Biologiske Meddelelser.

Prisen for de enkelte Hefter er 50 Øre pr. Ark med et Tillæg af 50 Øre for hver Tavle eller 75 Øre for hver Dobbelttavle.

Hele Bind sælges dog 25 % billigere.

Selskabets Hovedkommissionær er *Andr. Fred. Høst & Søn*,
Kgl. Hof-Boghandel, København.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 14.

ÜBER DIE ENTDECKUNG DES
ALUMINIUMS DURCH OERSTED
IM JAHRE 1825

VON

I. FOGH



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1921

Einleitung.

Im Jahre 1807 beobachtete H. Davy das Auftreten der Metalle Kalium und Natrium bei der Elektrolyse ihrer Hydroxyde, und bald darauf konnte er nachweisen, dass auch die Baryterde, Strontianerde und Kalkerde Metall enthalten mussten. Kein Wunder, dass man in den folgenden Jahrzehnten eifrig bemüht war, die übrigen erdigen Stoffe zu zerlegen, um ihre metallischen Radikale zu gewinnen. So hat sich in den Jahren 1824—25 auch der dänische Forscher H. C. OERSTED, der Entdecker des Elektromagnetismus, mit derartigen Versuchen beschäftigt.

Berzelius hatte kurz vorher das Radikal der Kieselerde dargestellt; er erhielt es durch Einwirkung von Kalium auf Siliziumfluorid in Gestalt eines braunen Pulvers, das, mit Chlor behandelt, ein leichtflüchtiges Chlorid ergab. Hierbei kam Oersted auf den glücklichen Gedanken, man müsse dieses Chlorid bequemer und billiger durch Zersetzung der Kieselerde mit Chlor gewinnen können. Von diesem Gedanken ausgehend, entwarf er folgenden Plan: Es sollte versucht werden, mit Hilfe des Chlorgases die Erden zu reduzieren und durch Einwirkung von Wasserstoff auf die so erhaltenen Chlorverbindungen die metallischen Radikale darzustellen. In Gemeinschaft mit seinem jungen Mitarbeiter, dem späteren Apotheker S. L. KÖSTER, nahm er zunächst die Tonerde

in Arbeit. Noch hatte ja niemand das metallische Radikal der Tonerde abgeschieden.

Das Chlorid des Tonerdemetalles war damals noch nicht bekannt. Und da es Oersted nicht gelang, dasselbe durch Einwirkung von Chlorgas allein auf die Tonerde darzustellen, so erfand er eine neue Methode. Er mischte die Tonerde mit Kienruss, leitete Chlorgas über das erhitzte Gemisch und erhielt so das wasserfreie Aluminiumchlorid. Diese Methode hat sich bekanntlich glänzend bewährt; Oersted selbst benutzte sie noch zur Zersetzung der Porzellanerde, und schon 1826 führte sie in den Händen Friedrich Wöhlers zum Titanchlorid, Tantalchlorid und Borchlorid.

Die ursprünglich geplante Reduktion des Aluminiumchlorids durch Erhitzen im Wasserstoffstrom gelang nicht. Oersted versuchte dann, die Reduktion mittels Kaliumamalgam durchzuführen, und kam auf diese Weise schliesslich so weit, dass er in der Dänischen Gesellschaft der Wissenschaften berichten konnte nicht nur über Darstellung und Eigenschaften des Aluminiumchlorids und des Siliziumchlorids, sondern auch über ein Aluminiumamalgam, welches bei der Destillation ohne den Zutritt der Luft einen Metallklumpen ergab, der an Farbe und Glanz dem Zinn ähnelte.¹ In einer späteren Sitzung wurde eine Probe des Metalls vorgezeigt.²

Ein zusammenfassendes Referat von diesen Mitteilungen gab er in »Oversigt over Videnskabernes Selskabs Forhandlinger«, 1824—25, pag. 15—16,³ und diese 35 Zeilen sind alles, was er über den Gegenstand publiziert hat, wenn

¹ Februar und März 1825.

² April 1825.

³ Siche auch: H. C. ØRSTED, Naturvidenskabelige Skrifter, ved KIRSTINE MEYER, København, 1920, Bd. II, pag. 465.

man von den brieflichen Mitteilungen an Hansteen¹ und an Schweigger² absieht, sowie von einer kurzen Bemerkung in einem kleinen gedruckten Leitfaden³, der nicht in den Buchhandel kam.

Friedrich Wöhler, dessen Interesse für das Aluminiumchlorid durch die bequeme Oersted'sche Darstellungsweise wachgerufen war⁴, hatte im Jahre 1827 Gelegenheit, Oersted in Kopenhagen zu besuchen, und als Oersted ihm hier sagt, er habe nicht die Absicht, noch mehr Versuche mit dem Chlorid anzustellen, ist Wöhler zur weiteren Verfolgung des Gegenstandes bereit. Wöhler benutzte als Reduktionsmittel nicht Kaliumamalgam, sondern metallisches Kalium, und erhielt das Aluminium in Gestalt eines grauen Pulvers. Seine Arbeit »Über das Aluminium« erschien 1827.⁵ In derselben schreibt er, er habe erst Oersted's Versuch mit Kaliumamalgam wiederholt, aber kein recht bestimmtes Resultat erhalten. Als das Quecksilber abdestilliert war, blieb zwar eine graue geschmolzene Masse zurück, die sich jedoch bei stärkerer Hitze verflüchtigte und als reines Kalium überdestillierte. Damit will er doch nicht sagen, dass es nicht glücke, das Aluminium nach der von Oersted angewandten Methode zu erhalten. Gleichzeitig schreibt er privat an Berzelius: Was Oersted für einen Aluminiumklumpen hielt, ist ganz gewiss nichts anderes gewesen als ein aluminiumhaltiges Kalium.⁶ Hiernach erscheint es verständ-

¹ Poggendorffs Ann., Bd. V, 1825, pag. 132.

² Schweigger's Journ., Bd. 45, 1825, pag. 368.

³ Erindringsord af Forelæsninger over Chemiens almindelige Grund-sætninger ved Dr. H. C. ØRSTED, Kjøbenhavn 1826, pag. 79.

⁴ Briefwechsel zw. J. Berzelius und F. WÖHLER herausgeg. von O. WALLACH, Bd. I, Leipzig, 1901, pag. 150.

⁵ Poggendorffs Ann., Bd. 11, 1827, pag. 146—161.

⁶ Briefwechsel, Bd. I., pag. 196—197.

lich, dass von jetzt ab Wöhler als Entdecker des Aluminiums genannt wurde.

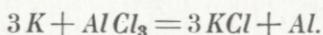
Da es immerhin nicht sehr wahrscheinlich war, dass Oerstedts Mitteilung auf einem Irrtum beruhen sollte, so habe ich in dem chemischen Laboratorium der Königl. Tierärztlichen und Landwirtschaftlichen Hochschule zu Kopenhagen Versuche angestellt, um zu sehen, ob es trotz Wöhlers Misserfolg doch nicht möglich sein sollte, das Aluminium nach dem Oerstedtschen Verfahren zu erhalten. Es war der Leiter des Laboratoriums, Herr Professor Dr. N. BJERRUM, der mir mit Hinblick auf die geplante Oersted-Feier diese Aufgabe vorschlug, wofür ich meinem hochverehrten Chef meinen besten Dank sage. Es ergab sich, dass die Darstellung von Aluminium nach Oerstedts Methode sehr leicht gelingt, wenn nur gewisse Bedingungen eingehalten werden. Als die Versuchsreihe sich dem Abschluss näherte, erfuhr ich, dass Frau Dr. KIRSTINE MEYER bei der Durchsicht von Oerstedts handschriftlichem Nachlass Konzepte gefunden hatte, welche auf diesen Gegenstand Bezug haben und zweifellos aus jener Zeit stammen. Dieselben ermöglichten es, einerseits Oerstedts Erfindungsgedanken bei Stellung und Lösung der Aufgabe von Anfang an zu verfolgen, andererseits zeigten sie, dass Oersted und Köster bei der Reduktion gerade die Bedingungen eingehalten haben, von welchen das Gelingen des Versuches abhängt.

Eigene Versuche.

Wie zu erwarten, wirkt Kaliumamalgam recht heftig auf das Aluminiumchlorid ein; doch kann der Versuch noch gut in Glasgefäßen ausgeführt werden, was nach Wöhler bei Anwendung von metallischem Kalium nicht möglich

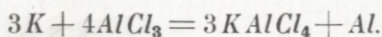
ist. Das angewandte Aluminiumchlorid war das käufliche Produkt. Das Kaliumamalgam wurde jedesmal frisch dargestellt, und zwar erst mit einem Gehalt von 4 pCt. Kalium. Zu diesem Zwecke wurde das Quecksilber in einem Reagenzglas in trockenem Wasserstoff erwärmt und die Kaliumstückchen mittels eines abgeplatteten, auf und ab beweglichen Glasstabes in dasselbe hineingedrückt. Dabei musste die Temperatur allmählich erhöht werden, zuletzt bis auf 190⁰ C. Nach gutem Durchrühren wurde mit dem Glasstabe der Boden des Gefässes durchstossen. Das Amalgam lief in geschmolzenes, 70⁰ C. warmes Paraffin aus und erstarrte zu einem homogenen sehr harten Regulus.

Zunächst wurden äquivalente Mengen der beiden Substanzen genommen, entsprechend der Gleichung



Aber in dieser Weise gelang es nicht, Aluminium zu erhalten. Es ging gerade so, wie es Wöhler gegangen war. Als das von dem gesinterten Kaliumchlorid getrennte Metall im Wasserstoffstrome abdestilliert wurde, entwickelte sich zuletzt ein grüner Dampf, und die Glasröhre wurde von reduziertem Silizium braungefärbt: also Kalium. Es blieb kein metallischer Rückstand.

Dieses Ergebnis deutete darauf, dass das Kalium in zu grosser Menge genommen war. Dementsprechend wurde das Mengenverhältnis variiert, und es zeigte sich, dass die Reaktion viel glatter verläuft, wenn man auf 3 Atome Kalium 4 Moleküle Aluminiumchlorid nimmt, entsprechend der Gleichung



Als Nebenprodukt erhält man dann nicht Kaliumchlorid,

sondern Kaliumaluminiumchlorid, dessen Schmelzpunkt weit unter dem Siedepunkt des Quecksilbers liegt. Man bringt das Chlorid in ein Reagenzglas und bedeckt es mit dem grob zerkleinerten Kaliumamalgam; wird nun rasch erwärmt, so schmilzt das Ganze unter Zischen zusammen, und man erhält zwei getrennte Schichten, unten das flüssige Metall, darüber das geschmolzene, sehr dünnflüssige Doppelsalz. Man erwärmt noch kurze Zeit unter Rühren mit dem Glasstab, bis das Quecksilber zu sieden anfängt. Trennt man dann rasch das Metall von dem Salz, ehe das letztere erstarrt, sammelt es in einem Schiffchen und erhitzt dasselbe in einem Glasrohr im Wasserstoffstrom, so bemerkt man nicht das Auftreten von Kaliumdampf. Es verdampft nur Quecksilber, und es bleibt schliesslich ein kleiner, grauer, nicht flüchtiger Rückstand. Derselbe ist metallisches Aluminium. Man sieht deutlich, wie es von der Oberfläche des Quecksilbers auswittert, und im Mikroskop hat man eine schön metallglänzende Masse, die aus verfilzten Nadeln besteht. Wenn alles Quecksilber sorgfältig entfernt ist, verändert sich das Präparat an der Luft und in Wasser nicht.

Dass das Quecksilber Aluminium gelöst enthält, hat man übrigens schon vorher Gelegenheit zu beobachten. Denn jeder Tropfen desselben bedeckt sich an der Luft sehr bald mit einer weissen oder grauen opalisierenden Vegetation von Tonerdehydrat. In der Regel erreichte dieselbe nur eine geringe Höhe. In zwei Fällen fuhr das Hydrat stundenlang fort, aus dem Tropfen herauszuwachsen, und hatte am anderen Tage die Gestalt eines über 10 cm langen wurmartigen Gebildes. In ganz gleicher Weise ist die Erscheinung schon von A. Cossa¹ und von

¹ Zeitschr. f. Chemie, 1870, pag. 443.

J. B. BAILLE und C. FÉRY¹ an Lösungen von Aluminium in Quecksilber beobachtet worden. Die Gegenwart des Aluminiums verrät sich also durch die wohlbekannte Aktivität, die es in Berührung mit Quecksilber besitzt. Auch das nach dem Abdestillieren des Quecksilbers zurückbleibende Metall kann aktiv sein, wenn das Quecksilber nicht ganz vollständig entfernt ist; es bedeckt sich dann an der Luft mit grauer Tonerde und in Wasser ganz langsam mit kleinen Bläschen von Wasserstoff.

War nun das richtige Mengenverhältnis der reagierenden Substanzen ermittelt, so musste noch versucht werden, die Ausbeute an Aluminium günstiger zu gestalten. Denn die bisher erhaltenen Mengen betragen höchstens 27 pCt. der Theorie. Da die Salzmasse keine nennenswerte Menge Aluminium enthielt, wurde vermutet, dass die schnelle Oxydation an der geringen Ausbeute schuld sei. Denn, wie rasch auch die Trennung der beiden Schichten und die Überführung in das Schiffchen vorgenommen wurde, so war doch eine Berührung mit der Luft nicht zu vermeiden. Indessen ergaben Versuche, diese Operationen unter einem flüssigen Kohlenwasserstoff auszuführen, keine besseren Resultate. Dabei zeigte sich aber, dass an der Grenze der beiden Schichten immer eine gewisse Menge eines feinen, mit Quecksilberschlamm innig vermischten schwarzen Pulvers vorhanden war, und diese schwarze Substanz entwickelte mit Salzsäure lebhaft Wasserstoff. Andererseits zeigte eine Messung des Volumens Wasserstoff, welches das blanke Metall und die schwarze Substanz zusammen entwickelten, dass die Gesamtmenge des reduzierten Aluminiums etwa 70 pCt. der Theorie entsprechen musste.

Das Aluminium war also bisher wohl reduziert, aber

¹ Ann. de Chim. et de Physique, 6. sér., tome XVII, 1889, pag. 246.

nur zum kleinen Teil in dem Quecksilber gelöst worden. Da aber der Vorzug der Methode gerade darauf beruht, dass man das Aluminium in Quecksilber gelöst erhält, so wurden nun Versuche mit schwächerem Kaliumamalgam angestellt und auf diese Weise auch bessere Ausbeuten erzielt. Am besten scheint ein Amalgam mit 1,2 bis 1,5 pCt. Kalium geeignet zu sein. Dasselbe lässt sich auch viel leichter darstellen als das zuerst angewandte, konzentriertere; man kann es ohne Schwierigkeit in einem erwärmten Mörser bereiten. Mit 120 g eines solchen 1,5 prozentigen Amalgams und 8,8 g Aluminiumchlorid erhielt ich neben etwas feinem Pulver 0,25 g metallisches Aluminium in Gestalt von zwei dünnen, zusammenhängenden Streifen, welche leicht zu einem Metallklumpen zusammengepresst werden konnten. Derselbe wurde in einem kleinen Porzellantiegel in etwas eben geschmolzenes Kaliumaluminiumchlorid gelegt, trockenes Kochsalz aufgefüllt und kurze Zeit auf Gelbglut erhitzt. Das Aluminium war dann zu einer einzigen Kugel zusammengeschmolzen; sie wog 0,20 g, entsprechend 50 pCt. der Theorie.

Schliesslich wurde gefunden, dass man das Abdestillieren des Quecksilbers im Wasserstoffstrom anstatt im Schiffchen auch in einem passend gebogenen Reagenzglase über freier Flamme vornehmen kann. Man erhält dann das Aluminium ohne weiteres in Gestalt einer regulinischen Kugel. Ja, man braucht nicht einmal im Wasserstoffstrom zu destillieren; der Versuch gelingt auch ohne diese Vorsichtsmassregel, wenn man das Reagenzglas so verschliesst, dass nur eine enge Öffnung frei bleibt.

Um das Aluminium nach Oersteds Methode leicht und in guter Ausbeute zu erhalten, hat man hiernach in folgender Weise zu verfahren. In einen auf 60⁰ C. vorgewärmten Porzellanmörser werden 66 g Quecksilber getan und durch

allmählichen Zusatz von 0,8 g Kalium mit dem Pistill in ein möglichst homogenes Amalgam verwandelt. Dasselbe bildet sich ohne Feuererscheinung und ist dickflüssig. Es wird in ein gewöhnliches Reagenzglas übergeführt, in welchem sich 4 g Aluminiumchlorid befinden. Ohne den Zutritt der Luft abzuhalten, wird die Reaktion durch rasches Erwärmen eingeleitet und schliesslich unter Rühren mit einem Glasstabe bis zum Sieden des Quecksilbers erwärmt. Ein zweites, 5 cm von dem Boden knieförmig gebogenes Reagenzglas ist inzwischen im Trockenschrank auf über 150° C. vorgewärmt, und in dieses wird das noch heisse Metall übergossen. Es gelingt dies überraschend gut, weil das Doppelsalz beim Ausgiessen an der Glaswand erstarrt und nötigenfalls an der Mündung des Glases durch etwas Glaswolle zurückgehalten werden kann. Das flüssige Metall gelangt ziemlich blank in den unteren gebogenen Schenkel. Das Reagenzglas wird mit einem mit Zuleitungsrohr für den Wasserstoff versehenen Kork verschlossen und das Quecksilber rasch abdestilliert. Eine in den Kork geschnittene Rinne gestattet das Entweichen des Wasserstoffs und zugleich das Abfliessen des Quecksilbers. Im Laufe einer Stunde ist die Destillation beendet; dabei ist kaum zu vermeiden, dass ein Teil des Metalls in den langen Schenkel überspritzt; zweckmässig erwärmt man gleichzeitig von vorn und von oben. Zuletzt scheidet sich das Aluminium, mit einer geringen Menge Oxyd bedeckt, an dem Boden des Gefässes aus. Wird dann hier bis zum Rotglühen und zum Erweichen des Glases erhitzt, so schmilzt es zu einem fast kugelrunden Regulus zusammen, welcher nicht am Glase festhaftet, sondern frei beweglich bleibt. Die so gewonnenen Kugeln wogen 0,06 bis 0,07 g und hatten einen Durchmesser von 3,2 bis 3,6 mm.

Wie schon erwähnt, kann man ohne grossen Verlust auch das Einleiten von Wasserstoff während der Destillation unterlassen. Das heisse Amalgam absorbiert gleich anfangs den im Apparate vorhandenen Sauerstoff, und die an der Rinne im Korke sich ansammelnden Quecksilbertropfen bilden einen genügenden Luftabschluss. Man muss nur zuletzt genügend lange erhitzen, damit der Quecksilberdampf Zeit hat, in den kalten Schenkel hinüber zu diffundieren und sich dort zu verdichten. Eine so dargestellte Kugel wog 0,05 g und hielt sich längere Zeit gut an der Luft und in Wasser.

In dem gedruckten Referate von 1825 beschreibt Oersted das von ihm erhaltene Aluminium kurzweg als einen Metallklumpen, der an Farbe und Glanz dem Zinn ähnelt. Der Ausdruck: Metallklumpen könnte zunächst befremden und mag auch befremdet haben, als zwei Jahre später Wöhler das Aluminium als ein graues Pulver beschrieb — erst 1845 hat Wöhler das Metall in Gestalt von geschmolzenen Kugeln in Händen gehabt, »von denen manche zuweilen die Grösse dicker Stecknadelköpfe hatten.«¹ Angesichts der oben mitgetheilten Resultate muss indessen zugegeben werden, dass der von Oersted gebrauchte Ausdruck durchaus zutreffend erscheint.

Etwas anders lautet die Beschreibung in dem kleinen gedruckten Leitfaden von 1826. Das Aluminium ist hier bleigrau, metallglänzend, zersetzt das Wasser, obschon langsam. Dieses Aluminium war also aktiv und muss wohl eine Spur von Quecksilber enthalten haben.

¹ Liebigs Ann., Bd. 53, 1845, pag. 424.

Die kürzlich gefundenen Konzepte.

Das eingangs erwähnte von Frau Dr. KIRSTINE MEYER gefundene und geordnete handschriftliche Material ist nicht sehr umfangreich. Es zerfällt nach Form und Inhalt in drei Teile.

Fragment I scheint ein begonnener Entwurf zu einer ausführlichen Publikation zu sein. Es handelt hauptsächlich von dem Aluminiumchlorid.

Fragment II besteht aus aneinandergereihten kurzen Notizen. Sie betreffen teils die Darstellung und Analyse des Aluminiumchlorids, teils einen Versuch mit Kaliumamalgam.

Diese beiden Fragmente sind bereits publiziert.¹

Fragment III ist noch nicht publiziert, weil es erst später gefunden worden ist. Es betrifft nur Versuche mit Kaliumamalgam und lautet, wie folgt:

»Den 7. Marts. Forsøg over Chlorleerærets² Adskillelse ved Kaliæramalgam.³

293 Gran Qviksølv optog ved Varmen en Kugel af Kaliær, hvorpaa det fandtes at veje 3,7 Gran mer. Kuglen havde omtrent mellem $\frac{1}{4}$ og $\frac{1}{3}$ Tom i Diameter.

Amalgamet blev stivere end man kunde ventet. Det opvarmedes med Chlorleerær, og bevirkede vistnok en Adskillelse, men der blev en betydelig Mængde Kaliær tilbage, thi Amalgamet gav endnu stærk Opbrusning i Vandet. Vi lode Chlorleeræret adskilles ved Amalgamet i samme Rør, hvori det var dannet, saa at det var dækket med lidt Kali og Kul. Dette er sikkert ikke godt.

Saa vidt jeg mindes, brugte vi ogsaa sidste Gang mindre Kaliær til Qviksølvet.

¹ H. C. ØRSTED, Naturvidenskabelige Skrifter, ved KIRSTINE MEYER, Bd. II, København, 1920, pag. 467—470.

² Leerær = Aluminium.

³ Kaliær = Kalium.

Næste Gang ville vi først tillave et Kaliæramalgam med $\frac{1}{2}$ Kugel af Kaliær til 300 Gran Qviksølv, og lade dette løbe i et andet Rør, for deri at gjemmes.

Røret til Chlorleerærets Adskillelse ville vi danne saaledes paa det, at Amalgamet kan staa omtrent efter Linien *ab*, og faae en stor Berøringsflade med Chlorleeræret. Der maa snarest være Chorleerær tilovers end Kaliær. En liden Qvantitet af det erholdte Leeræramalgam destilleredes i et Glasrør, som udtrækkes i et Haarrør. Efter at noget mere end det halve Qviksølv var afdestilleret, foranledigedes man til at afsmelte Haarrøret. Under Afkølingen dannedes der paa mange Steder i Røret en rosenrød Hinde; ogsaa nogle andre Farver viste sig.¹

¹ »Den 7. März. Versuch über die Zersetzung des Aluminiumchlorids durch Kaliumamalgam.

293 Gran Quecksilber nahmen in der Wärme eine Kugel von Kalium auf, wonach sie 3,7 Gran mehr wogen. Die Kugel mass etwa zwischen $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{3}$ Zoll im Diameter.

Das Amalgam wurde dickflüssiger, als man erwarten konnte. Es wurde mit Aluminiumchlorid erwärmt und bewirkte wahrscheinlich eine Zersetzung, aber es blieb eine bedeutende Menge Kalium übrig, denn das Amalgam gab noch starkes Aufbrausen in Wasser. Wir liessen das Aluminiumchlorid durch das Amalgam in demselben Rohre zersetzen, in welchem es gebildet worden war, so dass es mit etwas Kali und Kohle bedeckt war. Dies ist sicher nicht gut.

So weit ich mich entsinne, nahmen wir auch das letzte Mal weniger Kalium zu dem Quecksilber.

Das nächste Mal wollen wir erst ein Kaliumamalgam bereiten mit $\frac{1}{2}$ Kugel Kalium auf 300 Gran Quecksilber und dasselbe in ein anderes Rohr laufen lassen, um darin aufbewahrt zu werden.

Das Rohr zur Zersetzung des Aluminiumchlorids wollen wir so gestalten, dass das Amalgam ungefähr nach der Linie *ab* (siehe die Fig.) stehen und eine grosse Berührungsfläche mit dem Aluminiumchlorid erhalten kann. Es soll eher Aluminiumchlorid übrig sein als Kalium. Eine kleine Quantität des erhaltenen Aluminiumamalgames wurde in einem Glasrohre destilliert, welches zu einem Kapillarrohre ausgezogen wurde. Nachdem etwas mehr als die Hälfte des Quecksilbers abdestilliert war, wurde man veranlasst, das Kapillarrohr abzuschmelzen. Während



So unvollständig diese von Frau Dr. Kirstine Meyer gefundenen Konzepte auch sind, so bilden sie doch eine wichtige Ergänzung des gedruckten Referats. Denn, vergleicht man die den Reduktionsversuch betreffenden Notizen mit den obigen Resultaten, so geht daraus hervor, dass Oersted und Köster die Bedingungen richtig eingehalten haben, auf welche es gerade ankommt, wenn man das Aluminium aus dem Chlorid mittels Kaliumamalgam darstellen will. Man ersieht dies besonders aus folgenden Stellen.

Aus Fragment II ist ersichtlich, dass Oersted und Köster das Aluminiumchlorid in genügend grosser Menge angewandt haben. Denn sie haben als Nebenprodukt bei der Reaktion tatsächlich Kaliumaluminiumchlorid erhalten. Sie schreiben: »Kaliumamalgam in ein geschlossenes, gebogenes Glasrohr; darauf etwas von der Masse und zusammen erwärmt. Rasche Einwirkung . . . ein Teil der Substanz blieb über dem Quecksilber stehen, grünlich fliessend in der Wärme, krystallinisch erstarrend beim Erkalten. Chlorkalium?« — Das Fragezeichen lässt erkennen, dass sie nicht sicher waren, ob das geschmolzene Salz Kaliumchlorid war. Es kann nur das Doppelsalz gewesen sein.

Ferner geht aus Fragment II hervor, dass sie nach beendeter Reaktion das Amalgam von dem Salze getrennt und das eigentümliche Verhalten des Amalgams an der Luft beobachtet haben. »Die Quecksilbertropfen, ursprünglich metallblank, überzogen sich bald mit einer Haut von einem kohlen-sauren Pulver . . . geglüht wurde es mit salpetersaurem Kobalt blau in der Flamme.«

Aus den Zahlenangaben in Fragment III folgt, dass sie das eine Mal ein Kaliumamalgam mit 1,25 pCt. Kalium bei dem Erkalten bildete sich an vielen Stellen in dem Rohre eine rosenrote Haut, auch einige andere Farben zeigten sich.«

nutzt haben. Die Menge des vorhandenen Quecksilbers war also hinreichend gross, um das reduzierte Aluminium aufzulösen.

Und sie haben beabsichtigt, ein anderes Mal ein noch schwächeres Kaliumamalgam zu nehmen.

Weiter bemerken sie in Fragment III ausdrücklich: »Es soll eher Aluminiumchlorid übrig bleiben als Kalium.«

Und schliesslich ersieht man aus Fragment III, wie sie beim Abdestillieren des Quecksilbers für genügenden Luftabschluss gesorgt haben: sie haben einfach das offene Ende der Glasröhre zu einer Kapillaren ausgezogen. —

In den Jahren 1825—27 war Oersted jedenfalls der Überzeugung, dass es ihm gelungen war, regulinisches Aluminium darzustellen. Nach dem Vorstehenden ist kein Grund mehr daran zu zweifeln. Auch Wöhler hat die Brauchbarkeit des Oerstedschen Reduktionsverfahrens an sich nicht bestritten.

Man kann sich wundern, dass Oersted später Wöhler gegenüber auf seiner Priorität nicht bestanden hat. Hierbei ist aber zu bedenken, dass Oersteds Aluminium ganz anders war als das Wöhlersche Aluminium von 1827. Letzteres war ein graues Pulver, welches sich bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser nicht oxydierte, sondern erst mit kochendem Wasser langsam Wasserstoff entwickelte; ferner war es nicht schmelzbar bei einer Hitze, wobei Guss-eisen schmilzt.¹ (Der Schmelzpunkt des Aluminiums ist 657° C.). Diese beiden Angaben in Wöhlers Publikation von 1827, von denen die erste nicht ganz und die zweite gar nicht auf Oersteds Aluminium passte, mögen vielleicht Oersted unsicher gemacht und ihn bewogen haben, mit dem Prioritätsanspruch einstweilen nicht hervortreten.

¹ Poggendorffs Ann., Bd. 11, 1827, pag. 155.

Und es vergingen noch 18 Jahre, ehe das Wöhlersche Aluminium zu Kügelchen geschmolzen wurde. Man darf auch nicht vergessen, dass Oersted den ihm befreundeten und mit experimentellen Hilfsmitteln viel besser ausgerüsteten Wöhler selber aufgefordert hatte, die Versuche mit dem Aluminiumchlorid fortzusetzen.

Was für Oersted die Hauptsache war, geht sowohl aus dem Referat als aus den nachgelassenen Konzepten deutlich hervor. Er hat einen Weg finden wollen, einen möglichst direkten Weg von der Tonerde, und gar von der Porzellanerde zu dem metallischen Aluminium. Er hat den Weg auch gefunden.

MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

1. BIND (Kr. 8,80):

	Kr. Ø.
1. CHRISTIANSEN, C.: Experimentalundersøgelser over Gnidnings- elektricitetens Oprindelse. VI. 1917	0.25
2. KNUDSEN, MARTIN: Fordampning fra Krystaloverflader. 1917.	0.25
3. BRØNSTED, J. N., og PETERSEN, AGNES: Undersøgelser over Om- dannelsen af reciproke Saltpar, samt over Benzidin-Benzidinsulfat- Ligevægten. Affinitetsstudier XI. 1917	0.60
4. ANDERSEN, A. F.: Sur la multiplication de séries absolument convergentes par des séries sommables par la méthode de Cesàro. 1918	0.90
5. BRØNSTED, J. N.: En thermodynamisk Relation mellem Bland- ingsaffiniteterne i delvis mættede Opløsninger og dens Anven- delse til Affinitetsbestemmelse. Affinitetsstudier XII. 1918 ...	0.90
6. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les polynomes d'Hermite. 1918	1.75
7. PEDERSEN, P. O.: Om Townsends Teori for Stødionisation. 1918	0.30
8. KØHL, TORVALD: Stjernesked over Danmark og nærmeste Om- lande 1913—1917. 1918	0.30
9. TSCHERNING, M.: Moyens de contrôle de verres de lunettes et de systèmes optiques en général. 1918	0.45
10. TSCHERNING, M.: Une échelle de clarté, et remarques sur la vision à faible éclairage. 1918.....	0.70
11. PEDERSEN, P. O.: On the Lichtenberg Figures. Part I. A preli- minary investigation. 1919	1.75
12. KROGH, AUGUST: The Composition of the Atmosphere. An ac- count of preliminary investigations and a programme. 1919 ..	0.45
13. HARTMANN, JUL.: Om en ny Metode til Frembringelse af Lyd- svingninger. 1919	1.25
14. CHRISTIANSEN, J. A.: On the Reaction between Hydrogen and Bromine. 1919	0.65
15. TSCHERNING, M.: La théorie de Gauss appliquée à la réfraction par incidence oblique. 1919	1.25

2. BIND (Kr. 12,95):

1. WINTHER, CHR.: The photochemical Decomposition of Hydrogen Peroxide. 1920.....	0.60
2. WINTHER, CHR.: The photochemical Oxidation af Hydriodic Acid. 1920	0.90
3. WINTHER, CHR.: The photochemical Efficiency of the absorbed Radiation. 1920.....	1.15
4. ZEUTHEN, H. G.: Sur l'origine de l'algèbre. 1919	2.25
5. MITTAG-LEFFLER, G.: Talet. Inledning till teorien för analytiska funktioner. 1920	2.00

6. CHRISTIANSEN, C. og CHRISTIANSEN, JOHANNE: Experimentalundersøgelser over Gnidningselektricitetens Oprindelse. VII, 1919	1.15
7. CHRISTIANSEN, C.: Experimentalundersøgelser over Gnidningselektricitetens Oprindelse. VIII, 1919	0.60
8. HARTMANN, JUL.: Ovefladespændingens Indflydelse ved Udstrømning af en Vædske i Straaleform. 1919	1.10
9. FAURHOLT, CARL: Über den Nachweis von Chlorid neben Bromid. 1919	0.50
10. BRØNSTED, J. N.: On the Solubility of Salts in Salt Solutions. Studies on Solubility I. 1919	1.50
11. HOLST, HELGE: Die kausale Relativitätsforderung und Einsteins Relativitätstheorie. 1919	2.00
12. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les Polynomes de Stirling. 1920	3.50

3. BIND:

1. THORKESSON, THORKELL: Undersøgelse af nogle varme Kilder paa Nordisland. 1920	1.00
2. PÁL, JULIUS: Über ein elementares Variationsproblem. 1920	1.15
3. WEBER, SOPHUS: Et Metals Fordampningshastighed i en Luftart. 1920	0.50
4. WEBER, SOPHUS: Note om Kvægsølvets kritiske Konstanter. 1920	0.40
5. JUEL, C.: Note über die paaren Zweigen einer ebenen Elementarkurve vierter Ordnung. 1920	0.50
6. JUEL, C.: Die Elementarfläche dritter Ordnung mit vier konischen Doppelpunkten. 1920	0.50
7. RØRDAM, H. N. K.: Benzoe- og Toluylsyrernes absolute Affinitet overfor een og samme Base. 1920	1.00
8. MOLLERUP, JOHANNES: Une méthode de sommabilité par des moyennes éloignées. 1920	1.00
9. BRØNSTED, J. N.: On the Applicability of the Gas Laws to strong Electrolytes, II. 1920	0.75
10. NIELSEN, NIELS: Note sur une classe de séries trigonométriques. 1921	0.50
11. HANSEN, H. M. und JACOBSEN, J. C.: Ueber die magnetische Zerlegung der Feinstrukturkomponenten der Linien des Heliumfunkspektrums. Mit 1 Tafel. 1921	1.40
12. HEVESY, G.: Über die Unterscheidung zwischen elektrolytischer und metallischer Stromleitung in festen und geschmolzenen Verbindungen. 1921	0.75
13. HEVESY, G.: Über den Zusammenhang zwischen Siedepunkt und Leitfähigkeit elektrolytisch leitender Flüssigkeiten. 1921	0.60
14. FOGH, I.: Über die Entdeckung des Aluminiums durch Oersted im Jahre 1825. 1921	0.60
15. FOGH, I.: Zur Kenntnis des Aluminiumamalgams. Mit 1 Tafel. 1921	0.75

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 15.

ZUR KENNTNIS
DES ALUMINIUMAMALGAMS

VON

I. FOGH

MIT 1 TAFEL



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1921

Pris: Kr. 0,75.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs videnskabelige Meddelelser udkommer fra 1917 indtil videre i følgende Rækker:

Historisk-filologiske Meddelelser,
Filosofiske Meddelelser,
Mathematisk-fysiske Meddelelser,
Biologiske Meddelelser.

Prisen for de enkelte Hefter er 50 Øre pr. Ark med et Tillæg af 50 Øre for hver Tavle eller 75 Øre for hver Dobbelttavle.

Hele Bind sælges dog 25⁰/₁₀₀ billigere.

Selskabets Hovedkommissionær er *Andr. Fred. Høst & Søn*,
Kgl. Hof-Boghandel, København.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 15.

ZUR KENNTNIS DES ALUMINIUMAMALGAMS

VON

I. FOGH

MIT 1 TAFEL



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1921

BEI einer experimentellen Nachprüfung der von Oersted im Jahre 1825 angewandten Methode zur Darstellung von metallischem Aluminium durch Einwirkung von Kaliumamalgam auf Aluminiumchlorid war es von Interesse, den Betrag der Löslichkeit des Aluminiums in Quecksilber, und zwar sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als bei dem Siedepunkt des Quecksilbers, wenigstens annähernd zu kennen. Ich habe daher eine Reihe von Versuchen in dieser Richtung angestellt.

Um das Quecksilber bei Siedehitze mit Aluminium zu sättigen, wurde dasselbe in einem Reagenzglase aus Jenaglas mit einem Streifen Aluminiumblech im Wasserstoffstrome erwärmt. Mittels eines abgeplatteten auf und ab beweglichen Glasstabes konnte das zusammengerollte Blech unter der Oberfläche des Quecksilbers festgehalten und später das fertige Amalgam gut durchgerührt werden. Nach 2--3stündigem Kochen war die Lösung gesättigt, was daran erkannt wurde, dass das Metall an der Oberfläche dickflüssig und breiartig geworden war. Danin wurde mit der Saugpumpe ein Teil des heissen Amalgams in ein Glasrohr aufgesaugt, wobei es durch einen Pfropfen von Glaswolle, der in einer Erweiterung am unteren Ende des Rohres angebracht war, ganz blank filtriert wurde. Nach dem Erkalten wurde das Amalgam gewogen und mit Salzsäure zersetzt und das in Lösung gegangene Aluminium als Oxyd bestimmt.

Aus 82,4 g Amalgam erhielt ich 0,319 g Aluminium, entsprechend 0,387 g Aluminium auf 100 g Amalgam.

Ein zweiter Versuch ergab in 104,6 g der heiss gesättigten Lösung 0,402 g Aluminium, also auf 100 g Amalgam 0,384 g Aluminium.

Nach 24stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur und Filtration durch Glaswolle fand ich in 86,7 g Amalgam 0,0019 g Aluminium, also in 100 g der kaltgesättigten Lösung nur 0,002 g Aluminium.

Der Versuch wurde in grösserem Masstabe wiederholt. Hierzu diente eine an dem einen Ende ausgezogene und knieförmig gebogene Jenaröhre; an der Biegungsstelle war ein Filter aus Glaswolle angebracht. Nachdem Aluminiumstreifen von passender Länge eingelegt und die Röhre auch an dem anderen Ende ausgezogen und gebogen worden war, wurde sie zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt und in horizontaler Lage in einem Gasofen erhitzt. Nach 3stündigem Kochen wurde durch Neigen des Apparates bewirkt, dass die Lösung unter dem Drucke des eingeleiteten Wasserstoffs durch die Glaswolle hindurch in eine mit Wasserstoff gefüllte Vorlage floss.

Aus 384,5 g der nach 24stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur filtrierten Lösung erhielt ich 0,0069 g Aluminium, entsprechend 0,0018 g Aluminium auf 100 g der kaltgesättigten Lösung.

Da nach obigen Versuchen 100 g Quecksilber bei Siedehitze etwa 0,38 g Aluminium lösen und andererseits 0,38 g Aluminium mit 1,6 g Kalium äquivalent sind, so folgt, dass bei der Reduktion des Aluminiumchlorids nach dem Oerstedtschen Verfahren das Kaliumamalgam nicht mehr als 1,6 pCt. Kalium enthalten darf. Ist es konzentrierter, so scheidet sich ein Teil des reduzierten Aluminiums

als schwarzes, schlammiges Pulver aus und ist in metallischer Form nicht zu gewinnen.

Die beim Erkalten der heissgesättigten Lösung an der Oberfläche sich ausscheidende breiige Masse enthält also die Hauptmenge des Aluminiums. Sie zeigt im Mikroskop dendritische Struktur. Wahrscheinlich ist es ein solches Präparat, welches J.-B. BAILLE und C. FÉRY¹ als ein festes Aluminiumamalgam aufgefasst haben. Sie haben die mikrokristallinische Struktur erkannt und 8,8 pCt. Aluminium gefunden, was mit der Formel Al_2Hg_3 übereinstimmt.

Tatsächlich kann man aber noch einen grossen Teil der dieser Formel entsprechenden Quecksilbermenge mechanisch entfernen, wenn man das Präparat, mit Paraffinöl bedeckt, auf Glaswolle bringt und zentrifugiert. Auf diese Weise wurde eine mattgraue Substanz erhalten, welche im Mikroskop ein Gewirr von feinen Nadeln erkennen liess und 37 pCt. Aluminium enthielt, also 4 bis 5 Atome Aluminium auf ein Atom Quecksilber. Beim Erwärmen schmolz das Präparat nicht; das Quecksilber verdampfte leicht und vollständig, und dabei schien sich die kristallinische Struktur nicht zu ändern. Am wahrscheinlichsten ist daher die Annahme, dass dieses Präparat aus Aluminiumkristallen besteht, an deren Oberfläche noch sehr viel Quecksilber haftet. Die Mikrophotographie, Fig. 1, zeigt das Aluminium nach dem Abdestillieren des Quecksilbers. (Vergrösserung 7fach).

Es war zu erwarten, dass das Aluminium sich noch besser von dem anhaftenden Quecksilber befreien liesse, wenn es gelänge, dasselbe in grösseren wohlausgebildeten Kristallen zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde die siedend heiss filtrierte Lösung in einer auf 350° C. vorge-

¹ Ann. de Chim. et de Physique. 6. série, tome XVII, pag. 246.

wärmten Vorlage aufgefangen, welche in einem elektrischen Widerstandsofen lag und mit Asbest umgeben war; durch Regulieren des Stromes wurde dafür gesorgt, dass eine ganz langsame und sehr gleichmässige Abkühlung stattfand. Nach Verlauf von 5 Stunden war die Temperatur auf 40° C. gefallen; das Präparat wurde, mit Paraffinöl bedeckt, 20 Stunden sich selbst überlassen. Als dann das Quecksilber durch Filtrieren und Centrifugieren so weit als möglich entfernt war, blieb eine metallglänzende Masse übrig, in welcher schon bei ganz schwacher Vergrösserung Kristalle zu erkennen waren. Die Photographie, Fig. 2, zeigt ein solches Präparat. (Vergrösserung 15fach.)

Der Gehalt an Aluminium war hier 50 pCt., entsprechend 7 bis 8 Aluminiumatomen auf ein Atom Quecksilber. Die Kristalle schmolzen beim Erwärmen nicht; nachdem das Quecksilber verdampft war, zeigte es sich sehr deutlich, dass die Kristallform keine Änderung erlitten hatte. Die Photographie, Fig. 3, zeigt das reine Aluminium nach dem Abdestillieren des Quecksilbers. (Vergrösserung 15fach). Ein Vergleich der beiden Figg. 2 und 3 wird überzeugend dartun, dass auch das bei langsamem Erkalten erhaltene Präparat nicht als ein Aluminiumamalgam, sondern als oberflächlich amalgamiertes Aluminium aufzufassen ist.

Die Einwirkung des siedenden Quecksilbers auf das Aluminium scheint also nur in einem Auflösen und Umkristallisieren zu bestehen. Die heiss gesättigte Lösung enthält in 100 g etwa 0,38 g Aluminium, die bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung in der gleichen Menge nur 2 mg Aluminium.



Fig. 1.



Fig. 2.

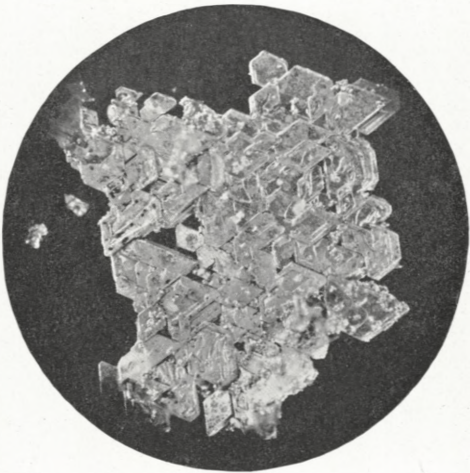


Fig. 3.

MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

1. BIND (KR. 8,80):

	Kr. Ø.
1. CHRISTIANSEN, C.: Experimentalundersøgelser over Gnidnings- elektricitetens Oprindelse. VI. 1917	0.25
2. KNUDSEN, MARTIN: Fordampning fra Krystaloverflader. 1917.	0.25
3. BRØNSTED, J. N., og PETERSEN, AGNES: Undersøgelser over Om- dannelsen af reciproke Saltpar, samt over Benzidin-Benzidinsulfat- Ligevægten. Affinitetsstudier XI. 1917	0.60
4. ANDERSEN, A. F.: Sur la multiplication de séries absolument convergentes par des séries sommables par la méthode de Cesàro. 1918	0.90
5. BRØNSTED, J. N.: En thermodynamisk Relation mellem Blandingsaffiniteterne i delvis mættede Opløsninger og dens Anvendelse til Affinitetsbestemmelse. Affinitetsstudier XII. 1918 ...	0.90
6. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les polynomes d'Hermite. 1918	1.75
7. PEDERSEN, P. O.: Om Townsends Teori for Stødionisation. 1918	0.30
8. KØHL, TORVALD: Stjernesky over Danmark og nærmeste Om- lande 1913—1917. 1918	0.30
9. TSCHERNING, M.: Moyens de contrôle de verres de lunettes et de systèmes optiques en général. 1918	0.45
10. TSCHERNING, M.: Une échelle de clarté, et remarques sur la vision à faible éclairage. 1918.....	0.70
11. PEDERSEN, P. O.: On the Lichtenberg Figures. Part I. A preliminary investigation. 1919	1.75
12. KROGH, AUGUST: The Composition of the Atmosphere. An account of preliminary investigations and a programme. 1919 ..	0.45
13. HARTMANN, JUL.: Om en ny Metode til Frembringelse af Lydsvingninger. 1919	1.25
14. CHRISTIANSEN, J. A.: On the Reaction between Hydrogen and Bromine. 1919	0.65
15. TSCHERNING, M.: La théorie de Gauss appliquée à la réfraction par incidence oblique. 1919	1.25

2. BIND (KR. 12,95):

1. WINTHNER, CHR.: The photochemical Decomposition of Hydrogen Peroxide. 1920.....	0.60
2. WINTHNER, CHR.: The photochemical Oxidation af Hydriodic Acid. 1920	0.90
3. WINTHNER, CHR.: The photochemical Efficiency of the absorbed Radiation. 1920.....	1.15
4. ZEUTHEN, H. G.: Sur l'origine de l'algèbre. 1919	2.25
5. MITTAG-LEFFLER, G.: Talet. Inledning till teorien för analytiska funktioner. 1920	2.00

6.	CHRISTIANSEN, C. og CHRISTIANSEN, JOHANNE: Experimentalundersøgelser over Gnidningselektricitetens Oprindelse. VII, 1919	1.15
7.	CHRISTIANSEN, C.: Experimentalundersøgelser over Gnidningselektricitetens Oprindelse. VIII, 1919	0.60
8.	HARTMANN, JUL.: Ovefladespændingens Indflydelse ved Udstrømning af en Vædske i Straaleform. 1919	1.10
9.	FAURHOLT, CARL: Über den Nachweis von Chlorid neben Bromid. 1919	0.50
10.	BRØNSTED, J. N.: On the Solubility of Salts in Salt Solutions. Studies on Solubility I. 1919	1.50
11.	HOLST, HELGE: Die kausale Relativitätsforderung und Einsteins Relativitätstheorie. 1919	2.00
12.	NIELSEN, NIELS: Recherches sur les Polynomes de Stirling. 1920	3.50

3. BIND:

1.	THORKESSON, THORKELL: Undersøgelse af nogle varme Kilder paa Nordisland. 1920	1.00
2.	PÁL, JULIUS: Über ein elementares Variationsproblem. 1920	1.15
3.	WEBER, SOPHUS: Et Metals Fordampningshastighed i en Luftart. 1920	0.50
4.	WEBER, SOPHUS: Note om Kvægsølvets kritiske Konstanter. 1920	0.40
5.	JUEL, C.: Note über die paaren Zweigen einer ebenen Elementarkurve vierter Ordnung. 1920	0.50
6.	JUEL, C.: Die Elementarfläche dritter Ordnung mit vier konischen Doppelpunkten. 1920	0.50
7.	RØRDAM, H. N. K.: Benzoe- og Toluylsyrernes absolute Affinitet overfor een og samme Base. 1920	1.00
8.	MOLLERUP, JOHANNES: Une méthode de sommabilité par des moyennes éloignées. 1920	1.00
9.	BRØNSTED, J. N.: On the Applicability of the Gas Laws to strong Electrolytes, II. 1920	0.75
10.	NIELSEN, NIELS: Note sur une classe de séries trigonométriques. 1921	0.50
11.	HANSEN, H. M. und JACOBSEN, J. C.: Ueber die magnetische Zerlegung der Feinstrukturkomponenten der Linien des Heliumfunkspektrums. Mit 1 Tafel. 1921	1.40
12.	HEVESY, G.: Über die Unterscheidung zwischen elektrolytischer und metallischer Stromleitung in festen und geschmolzenen Verbindungen. 1921	0.75
13.	HEVESY, G.: Über den Zusammenhang zwischen Siedepunkt und Leitfähigkeit elektrolytisch leitender Flüssigkeiten. 1921	0.60
14.	FOGH, I.: Über die Entdeckung des Aluminiums durch Oersted im Jahre 1825. 1921	0.60
15.	FOGH, I.: Zur Kenntnis des Aluminiumamalgams. Mit 1 Tafel. 1921	0.75

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 16.

SUR LA GÉNÉRALISATION

DU

PROBLÈME DE FERMAT

PAR

NIELS NIELSEN



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1921

Pris : Kr. 0,80.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs videnskabelige Meddelelser udkommer fra 1917 indtil videre i følgende Rækker:

Historisk-filologiske Meddelelser,
Filosofiske Meddelelser,
Mathematisk-fysiske Meddelelser,
Biologiske Meddelelser.

Prisen for de enkelte Hefter er 50 Øre pr. Ark med et Tillæg af 50 Øre for hver Tavle eller 75 Øre for hver Dobbelttavle.

Hele Bind sælges dog 25 % billigere.

Selskabets Hovedkommissionær er *Andr. Fred. Høst & Søn*,
Kgl. Hof-Boghandel, København.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 16.

SUR LA GÉNÉRALISATION

DU

PROBLÈME DE FERMAT

PAR

NIELS NIELSEN



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1921

I. Remarques sur le problème de Fermat.

ON sait que LAGRANGE a indiqué une méthode merveilleuse pour résoudre le problème proposé par FERMAT, problème qui n'est au fond autre chose que celui-ci :

Déterminer les positifs entiers u et v qui satisfont à l'équation indéterminée

$$(1) \quad u^2 - av^2 = (-1)^\varepsilon$$

où a est un entier qui n'est pas égal à un carré, tandis que ε est un entier quelconque, pair ou impair.

Or, la méthode ingénieuse de LAGRANGE, fondée sur la fraction continue qui représente \sqrt{a} , montre clairement que les propriétés des nombres u et v , parfaitement déterminés à l'aide de a , se rattachent aux propriétés les plus cachées et les plus énigmatiques de ce nombre.

De plus, supposons, dans (1), que ε soit un nombre pair, cette équation indéterminée a toujours une infinité de solutions, mais on n'a pas encore réussi à déterminer les nombres a , pour lesquels l'équation susdite est résoluble pour une valeur impaire de ε .

Désignons maintenant par

$$(2) \quad u_1, v_1; u_2, v_2; u_3, v_3; \dots; u_n, v_n; \dots$$

l'ensemble des solutions de l'équation indéterminée (1), supposée résoluble, nous aurons, en désignant par n et r des positifs entiers quelconques,

$$(3) \quad u_{nr} = \sum_{s=0}^{\leq \frac{n}{2}} \binom{n}{2s} u_r^{n-2s} v_r^{2s} a^s$$

$$(4) \quad v_{nr} = \sum_{s=0}^{\leq \frac{n-1}{2}} \binom{n}{2s+1} u_r^{n-2s-1} v_r^{2s+1} a^s,$$

ce qui donnera immédiatement les trois congruences, variables pour une valeur quelconque de n ,

$$(5) \quad u_{nr} \equiv u_r^n \pmod{a}$$

$$(6) \quad v_{nr} \equiv n u_r^{n-1} v_r \pmod{a}$$

$$(7) \quad v_{nr} \equiv 0 \pmod{v_r},$$

et, par une valeur paire de n ,

$$(8) \quad v_{2nr} \equiv 0 \pmod{u_r v_r},$$

tandis que l'hypothèse n impair donnera

$$(9) \quad u_{2nr+r} \equiv 0 \pmod{u_r}.$$

La nature des nombres u_n est du reste peu connue, tandis qu'il existe une infinité des nombres v_n qui sont divisibles par un positif entier quelconque p , et ces valeurs v_n se présentent par intervalles réguliers dans l'ensemble (2).

En effet, il est évident que cette autre équation indéterminée, de la même forme que (1),

$$(10) \quad u^2 - p^2 a v^2 = (-1)^\epsilon$$

admet, au moins pour ϵ pair, une infinité de solutions

$$(11) \quad u'_1, v'_1; u'_2, v'_2; u'_3, v'_3; \dots; u'_n, v'_n; \dots$$

Or, l'équation (10) se présentant aussi sous cette autre forme

$$(12) \quad u^2 - a(pv)^2 = (-1)^\epsilon,$$

ce qui n'est autre chose que l'équation (1), il est évident qu'une solution quelconque u'_m, v'_m de l'ensemble (11) est déterminée par les solutions u_μ, v_μ , de sorte que nous aurons

$$(13) \quad u'_n = u_{m_n} \quad v'_n = \frac{1}{p} v_{m_n};$$

c'est-à-dire qu'il existe une infinité des nombres v_n qui sont divisibles par le positif entier quelconque p .

Inversement, supposons divisible par p le nombre v_n , il est évident que

$$u_n, \quad \frac{1}{p} v_n$$

est une solution de (12).

Cela posé, il est facile de démontrer le théorème général:

I. Soit v_r le premier des nombres v_m qui est divisible par le positif entier quelconque p , les v_{nr} forment l'ensemble des nombres v_m qui sont divisibles par p , et nous aurons, quel que soit l'indice n ,

$$(14) \quad u'_n = u_{nr}, \quad v'_n = \frac{1}{p} v_{nr}.$$

En effet, v_r étant le plus petit des nombres v_m qui soit divisible par p , on aura évidemment

$$v'_1 = u_r, \quad v'_1 = \frac{1}{p} v_r;$$

formons ensuite, en vertu des formules (3) et (4), les expressions de u'_n et v'_n , à l'aide de u'_1 et v'_1 , nous trouvons précisément les formules (14).

Dans ce qui suit nous désignons par le symbole

$$k = (a_0, a_1, a_2, \dots, a_n)$$

la fraction continue finie

$$k = a_0 + \frac{1}{a_1 + \frac{1}{a_2 + \dots + \frac{1}{a_n}}}$$

Supposons ensuite infinie et périodique la fraction continue, de sorte que l'ensemble

$$a_{r+1}, a_{r+2}, \dots, a_n$$

forme la première période, nous désignons par le symbole

$$K = [a_0, a_1, \dots, a_r, (a_{r+1}, a_{r+2}, \dots, a_n)]$$

la valeur de cette fraction continue infinie.

Ces définitions adoptées, on aura, en désignant par a un positif entier quelconque,

$$(15) \quad \sqrt{a^2 + 1} = [a, (2a)];$$

c'est-à-dire que les solutions entières de l'équation indéterminée

$$(16) \quad u_n^2 - (a^2 + 1)v_n^2 = (-1)^n$$

sont déterminées par les formules récursives

$$u_n = 2a u_{n-1} + u_{n-2}$$

$$v_n = 2a v_{n-1} + v_{n-2}$$

et les valeurs initiales

$$u_1 = a, \quad v_1 = 1$$

$$u_2 = 2a^2 + 1, \quad v_2 = 2a.$$

On aura de même

$$(17) \quad \sqrt{4a^2 + 4} = [2a, (a, 4a)];$$

c'est-à-dire que l'équation indéterminée

$$u_n'^2 - (4a^2 + 4)v_n'^2 = 1$$

a les solutions

$$(18) \quad u_n' = u_{2n}, \quad v_n' = \frac{1}{2}v_{2n},$$

tandis que l'équation correspondante

$$u^2 - (4a^2 + 4)v^2 = -1$$

n'admet pas des solutions entières de u et v .

Soient maintenant

$$\frac{y_0}{z_0}, \frac{y_1}{z_1}, \frac{y_2}{z_2}, \dots, \frac{y_n}{z_n}, \dots$$

$$\frac{y'_0}{z'_0}, \frac{y'_1}{z'_1}, \frac{y'_2}{z'_2}, \dots, \frac{y'_n}{z'_n}, \dots$$

les réduites des deux fractions continues (15) et (17), on aura

$$u_n = y_{n-1}, \quad v_n = z_{n-1}$$

$$u'_n = y'_{2n-1}, \quad v'_n = z'_{2n-1},$$

ce qui donnera par conséquent

$$(19) \quad y'_{2n-1} = y_{2n-1}, \quad z'_{2n-1} = \frac{1}{2} z_{2n-1}$$

De plus, on trouvera par la conclusion de n à $n+1$

$$(20) \quad y'_{2n} = 2y_{2n}, \quad z'_{2n} = z_{2n},$$

d'où provient la proposition curieuse:

II. Une réduite quelconque de la fraction continue $[a, (2a)]$ est précisément la moitié de la réduite correspondante de $[2a, (a, 4a)]$.

Revenons maintenant à l'équation indéterminée (16), il est évident que les deux polynomes entiers

$$(21) \quad \varphi_n(x) = \sum_{s=0}^{\leq \frac{n}{2}} \binom{n}{2s} x^{n-2s} (x^2 + 1)^s$$

$$(22) \quad \psi_n(x) = \sum_{s=0}^{\leq \frac{n-1}{2}} \binom{n}{2s+1} x^{2n-2s-1} (x^2 + 1)^s,$$

formés à l'aide des formules (3) et (4) en y substituant

$$u_r = x, \quad v_r = 1, \quad a = x^2 + 1,$$

satisfont, quel que soit l'indice n , à l'identité algébrique

$$(23) \quad (\varphi_n(x))^2 - (x^2 + 1)(\psi_n(x))^2 = (-1)^n,$$

parce que cette équation algébrique, du degré $2n$ au plus, est satisfaite par une valeur positive entière quelconque de x .

II. Généralisations du problème de Fermat.

La formule (23) de l'article précédent conduira naturellement à chercher des généralisations convenables du problème de FERMAT.

A cet effet, soit tout d'abord

$$(1) \quad \varphi, \varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_{n-1}$$

n quantités quelconques, par exemple des fonctions rationnelles de la variable complexe x , assujetties à satisfaire aux conditions

$$(2) \quad \varphi_r = \varphi_{n-r}, \quad 1 \leq r \leq n-1,$$

nous avons à étudier la fraction continue périodique

$$(3) \quad K = [\varphi, (\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_{n-1}, 2\varphi)],$$

Soient maintenant

$$(4) \quad \frac{y_1}{z_1}, \frac{y_2}{z_2}, \dots, \frac{y_{n-1}}{z_{n-1}}, \frac{y_n}{z_n}$$

les réduites de la fraction continue finie

$$k = (\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_{n-1}, 2\varphi),$$

les conditions (2) entraînent, comme dans la théorie des Nombres, l'égalité

$$z_{n-1} = y_{n-2},$$

parce que nous aurons

$$\frac{y_{n-1}}{y_{n-2}} = (\varphi_{n-1}, \varphi_{n-2}, \dots, \varphi_2, \varphi_1) = \frac{y_{n-1}}{z_{n-1}}.$$

Cela posé, les deux dernières des réduites (4) deviennent

$$\frac{y_{n-1}}{y_{n-2}}, \quad \frac{2\varphi y_{n-1} + y_{n-2}}{2\varphi y_{n-2} + z_{n-2}},$$

et la valeur de la fraction continue périodique

$$\xi = [(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_{n-1}, 2\varphi)]$$

est une racine de l'équation quadratique

$$\frac{(2\varphi y_{n-1} + y_{n-2})\xi + y_{n-1}}{(2\varphi y_{n-2} + z_{n-2})\xi + y_{n-2}} = \xi.$$

Posons

$$\xi = \frac{\varphi y_{n-1} + \sqrt{\varphi^2 y_{n-1}^2 + (2\varphi y_{n-2} + z_{n-2}) y_{n-1}}}{2\varphi y_{n-2} + z_{n-2}},$$

nous aurons par conséquent

$$K = \varphi + \frac{2\varphi y_{n-2} + z_{n-2}}{\varphi y_{n-1} + \sqrt{\varphi^2 y_{n-1}^2 + (2\varphi y_{n-2} + z_{n-2}) y_{n-1}}},$$

ce qui donnera, après une simple réduction,

$$(5) \quad K = \sqrt{\varphi^2 + \frac{2\varphi y_{n-2} + z_{n-2}}{y_{n-1}}} = \sqrt{A},$$

où A est une fonction rationnelle de la variable complexe x , pourvu que les φ soient de telles fonctions.

Remarquons maintenant que la formule (3) se présente sous cette autre forme aussi

$$\sqrt{A} = [\varphi, (\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{n-1}, 2\varphi, \varphi_1, \dots, \varphi_{nk-1}, 2\varphi)],$$

où k est un positif entier quelconque, nous aurons évidemment

$$(6) \quad \sqrt{A} = (\varphi, \varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{nk-1}, \varphi + \sqrt{A}),$$

où la fraction continue est finie.

Soient ensuite

$$(7) \quad \frac{y_0}{z_0}, \quad \frac{y_1}{z_1}, \quad \frac{y_2}{z_2}, \quad \dots, \quad \frac{y_r}{z_r}, \quad \dots$$

les réduites de la fraction continue (6), nous aurons par conséquent

$$\sqrt{A} = \frac{(\varphi + \sqrt{A})y_{nk-1} + y_{nk-2}}{(\varphi + \sqrt{A})z_{nk-1} + z_{nk-2}},$$

d'où, en séparant les termes rationnels et irrationnels,

$$\varphi y_{nk-1} + y_{nk-2} = A z_{nk-1}$$

$$\varphi z_{nk-1} + z_{nk-2} = y_{nk-1},$$

ce qui donnera, après l'élimination de φ ,

$$(8) \quad y_{nk-1}^2 - A z_{nk-1}^2 = (-1)^{nk},$$

formule qui représente évidemment une généralisation très étendue du problème de FERMAT.

Soit par exemple

$$K = [x, (1, 1, 1, \dots, 1, 2x)],$$

où la période contient n nombres 1, les réduites de la fraction continue finie, formée par la période, deviennent

$$\frac{1}{1}, \frac{2}{1}, \frac{3}{2}, \frac{5}{3}, \dots, \frac{a_n}{a_{n-1}}, \frac{2a_n x + a_{n-1}}{2a_{n-1}x + a_{n-2}},$$

où les nombres

$$a_0, a_1, a_2, a_3, \dots, a_n, \dots$$

forment la suite de FIBONACCI, savoir

$$a_0 = a_1 = 1, \quad a_n = a_{n-1} + a_{n-2}.$$

Dans ce cas il résulte, en vertu de (5),

$$A = x^2 + \frac{2a_{n-1}x + a_{n-2}}{a_n},$$

tandis que les réduites (7) deviennent

$$\frac{x}{1}, \frac{x+1}{1}, \frac{2x+1}{2}, \frac{3x+2}{3}, \dots, \frac{a_n x + a_{n-1}}{a_n},$$

ce qui donnera, en vertu de (8),

$$(a_n x + a_{n-1})^2 - \left(x^2 + \frac{2a_{n-1}x + a_{n-2}}{a_n} \right) a_n^2 = (-1)^{n+1},$$

identité qui est valable pour une valeur quelconque de n ; c'est-à-dire que nous avons démontré la proposition, très connue:

III. Soit $n \geq 2$, les éléments de la suite de Fibonacci satisfont à la condition

$$(9) \quad a_{n-1}^2 - a_n a_{n-2} = (-1)^{n-1}.$$

Soit maintenant n un nombre pair, il résulte, en vertu de (9),

$$a_{2n} a_{2n-2} = a_{2n-1}^2 + 1;$$

c'est-à-dire que a_{2n} est toujours un nombre de la forme $4m+1$ ou $4m+2$.

III. Sur un problème algébrique.

On voit que la généralisation la plus idéale du problème de FERMAT est évidemment représentée par le problème suivant:

Soit

$$(1) \quad f(x) = a_0 x^{2p} + a_1 x^{2p-1} + \dots + a_{2p-1} x + a_{2p}$$

un polynôme entier d'un degré pair et non égal à un carré, savoir que les zéros de $f(x)$ ne sont pas tous d'un ordre de multiplicité pair, il s'agit de déterminer tous les polynômes entiers

$$\varphi_n(x) = \alpha_0 x^n + \alpha_1 x^{n-1} + \dots + \alpha_{n-1} x + \alpha_n$$

$$\psi_n(x) = \beta_0 x^{n-p} + \beta_1 x^{n-p-1} + \dots + \beta_{n-p-1} x + \beta_{n-p}$$

qui satisfont à l'identité

$$(2) \quad (\varphi_n(x))^2 - f(x) (\psi_n(x))^2 = (-1)^{n\epsilon}$$

et dont les coefficients sont de la même nature que ceux du polynôme donné $f(x)$.

Or, il saute aux yeux que ce problème n'admet pas généralement, pour $p > 1$, des solutions de la nature susdite.

En effet, l'identité en question étant du degré $2n$, elle donne précisément $2n + 1$ conditions entre les coefficients α , α , β , équations qui contiennent seulement

$$(n + 1) + (n - p + 1) = 2n - p + 2 < 2n + 1$$

inconnues, savoir les coefficients α et β .

Or, il est très facile de démontrer le théorème fondamental:

IV. Supposons qu'il existe deux polynômes entiers $\varphi_1(x)$ et $\psi_1(x)$ qui satisfont à une identité algébrique de la forme (2), cette même identité admet une infinité d'autres solutions, savoir

$$(3) \quad \varphi_m(x) = \sum_{s=0}^{\leq \frac{m}{2}} \binom{m}{2s} (\varphi_1(x))^{m-2s} (\psi_1(x))^{2s} (f(x))^s$$

$$(4) \quad \psi_m(x) = \sum_{s=0}^{\leq \frac{m-1}{2}} \binom{m}{2s+1} (\varphi_1(x))^{m-2s-1} (\psi_1(x))^{2s+1} (f(x))^s.$$

En effet, supposons tout d'abord que l'identité algébrique (2) ait deux solutions φ_1, ψ_1 et φ_2, ψ_2 , savoir

$$\begin{aligned} \varphi_1^2 - f\psi_1^2 &= (-1)^{\epsilon_1} \\ \varphi_2^2 - f\psi_2^2 &= (-1)^{\epsilon_2}, \end{aligned}$$

je dis que ces autres polynômes entiers

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} \varphi_3 &= \varphi_1 \varphi_2 + \psi_1 \psi_2 f \\ \psi_3 &= \psi_2 \varphi_1 + \psi_1 \varphi_2 f \end{aligned} \right.$$

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} \varphi_4 &= \varphi_1 \varphi_2 - f\psi_1 \psi_2 \\ \psi_4 &= \varphi_1 \psi_2 - \varphi_2 \psi_1 \end{aligned} \right.$$

satisfont à l'identité

$$(7) \quad (\varphi(x))^2 - f(x)(\psi(x))^2 = (-1)^{\epsilon_1 + \epsilon_2}.$$

Quant à la démonstration de ce postulat, on aura, en vertu de (5) et (6),

$$(\varphi_1 \pm \psi_1 \sqrt{f})(\varphi_2 \pm \psi_2 \sqrt{f}) = \varphi_3 \pm \psi_3 \sqrt{f}$$

$$(\varphi_1 \pm \psi_1 \sqrt{f})(\varphi_2 \mp \psi_2 \sqrt{f}) = \varphi_4 \pm \psi_4 \sqrt{f},$$

ce qui montrera que l'identité (7) admet les deux systèmes de solutions

$$\varphi(x) = \varphi_3, \quad \psi(x) = \psi_3$$

$$\varphi(x) = \varphi_4, \quad \psi(x) = \psi_4.$$

On voit du reste que le degré ou de φ_3 ou de φ_4 est précisément égal à la somme des degrés de $\varphi_1(x)$ et de $\varphi_2(x)$.

Supposons maintenant que l'identité algébrique (2) soit satisfaite par les polynomes entiers $\varphi_1(x)$ et $\psi_1(x)$, puis désignons par m un positif entier quelconque, nous aurons, en vertu de (3) et (4),

$$(\varphi_1(x) \pm \psi_1(x) \sqrt{f(x)})^m = \varphi_m(x) \pm \psi_m(x) \sqrt{f(x)},$$

ce qui donnera généralement

$$(8) \quad (\varphi_m(x))^2 - f(x)(\psi_m(x))^2 = (-1)^{m\epsilon},$$

pourvu que

$$(\varphi_1(x))^2 - f(x)(\psi_1(x))^2 = (-1)^\epsilon.$$

IV. Polynomes du second degré.

Étudions maintenant le cas exclu $p = 1$, et posons, pour simplifier les formules,

$$(1) \quad f(x) = a^2 x^2 + bx + c,$$

où il faut supposer par conséquent

$$(2) \quad b^2 - 4a^2c \neq 0,$$

nous avons tout d'abord à démontrer le théorème fondamental:

V. Soit n un positif entier quelconque, il existe toujours deux polynomes entiers $\varphi_n(x)$ et $\psi_n(x)$ du degré n , respectivement $n-1$, qui satisfont à l'identité algébrique

$$(3) \quad (\varphi_n(x))^2 - f(x) (\psi_n(x))^2 = (-1)^{n\epsilon},$$

où ϵ est un entier quelconque, pair ou impair.

A cet effet, nous étudions tout d'abord le cas $n = 1$, de sorte qu'il s'agit de déterminer les deux polynomes

$$\varphi_1(x) = \alpha x + \beta$$

$$\psi_1(x) = \gamma$$

qui satisfont à l'identité

$$(\alpha x + \beta)^2 - (a^2 x^2 + bx + c) \gamma^2 = (-1)^\epsilon,$$

ce qui donnera immédiatement

$$\alpha^2 = a^2 \gamma^2, \quad 2\alpha\beta = b\gamma^2, \quad \beta^2 - c\gamma^2 = (-1)^\epsilon.$$

Posons $\alpha = a\gamma,$

il résulte $2a\beta = b\gamma,$

ce qui donnera

$$\gamma^2 = \frac{4a^2}{(b^2 - 4a^2c)(-1)^\epsilon},$$

de sorte que nous aurons finalement

$$\alpha = \frac{2a^2}{\sqrt{(b^2 - 4a^2c)(-1)^\epsilon}}, \quad \beta = \frac{b}{\sqrt{(b^2 - 4a^2c)(-1)^\epsilon}}.$$

$$\gamma = \frac{2a}{\sqrt{(b^2 - 4a^2c)(-1)^\epsilon}},$$

où le signe de γ est arbitraire, et où il est de même permis de changer les signes et de α et de β .

Posons encore pour abrégé

$$(4) \quad \Omega = \sqrt{(b^2 - 4a^2c)(-1)^\epsilon},$$

nous aurons par conséquent

$$(5) \quad \varphi_1(x) = \frac{2a^2x + b}{\Omega}, \quad \psi_1(x) = \frac{2a}{\Omega},$$

ce qui donnera le système de solutions d'un degré quelconque

$$(6) \quad \varphi_n(x) = \frac{1}{\Omega^n} \cdot \sum_{s=0}^{\leq \frac{n}{2}} \binom{n}{2s} (2a^2x + b)^{n-2s} (2a)^{2s} (a^2x^2 + bx + c)^s$$

$$(7) \quad \psi_n(x) = \frac{1}{\Omega^n} \cdot \sum_{s=0}^{\leq \frac{n-1}{2}} \binom{n}{2s+1} (2a^2x + b)^{n-2s-1} (2a)^{2s+1} (a^2x^2 + bx + c)^s.$$

Quant aux solutions de l'identité algébrique (3), dont nous venons de démontrer l'existence, nous avons à démontrer cet autre théorème fondamental:

VI. Les polynômes entiers de x , déterminés par les formules (6) et (7), représentent tous les systèmes des polynômes entiers qui satisfont à l'identité algébrique (3).

En effet, soit

$$\Phi_n(x) = b_0x^n + b_1x^{n-1} + \dots + b_{n-1}x + b_n$$

$$\Psi_n(x) = c_0x^{n-1} + c_1x^{n-2} + \dots + c_{n-2}x + c_{n-1}$$

deux polynômes entiers qui satisfont à l'identité (3), on aura, en cherchant, dans cette identité, les coefficients des puissances x^{2n} , respectivement x^{2n-1} ,

$$b_0^2 = a^2c_0^2$$

$$2b_0b_1 = 2a^2c_0c_1 + bc_0^2,$$

ce qui donnera

$$(8) \quad \begin{cases} b_0 = ac_0 \\ 2ab_1 = 2a^2c_1 + bc_0. \end{cases}$$

Or, les deux polynômes entiers

$$(9) \quad \begin{cases} \Phi(x) = \Phi_n(x)\varphi_1(x) - f(x)\Psi_n(x)\psi_1(x) \\ \Psi(x) = \Psi_n(x)\varphi_1(x) - \Phi_n(x)\psi_1(x) \end{cases}$$

sont des solutions d'une identité de la forme (3), et on voit, en vertu de (8), que le degré de $\Psi(x)$ ne peut jamais dépasser $n - 2$, c'est-à-dire que $\Phi(x)$ est du degré $n - 1$ au plus.

De plus, je dis que les polynomes $\Phi(x)$ et $\Psi(x)$, définis par les formules (9) sont précisément des degrés $n - 1$ respectivement $n - 2$, parce que nous aurons, en vertu de (9),

$$\begin{aligned} \pm \Phi_n(x) &= \varphi_1(x) \Phi(x) + \psi_1(x) \Psi(x) f(x) \\ \pm \Psi_n(x) &= \psi_1(x) \Phi(x) + \varphi_1(x) \Psi(x). \end{aligned}$$

Cela posé, soit tout d'abord $n = 2$, on aura par conséquent

$$\Phi(x) = \varphi_1(x), \quad \Psi(x) = \psi_1(x),$$

ce qui donnera

$$\Phi_2(x) = \varphi_2(x), \quad \Psi_2(x) = \psi_2(x),$$

et la conclusion de n à $n + 1$ est évidente.

On voit que le théorème VI se présente aussi sous cette autre forme, fondamentale dans ce qui suit:

VII. Soient a, b, c des nombres complexes, assujettis à satisfaire aux deux conditions

$$a \neq 0, \quad b^2 \neq 4a^2c,$$

mais étant du reste arbitraires, il existe deux et seulement deux polynomes $\varphi_n(x)$ et $\psi_n(x)$ du degré n , respectivement $n - 1$, qui satisfont à l'identité algébrique

$$(\varphi_n(x))^2 - (ax^2 + bx + c)(\psi_n(x))^2 = (-1)^{n\epsilon}.$$

Quant à la racine carrée du polynome $f(x)$ qui figure dans l'identité algébrique générale (3), on trouvera immédiatement la fraction continue périodique

$$(10) \quad \sqrt{a^2x + bx + c} = \left[ax + \frac{b}{2a}, \left(\frac{2ax + \frac{b}{a}}{c - \frac{b^2}{4a^2}}, 2ax + \frac{b}{a} \right) \right],$$

dont les deux premières réduites deviennent

$$(11) \quad \frac{ax + \frac{b}{2a}}{1}, \quad \frac{\frac{2\left(ax + \frac{b}{2a}\right)^2}{c - \frac{b^2}{4a^2}} + 1}{\frac{2ax + \frac{b}{a}}{c - \frac{b^2}{4a^2}}};$$

c'est-à-dire que la fraction continue (10) conduira seulement aux solutions $\varphi_{2n}(x)$, $\psi_{2n}(x)$ de l'identité algébrique (3), tandis qu'il est impossible d'obtenir, par ce point de vue, les solutions $\varphi_{2n-1}(x)$, $\psi_{2n-1}(x)$.

Dans l'article VI nous avons à étudier plus amplement les propriétés de la fraction continue (10).

V. Solutions aux coefficients entiers.

Supposons maintenant entiers les coefficients a , b , c qui figurent dans le polynome

$$(1) \quad f(x) = a^2x^2 + bx + c,$$

les solutions aux coefficients entiers, $\Phi_n(x)$ et $\Psi_n(x)$, de l'identité algébrique

$$(2) \quad (\Phi_n(x))^2 - f(x)(\Psi_n(x))^2 = (-1)^n$$

présentent un intérêt particulier.

Or, de telles solutions aux coefficients entiers étant à chercher parmi les solutions générales, formées à l'aide des formules (6) et (7) de l'article précédent, il est très facile de démontrer le théorème général:

VIII. Supposons que l'identité algébrique sus-dite admette des solutions aux coefficients entiers, puis supposons que $\varphi_p(x)$ et $\psi_p(x)$ soient les pre-

mières des solutions générales qui aient des coefficients entiers, la suite

$$(3) \quad \varphi_p(x), \psi_p(x); \varphi_{2p}(x), \psi_{2p}(x); \dots; \varphi_{np}(x), \psi_{np}(x); \dots$$

représente toutes les solutions aux coefficients entiers.

En effet, supposons entiers les coefficients de $\varphi_p(x)$ et de $\psi_p(x)$, les formules

$$(4) \quad \varphi_{np}(x) = \sum_{s=0}^{\leq \frac{n}{2}} \binom{n}{2s} (\varphi_p(x))^{n-2s} (\psi_p(x))^{2s} (f(x))^s$$

$$(5) \quad \psi_{np}(x) = \sum_{s=0}^{\leq \frac{n-1}{2}} \binom{n}{2s+1} (\varphi_p(x))^{n-2s-1} (\psi_p(x))^{2s+1} (f(x))^s,$$

tirées directement des formules générales (3) et (4) de l'article III, montrent clairement que tous les polynomes de la suite (3) ont des coefficients entiers.

Inversement, supposons que les polynomes

$$\varphi_{np+r}(x), \psi_{np+r}(x), \quad 1 \leq r \leq p-1,$$

aient des coefficients entiers, les deux autres polynomes

$$\pm \varphi_r(x) = \varphi_{np+r}(x) \varphi_{np}(x) - \psi_{np+r}(x) \psi_{np}(x) f(x)$$

$$\pm \psi_r(x) = \varphi_{np+r}(x) \psi_{np}(x) - \psi_{np+r}(x) \varphi_{np}(x)$$

auront la même propriété, ce qui est impossible, parce que $r < p$, et nous avons supposé que $\varphi_p(x)$ et $\psi_p(x)$ soient les premières des solutions générales, dont les coefficients soient des nombres entiers.

Remarquons maintenant que les expressions de $\varphi_n(x)$ et de $\psi_n(x)$, indiquées par les formules (6) et (7) de l'article précédent, contiennent le diviseur commun Ω^n , où

$$\Omega = \sqrt[4]{(-1)^\varepsilon (b^2 - 4a^2c)},$$

puis supposons $\varepsilon = 1$, il résulte immédiatement:

IX. Supposons que l'identité algébrique

$$(\varphi(x))^2 - f(x)(\psi(x))^2 = -1$$

admette des solutions $\varphi(x)$, $\psi(x)$ aux coefficients entiers, la différence $4a^2c - b^2$ doit nécessairement être un carré, condition nécessaire qui n'est pas généralement suffisante aussi.

Quant au problème qui nous occupe ici, il n'est pas généralement résoluble, savoir il n'existe pas généralement des polynomes $\varphi(x)$, $\psi(x)$ aux coefficients entiers qui satisfont à l'identité algébrique (2).

Soit par exemple

$$f(x) = 4x^2 + 4x + 7,$$

on aura

$$4a^2c - b^2 = 96, \quad \Omega = 4\sqrt{6},$$

ce qui donnera

$$\varphi_1(x) = \frac{2x+1}{\sqrt{6}}, \quad \psi_1(x) = \frac{1}{\sqrt{6}}$$

$$\varphi_2(x) = \frac{4x^2+4x+4}{3}, \quad \psi_2(x) = \frac{2x+1}{3}.$$

Déterminons ensuite, en vertu des formules (4) et (5), les $\varphi_{2n}(x)$ et les $\psi_{2n}(x)$, les coefficients de x^{2n} , respectivement de x^{2n-1} , deviennent tous deux

$$\frac{2^{2n-1}}{3^n}.$$

Or, nous avons à démontrer le théorème général:

X. Il existe une infinité de polynomes du second degré $f(x)$, pour lesquels l'identité algébrique (2) admet, comme solutions, des polynomes entiers

$\Phi_n(x)$, $\Psi_n(x)$ étant d'un degré quelconque et ayant des coefficients entiers. Ces polynomes sont ou

$$f(x) = \gamma^2 x^2 + 2\beta x + c,$$

dont les coefficients entiers satisfont à la condition

$$\beta^2 - c\gamma^2 = \pm 1,$$

ou

$$f(x) = 2\gamma^2 x^2 + \beta x + c,$$

où il faut déterminer les coefficients entiers de sorte que

$$\beta^2 - 4c\gamma^2 = +1.$$

En effet, supposons donnés les coefficients entiers a , b , c , il s'agit de déterminer les trois nombres entiers α , β , γ , tels que

$$(\alpha x + \beta)^2 - (a^2 x^2 + bx + c)\gamma^2 = \pm 1,$$

ce qui donnera tout d'abord

$$(6) \quad \beta^2 - c\gamma^2 = \pm 1.$$

Choisissons maintenant un système quelconque de solutions entières de cette équation indéterminée, ce qui détermine β et γ , nous avons encore à résoudre les deux autres équations

$$\alpha = a\gamma, \quad 2\alpha\beta = b\gamma^2,$$

ce qui donnera

$$2a\beta = b\gamma.$$

Or, β et γ étant sans diviseur commun, on aura nécessairement

$$b = k\beta,$$

où k est un nombre entier, ce qui donnera

$$a = \frac{k\gamma}{2}, \quad \alpha = \frac{k\gamma^2}{2}.$$

Soit maintenant γ un nombre impair, k doit être pair, savoir $k = 2k_1$, et on aura par conséquent

$$f(x) = k_1^2 \gamma^2 x^2 + 2k_1 \beta x + c;$$

posons ensuite $k_1x = x_1$, puis remplaçons x_1 par x , nous aurons

$$(7) \quad f(x) = \gamma^2 x^2 + 2\beta x + c,$$

où β et γ satisfont à l'équation indéterminée (6), ce qui donnera

$$(8) \quad \varphi_1(x) = \gamma^2 x + \beta, \quad \psi_1(x) = \gamma.$$

Soit, au contraire, γ un nombre pair, savoir $\gamma = 2\gamma_1$, il résulte

$$f(x) = 4\gamma_1^2 k^2 x^2 + 2k\beta x + c;$$

posons ensuite $2kx = x_1$, puis introduisons x au lieu de x_1 et γ au lieu de γ_1 , nous aurons

$$(9) \quad f(x) = \gamma^2 x^2 + \beta x + c$$

$$(10) \quad \varphi_1(x) = 2\gamma^2 x + \beta, \quad \psi_1(x) = 2\gamma,$$

où il faut supposer par conséquent

$$(11) \quad \beta^2 - 4c\gamma^2 = +1,$$

parce que l'équation correspondante $\beta^2 - 4\gamma^2 = -1$ n'admet pas des solutions entières.

VI. Remarques sur les méthodes diverses.

Revenons maintenant à l'identité algébrique

$$(1) \quad (\varphi(x))^2 - f(x)(\psi(x))^2 = \pm 1,$$

où

$$(2) \quad f(x) = a^2 x^2 + bx + c,$$

puis supposons possible un développement en fraction continue périodique de la forme

$$(3) \quad \sqrt{f(x)} = [\varphi, (\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_{n-1}, 2\varphi)],$$

où les φ sont des polynomes entiers de x , qui ont des coefficients entiers, et qui satisfont aux conditions

$$(4) \quad \varphi_r = \varphi_{n-r}, \quad 1 \leq r \leq n-1.$$

Supposons ensuite que tous ces polynomes entiers φ_r

soient des positifs entiers, pourvu que x soit égal à un positif entier quelconque qui dépasse une certaine limite, la fraction continue (3) est parfaitement déterminée.

Or, il est très intéressant, ce me semble, que la méthode, indiquée par les formules générales (6) et (7) de l'article IV, peut conduire plus rapidement à la résolution de l'identité (1) que la fraction continue (3), ce qui saute aux yeux dans l'étude des exemples convenables.

Exemple I:

$$f(x) = 4x^2 + 4x - 3 = (2x + 1)^2 - 4;$$

on trouvera la fraction continue de la forme (3)

$$\sqrt{f(x)} = [2x, (1, x-1, 2, x-1, 1, 4x)];$$

c'est-à-dire qu'il faut calculer les six premières réduites de cette fraction continue pour obtenir les premières solutions de l'identité correspondante (1).

Appliquons maintenant notre méthode nouvelle, puis posons

$$\Omega^2 = b^2 - 4a^2c = 64, \quad \Omega = 8,$$

nous aurons déjà les premières solutions de l'identité susdite représentées par

$$\varphi_3(x) = 4x^3 + 6x^2 - 1, \quad \psi_3(x) = 2x^2 + 2x.$$

Exemple II:

$$\sqrt{x^2 - 2} = [x - 1, (1, x - 2, 1, 2x - 2)];$$

dans ce cas nous aurons

$$\varphi_2(x) = x^2 - 1, \quad \psi_2(x) = x,$$

tandis qu'il faut calculer les quatre premières réduites de la fraction continue.

Exemple III:

$$\sqrt{4x^2 - 4} = [2x - 1, (1, x - 2, 1, 4x - 2)];$$

on trouve ici

$$\varphi_2(x) = 2x^2 - 1, \quad \psi_2(x) = x.$$

Exemple IV:

$$\sqrt{(2x+1)^2 + 4} = [2x+1, (x, 1, 1, x, 4x+2)];$$

notre méthode nouvelle donnera ici

$$\varphi_1(x) = 2x+2, \quad \psi_1(x) = 1,$$

et nous aurons par conséquent

$$(\varphi_1(x))^2 - (4x^2 + 4x + 5)(\psi_1(x))^2 = -1,$$

tandis que les polynomes $f(x)$, qui figurent dans les trois premiers exemples, ne permettent pas des solutions aux coefficients entiers d'une identité de cette forme.

Supposons maintenant, dans la fraction continue (3), $n = 1$, savoir

$$(5) \quad \sqrt{f(x)} = [\varphi, (\varphi_1, 2\varphi)],$$

cette fraction continue n'est pas généralement identique à celle obtenue par la formule générale (10) de l'article IV, ce qui est évident, en vertu des exemples suivants:

Exemple I:

$$\sqrt{x^2 - 1} = [x - 1, (1, 2x - 2)] = [x, (-x, 2x)]$$

Exemple II:

$$\sqrt{x^2 + x} = [x, (2, 2x)] = [x + \frac{1}{2}, (-8x - 4, 2x + 1)].$$

Or, il peut arriver que les deux fractions continues en question deviennent identiques, ce qui a lieu pour les fonctions

$$\sqrt{4x^2 + 4} = [2x, (x, 4x)]$$

$$\sqrt{x^2 + 2} = [x, (x, 2x)],$$

conséquences immédiates des relations

$$b = 0, \quad 2a \equiv 0 \pmod{c}.$$

Soit, en dernier lieu, la fraction continue (3) de la forme

$$(6) \quad \sqrt{f(x)} = [\varphi, (2\varphi)],$$

la fraction continue (10) de l'article IV ne donne que les solutions aux indices pairs.

Exemple:

$$\sqrt{x^2 + 1} = [x, (2x)] = [x, (2x, 2x)].$$

Désignons maintenant, pour donner une dernière application de notre méthode générale, par m un positif entier qui n'est pas égal à un carré, puis choisissons les quatre nombres entiers, a, b, c, p , de sorte que

$$(7) \quad a^2 p^2 + bp + c = m,$$

nous aurons, pour le polynome entier

$$f(x) = a^2 x^2 + bx + c,$$

la relation

$$(8) \quad f(p) = m.$$

Appliquons maintenant notre méthode générale pour résoudre l'identité algébrique (1), qui correspond au polynome $f(x)$ ainsi déterminé, les valeurs numériques

$$\varphi_{2n}(p) = A_{2n}, \quad \psi_{2n}(p) = B_{2n}$$

sont toujours des nombres rationnels qui satisfont à l'équation indéterminée

$$A_{2n}^2 - mB_{2n}^2 = 1.$$

Supposons que l'équation indéterminée (7) admette plusieurs solutions, il est évident que l'identité algébrique, qui correspond à une de ces solutions, conduira aux solutions en nombres entiers de l'équation indéterminée

$$x^2 - my^2 = \pm 1.$$

Soit par exemple $m = 5$, on aura

$$f(x) = 4x^2 + 1, \quad f(1) = 5,$$

et la méthode susdite donnera

$$\varphi_1(x) = 2x, \quad \psi_1(x) = 1,$$

de sorte que l'on trouvera, pour $x = 1$, toutes les solutions entières de l'équation indéterminée

$$(9) \quad x^2 - 5y^2 = \pm 1.$$

On aura de même

$$f(x) = x^2 + 4, \quad f(1) = 5,$$

ce qui donnera

$$\varphi_3(x) = \frac{x^3 + 3x}{2}, \quad \psi_3(x) = \frac{x^2 + 1}{2};$$

c'est-à-dire que les nombres entiers

$$\varphi_{3n}(1), \quad \psi_{3n}(1)$$

représentent toutes les solutions entières de l'équation indéterminée (9).

Soit, en dernier lieu

$$f(x) = 4x^2 - 2x + 3, \quad f(1) = 5,$$

on ne trouvera jamais des solutions entières de l'équation indéterminée susdite.

MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

1. BIND (Kr. 8,80):

Kr. Ø.

1. CHRISTIANSEN, C.: Experimentalundersøgelser over Gnidnings-elektricitetens Oprindelse. VI. 1917	0.25
2. KNUDSEN, MARTIN: Fordampning fra Krystaloverflader. 1917.	0.25
3. BRØNSTED, J. N., og PETERSEN, AGNES: Undersøgelser over Om-dannelsen af reciproke Saltpar, samt over Benzidin-Benzidinsulfat-Ligevægten. Affinitetsstudier XI. 1917	0.60
4. ANDERSEN, A. F.: Sur la multiplication de séries absolument convergentes par des séries sommables par la méthode de Cesàro. 1918	0.90
5. BRØNSTED, J. N.: En thermodynamisk Relation mellem Blandingsaffiniteterne i delvis mættede Opløsninger og dens Anven-delse til Affinitetsbestemmelse. Affinitetsstudier XII. 1918 ...	0.90
6. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les polynomes d'Hermite. 1918	1.75
7. PEDERSEN, P. O.: Om Townsends Teori for Stødionisation. 1918	0.30
8. KØHL, TORVALD: Stjernesked over Danmark og nærmeste Om-lande 1913—1917. 1918	0.30
9. TSCHERNING, M.: Moyens de contrôle de verres de lunettes et de systèmes optiques en général. 1918	0.45
10. TSCHERNING, M.: Une échelle de clarté, et remarques sur la vision à faible éclairage. 1918.....	0.70
11. PEDERSEN, P. O.: On the Lichtenberg Figures. Part I. A preli-minary investigation. 1919	1.75
12. KROGH, AUGUST: The Composition of the Atmosphere. An ac-count of preliminary investigations and a programme. 1919 ..	0.45
13. HARTMANN, JUL.: Om en ny Metode til Frembringelse af Lyd-svingninger. 1919	1.25
14. CHRISTIANSEN, J. A.: On the Reaction between Hydrogen and Bromine. 1919	0.65
15. TSCHERNING, M.: La théorie de Gauss appliquée à la réfraction par incidence oblique. 1919	1.25

2. BIND (Kr. 12,95):

1. WINTHER, CHR.: The photochemical Decomposition of Hydrogen Peroxide. 1920.....	0.60
2. WINTHER, CHR.: The photochemical Oxidation af Hydriodic Acid. 1920	0.90
3. WINTHER, CHR.: The photochemical Efficiency of the absorbed Radiation. 1920.....	1.15
4. ZEUTHEN, H. G.: Sur l'origine de l'algèbre. 1919	2.25
5. MITTAG-LEFFLER, G.: Talet. Inledning till teorien för analytiska funktioner. 1920	2.00

	Kr. Ø,
6. CHRISTIANSEN, C. og CHRISTIANSEN, JOHANNE: Experimentalundersøgelser over Gnidningselektricitetens Oprindelse. VII. 1919	1.15
7. CHRISTIANSEN, C.: Experimentalundersøgelser over Gnidningselektricitetens Oprindelse. VIII. 1919	0.60
8. HARTMANN, JUL.: Overfladespændingens Indflydelse ved Udstrømning af en Vædske i Straaleform. 1919	1.15
9. FAURHOLT, CARL: Über den Nachweis von Chlorid neben Bromid. 1919	0.50
10. BRØNSTED, J. N.: On the Solubility of Salts in Salt Solutions. Studies on Solubility I. 1919	1.50
11. HOLST, HELGE: Die kausale Relativitätsforderung und Einsteins Relativitätstheorie. 1919	2.00
12. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les Polynomes de Stirling. 1920	3.50

3. BIND:

1. THORKELSSON, THORKELL: Undersøgelse af nogle varme Kilder paa Nordisland. 1920	1.00
2. PÁL, JULIUS: Über ein elementares Variationsproblem. 1920	1.15
3. WEBER, SOPHUS: Et Metals Fordampningshastighed i en Luftart. 1920	0.50
4. WEBER, SOPHUS: Note om Kvægsølvets kritiske Konstanter. 1920	0.40
5. JUEL, C.: Note über die paaren Zweigen einer ebenen Elementarkurve vierter Ordnung. 1920	0.50
6. JUEL, C.: Die Elementarfläche dritter Ordnung mit vier konischen Doppelpunkten. 1920	0.50
7. RØRDAM, H. N. K.: Benzoe- og Toluylsyernerens absolute Affinitet overfor een og samme Base. 1920	1.00
8. MOLLERUP, JOHANNES: Une méthode de sommabilité par des moyennes éloignées. 1920	1.00
9. BRØNSTED, J. N.: On the Applicability of the Gas Laws to strong Electrolytes, II. 1920	0.75
10. NIELSEN, NIELS: Note sur une classe de séries trigonométriques. 1921	0.50
11. HANSEN, H. M. und JACOBSEN, J. C.: Ueber die magnetische Zerlegung der Feinstrukturkomponenten der Linien des Heliumfunktenspektrums. Mit 1 Tafel. 1921	1.40
12. HEVESY, G.: Über die Unterscheidung zwischen elektrolytischer und metallischer Stromleitung in festen und geschmolzenen Verbindungen. 1921	0.75
13. HEVESY, G.: Über den Zusammenhang zwischen Siedepunkt und Leitfähigkeit elektrolytisch leitender Flüssigkeiten. 1921	0.60
14. FOGH, I.: Über die Entdeckung des Aluminiums durch Oersted im Jahre 1825. 1921	0.60
15. FOGH, I.: Zur Kenntniss des Aluminiumamalgams. Mit 1 Tafel. 1921	0.75

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 17.

BERTRANDS PROBLEM

AF

VALDEMAR LARSEN



KØBENHAVN

HØVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1921

Pris: Kr. 1,25.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs videnskabelige Meddelelser udkommer fra 1917 indtil videre i følgende Rækker:

Historisk-filologiske Meddelelser,
Filosofiske Meddelelser,
Mathematisk-fysiske Meddelelser,
Biologiske Meddelelser.

Prisen for de enkelte Hefter er 50 Øre pr. Ark med et Tillæg af 50 Øre for hver Tavle eller 75 Øre for hver Dobbelttavle.

Hele Bind sælges dog 25⁰/₀ billigere.

Selskabets Hovedkommissionær er *Andr. Fred. Høst & Søn*,
Kgl. Hof-Boghandel, København.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 17.

BERTRANDS PROBLEM

AF

VALDEMAR LARSEN



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1921

FORORD

Efterfølgende Meddelelse er et Uddrag af en Afhandling om »Bertrand's Problem«, som afdøde Adjunkt Valdemar Larsen havde udarbejdet, og som efter Forf.'s Død blev indsendt til Videnskabernes Selskab. Manuskriptet til Afhandlingen vil blive deponeret i det kgl. Bibliotek.

Afhandlingen omhandler de Kraftlove, der lader en fri Partikel beskrive et Keglesnit, uafhængig af Begyndelsesbetingelserne. I det foreliggende Afsnit undersøges de Kraftlove, der baade afhænger af Partiklens Sted og Hastighed. Dette Emne er i den nyeste Tid behandlet af P. J. Suchar, der finder 8 forskellige Kraftlove. Forf. af nærværende Arbejde føjer hertil 2 nye, hidtil ikke omtalte Kraftlove, der ogsaa tilfredsstillende Betingelserne. Til Vejledning for Læseren fremsættes nedenstaaende indledende Bemærkninger, udtagne af Afhandlingens forudgaaende Afsnit.

J. HJELMSLEV.

Kraften maa under de givne Betingelser være en Centralkraft. Kraftcentret lægges i Begyndelsespunktet af et retvinklet Koordinatsystem, og Kraftens Størrelse, regnet paa sædvanlig Maade, betegnes med R . Man har da i alle Tilfælde følgende Bevægelsesligninger:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -R \frac{x}{r}, \quad \frac{d^2y}{dt^2} = -R \frac{y}{r}.$$

Da Banen er et Keglesnit, har man

$$\frac{d^3}{dx^3} \left(\left(\frac{d^2y}{dx^2} \right)^{-\frac{2}{3}} \right) = 0, \quad \frac{d^3}{dy^3} \left(\left(\frac{d^2x}{dy^2} \right)^{-\frac{2}{3}} \right) = 0,$$

hvoraf følger

$$\left(\frac{d^2y}{dx^2} \right)^{-\frac{2}{3}} = P, \quad \left(\frac{d^2x}{dy^2} \right)^{-\frac{2}{3}} = Q,$$

idet P og Q betegner Polynomier af 2. Grad i henholdsvis x og y . Man har nu

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)^3 \frac{d^2y}{dx^2} = \frac{dx}{dt} \frac{d^2y}{dt^2} - \frac{dy}{dt} \frac{d^2x}{dt^2} = c \cdot \frac{R}{r},$$

altsaa

$$\left(\frac{d^2y}{dx^2} \right)^{-\frac{1}{3}} = \frac{dx}{dt} \left(\frac{cR}{r} \right)^{-\frac{1}{3}} = \sqrt{P},$$

og paa lignende Maade

$$\left(\frac{d^2x}{dy^2} \right)^{-\frac{1}{3}} = \frac{dy}{dt} \left(\frac{cR}{r} \right)^{-\frac{1}{3}} = \sqrt{Q},$$

hvoraf, da

$$x \frac{dy}{dt} - y \frac{dx}{dt} = c,$$

$$R = \frac{c^2 r}{(x\sqrt{Q} - y\sqrt{P})^3}.$$

Er nu Banekurvens Ligning

$$Ax^2 + 2Bxy + Cy^2 + 2Dx + 2Ey + F = 0$$

har man

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{Ax + By + D}{Bx + Cy + E} = \frac{\sqrt{Q}}{\sqrt{P}},$$

som kan tilfredsstilles af

$$\sqrt{Q} = -K(Ax + By + D),$$

$$\sqrt{P} = K(Bx + Cy + E),$$

hvor K er en Konstant.

Derved faas, idet k er en ny Konstant:

$$R = \frac{kc^2 r}{(Dx + Ey + F)^3}, \quad (1)$$

der atter ved Keglesnittets Ligning lader sig omskrive til

$$R = \frac{kc^2 r}{[(D^2 - AF)x^2 + 2(DE - BF)xy + (E^2 - CF)y^2]^{\frac{3}{2}}} \quad (2)$$

Disse Udtryk for Kraften vil finde Anvendelse i det følgende.

XII.

Vi har i det foregaaende bevist, at der findes to og kun to Kraftlove, under Paavirkning af hvilke en Partikel altid beskriver et Keglesnit, hvordan end Begyndelsesbetingelserne er, naar Kraften skal være en Funktion af Angrebepunktets Coordinater. Vi vil nu løse det almindelige Problem og antage, at Kraften ikke alene er en Funktion af Angrebepunk-

tets Coordinater x og y , men ogsaa af Hastighedskomponenterne x' og y' i Punktet. Kraften er ifølge det foregaaende rettet mod et fast Punkt eller parallel med en fast Retning;¹ det sidste specielle Tilfælde vil vi i det følgende lade ude af Betragtning, idet Undersøgelsen heraf kan gennemføres paa lignende Maade i alle Tilfælde, som vi har gjort, da Kraften var en Funktion af x og y alene.

Vi vil først undersøge Sagen, naar Kraften² er en Funktion af to af de Variable x , y , x' og y' . Disse 4 Variable skal tilfredsstillende følgende Relationer:

$$(I) \quad Ax^2 + 2Bxy + Cy^2 + 2Dx + 2Ey + F = 0,$$

$$(II) \quad (Ax + By + D)x' + (Bx + Cy + E)y' = 0,$$

$$(III) \quad yx' - xy' = c,$$

heraf

$$\frac{x'}{Bx + Cy + E} = \frac{-y'}{Ax + By + D} = \frac{yx' - xy'}{Ax^2 + 2Bxy + Cy^2 + Dx + Ey} = \frac{c}{Dx + Ey + F}$$

De to første Forhold faas af II; det tredje Forhold faas af de to første ved at multiplicere i Tæller og Nævner med henholdsvis x og y og derefter addere; ved Brug af Keglesnittets Ligning faas det fjerde Forhold af det tredje, idet Tælleren omskrives ved III.

Af de to første og det sidste Forhold faas to Ligninger mellem x , y og x' , y' ; heraf og af Keglesnittets Ligning kan der dannes følgende Relationer:

1) En Relation mellem x' og y' af anden Grad.

2) 4 Relationer mellem en Hastighedskomponent og en Coordinat. Hver af disse er i Almindelighed af fjerde Grad, men kan specielt reduceres til anden Grad.

¹ Beviset herfor beror simpelthen paa, at konsekutive Kraftlinier maa skære hinanden (eller være parallelle). (Udg.)

² Her og ofte i det følgende er Ordet »Kraft« brugt som Udtryk for $R:r$. (Udg.)

Alle disse Relationer indeholder foruden Konstanterne i I tillige Arealkonstanten c .

Vi ser heraf, som da Kraften var en Funktion af Angrebspunktets Coordinater, at eventuelle Kraftlove, som tilfredsstillter Problemet, ikke kan indeholde mere end 3 Konstanter; hvis det er muligt at finde to Kraftlove som indeholder to af de fire Variable x, y, x' og y' , lad os som Exempel tænke os to Kraftlove, der alene afhænger af x' og y' , som tilfredsstillter Problemet, bliver Spørgsmaalet om der findes flere end disse to Kraftlove, som alene indeholder x' og y' , afgjort ved, om det er muligt af de derved fremkomne to lige store Forhold at danne et nyt Forhold der er lig med de givne, og som ikke indeholder mere end 3 Konstanter; thi var det muligt at finde andre, kunde vi opstille flere Relationer mellem x' og y' , men Betingelsen, at Kurven er et Keglesnit, giver kun én saadan. Det samme gælder om x', x og y', y o. s. v. Følgende Tilfælde maa altsaa undersøges:

1. Kraften er en Funktion af x' og y' .
2. Kraften er en Funktion af x', y eller x, y' .
3. Kraften er en Funktion af x', x eller y', y .

Kraftlovene, der indeholder x, x' og y, y' , er ikke forskellige; den ene er dannet af den anden ved Ombytning af Axerne. Det samme gælder om Kraftlovene, der indeholder x', y og x, y' ; de er altsaa kun formelt forskellige Udtryk for Kraften.

Det bemærkes, at vi her og i det følgende bruger Betegnelserne »Udtryk for Kraften« og »Kraftlove« i det væsentlige i samme Betydning. Coordinatsystemets Begyndelsespunkt er altid i Kraftcentrum; ved en eller anden Beliggenhed af Coordinatsystemet er det muligt at danne et eller andet Antal Udtryk for Kraften, men to saadanne Udtryk regnes

for een Kraftlov, hvis det er muligt at transformere det ene til det andet ved Drejning af Coordinataxerne.

XIII.

I det foregaaende fandt vi følgende Proportioner:

$$\frac{x'}{Bx + Cy + E} = \frac{-y'}{Ax + By + D} = \frac{c}{Dx + Ey + F}. \quad (a)$$

Vi multiplicerer det andet og tredie Forhold i For- og Efterled med henholdsvis D og A , danner af disse to et nyt Forhold ved som Forled at tage Differensen mellem Forleddene og som Efterled at tage Differensen mellem Efterleddene, derved faas, idet det nye Forhold er lig hvert af de givne:

$$\frac{c}{Dx + Ey + F} = \frac{cA + Dy'}{(EA - BD)y + AF - D^2}.$$

Indsættes det fundne Udtryk i Formlen (se S. 5):

$$R = \frac{kc^2 r}{(Dx + Ey + F)^3}, \quad (1)$$

faas:

$$R = \frac{k(cA + Dy')^3 r}{c[(EA - BD)y + AF - D^2]^3}. \quad (3)$$

Af (a) faas paa lignende Maade:

$$\begin{aligned} \frac{c}{Dx + Ey + F} &= \frac{cB - Dx'}{(EB - DC)y + BF - ED} = \\ \frac{cB + Ey'}{(DB - AE)x + BF - ED} &= \frac{cC - Ex'}{(DC - EB)x + CF - E^2}. \end{aligned}$$

Heraf faas følgende Udtryk for Kraften:

$$R = \frac{k(cB - Dx')^3 r}{[(EB - DC)y + BF - ED]^3 c} \quad (4)$$

$$R = \frac{k(cB + Ey')^3 r}{c[(DB - AE)x + BF - ED]^3} \quad (5)$$

$$R = \frac{k(cC - Ex')^3 r}{[(DC - EB)x + CF - E^2]^3 c} \quad (6)$$

Ved at eliminere x og y af (a) faar man:

$$\frac{(cA + Dy')(EB - CD) - (cB - x'D)(EA - BD)}{(AF - D^2)(BE - CD) - (BF - ED)(EA - BD)} = \frac{c}{Dx + Ey + F},$$

og ved at Indsættelse af dette fremkommer:

$$R = \frac{k [(cA + Dy')(EB - CD) - (cB - Dx')(AE - BD)]^3 r}{c [(AF - D^2)(EB - CD) - (BF - ED)(EA - BD)]^3}. \quad (7)$$

Man har identisk:

$$(Dx + Ey + F)^2 = (D^2 - AF)x^2 + 2(DE - BF)xy + (E^2 - CF)y^2;$$

altsaa have:

$$\frac{x'^2}{(Bx + Cy + E)^2} = \frac{y'^2}{(Ax + By + D)^2} = \frac{c^2}{(D^2 - AF)x^2 + 2(DE - BF)xy + (E^2 - CF)y^2}.$$

Af Keglesnittets Ligning faas let:

$$(Bx + Cy + E)^2 = (B^2 - AC)x^2 + 2(BE - DC)x + E^2 - CF,$$

$$(Ax + By + C)^2 = (B^2 - AC)y^2 + 2(BD - AE)y + D^2 - AF.$$

Ved Indsættelse af dette i Kraftloven (se S. 5):

$$R = \frac{kc^2 r}{[(D^2 - AF)x^2 + 2(DE - BF)xy + (E^2 - CF)y^2]^{\frac{3}{2}}}. \quad (2)$$

fremkommer følgende to Udtryk:

$$R = \frac{kx'^3 r}{c [(B^2 - AC)x^2 + 2(BE - DC)x + E^2 - CF]^{\frac{3}{2}}} \quad (8)$$

$$R = \frac{ky'^3 r}{c [(B^2 - AC)y^2 + 2(BD - AE)y + D^2 - AF]^{\frac{3}{2}}} \quad (9)$$

Af de to første Forhold i (a) dannes let følgende Forhold:

$$\frac{x'^2}{(Bx + Cy + E)^2} = \frac{y'^2}{(Ax + By + D)^2} =$$

$$\frac{-x'y'}{(Ax + By + D)(Bx + Cy + E)}.$$

Ved at multiplicere disse tre Forhold i For- og Efterled med henholdsvis A , C og $2B$ og heraf danne et nyt Forhold, der er lig med de givne, ved som Forled at tage Summen af de to første Forled minus det tredje Forled og som Efterled Summen af de to første's Efterled minus det tredje Efterled, faar man ved Brug af Keglesnittets Ligning følgende Forhold, der ikke indeholder x og y :

$$\frac{Ax'^2 + 2Bx'y' + Cy'^2}{D^2C - E^2A - 2BDE - F(AC - B^2)}.$$

Dette indsættes i (1); derved fremkommer:

$$R = \frac{k(Ax' + 2Bx'y' + Cy'^2)^{\frac{3}{2}} r}{c[D^2C + E^2A - 2BDE - F(AC - B^2)]^{\frac{3}{2}}}. \quad (10)$$

Alle de Kraftlove, som vi har fundet, kan skrives paa en saadan Form, at de kun indeholder tre Konstanter; der er derfor Mulighed for, at de tilfredsstiller Problemet.

Derimellem er to Kraftlove, som kun indeholder de Variable x' og y' , og de derved fremkomne lige store Forhold er saadanne, at der ikke kan dannes et nyt Forhold, der er lig disse og kun indeholder 3 Konstanter, der er derfor ikke Mulighed for flere Kraftlove, der alene indeholder x' og y' . — To Kraftlove indeholder kun de Variable x og x' , heraf faar vi de to lige store Forhold:

$$\frac{x'^2}{(B^2 - AC)x^2 + 2(BE - DC)x + E^2 - CF} =$$

$$\frac{(Ex' - cC)^2}{[(EB - DC)x - E^2 - CF]^2} = \frac{x'^2 CF - 2CEcx' + c^2 C^2}{x^2 [(EB - DC)^2 - (B^2 - AC)(E^2 - CF)]},$$

herved faas den nye Kraftlov:

$$R = \frac{k(x'^2 CF - 2CEcx' + c^2 C^2)^{\frac{3}{2}} r}{x^3 [(EB - DC)^2 - (B^2 - AC)(E^2 - CF)]^{\frac{3}{2}}}; \quad (11)$$

der er nu ikke Mulighed for flere Love, der alene indeholder x og x' .

Af (3) og (9) faas Relationen:

$$\frac{cA + Dy'}{EA - BD)y + AF - D^2} = \frac{-y'}{\pm \sqrt{(B^2 - AC)y^2 + 2(BD - AE)y + D^2 - AF} - Ac}$$

$$\frac{BD - AE)y + D^2 - AF \mp D\sqrt{(B^2 - AC)y^2 + 2(BD - AE)y + D^2 - AF}}{}$$

som giver en ny Kraftlov, hvor Kraften er en Funktion af y -Coordinaten alene

$$\frac{kA^3 c^2 r}{[(AE - BD)y + AF - D^2 \pm D\sqrt{(B^2 - AC)y^2 + 2(BD - AE)y + D^2 - AF}]^3},$$

og paa samme Maade faas af (6) og (8) Kraftloven:

$$\frac{kC^3 c^2 r}{[(DC - EB)x + (CF - E^2) \pm E\sqrt{(B^2 - AC)x^2 + 2(BE - DC)x + E^2 - CF}]^3}.$$

Da disse Kraftlove indeholder 4 Konstanter, tilfredsstiller de ikke Problemet. Vi skal dog senere komme tilbage til dem.

Vi sætter: $DB - AE = M_1$; $BF - ED = q_1$;

$D^2 - AF = L_1$; $B^2 - AC = N$;

$EB - DC = p_1$; $E^2 - CF = L_2$.

Af de to sidste Kraftlove og (4) og (5) dannes følgende Forhold:

$$\frac{cB - Dx'}{p_1 y + q_1} = \frac{-cA}{M_1 y + L_1 - D\sqrt{Ny^2 + 2M_1 y + L_1}}$$

$$\frac{cB + Ey'}{M_1 x + q_1} = \frac{-cC}{p_1 x + L_2 - E\sqrt{Nx^2 + 2p_1 x + L_2}};$$

af de to første Forhold dannes let følgende nye Forhold, der er lig med hvert af de givne:

$$\begin{aligned} & \frac{(cB - Dx') M_1 + p_1 cA}{-p_1 L_1 + q_1 M_1 + Dp_1 \sqrt{Ny^2 + 2M_1 y + L_1}} = \\ & = \frac{-ADx'}{A(p_1 y + q_1) + B(M_1 y + L_1) - DB\sqrt{Ny^2 + 2M_1 y + L_1}}, \end{aligned}$$

af disse og af de to tilsvarende, der faas paa samme Maade af de to sidste Forhold, udledes følgende 4 Udtryk for Kraften:

$$R = \frac{Kx'^3 r}{[ey + b + a\sqrt{Ny^2 + 2My + L}]^3}$$

$$R = \frac{K(x' + k)^3 r}{[b + a\sqrt{Ny^2 + 2My + L}]^3}$$

$$R = \frac{Ky'^3 r}{[ex + b + a\sqrt{Ny^2 + 2My + L}]^3}$$

$$R = \frac{K(y' + k)^3 r}{[b + a\sqrt{Ny^2 + 2My + L}]^3}.$$

Alle disse Kraftlove indeholder mere end 3 Konstanter og tilfredsstiller derfor ikke Problemet; men Grunden til, at vi har udledet dem, er, at vi ved Hjælp af disse og (4) samt (5) kan faa dannet lige store Forhold, hvoraf vi paa sædvanlig Maade kan se, at der ikke er mere end én Kraftlov, der indeholder x og y' , som tilfredsstiller Problemet. Hermed er alle de Love fundne for hvilke der er Mulighed, naar Kraften er en Funktion af de Variable x, y og x', y' og kun indeholder to af disse. —

XIV.

De 6 nye Kraftlove, som vi lige har fundet, omskrives let til:

$$\frac{k(a+y')^3 r}{(y+b)^3}$$

$$\frac{kx'^3 r}{[\pm x^2 + bx + a]^{\frac{3}{2}}}$$

$$k(x' + ay' + b)^3 r$$

$$[Ax'^2 + 2Bx'y' + Cy'^2]^{\frac{3}{2}} \cdot r$$

$$\frac{k(a+x')^3 r}{(b+y)^3}$$

$$\frac{k(ax'^2 + bx' + c)^{\frac{3}{2}} r}{x^3}.$$

Vi skal nu vise, at disse Love virkelig tilfredsstiller Problemet, d. v. s. bevise, at en Partikel, der bevæger sig under Virkning af en Kraft, som er underkastet en af disse Love, altid beskriver et Keglesnit, hvordan end Begyndelsesbetingelserne er.

Vi vil først vise det for Kraftloven

$$\frac{k(a+y')^3 r}{(y+b)^3}.$$

Kraftens Komposanter langs Axererne er:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{-k(a+y')^3 x}{(b+y)^3}; \quad \frac{d^2 y}{dt^2} = \frac{-k(a+y')^3 y}{(b+y)^3};$$

den sidste Ligning omskrives til:

$$\frac{dy'}{\frac{dy'}{dt}} = \frac{-ky}{(b+y)^3}.$$

ved at Multiplikation med $y'dt$ bliver den til

$$\frac{y'dy'}{(a+y')^3} = \frac{-ky dy}{(b+y)^3};$$

ved Integration faas:

$$-\frac{a + 2y'}{(a + y')^2} = k \frac{b + 2y}{(b + y)^2} + \alpha,$$

der let omskrives til

$$\frac{a}{(a + y')^2} - \frac{2}{a + y'} = k \frac{b + 2y}{(b + y)^2} + \alpha,$$

hvoraf

$$\frac{1}{a + y'} = \frac{1}{a} \pm \sqrt{\frac{1}{a^2} + \frac{k}{a} \cdot \frac{b + 2y}{(b + y)^2} + \frac{\alpha}{a}},$$

eller

$$\frac{1}{a + y'} = \frac{1}{a(b + y)} [b + y \pm \sqrt{py^2 + 2qy + bq}],$$

hvor

$$p = 1 + \alpha a; \quad q = b + ak + \alpha a b;$$

$$a + y' = \frac{a(b + y)}{b + y \pm \sqrt{py^2 + 2qy + bq}}$$

eller

$$y' = \frac{\mp a \sqrt{py^2 + 2qy + bq}}{b + y \pm \sqrt{py^2 + 2qy + bq}}.$$

Ved at eliminere dt af denne Ligning og $ydx - xdy = cdt$ faar man Banens Differentialligning:

$$\begin{aligned} \frac{a}{c} (ydx - xdy) &= \frac{[b + y \pm \sqrt{py^2 + 2qy + bq}] dy}{\mp \sqrt{py^2 + 2qy + bq}} = \\ &= \frac{(b + y) dy}{\mp \sqrt{py^2 + 2qy + bq}} - dy. \end{aligned}$$

For at udføre Integrationen indføres en ny Variabel z , idet vi sætter:

$$x = yz.$$

Herved omskrives Banens Ligning let til

$$\frac{a}{c} dz = \frac{(b + y) dy}{\mp y^2 \sqrt{py^2 + 2qy + bq}} - \frac{dy}{y^2},$$

hvoraf ved Integration

$$\pm \frac{1}{q} \cdot \frac{1}{y} \sqrt{py^2 + 2qy + bq} + \frac{1}{y} = \frac{a}{c} z + e$$

eller

$$\pm \sqrt{py^2 + 2qy + bq} = \frac{aq}{c} x + eqy - q.$$

Dette er Banens Ligning; ved at opløfte til anden Potens og ordne den faar man

$$y^2 (q^2 e^2 - p) + \frac{a^2 q^2}{c^2} x^2 + 2 \frac{a}{c} eq^2 xy - 2 \frac{a}{c} q^2 x - 2y (eq^2 + q) + q^2 - bq = 0.$$

Banen er altsaa altid et Keglesnit. Banen er Ellipse, Parabel eller Hyperbel eftersom:

$$\frac{a^2}{c^2} q^2 p \begin{matrix} \leq \\ \geq \end{matrix} 0,$$

eller da $\frac{a^2}{c^2} q^2$ altid er positiv

$$p = 1 + \alpha a \begin{matrix} \leq \\ \geq \end{matrix} 0.$$

Ved at finde α af det foregaaende (S. 14 øverst) faar man

$$1 - \frac{a^2 + 2ay'}{(a+y')^2} - \frac{ak(b+2y)}{(b+y)^2} \begin{matrix} \leq \\ \geq \end{matrix} 0.$$

eller

$$\frac{y'^2}{(a+y')^2} \begin{matrix} \leq \\ \geq \end{matrix} \frac{ak(b+2y)}{(b+y)^2}.$$

Heraf faas, idet ak forudsættes positiv:

1) Naar $b + 2y$ er negativ, d. v. s. Bevægelsens Begyndelsespunkt ligger paa den negative Side af Linien $b + 2y = 0$, som er parallel med $b + y = 0$ og halverer Afstanden fra Kraftcentrum til denne Linie, saa er Banen altid en Hyperbel (el. ret Linie), hvordan end Begyndelsesbetingelserne er.

2) Naar Bevægelsens Begyndelsespunkt er et Punkt af

Linien $b + 2y = 0$, er Banen en Parabel, saafremt Begyndelseshastigheden er parallel med x -Axen, ellers en Hyperbel (ret Linie).

3) Naar Bevægelsens Begyndelsespunkt ligger paa den positive Side af Linien $b + 2y = 0$, maa vi først finde de Værdier af y , der tilfredsstiller:

$$(b + 2y) ak \geq (b + y)^2 \quad \text{d. v. s.}$$

$$-b + ak + \sqrt{ak(ak - b)} \geq y \geq ak - \sqrt{ak(ak - b)} - b;$$

hvis ak og b har samme Fortegn, maa $ak > b$ for at dette kan finde Sted. Ligger Bevægelsens Begyndelsespunkt saaledes, at dets y -Coordinats Værdi falder mellem de ovenfor angivne Grænser, er Banen altid en Ellipse, hvis a og y' har samme Fortegn.

Ligger Bevægelsens Begyndelsespunkt udenfor det angivne Interval, saa er Banen for tilstrækkelige smaa Værdier af Begyndelseshastighedens y -Komposant en Ellipse, ved større bliver den en Parabel og tilsidst en Hyperbel.

Har a og y' modsat Fortegn, bliver Banen, naar Begyndelsespunktet y -Coordinat ligger udenfor de angivne Grænser, altid en Hyperbel; ligger Begyndelsespunktets y -Coordinat imellem disse Grænser, afhænger Keglesnittets Art af Begyndelseshastighedens y -Composant.

Hvis ak er negativ faas:

1) Naar Bevægelsens Begyndelsespunkt ligger paa den positive Side af Linien $b + 2y = 0$, saa er Banen altid en Hyperbel.

2) Naar Bevægelsens Begyndelsespunkt er et Punkt af Linien $b + 2y = 0$, er Banen en Parabel, naar Begyndelseshastigheden er parallel med x -Axen, ellers en Hyperbel (ret Linie).

3) Naar Bevægelsens Begyndelsespunkt ligger paa den

negative Side af Linien $b + 2y = 0$, og a og y' har samme Fortegn, er Banen altid en Ellipse, saafremt y -Coordinaten til Bevægelsens Begyndelsespunkt tilfredsstiller Uligheden

$$ak - b + \sqrt{ak(ak - b)} > y > ak - b - \sqrt{ak(ak - b)}.$$

Har y -Coordinaten Værdier, der ligger udenfor dette Interval, saa er Banen for tilstrækkelig smaa Værdier af y' en Ellipse, ved større bliver det en Parabel og tilsidst en Hyperbel.

Har a og y' modsat Fortegn, er Banen, naar Begyndelsespunktets y -Coordinat ligger udenfor de angivne Grænser, altid en Hyperbel; men ligger Bevægelsens Begyndelsespunkts y -Coordinat imellem disse Grænser, er Keglesnittets Art som før afhængig af Bevægelseshastighedens y -Composant.

Falder Bevægelseshastigheden sammen med radius vector, bliver Banen naturligvis altid en ret Linie.

Keglesnittets Art er uafhængig af baade Begyndelseshastighedens x -Coordinat og Hastighedens x -Composant.

XV.

Vi vil nu bevise, at en Partikel, der bevæger sig under Virkning af Centralkraften

$$\frac{kx'^3 r}{[\pm x^2 + bx + a]^{\frac{3}{2}}}$$

altid beskriver et Keglesnit.

Vi har da følgende Ligning for Bevægelsen:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{-kx'^3 x}{[\pm x^2 + bx + a]^{\frac{3}{2}}},$$

der omskrives til

$$\frac{dx'}{x'^2} = \frac{-kxdx}{[\pm x^2 + bx + a]^{\frac{3}{2}}},$$

hvoraf ved Integration

$$\frac{1}{x'} = \frac{k_1 \left(x + \frac{2a}{b} \right)}{\sqrt{\pm x^2 + bx + a}} + i,$$

hvor

$$k_1 = \frac{k}{\frac{b}{2} \pm \frac{2a}{b}},$$

eller

$$dt = \frac{k_1 \left(x + \frac{2a}{b} \right) dx}{\sqrt{\pm x^2 + bx + a}} + i dx.$$

Da Bevægelsen er en Centralbevægelse, haves

$$dt = \frac{xdy - ydx}{c}$$

hvor c er Arealkonstanten; ved at indføre dette for dt og derefter sætte

$$y = x \cdot z$$

faar man

$$\frac{x^2}{c} dz = \frac{k_1 \left(x + \frac{2a}{b} \right) dx}{\sqrt{\pm x^2 + bx + a}} + i dx,$$

hvoraf

$$\frac{dz}{c} = \frac{k_1 \left(x + \frac{2a}{b} \right) dx}{x^2 \sqrt{\pm x^2 + bx + a}} + i \frac{dx}{x^2},$$

og ved Integration faas:

$$\frac{z}{c} + j = -\frac{2k_1}{b} \frac{\sqrt{\pm x^2 + bx + a}}{x} - \frac{i}{x}.$$

Ved at indføre $z = \frac{y}{x}$ og multiplicere med x fremkommer

$$\frac{y}{c} + jx = -\frac{2k_1}{b} \sqrt{\pm x^2 + bx + a} - i$$

eller

$$\frac{b^2}{4k_1^2} \left(\frac{y}{c} + jx + i \right)^2 = \pm x^2 + bx + a,$$

der viser, at Banen altid er et Keglesnit.

De Keglesnit, som beskrives under Virkning af denne Kraftlov, har de to Linier

$$\pm x^2 + bx + a = 0$$

som reelle eller imaginære Tangenter parallelle med y -Axen.

Ligningen kan skrives:

$$\begin{aligned} & x^2 \left(\frac{b^2}{4k_1^2} j^2 \mp 1 \right) + y^2 \frac{b^2}{4k_1^2 c^2} + 2 \frac{j}{c} xy \cdot \frac{b^2}{4k_1^2} + \\ & + 2 \frac{i}{c} \frac{b^2}{4k_1^2} y + x \left(2ji \frac{b^2}{4k_1^2} - b \right) + i^2 \frac{b^2}{4k_1^2} - a = 0. \end{aligned}$$

Banen er Ellipse, Parabel eller Hyperbel eftersom:

$$\left(\frac{j}{c} \cdot \frac{b^2}{4k_1^2} \right)^2 - \frac{b^2}{4c^2 k_1^2} \left(\frac{b^2 j^2}{4k_1^2} \mp 1 \right) \begin{matrix} \leq 0 \\ > 0 \end{matrix}$$

eller

$$\pm \frac{b^2}{4c^2 k_1^2} \begin{matrix} \leq \\ > \end{matrix} 0.$$

Vi har saaledes bevist følgende Sætning:

En Partikel, der bevæger sig under Virkning af en Centalkraft, der er ligefrem proportional med Afstanden fra Partiklen til Kraftcentrum og proportional med 3. Potens af Hastighedens x -Composant og omvendt proportional med 3. Potens af Mellemproportionalen mellem Afstandene fra to rette Linier, der her er parallelle med y -Axen, beskriver altid et Keglesnit.

Hvis $\pm x^2 + bx + a = 0$ fremstiller to imaginære rette Linier, har Polynomiet samme Fortegn som Koefficienten til x^2 ; er Linierne reelle, da har Polynomiet modsat Fortegn af Koefficienten til x^2 , naar $\alpha > x > \beta$, hvor α og β er Rødderne i Ligningen $\pm x^2 + bx + a = 0$. Men saa snart $\pm x^2 + bx + a < 0$, maa k være rent imaginær, for at Kraften

skal blive reel. Da Uligheden, der bestemmer Keglesnittets Art, skal have samme Fortegn som x^2 , ser vi heraf, at enten x^2 har Fortegnet $+$ eller $-$, er Banen altid en Hyperbel, naar Polynomiet har samme Fortegn som Koefficienten til x^2 . Hvis Polynomiet derimod har modsat Fortegn af x^2 , da er Banen en Ellipse, alt under den Forudsætning at $b \neq 0$. Er $b=0$ bliver Banen altid en Parabel.¹

Er $a = \frac{b^2}{4}$ d. v. s. de to rette Linier sammenfaldende, bliver Banen altid en ret Linie.

Er de to rette Linier L_1 og L_2 , der er parallelle med y -Axen, reelle, bliver Banen, naar $b \neq 0$, altid en Ellipse, naar Bevægelsens Begyndelsespunkt ligger indenfor den Del af Planen, der begrænses af L_1 og L_2 ; ligger Bevægelsens Begyndelsespunkt udenfor dette Interval, er Banen altid en Hyperbel. Er $b=0$, d. v. s. y -Axen halverer Afstanden mellem L_1 og L_2 , da er Banen altid en Parabel.¹

XVI.

En Partikel, der bevæger sig under Paavirkning af Centrakraften

$$k(x' + ay' + b)^3 r,$$

beskriver altid et Keglesnit.

Differentialligningerne for Bevægelsen er:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = k(x' + ay' + b)^3 x; \quad \frac{d^2y}{dt^2} = k(x' + ay' + b)^3 y.$$

Ved at multiplicere den første af disse med $(x' + ay')$, den sidste med $(ay' + x')$ a og addere de derved fremkomne Ligninger faas:

$$(x' + ay') \left(\frac{dx'}{dt} + a \frac{dy'}{dt} \right) = k(x + ay)(x' + ay' + b)^3 \left(\frac{dx}{dt} + a \frac{dy}{dt} \right),$$

¹ En rent formel Betragtning af den fundne Ligning er her utilstrækkelig. Banen kan ikke være en egentlig Parabel. (Udg.)

som ogsaa kan skrives paa følgende Maade:

$$\frac{dx' + a dy'}{(x' + ay' + b)^2} - b \frac{dx' + a dy'}{(x' + ay' + b)^3} = k(x + ay)(dx + ady);$$

heraf faas ved at integrere

$$\frac{-1}{x' + ay' + b} + \frac{b}{2} \frac{1}{(x' + ay' + b)^2} = k_1(x + ay)^2 + i_1,$$

hvor i_1 er Integrationskonstanten, og $k_1 = \frac{k}{2}$; heraf:

$$\frac{1}{x' + ay' + b} = \frac{1}{b} \pm \sqrt{\frac{1}{b^2} + \frac{2k_1}{b}(x + ay)^2 + \frac{2i_1}{b}}$$

eller

$$x' + ay' + b = \frac{b}{1 \pm \sqrt{1 + bk(x + ay)^2 + i}}$$

og ved at bringe denne Ligning paa hel Form

$$x' + ay' \pm \sqrt{1 + bk(x + ay)^2 + i}(x' + ay' + b) = 0,$$

hvoraf:

$$x' + ay' + b = \frac{x' + ay'}{\pm \sqrt{1 + bk(x + ay)^2 + i}}.$$

Denne Ligning multipliceres med dt og divideres med $(x + ay)^2$; derved faas

$$\frac{dx + ady}{(x + ay)^2} + b \frac{dt}{(x + ay)^2} = \frac{dx + ady}{\pm (x + ay)^2 \sqrt{1 + bk(x + ay)^2 + i}};$$

men ifølge Arealloven haves

$$dt = \frac{xdy - ydx}{c}$$

hvor c er Arealkonstanten; heraf

$$\frac{dx + ady}{(x + ay)^2} + \frac{b}{c} \frac{xdy - ydx}{(x + ay)^2} = \frac{dx + ady}{\pm (x + ay)^2 \sqrt{1 + bk(x + ay)^2 + i}}$$

og ved Integration

$$j - \frac{1}{x+ay} + \frac{b}{c} \cdot \frac{y}{x+ay} = \mp \frac{\sqrt{bk(x+ay)^2 + bki + 1}}{x+ay} \cdot \frac{1}{1+bki};$$

ved at multiplicere Størrelserne paa begge Sider af Ligningen med $(x+ay)$ og derefter opløfte til anden Potens faas:

$$\left[j(x+ay) - 1 + \frac{b}{c}y \right]^2 = \frac{bk_1(x+ay)^2 + bki + 1}{(1+bki)^2};$$

heraf ses, at Banen altid er et Keglesnit.

Banen er Ellipse, Parabel eller Hyperbel eftersom:

$$\frac{b^2}{c^2} \cdot \frac{bk}{(1+bki)^2} \begin{matrix} \leq \\ > \end{matrix} 0,$$

eller naar

$$bk \begin{matrix} \leq \\ > \end{matrix} 0.$$

Banen er altid en Ellipse, hvis b og k har modsat Fortegn; har de samme Fortegn, er Banen altid en Hyperbel; er $b = 0$, vil Partiklen altid beskrive en Parabel.¹ Keglesnittets Art er uafhængig af Begyndelsesbetingelserne og af Koefficienterne til x' og y' i Kraftloven.

XVII.

Vi gaar nu over til at vise, at en Partikel, der bevæger sig under Virkning af Centralkraften

$$k[Ax'^2 + 2Bx'y' + Cy'^2]^{\frac{3}{2}} r,$$

altid beskriver et Keglesnit.

Bevægelsesligningerne er

$$\frac{dx'}{dt} = kP^3x; \quad \frac{dy'}{dt} = kP^3y$$

$$P = \sqrt{Ax'^2 + 2Bx'y' + Cy'^2};$$

heraf faas ved at multiplicere den første Ligning med y' , den anden med x'

¹ Sml. Fodnoten S. 20.

$$\frac{y' dx'}{p^3} = kx dy; \quad \frac{x' dy'}{p^3} = ky dx.$$

Ved at subtrahere den anden Ligning fra den første og benytte Arealloven fremkommer:

$$\frac{y' dx' - x' dy'}{p^3} = kcdt;$$

heraf ved Multiplication med henholdsvis x' og y'

$$\frac{x' (y' dx' - x' dy')}{p^3} = ckdx$$

$$\frac{y' (y' dx' - x' dy')}{p^3} = ckdy,$$

og ved Integration

$$-\left[\frac{Cy' + Bx'}{P} - \alpha \right] \frac{1}{CA - B^2} = ckx$$

$$\left[\frac{Ax' + By'}{P} - \beta \right] \frac{1}{CA - B^2} = cky,$$

hvoraf

$$-(Cy' + Bx') = [k_1 + x] P(CA - B^2) ck \quad (1)$$

$$Ax' + By' = [k_2 + y] P(CA - B^2) ck \quad (2)$$

$$k_1 = \frac{\alpha}{ck(AC - B^2)}, \quad k_2 = \frac{\beta}{ck(AC - B^2)}.$$

Vi dividerer nu (1) med (2)

$$-\frac{Cy' + Bx'}{Ax' + By'} = \frac{k_1 + x}{k_2 + y}; \quad (3)$$

af (3) faas let

$$Axx' + Cyy' + B(yx' + xy') + k_2(Cy' + Bx') + k_1(Ax' + By') = 0,$$

vi multiplicerer denne med $2dt$ og integrerer:

$$Ax^2 + 2Bxy + Cy^2 + 2k_2(Cy + Bx) + 2k_1(Ax + By) = i,$$

hvor i er en Konstant, hvis Værdi det er muligt at be-

stemme, ved at opløfte Størrelserne paa begge Sider af Ligningen til anden Potens og indsætte Værdien for P i baade (1) og (2); derved faar vi to Ligninger, der er homogene af anden Grad i x' og y' . Af hver af disse kan $\frac{dy}{dx}$ findes, og ved at sætte de herved fundne to Udtryk ligestore faas Banens Ligning, og det viser sig, at

$$i = -B^2 + AC + k_1^2 A + k_2^2 C - 2Bk_1k_2.$$

Banen er altsaa altid et Keglesnit. Vi faar den mærkelige Egenskab ved denne, at dens Art er uafhængig af Begyndelsesbetingelserne og alene afhængig af Kraftlovens Konstanter.

Banen er nemlig Ellipse, Parabel eller Hyperbel eftersom

$$B^2 - AC \begin{matrix} \leq \\ > \end{matrix} 0.$$

Ved i Kraftloven at sætte

$$B = 0, A = C$$

omskrives den let til

$$kv^3 \cdot r.$$

En Partikel, der er paavirket af en Kraft rettet mod et fast Punkt; der er proportional med tredie Potens af Partiklens Hastighed og med Afstanden fra Partiklen til Kraftcentrum, beskriver altid et Keglesnit, som enten er en Cirkel eller en ret Linie. Er Hastigheden vinkelret paa radius vector, bliver

$$vr = 2c$$

og da

$$-\frac{y'}{x'} = \frac{x}{y}$$

ser vi af (3), at

$$k_1 = k_2 = 0.$$

Kraftloven bliver da

$$K \cdot v^2$$

hvor K er en Konstant. Banen bliver en Cirkel med Centrum i Kraftcentrum.

XVIII.

En Partikel, der bevæger sig under Paavirkning af Centralkraften

$$k \frac{(a+x')^3 r}{(b+y)^3},$$

beskriver altid et Keglesnit, hvordan end Begyndelsesbetingelserne er.

Bevægelsesligningerne er:

$$\frac{dx'}{dt} = k \frac{(a+x')^3 x}{(b+y)^3}; \quad \frac{dy'}{dt} = k \frac{(a+x')^3 y}{(b+y)^3}.$$

Den første af disse omskrives til

$$\frac{dx'}{(a+x')^3} = k \frac{x dt}{(b+y)^3}$$

ved at multiplicere denne Ligning med $bx' + c$ og sætte:

$$dt = \frac{y dx - x dy}{c}$$

faas

$$\frac{bx' dx' + c dx'}{(a+x')^3} = k \frac{bx dx + xy dx - x^2 dy}{(b+y)^3}$$

der let omskrives til

$$\frac{bx' dx'}{(a+x')^3} + \frac{c dx'}{(a+x')^3} = k \frac{(y+b) x dx - x^2 dy}{(y+b)^3};$$

ved Integration heraf faas

$$-b \frac{2x' + a}{(x' + a)^2} - \frac{c}{(x' + a)^2} = \frac{kx^2}{(y+b)^2} + i$$

altsaa

$$\frac{1}{x' + a)^2} - \frac{2b}{ab - c} \cdot \frac{1}{x' + a} - \frac{1}{ab - c} \left(k \frac{x^2}{(y+b)^2} + i \right) = 0,$$

der giver

$$\frac{1}{x' + a} = \frac{b(y + b) \pm \sqrt{[b^2 + (ab - c)i](y + b)^2 + kx^2(ab - c)}}{(ab - c)(y + b)}$$

Vi sætter

$$b^2 + i(ab - c) = p,$$

$$k(ab - c) = q,$$

og faar da

$$x' + a = \frac{(ab - c)(y + b)}{b(y + b) \pm \sqrt{p(y + b)^2 + qx^2}}$$

hvoraf

$$x' = \frac{-c(y + b) \mp a\sqrt{p(y + b)^2 + qx^2}}{b(y + b) \pm \sqrt{p(y + b)^2 + qx^2}},$$

der let omformes til

$$\frac{bdx}{cdt} = \frac{-(y + b) \mp \frac{a}{c}\sqrt{p(y + b)^2 + qx^2}}{(y + b) \pm \frac{1}{b}\sqrt{p(y + b)^2 + qx^2}};$$

ved at anvende en bekendt Sætning fra Proportionslæren fremkommer

$$\frac{bdx + cdt}{cdt} = \frac{\mp \left(\frac{a}{c} - \frac{1}{b}\right)\sqrt{p(y + b)^2 + qx^2}}{b + y \pm \frac{1}{b}\sqrt{p(y + b)^2 + qx^2}};$$

ved at indføre

$$dt = \frac{ydx - xdy}{c}$$

faas let

$$\begin{aligned} \frac{(y + b)(bdx + ydx - xdy)}{\mp \sqrt{p(y + b)^2 + qx^2}} - \frac{1}{b}(bdx + ydx - xdy) &= \\ &= \left(\frac{a}{c} - \frac{1}{b}\right)(ydx - xdy), \end{aligned}$$

der omskrives til

$$\frac{(b + y)(bdx + ydx - xdy)}{\mp x^3 \sqrt{p \frac{(y + b)^2}{x^2} + q}} = \frac{dx}{x^2} + \frac{a}{c} \frac{ydx - xdy}{x^2}$$

eller

$$\frac{(y+b)^2 dx - (y+b) x dy}{\mp x^3 \sqrt{p \frac{(y+b)^2}{x^2} + q}} = \frac{dx}{x^2} + \frac{a}{c} \frac{y dx - x dy}{x^2};$$

ved Integration faas nu

$$\pm \frac{1}{p} \sqrt{p \frac{(y+b)^2}{x^2} + q} = -\frac{1}{x} - \frac{a}{c} \frac{y}{x} - j,$$

og ved at multiplicere Størrelserne paa begge Sider af Ligningen med px og derefter opløfte til anden Potens, faas Banens Ligning:

$$\begin{aligned} x^2 (j^2 p^2 - q) + y^2 \left(\frac{a^2}{c^2} p^2 - p \right) + 2j \frac{a}{c} p^2 xy + 2j p^2 x + \\ + 2 \frac{a}{c} p^2 y - 2pby + p^2 - b^2 p = 0 \end{aligned}$$

Banen er altsaa altid et Keglesnit.

XIX.

En Partikel, der er underkastet Centralkraften:

$$\frac{k(\pm x'^2 + 2bx' + a)^{\frac{3}{2}} r}{x^3}$$

beskriver altid et Keglesnit.

Vi har

$$\frac{dx'}{dt} = \frac{k[\pm x'^2 + 2bx' + a]^{\frac{3}{2}} x}{x^3} \quad (1)$$

ved at multiplicere denne Ligning med $(\pm x' + b) dt$ faas let:

$$\frac{\pm x' dx' + b dx'}{(\pm x'^2 + 2bx' + a)^{\frac{3}{2}}} = \pm \frac{k dx}{x^2} + \frac{bk}{c} \frac{y dx - x dy}{x^2};$$

ved Integration fremkommer:

$$+ \frac{1}{\sqrt{\pm x'^2 + 2bx' + a}} = \pm \frac{k}{x} + \frac{bk}{c} \frac{y}{x} + j. \quad (2)$$

Ved at multiplicere (1) med x' bliver denne til:

$$\frac{x' dx'}{[\pm x'^2 + 2bx' + a]^{\frac{3}{2}}} = \frac{k dx}{x^2},$$

ved at integrere denne Ligning faas:

$$\frac{k_1 \left(x' + \frac{a}{b} \right)}{\sqrt{\pm x'^2 + 2bx' + a}} = -\frac{k}{x} + i \quad (3)$$

hvor

$$k_1 = \frac{1}{b \mp \frac{a}{b}}.$$

Af (2) og (3) dannes let følgende Ligning:

$$k_1 \left(x' + \frac{a}{b} \right) = \left(-\frac{k}{x} + i \right) : \left(\pm \frac{k}{x} + \frac{bk}{c} \cdot \frac{y}{x} + j \right). \quad (3)$$

Af (2) udledes:

$$\pm x'^2 + 2bx' + a - \frac{x^2}{\left(\pm k + \frac{bk}{c} y + jx \right)^2} = 0$$

deraf

$$x' = \mp b \pm \sqrt{b^2 \mp a \pm \frac{x^2}{\left(\pm k + \frac{bk}{c} y + jx \right)^2}}; \quad (4)$$

af (3) og (4) elimineres x'

$$\mp b \pm \sqrt{b^2 \mp a \pm \frac{x^2}{\left(\pm k + \frac{bk}{c} y + jx \right)^2}} = -\frac{a}{b} + \frac{ix - k}{k_1 \left(\pm k + \frac{bk}{c} y + jx \right)};$$

ved at isolere Kvadratroden og opløfte Størrelserne paa begge Sider af Ligningen til anden Potens faar man

$$b^2 \mp a \pm \frac{x^2}{\left(\pm k + \frac{bk}{c} y + jx \right)^2} = \left[\pm b - \frac{a}{b} + \frac{ix - k}{k_1 \left(\pm k + \frac{bk}{c} y + jx \right)} \right]^2,$$

og heraf atter

$$p \left(\pm k + \frac{bk}{c} y + jx \right)^2 \pm k_1^2 x^2 = \pm 2 (ix - k) \left(\pm k + \frac{bk}{c} y + jx \right) + (ix - k)^2,$$

hvor

$$p = \pm \frac{a}{b} k_1.$$

Da denne Ligning er af anden Grad i x og y , er Banen altid et Keglesnit.

Ved at ordne denne Ligning faas paa sædvanlig Maade Kriteriet over Keglesnittets Art.

Vi har nu undersøgt alle de Kraftlove, for hvilke der er Mulighed, naar Kraften skal være en Funktion af 2 af de 4 Variable x , y og x' , y' , og fundet, at alle 8 Kraftlove tilfredsstiller Problemet.

XX.

Tilbage er nu at finde de Kraftlove, hvor Kraften er en Funktion af 3 eller 4 af de Variable x , y , x' og y' .

Vi har

$$\frac{x'}{Bx + Cy + E} = \frac{-y'}{Ax + By + D} = \frac{c}{Dx + Ey + F}; \quad (\alpha)$$

heraf faas ved at indsætte i

$$R = \frac{kc^2r}{(Dx + Ey + F)^3}$$

de to nye Udtryk for Kraften

$$R = \frac{kx'^3r}{c(Bx + Cy + E)^3}$$

$$R = \frac{ky'^3r}{c(Bx + Cy + E)^3};$$

det ene af disse Udtryk er dannet af det andet ved Ombytning af Axerne; da det er muligt at reducere Antallet af

Konstanter, som indgaar i Kraftloven, til 3, kan den tilfreds-
stille Problemet.

Af (α) dannes let følgende lige store Forhold

$$\begin{aligned} \frac{c}{Dx + Ey + F} &= \frac{Dx' + Ey'}{(BD - AE)x + (CD - BE)y} = \\ \frac{Fx' - Ec}{(BF - DE)x + (CF - E^2)y} &= \frac{cD + Fy'}{(D^2 - AF)x + (DE - BF)y} = \\ \frac{(Dx' + Ey')(CF - E^2) - (Fx' - Ec)(CD - BE)}{x[(BD - AE)(CF - E^2) - (BF - DE)(CD - BE)]} &= \\ \frac{(Dx' + Ey')(BF - DE) - (Fx' - Ec)(BD - AE)}{y[(CD - BE)(BF - ED) - (CF - E^2)(BD - AE)]} & \end{aligned}$$

hvorved vi faar følgende nye Udtryk for Kraften:

$$R = \frac{k(Dx' + Ey')^3 r}{c[(BD - AE)x + (CD - BE)y]^3}$$

$$R = \frac{k(Fx' - Ec)^3 r}{c[BF - DE)x + (CF - E^2)y]^3}$$

$$R = \frac{k(Fy' + Dc)^3 r}{c[(D^2 - AF)x + (DE - BF)y]^3}$$

$$R = \frac{k[(Dx' + Ey')(CF - E^2) - (Fx' - Ec)(DC - BE)]^3 r}{cx^3[(BD - AE)(CF - E^2) - (BF - DE)(CD - BE)]^3}$$

$$R = \frac{k[(Dx' + Ey')(BF - DE) - (Fx' - Ec)(BD - AE)]^3 r}{cy^3[(CD - BE)(BF - ED) - (CF - E^2)(BD - AE)]^3}$$

Alle disse Udtryk for Kraften kan ved Drejning af Co-
ordinataxerne reduceres til den Kraftlov, vi lige har fundet,
eller til den nye Kraftlov:

$$R = \frac{k(ax' + by' + e)^3 r}{x^3}$$

Af (α) er det desuden muligt at danne følgende Udtryk for
Kraften:

$$R = \frac{(ax' + by')^3 r}{(ex + fy + g)^3}$$

$$R = \frac{(ax' + by' + g)^3 r}{(fy + ex)^3};$$

det er dog ikke nye Kraftlove, thi ved Drejning af Coordinataxerne om Begyndelsespunktet reduceres de til de to Kraftlove, som vi lige har henført alle de øvrige til.

Endelig er det muligt af (α) at danne de tre nye Udtryk for Kraften

$$R = \frac{k(ay' + b)^3 r}{(ex + fy + g)^3}$$

$$R = \frac{k(ax' + b)^3 r}{(ex + fy + g)^3}$$

$$R = \frac{k(ax' + by' + h)^3 r}{(ex + fy + g)^3};$$

de heraf resulterende to nye Kraftlove tilfredsstiller ikke Problemet, da det ikke er muligt ved Drejning af Coordinataxerne om Begyndelsespunktet at reducere Antallet af Konstanter, som indgaar i Kraftloven, til mindre end 4.

Her kan altsaa kun blive Tale om to nye Kraftlove:

$$R = \frac{kx'r}{(ax + by + e)^3}$$

$$R = \frac{k(ax' + by' + e)^3 r}{x^3}.$$

Ved Brug af Keglesnittets Ligning og (α) har vi følgende lige store Forhold:

$$\frac{c^2}{(D^2 - AF)x^2 + 2(DE - BF)xy + (E^2 - CF)y^2} =$$

$$\frac{x'^2}{(B^2 - AC)x^2 + 2(BE - DC)x + E^2 - CF} =$$

$$= \frac{y'^2}{(B^2 - AC)y^2 + 2(BD - AE)y + D^2 - AF},$$

men da de Kraftlove, som kan udledes af disse Forhold og (α), mindst indeholder 4 Konstanter, saa tilfredsstillers ingen af de herved fundne Kraftlove Problemet. Hermed er alle Muligheder for nye Kraftlove udtømte.

XXI.

En Partikel, der bevæger sig under Paavirkning af Centralkraften:

$$\frac{kx'^3r}{(ax + by + e)^3},$$

beskriver altid et Keglesnit.

Ligningerne for Bevægelsen er

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{-kx'^3x}{(ax + by + e)^3}; \quad \frac{d^2y}{dt^2} = \frac{-kx'^3y}{(ax + by + e)^3},$$

ved at multiplicere den første af disse Ligninger med $y'dt$, den anden med $x'dt$ og subtrahere den første fra den anden faas let:

$$\frac{x'dy' - y'dx'}{x'^3} = -\frac{k(ydx - xdy)}{(ax + by + e)^3},$$

da

$$ydx - xdy = cdt$$

fremkommer ved at indføre dette og multiplicere Størrelserne paa begge Sider af Ligningen med $ax' + by'$ følgende Ligning ved en let Omskrivning:

$$\begin{aligned} a \frac{x'dy' - y'dx'}{x'^2} + b \frac{y'x'dy' - y'^2dx'}{x'^3} &= \\ &= -ck \frac{(adx + bdy)}{(ax + by + e)^3}, \end{aligned}$$

hvoraf ved Integration

$$2a \frac{y'}{x'} + b \frac{y'^2}{x'^2} = \frac{ck}{(ax + by + e)^2} + i, \quad (1)$$

hvor i er Integrationskonstanten; heraf findes:

$$\frac{y'}{x'} = -\frac{a}{b} \pm \sqrt{\frac{a^2}{b^2} + \frac{kc}{b(ax + by + e)^2} + \frac{i}{b}},$$

der omskrives til:

$$by' = -ax' \pm \frac{x'}{(ax + by + e)} \sqrt{(a^2 + ib)(ax + by + e)^2 + ckb}$$

eller

$$\frac{(ax + by + e)(adx + bdy)}{\pm \sqrt{(a^2 + ib)(ax + by + e)^2 + ckb}} = dx;$$

ved at integrere faas:

$$\pm \sqrt{(a^2 + ib)(ax + by + e)^2 + ckb} = (a^2 + ib)x + j.$$

Banens Ligning fremkommer nu ved at opløfte Størrelserne paa begge Sider af Ligningen til anden Potens

$$(a^2 + bi)(ax + by + e)^2 + bck = [(a^2 + ib)x + j]^2.$$

Banen er altsaa altid et Keglesnit. Banen er Ellipse, Parabel eller Hyperbel eftersom

$$(a^2 + ib)^3 b^2 \begin{matrix} \leq \\ > \end{matrix} 0$$

eller for $b^2 > 0$ eftersom

$$a^2 + ib \begin{matrix} \leq \\ > \end{matrix} 0.$$

Ved Brug af (1) omskrives dette Kriterium til

$$\left(a + b \frac{y'}{x'}\right)^2 - \frac{bkc}{(ax + by + e)^2} \begin{matrix} \leq \\ > \end{matrix} 0.$$

Er $bkc < 0$, er Banen altid en Hyperbel, er $bkc > 0$, er Keglesnittets Art afhængig af Begyndelsesbetingelserne; i et givet Punkt vil Banen for smaa Værdier af $a + b \frac{y'}{x'}$

være en Ellipse, for større en Parabel, og endelig en Hyperbel.

En Partikel, der bevæger sig under Virkning af Kraften:

$$\frac{k(ax' + by' + e)^3 r}{x^3},$$

beskriver altid et Keglesnit.

Bevægelsesligningerne er:

$$\frac{dx'}{dt} = \frac{k(ax' + by' + e)^3 x}{x^3},$$

$$\frac{dy'}{dt} = \frac{k(ax' + by' + e)^3 y}{x^3};$$

ved at multiplicere den første af disse Ligninger med adt den sidste med bdt og benytte at

$$dt = \frac{ydx - xdy}{c}$$

faas

$$\frac{adx' + bdy'}{k(ax' + by' + e)^3} = a \frac{ydx - xdy}{cx^2} + b \frac{y^2 dx - xydy}{cx^3},$$

hvoraf ved Integration

$$\frac{1}{k(ax' + by' + e)^2} = 2 \frac{a}{c} \cdot \frac{y}{x} + \frac{b}{c} \cdot \frac{y^2}{x^2} + \frac{a}{c},$$

$\frac{a}{c}$ er Integrationskonstanten; denne Ligning omskrives til

$$\frac{1}{\sqrt{k}(ax' + by' + e)} = \pm \frac{\sqrt{2axy + by^2 + ax^2}}{\sqrt{c} \cdot x},$$

der ogsaa kan skrives

$$\frac{x(ydx - xdy)}{\sqrt{2axy + by^2 + ax^2}} = \sqrt{ck}(adx + bdy + edt).$$

For at integrere denne Ligning maa vi multiplicere Størrelserne paa begge Sider af Ligningen med $(ax + by)^2$; derved fremkommer

$$\frac{x(ydx - xdy)}{(ax + by)^2 \sqrt{2axy + by^2 + ax^2}} = k_1 \left(\frac{adx + bdy}{(ax + by)^2} c + e \frac{ydx - xdy}{(ax + by)^2} \right),$$

hvoraf ved Integration

$$\frac{1}{b\alpha - a^2} \cdot \frac{\sqrt{2axy + by^2 + ax^2}}{ax + by} = -k_1 \left(\frac{c}{ax + by} + \frac{e}{b} \frac{ax}{ax + by} + \beta \right);$$

denne Ligning omskrives til:

$$\sqrt{2axy + by^2 + ax^2} = k_1 (a^2 - b\alpha) \left(c + \frac{a}{b} ex + \beta (ax + by) \right).$$

Ved at opløfte Størrelserne paa begge Sider af Ligningen til anden Potens faas:

$$2axy + by^2 + ax^2 = k_1^2 (a^2 - b\alpha)^2 \left(c + \frac{a}{b} ex + \beta (ax + by) \right)^2.$$

Banen er altsaa altid et Keglesnit.

Hermed er Bertrands Problem fuldstændig løst, der findes altsaa 10 og kun 10 Kraftlove under Paavirkning af hvilke en Partikel altid beskriver et Keglesnit, hvordan end Begyndelsesbetingelserne er; og vi har fundet følgende Formler for disse

$$(1) \quad \frac{kr}{(ax + by + d)^3}$$

$$(2) \quad \frac{kr}{(ax^2 + 2dxy + by^2)^{\frac{3}{2}}}$$

$$(3) \quad \frac{ky'^3 r}{[\pm y^2 + by + a]^{\frac{3}{2}}}$$

$$(4) \quad k(x' + ay' + b)^3 r$$

$$(5) \quad k(ax'^2 + 2bx'y' + dy'^2)^{\frac{3}{2}} r$$

$$(6) \quad \frac{k(\pm x'^2 + 2bx' + a)^{\frac{3}{2}} r}{x^3}$$

$$(7) \quad \frac{kx'^3 r}{(ax + by + e)^3}$$

$$(8) \quad \frac{k(ax' + by' + e)^3 r}{x^3}$$

$$(9) \quad \frac{k(a + y')^3 r}{(b + y)^3}$$

$$(10) \quad k \frac{(a + x')^3 r}{(b + y)^3}$$

De to første Love er fundet af Darboux og Halphen, (3) til (8) er fundet af P. J. SUCHAR, medens de to sidste ikke synes at være opstillet før.

Den første, som har stillet Problemet i det almindelige Tilfælde, hvor vi gaar ud fra, at Kraften er en Funktion af Partiklens Stilling og Hastighedskomponenterne langs Co-ordinataxerne, er P. J. SUCHAR i Afhandlingen: Recherche de la loi que doit suivre une force centrale, sachant que la trajectoire est une conique quelles que soient les conditions initiales¹). Han finder ialt 8 Love, der tilfredsstiller Problemet. Det Grundlag, fra hvilket han gaar ud, har han givet i en Afhandling: Sur une transformation réciproque en Mécanique. (Bull. de la Soc. des Sciences t. XXXIII), hvor han beviser følgende. Et Legeme tænkes angrebet af en Centralkraft, og $F = u \cdot r$ er Kraftloven, hvor u er en eller anden Funktion; dersom Tiden ikke indgaar explicit i u , og dersom man for en vis Funktion u , der i Almindelighed kan afhænge af x og y og deres Afledede med Hensyn til Tiden t , kan bestemme Bevægelsen, svarende til Kraftloven F , saa ved man ligeledes at bestemme Bevægelsen, dersom Kraftloven er af Formen $F = \frac{1}{u} \cdot r$, hvor $\frac{1}{u}$ er den inverse Funktion af den foregaaende, og i hvilken man ombytter x og y med x' og y' , x' og y' med x og y . Suchars Undersøgelser fører ham til det Resultat, at Banen for en Parti-

¹ Nouv. ann. (4), t. VI, 1906 p. 532—546.

kel, der bevæger sig under Paavirkning af den anden Kraftlov, er den samme som den hodografe Kurve til den Bane, som en Partikel beskriver, der bevæger sig under Paavirkning af den første Kraftlov. Dersom Banen svarende til en Centralkraft er et Keglesnit, vil den hodografe Kurve ogsaa være et Keglesnit; har man fundet én Lov for Centralkraften, der lader Angrebepunktet beskrive et Keglesnit, kan man herved udlede en anden Kraftlov, der ligeledes lader sit Angrebepunkt beskrive et Keglesnit.

Ved Anvendelse af denne Transformation paa de to nye Kraftlove (9) og (10) bliver begge disse Love uforandret.

At de 8 Kraftlove virkelig tilfredsstillor Problemet, beviser Suchar dels direkte ved at integrere Bevægelsesligningerne, dels ved at anvende Formlen:

$$-\frac{\gamma^2}{v^2} \left[\frac{d^2 \frac{1}{v}}{d\alpha^2} + \frac{1}{v} \right] = \frac{rv}{F};$$

hvor F er Kraften, v er Hastigheden og α Vinklen mellem Hastigheden og Polaraksen. Denne Formel er analog med Binets, og Suchar har fremsat den i det lige omtalte Arbejde.

Vi har overalt bevist, at Lovene virkelig tilfredsstillor Problemet, ved direkte Integration og paa andre Maader end Suchar, og har derved opnaaet Kriterier over Keglesnittets Art.

Suchar fører tilsidst et Bevis for, at der kun findes de af ham fundne 8 Kraftlove. I dette Bevis gaar Suchar ud fra den urigtige Paastand, at det ikke er muligt at opstille mere end to Kraftlove, der indeholder x' , x og y , da det ellers var muligt at opstille en Relation mellem x og y , der var forskellig fra Keglesnittets Ligning; det mærkelige er,

at Suchar selv har fundet 3 Kraftlove, der indeholder x' , x og y nemlig (3), (6) og (7); denne Modsigelse har for Suchar været saa stor, at han for at føre sit Bevis igennem vilkaarlig omdanner (3) til

$$\text{og (6) til: } \frac{x'r}{(ax^2 + 2bxy + cy^2)^{\frac{3}{2}}}$$

$$\frac{(ax'^2 + 2bx'y' + cy'^2)^{\frac{3}{2}} r}{x^3},$$

d. v. s. to Kraftlove, som slet ikke tilfredsstiller Problemet. Vi har i det foregaaende set, at der eksisterer 3 Kraftlove, der indeholder x' og x , saa Suchars Paastand er i alle Tilfælde urigtig, og hele hans Bevis mister dermed sin Betydning.

Denne Methode, som vi her har anvendt paa Keglesnit d. v. s. Kurver, hvis Ligning er af anden Grad, kan anvendes til at finde de Kraftlove, under Paavirkning af hvilke en Partikel beskriver en Kurve, hvis Ligning er af 3. Grad, hvordan end Begyndelsesbetingelserne er, og i det hele paa Kurver, hvis Ligning er af en eller anden Grad. Kraftlovene, der lader en Partikel beskrive en Kurve, hvis Ligning f. Eks. er af tredie Grad, maa indeholde 7 Konstanter, da den almindelige Ligning af 3. Grad indeholder 9 Konstanter.

I sine Litteraturhenviisninger giver Forf. den vigtige Oplysning, at »Bertrands Problem« i dets oprindelige Form (stillet i C. R. 84) allerede er blevet opstillet og løst i 1852 af YVON VILLARCEAU i Afhandlingen: Sur les étoiles doubles (Addition à la Connaissance des Temps, 1852 S. 76—85), 25 Aar før Bertrand opstillede det. Villarceaus Resultater indholder begge de to af Darboux og Halphen fundne ovennævnte Kraftlove (1) og (2).

Résumé.

L'Auteur s'occupe du problème de la loi que doit suivre une force centrale, sachant que la trajectoire est une conique, quelles que soient les conditions initiales. Ce problème a été résolu par DARBOUX et par HALPHEN dans le cas où la loi de la force ne dépend que de la position du mobile, (le problème de BERTRAND; v. C. R. t. 84). L'Auteur suppose le cas plus général que la loi de la force est une fonction de la position du mobile et de la vitesse. Cette question a été traitée par M. P.-J. SUCHAR (C. R., t. 135; Nouv. ann. (4) t. VI), et M. Suchar a trouvé 8 lois de la force. L'Auteur du présent mémoire trouve deux lois nouvelles. En somme il indique les 10 lois suivantes de la force R :

$$(1) \quad R = \frac{kr}{(ax + by + d)^3},$$

$$(2) \quad R = \frac{kr}{(ax^2 + 2dxy + by^2)^{\frac{3}{2}}},$$

$$(3) \quad R = \frac{ky'^3 r}{(\pm y^2 + by + a)^{\frac{3}{2}}},$$

$$(4) \quad R = k(x' + ay' + b)^3 r,$$

$$(5) \quad R = k(ax'^2 + 2bx'y' + dy'^2)^{\frac{3}{2}} r,$$

$$(6) \quad R = \frac{k(\pm x'^2 + 2bx' + a)^{\frac{3}{2}} r}{x^3},$$

$$(7) \quad R = \frac{kx'^3r}{(ax + by + e)^3},$$

$$(8) \quad R = \frac{k(ax' + by' + e)^3r}{x^3},$$

$$(9) \quad R = \frac{k(a + y')^3r}{(b + y)^3},$$

$$(10) \quad R = \frac{k(a + x')^3r}{(b + y)^3}.$$

Les lois (1) et (2) sont trouvées par DARBOUX et HALPHEN, et, selon l'Auteur, antérieurement par YVON VILLARCEAU (Addition à la Connaissance des Temps, 1852, p. 76—85), les lois (3) — (8) par M. SUCHAR, les deux dernières par l'Auteur.

MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

1. BIND (KR. 8,80):

Kr. Ø.

1. CHRISTIANSEN, C.: Experimentalundersøgelser over Gnidnings- elektricitetens Oprindelse. VI. 1917	0.25
2. KNUDSEN, MARTIN: Fordampning fra Krystaloverflader. 1917	0.25
3. BRØNSTED, J. N., og PETERSEN, AGNES: Undersøgelser over Om- dannelsen af reciproke Saltpar, samt over Benzidin-Benzidinsulfat- Ligevægten. Affinitetsstudier XI. 1917	0.60
4. ANDERSEN, A. F.: Sur la multiplication de séries absolument convergentes par des séries sommables par la méthode de Cesàro. 1918	0.90
5. BRØNSTED, J. N.: En thermodynamisk Relation mellem Bland- ingsaffiniteterne i delvis mættede Opløsninger og dens Anyen- delse til Affinitetsbestemmelse. Affinitetsstudier XII. 1918 ...	0.90
6. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les polynomes d'Hermite. 1918	1.75
7. PEDERSEN, P. O.: Om Townsends Teori for Stødionisation. 1918	0.30
8. KØHL, TORVALD: Stjernesked over Danmark og nærmeste Om- lande 1913—1917. 1918	0.30
9. TSCHERNING, M.: Moyens de contrôle de verres de lunettes et de systèmes optiques en général. 1918	0.45
10. TSCHERNING, M.: Une échelle de clarté, et remarques sur la vision à faible éclairage. 1918	0.70
11. PEDERSEN, P. O.: On the Lichtenberg Figures. Part I. A preli- minary investigation. 1919	1.75
12. KROGH, AUGUST: The Composition of the Atmosphere. An ac- count of preliminary investigations and a programme. 1919 ..	0.45
13. HARTMANN, JUL.: Om en ny Metode til Frembringelse af Lyd- svingninger. 1919	1.25
14. CHRISTIANSEN, J. A.: On the Reaction between Hydrogen and Bromine. 1919	0.65
15. TSCHERNING, M.: La théorie de Gauss appliquée à la réfraction par incidence oblique. 1919	1.25

2. BIND (KR. 12,95):

1. WINTHER, CHR.: The photochemical Decomposition of Hydrogen Peroxide. 1920	0.60
2. WINTHER, CHR.: The photochemical Oxidation af Hydriodic Acid. 1920	0.90
3. WINTHER, CHR.: The photochemical Efficiency of the absorbed Radiation. 1920	1.15
4. ZEÜTHEN, H. G.: Sur l'origine de l'algèbre. 1919	2.25
5. MITTAG-LEFFLER, G.: Talet. Inledning till teorien för analytiska funktioner. 1920	2.00

	Kr. Ø.
6. CHRISTIANSEN, C. og CHRISTIANSEN, JOHANNE: Experimentalundersøgelser over Gnidningselektricitetens Oprindelse. VII. 1919	1.15
7. CHRISTIANSEN, C.: Experimentalundersøgelser over Gnidningselektricitetens Oprindelse. VIII. 1919	0.60
8. HARTMANN, JUL.: Overfladespændingens Indflydelse ved Udstrømning af en Vædske i Straaleform. 1919	1.10
9. FAURHOLT, CARL: Über den Nachweis von Chlorid neben Bromid. 1919	0.50
10. BRØNSTED, J. N.: On the Solubility of Salts in Salt Solutions. Studies on Solubility I. 1919	1.50
11. HOLST, HELGE: Die kausale Relativitätsforderung und Einsteins Relativitätstheorie. 1919	2.00
12. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les Polynomes de Stirling. 1920	3.50

3. BIND:

1. THORKELSSON, THORKELL: Undersøgelse af nogle varme Kilder paa Nordisland. 1920	1.00
2. PÁL, JULIUS: Über ein elementares Variationsproblem. 1920	1.15
3. WEBER, SOPHUS: Et Metals Fordampningshastighed i en Luftart. 1920	0.50
4. WEBER, SOPHUS: Note om Kvægsølvets kritiske Konstanter. 1920	0.40
5. JUEL, C.: Note über die paaren Zweigen einer ebenen Elementarkurve vierter Ordnung. 1920	0.50
6. JUEL, C.: Die Elementarfläche dritter Ordnung mit vier konischen Doppelpunkten. 1920	0.50
7. RØRDAM, H. N. K.: Benzoe- og Toluylsyrernes absolute Affinitet overfor een og samme Base. 1920	1.00
8. MOLLERUP, JOHANNES: Une méthode de sommabilité par des moyennes éloignées. 1920	1.00
9. BRØNSTED, J. N.: On the Applicability of the Gas Laws to strong Electrolytes, II. 1920	0.75
10. NIELSEN, NIELS: Note sur une classe de séries trigonométriques. 1921	0.50
11. HANSEN, H. M. and JACOBSEN, J. C.: Ueber die magnetische Zerlegung der Feinstrukturkomponenten der Linien des Heliumfunktenspektrums. Mit 1 Tafel. 1921	1.40
12. HEVESY, G.: Über die Unterscheidung zwischen elektrolytischer und metallischer Stromleitung in festen und geschmolzenen Verbindungen. 1921	0.75
13. HEVESY, G.: Über den Zusammenhang zwischen Siedepunkt und Leitfähigkeit elektrolytisch leitender Flüssigkeiten. 1921	0.60
14. FOGH, I.: Über die Entdeckung des Aluminiums durch Oersted im Jahre 1825. 1921	0.60
15. FOGH, I.: Zur Kenntnis des Aluminiumamalgams. Mit 1 Tafel. 1921	0.75

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 18.

EN LUFTSTRØMS
INDFLYDELSE PAA ET LEGEMES
FORDAMPNINGSHASTIGHED

AF

SOPHUS WEBER



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1921

Pris: Kr. 0,60.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs videnskabelige Meddelelser udkommer fra 1917 indtil videre i følgende Rækker:

Historisk-filologiske Meddelelser,
Filosofiske Meddelelser,
Mathematisk-fysiske Meddelelser,
Biologiske Meddelelser.

Prisen for de enkelte Hefter er 50 Øre pr. Ark med et Tillæg af 50 Øre for hver Tavle eller 75 Øre for hver Dobbelttavle.

Hele Bind sælges dog 25 % billigere.

Selskabets Hovedkommissionær er *Andr. Fred. Høst & Søn*, Kgl. Hof-Boghandel, København.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 18.

EN LUFTSTRØMS
INDFLYDELSE PAA ET LEGEMES
FORDAMPNINGSHASTIGHED

AF

SOPHUS WEBER



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1921

§ 1. Medens man i Almindelighed vil være tilbøjelig til at antage, at et plant Legemes Fordampningshastighed er proportional med dettes Overflade, fremgaar det, saaledes som STEFAN¹ har paavist, af en nærmere Undersøgelse, at en cirkelformet Flades Fordampningshastighed under visse Omstændigheder ikke er proportional med Arealet, men med dennes Periferi. Saaledes paaviste STEFAN, at en cirkulær Overflades Fordampningshastighed er proportional med dennes Radius, naar Fordampningen foregaar i stillestaaende Luft, og naar Vædskespejlet staar lige med Karrets Rand. Staar Vædskespejlet tilstrækkelig dybt under Karrets Rand, bliver Fordampningshastigheden naturligvis proportional med Arealet.

Den experimentelle Stadfæstelse af STEFAN's LOV foreligger endnu ikke; kun har WINKELMANN² foretaget nogle enkelte kvalitative Forsøg over STEFAN's LOV. Desuden har B. SRENEWSKI³ undersøgt Fordampningen af liggende Vædskedraaber og fundet, at Fordampningen af disse med Tilnærmelse var proportional med Periferien. Da de experimentelle Omstændigheder næppe var helt veldefinerede i SRENEWSKI's Forsøg, skal jeg ikke her gaa nærmere ind paa disse. Senere har imidlertid J. VON PALLICH⁴ foretaget

¹ J. STEFAN: Sitzungsberichte K. A. d. W. in Wien, II a, Bd. LXXXIII, 1881, p. 943.

² WINKELMANN: W. A. 35, p. 401, 1888.

³ B. SRENEWSKI: Beiblätter d. Ph. VII, p. 888, 1883.

⁴ J. VON PALLICH: Sitzungsberichte K. A. d. W. in Wien, II a, Bd. CVI, 1897, p. 384.

et stort Arbejde for at undersøge og paavise STEFAN'S LOV. Disse Forsøg, for hvilke de experimentelle Metoder er særdeles smukt valgte, viser dog saa store Afvigelser fra STEFAN'S Teori, i nogle Tilfælde fandtes de fordampede Mængder 2 á 300 Procent for store, at man tvinges til at antage, at der maa være en eller anden Faktor, som enten Teorien eller Forsøgene ikke har taget Hensyn til. Som jeg senere skal vise, kan disse Afvigelser forklares ved ganske langsomme Konvektionsstrømninger i Luften. I denne Forbindelse vil jeg ogsaa henvise til den store Betydning, som Overfladens Beskaffenhed har for Fordampningen. Dette er særlig paavist af MARTIN KNUDSEN.¹

Nu har imidlertid for kort Tid siden Miss N. THOMAS og A. FERGUSON² behandlet den foreliggende experimentelle Litteratur over Fordampningshastigheden kritisk samt foretaget en Række Forsøg over Vands Fordampning fra cirkulære Overflader under forskellige Omstændigheder. De fandt som Resultat af deres Forsøg, at den fordampede Mængde kan sættes lig med $K \cdot r^n \cdot t$, hvor t og r betegner Tiden og Overfladens Radius, medens K og n afhænger af de ydre Omstændigheder. Stod Vædskespejlet lige med Karetts Rand, varierede n fra 1,43 til 1,65. I Tilslutning til dette Arbejde har H. C. BURGER³ gjort opmærksom paa, at dette Resultat for n kan forklares ved Luftstrømningernes Indflydelse, idet han, gaaende ud fra forskellige Forudsætninger, fandt, at Fordampningshastigheden i dette Tilfælde maa være proportional med $r^{5/3}$.

Inden jeg imidlertid gaar videre med Diskussionen af disse experimentelle Undersøgelser, skal jeg først gaa over

¹ MARTIN KNUDSEN: Ann. d. Ph. 47, 1915, p. 697.

² Miss N. THOMAS and A. FERGUSON: Phil. Mag. 34, p. 308, 1917.

³ H. C. BURGER: Proc. Kon. Akad. v. W. A'dam, vol XXI, Nr. 3, p. 271.

til at betragte disse Forhold teoretisk og søge at aflede en Formel for Fordampningshastighedens Afhængighed af Luftstrømmens Hastighed og Luftartens Egenskaber samt ogsaa i enkelte Tilfælde undersøge Indflydelsen af Legemets Form.

§ 2. Lad os tænke os en Vædskeoverflade, AB (Fig. 1), og at der i Luften over denne Vædskeoverflade forefindes en Strømning, parallel med AB og med den konstante Hastighed w . Lad os desuden først antage, at der ikke findes

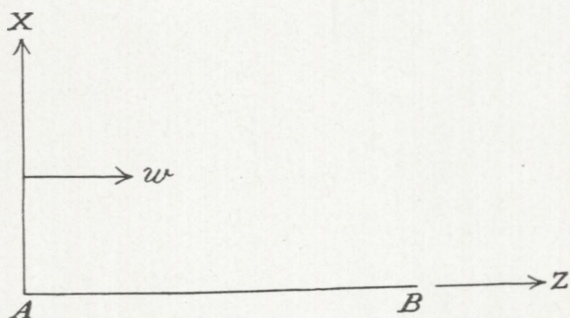


Fig. 1.

nogen Gnidning mellem Luften og Vædsken, saaledes at Luftstrømmens Hastighed ogsaa ved Overfladen AB er w . Betegner da c Vædskedampenes Concentration i Punktet (x,z) og D Vædskedampenes Diffusionskoefficient, faas for den stationære Tilstand følgende Differentialligning:

$$w \cdot \frac{dc}{dz} = D \cdot \left(\frac{d^2c}{dx^2} + \frac{d^2c}{dz^2} \right)$$

med Grænsbetingelserne:

$$x = \infty, z = \infty, c = c_{\infty}, \frac{dc}{dx} = \frac{dc}{dz} = 0$$

$$x = 0 \quad c = c_0$$

og $z = 0 \quad c = c_{\infty}.$

Hvis Hastigheden w ikke er altfor lille, kan vi antage, at

den i Strømningens Retning diffunderede Mængde er forsvindende i Sammenligning med den Mængde, som transporteres af Strømningen selv, og finder saa:

$$w \cdot \frac{dc}{dz} = D \cdot \frac{d^2c}{dx^2}. \quad (1)$$

Lad os nu for denne Ligning søge en particular Løsning, som tilfredsstillter Grænsebetingelser.¹ Vælges som Hjælpevariable:

$$\xi = \sqrt{\frac{w}{D}} \cdot x \cdot z^{-\frac{1}{2}}$$

faas af (1)
$$\frac{d^2c}{d\xi^2} + \frac{1}{2} \xi \cdot \frac{dc}{d\xi} = 0$$

eller
$$\frac{dc}{d\xi} = B \cdot e^{-\frac{1}{4} \xi^2}.$$

Da Grænsebetingelserne er:

$$\xi = 0, \quad c = c_0$$

$$\xi = \infty, \quad c = c_\infty, \quad \frac{dc}{d\xi} = 0$$

faas:
$$c - c_\infty = B \int_\infty^\xi e^{-\frac{1}{4} \xi^2} d\xi$$

eller, da $c = c_0$ for $\xi = 0$,
$$B = -\frac{c_0 - c_\infty}{\sqrt{\pi}}.$$

Heraf findes:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{dc}{d\xi} \cdot \frac{d\xi}{dx} = B \cdot e^{-\frac{1}{4} \xi^2} \cdot \sqrt{\frac{w}{Dz}}$$

og altsaa
$$\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0} = -\frac{c_0 - c_\infty}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{w}{D \cdot z}}.$$

Beregner vi nu den fordampede Mængde, Q , for Tidsenheden og for Længden, L cm, samt for Bredden, b cm, faas:

$$Q = -\int_0^L D \cdot \left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0} \cdot dz = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D \cdot w} (c_0 - c_\infty) \cdot b \sqrt{L}. \quad (2)$$

¹ Sml. SOPHUS WEBER: Kgl. D. Vid. Selsk. 1920 M.-f. Medd. III, 3 p. 10.

Heraf ses, at den fordampede Mængde, Q , er proportional med Kvadratrodten af Længden, L , og med Kvadratrodten af Luftstrømmens Hastighed, w .

Ved Afledningen af denne Formel forudsatte vi, at der ingen Gnidning var mellem Vædskeoverfladen og Luften. I Almindelighed maa man dog antage, at Luftstrømmens Hastighed er 0 ved Vædskens Overflade, idet dette stemmer med Undersøgelserne over Luftarternes Strømning i Rør og Kanaler. Lad os derfor ogsaa betragte dette Tilfælde og for Simpelteds Skyld undersøge Strømningen mellem et Par planparallelle Plader, hvis Afstand er $2a$. I dette Tilfælde findes som bekendt:

$$w = w_0 \cdot \frac{x}{a} \left(2 - \frac{x}{a} \right),$$

idet vi sætter $w = w_0$ for $x = a$.

Antager vi Afstanden mellem Pladerne stor, faas i første Tilnærmelse:

$$w = \alpha \cdot w_0 \cdot x,$$

hvilken Nøjagtighed sandsynligvis her er tilstrækkelig, da det dog især er Lagene tættest ved Pladen AB , som spiller en Rolle.

Ligning (1) bliver i dette Tilfælde:

$$\alpha w_0 \cdot x \frac{dc}{dz} = D \cdot \frac{d^2c}{dz^2}.$$

Løsningen af denne Ligning med de her foreliggende Grænsebetingelser har jeg undersøgt i en tidligere Afhandling,¹ hvor jeg fandt:

$$Q = \text{konstant} \cdot \alpha^{1/3} \cdot w_0^{1/3} \cdot D^{2/3} \cdot L^{2/3} (c_0 - c_\infty), \quad (3)$$

saaledes at det her viser sig, at Fordampningshastigheden i dette Tilfælde maatte være proportional med $\sqrt[3]{w}$.

§ 3. Hvis vi nu vil sammenligne den her udviklede Teori med de foreliggende experimentelle Undersøgelser, viser det

¹ SOFHUS WEBER: loc. cit. p. 11.

sig, at disse kun er faatallige. De mest bekendte Undersøgelser paa dette Omraade er foretagne af SCHIERBECK¹ og DE HEEN.² SCHIERBECK undersøgte Fordampningshastighedens Afhængighed af Luftstrømmens Hastighed paa forskellig Maade og fandt, at denne var proportional med \sqrt{w} . Senere har TRABERT³ paavist, at SCHIERBECK's Resultater kan fremstilles ved Formlen:

$$Q = \text{konstant} \cdot \sqrt{w} \cdot (c_0 - c_\infty),$$

altsaa i fuldstændig Overensstemmelse med Formel (2). Dette Resultat bekræftes ogsaa ved en Undersøgelse af DE HEEN, som ogsaa fandt Q proportional med \sqrt{w} , saaledes at det vel maa antages, at Experimenterne stemmer med Formel (2) og ikke med Formel (3).

Endnu en Bekræftelse af dette Resultat kan findes, naar vi i Stedet for Fordampningen betragter Legemets Varmetab. I dette Tilfælde maa man i Differentialligningen (1) erstatte c med Temperaturen t og D med $\frac{k}{\rho \cdot c}$, hvor k , ρ og c betegner Luftartens Varmeledningkoefficient, Vægtfylde og Varmefylde. Her foreligger kun en ganske enkelt Undersøgelse, nemlig af OBERBECK.⁴ I hans Forsøg undersøgte han Varmetabet for en Platintraad, 13 cm. lang og 0,01 cm. i Diameter. Vindhastighederne var henholdsvis 146 cm/sek og 434 cm/sek , og deres Retning var vinkelret paa Traadens Længderetning. I omstaaende Tabel ses hans Forsøgsresultater, idet Q betegner den afgivne Varmemængde, S Straalningen, som er beregnet ifølge Platinets Straalingskonstanter⁵, og Δt Traadens Temperaturforskul med Omgivelserne.

¹ SCHIERBECK: Oversigt K. D. V. S. Forh. 1896, Nr. 1.

² P. DE HEEN: Bull. Acad. Belge (3) 21, p. 214, 1891.

³ TRABERT: Meteor. Zeitschrift Bd. XXXI, p. 261, 1896.

⁴ A. OBERBECK: W. A. 56, p. 405, 1895.

⁵ Sml. SOPHUS WEBER: Doktordisputats 1916, København.

Δt	$Q_1 - S$	$Q_2 - S$	$Q_2 - S / Q_1 - S$
100° ÷ 20°	0,32	0,60	1,87
150° »	0,50	0,96	1,92
200° »	0,68	1,34	1,97
250° »	0,88	1,78	2,02
300° »	1,14	2,50	2,19
350° »	1,64	3,28	2,00
400° »	2,26	4,30	1,90

medens
$$\sqrt{\frac{w_1}{w_2}} = \sqrt{\frac{434}{146}} = 1,73.$$

Overensstemmelsen er sikkert saa god, som man kan vente efter Forsøgenes Nøjagtighed, der næppe er særlig stor. Desuden maa man sandsynligvis ogsaa vente, at Overensstemmelsen er mindre god ved Varmetabet end ved Fordampningshastigheden, da de store Temperaturforskelle kan forandre Strømningsforholdene, hvis Hastigheden da ikke er særlig stor. Vi ser imidlertid heraf, at et Varmtraadsanemometers Følsomhed ikke er proportional med Vindhastigheden, saaledes som OBERBECK troede, men derimod med Kvadratrodten af Vindhastigheden.

Da det saaledes synes at være fastlagt experimentelt, at Fordampningshastigheden er proportional med \sqrt{w} , skal jeg i det følgende henholde mig til den første Beregning og Formel (2).

I første Øjeblik er dette et overraskende Resultat, idet man paa Forhaand vilde være tilbøjelig til at vente, at Formel (3) maatte være nøjagtigere og stemme bedre med Experimenterne end Formel (2), da de Grænsbetingelser, som er anvendt ved Afledningen af Formel (3), sikkert stemmer bedst med de virkelige Forhold. Overensstemmelsen med Formel (2) kan imidlertid forstaaes, hvis Hastighedsdiagrammet ved Vædskenes Overflade kan fremstilles

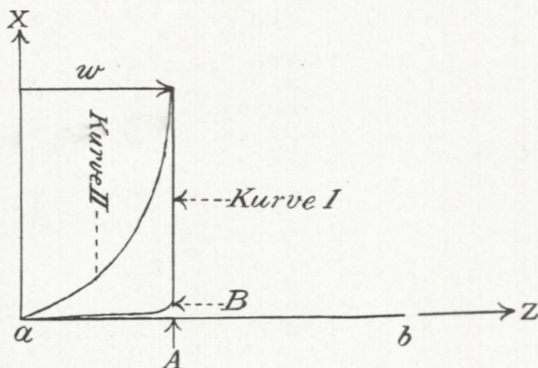


Fig. 2.

ved en Kurve som Kurve I i Fig. 2. Heraf ses nemlig, at de ved Afledningen af Formel (2) anvendte Grænsebetingelser bliver praktisk rigtige, hvis Afstanden AB er saa lille, at Concentrationsforskellen mellem Punkterne A og B er forsvindende. I dette Tilfælde er det ogsaa tydeligt, at Formel (3) ikke kan være rigtig, fordi det da ikke er tilladt at se bort fra de højere Potenser af x i Rækkeudviklingen for Hastigheden. Har Hastighedsdiagrammet ved Overfladen imidlertid den ved Kurve II angivne Form, er der ingen Tvivl om, at man med Rette maatte vente Overensstemmelse med Formel (3). At Hastighedsdiagrammet imidlertid kan fremstilles ved en Kurve af samme Form som Kurve I er meget sandsynligt, især naar Hastigheden er stor. Endnu en Bekræftelse af det her fundne Resultat kan faas ved Maalingerne over Psychrometret's Afhængighed af Ventilationen, men dette skal jeg behandle i en følgende Afhandling.

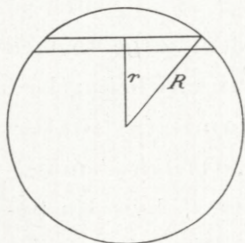


Fig. 3.

Af Formel (2) følger endvidere, at Fordampningshastigheden er proportional med Kvadratrodten af Diffusionskoefficienten, saa man maa vente, at et Stofs Fordampningshastighed er betydelig større i f. Eks. en Brintstrøm end i en Iltstrøm. En experimental

Undersøgelse af disse Forhold vilde næppe være uden Interesse.

§ 4. Jeg skal nu gaa over til i et Par enkelte Tilfælde at undersøge, hvorledes Fordampningshastigheden afhænger af Legemets Form, og først skal jeg betragte en plan cirkulær Overflade med Radius R . Ved Hjælp af Formel (2) findes let (Fig. 3):

$$Q = 2 \int_0^R \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{D \cdot w} (c_0 - c_\infty) \sqrt[4]{R^2 - r^2} dr$$

$$\text{eller } Q = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^1 \sqrt[4]{1 - x^2} dx \cdot \sqrt{D \cdot w} (c_0 - c_\infty) \cdot R^{3/2} \quad (4)$$

$$\int_0^1 \sqrt[4]{1 - x^2} dx \text{ findes let ved numerisk Integration lig}$$

med 0,874.

Denne Formel (4) stemmer med Miss N. THOMAS og A. FERGUSON'S Resultater, idet de, som ovenfor omtalt, undersøgte Fordampningshastigheden for en Række cirkulære Kar, der stod frit i Luften, og som derfor var udsatte for alle mulige Luftstrømninger (»every day conditions«). Som ovenfor nævnt fandt de, at den fordampede Mængde, Q , kan sættes lig med $K \cdot R^n$, hvor K afhænger af de ydre Omstændigheder (Temperatur, Damptryk og Luftens Fugtighedsgrad), medens n afhænger af Vandspejlets Dybde, d , under Karrets Rand. For $d = 0$, fandtes i tre forskellige Forsøgsrækker $n = 1,43$, $n = 1,65$ og $n = 1,50$, altsaa i Middel $n = 1,53$, hvad stemmer godt med Formel (4). I den Forsøgsrække, hvor n fandtes lig 1,43, fandtes $K = 0,0307 \frac{\text{gr}}{\text{Time}}$, idet Vandets og Luftens Temperatur var $14,9^\circ \text{C.}$, og Luftens relative Fugtighedsgrad 0,56. Heraf findes, idet $D = 0,23$, at $w = 3 \text{ cm/sek}$, hvad sikkert stemmer med den

Størrelsesorden, som man maa vente ved almindelige tilfældige Luftstrømninger (Konvektion).

I Tilslutning til Formel (4) og disse Forsøg skal jeg nu gaa over til at betragte VON PALLICH's Forsøg nærmere, da, saavidt jeg kan se, ogsaa svage Luftstrømninger har været Aarsag til, at han ikke fandt STEFAN's Lov bekræftet.

Jeg skal særlig behandle de Forsøgsrækker, i hvilke han undersøgte STEFAN's Teori ved at bestemme Fordampningen fra en plan, cirkulær Overflade, som var fremstillet ved at sætte ringformige Glasskaale coaxialt inden i hinanden. Paa denne Maade kunde han ved Vejning finde den fordampede Mængde for hver enkelt Ringflade samt for hele Overfladen (VON PALLICH loc. cit. p. 396) og derved undersøge, om Fordampningen var langt større ved Karrets Rand end i dets Midte, saaledes som STEFAN's Teori fordrer det.

I hans første Forsøgsrækker (loc. cit. Forsøg I og I¹) havde han, naar r_n betegner Ringenes største Radius og F_n de enkelte Ringfladers Overflade, idet der tages Hensyn til Karvæggenes Tykkelse, som var ca. $\frac{3}{4}$ mm,

$r_1 = 1,40$ $r_2 = 2,56$ $r_3 = 3,48$ $r_4 = 5,12$ cm.
og $F_1 = 6,15$ $F_2 = 13,51$ $F_3 = 24,49$ $F_4 = 34,95$ cm²,
medens han i Forsøgene II og II¹ havde endnu en Ring med $r_5 = 6,40$ cm. og $F_5 = 43,72$ cm².

For fire Kar fandtes (loc. cit. p. 403), at Middelværdien for Fordampningen pr. cm² og pr. Ring forholder sig som:

$$1 : 1,03 : 1,14 : 1,84 \quad (\text{obs. VON PALLICH}),$$

medens man ifølge STEFAN's Teori finder:

$$1 : 1,12 : 1,27 : 2,94$$

og ifølge Konvektionens Indflydelse (se senere)

$$1 : 1,07 : 1,19 : 1,84.$$

For fem Ringe findes paa samme Maade:

1 : 1,03 : 1,12 : 1,21 : 1,98 (obs. VON PALLICH)

1 : 1,17 : 1,23 : 1,53 : 3,35 (STEFAN'S Teori)

1 : 1,08 : 1,17 : 1,19 : 2,00 (Konvektionsteorien).

Beregningen af Strømningernes Indflydelse har jeg for Simpelteds Skyld udført med henholdsvis 4 og 5 concentriske Kvadrater med parallelle Sider. Arealerne er de samme, som de 5 concentriske Cirklers Arealer. I dette Tilfælde faas, idet Strømningen er parallel med Sidernes Retning (sml. Fig. 4):

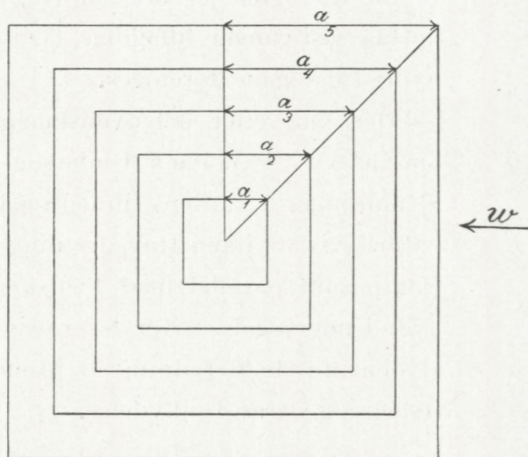


Fig. 4.

$$\begin{aligned}
 Q_5 &= \text{const.} \cdot 2 \sqrt{2} \cdot a_5^{3/2} &&= \text{const.} \cdot 45,8 \\
 Q_4 &= \text{»} \quad 2a_4 (\sqrt{a_5 + a_4} - \sqrt{a_5 - a_4}) &&= \text{»} \quad 23,21 \\
 Q_3 &= \text{»} \quad 2a_3 (\sqrt{a_5 + a_3} - \sqrt{a_5 - a_3}) &&= \text{»} \quad 12,60 \\
 Q_2 &= \text{»} \quad 2a_2 (\sqrt{a_5 + a_2} - \sqrt{a_5 - a_2}) &&= \text{»} \quad 5,27 \\
 Q_1 &= \text{»} \quad 2a_1 (\sqrt{a_5 + a_1} - \sqrt{a_5 - a_1}) &&= \text{»} \quad 1,57
 \end{aligned}$$

hvoraf findes, at Fordampningen pr. cm^2 og pr. Ring maa forholde sig som:

$$\frac{Q_1}{F_1} : \frac{Q_2 - Q_1}{F_2} : \frac{Q_3 - Q_2}{F_3} : \frac{Q_4 - Q_3}{F_4} : \frac{Q_5 - Q_4}{F_5} \text{ eller som}$$

$$1 : 1,08 : 1,17 : 1,19 : 2,00,$$

saaledes som ovenfor angivet.

Heraf ses, at Overensstemmelsen er meget bedre, naar man antager, at man har haft med Konvektionsstrømninger at gøre, hvad ogsaa er meget sandsynligt, da hvert enkelt Forsøg varede ca. 24 Timer.

Vi kan endnu undersøge, hvilken Værdi vi finder for Konvektionsstrømningernes Hastighed ved Vandets Overflade i VON PALLICH's Forsøg. Paa samme Maade som ovenfor findes af Forsøg I¹ (loc. cit. p. 398) $w = 1,4 \text{ cm/sek.}$ Denne Hastighed er ikke større, end at den rimeligvis kan opstaa ved ganske tilfældige Temperaturforskelle i det Rum, hvori Forsøgene foretoges.

Der kan efter det ovenstaaende vel næppe være Tvivl om, at VON PALLICH's Undersøgelser er komplicerede ved Strømninger i Luften, tilmed da Konvektionsstrømningerne naturligvis, hvilken Hovedretning de end har, maa have en Komposant parallel med Vædskens Overflade. Ved en fornyet Undersøgelse over STEFAN's LOV vil det derfor være af den største Betydning at forebygge Strømningernes Opstaaen og deres Indflydelse.

§ 5. Den matematiske Behandling af Fordampningshastighedens Afhængighed af Legemets Form er for nogle Tilfælde egentlig allerede foretaget af BOUSSINESQ, som undersøgte en Cylinders og en Kugles Varmetab i en strømmende Vædske, som forudsattes gnidningsfri, usammentrykkelig og diatherman. BOUSSINESQ's¹ Arbejder er refererede i en Afhandling af RUSSELL,² men da han har bibeholdt BOUSSINESQ's vanskelige matematiske Behandling, skal jeg ganske kort behandle et enkelt Tilfælde i Analogi med det foregaaende.

Lad os betragte en uendelig lang Cylinder med Radius R i en Luftstrøm, vinkelret paa Cylinderens Akse, og lad os se bort fra Gnidningen i Luftarten. I dette Tilfælde kendes fra Hydrodynamiken Strømlinierne og de æquipotentielle Liniers Forløb. Kaldes Luftstrømmens konstante Hastighed i

¹ J. BOUSSINESQ: *Theorie analytique de la chaleur*, II, 1903.

² A. RUSSELL: *Phil. Mag.* 20, 1910, p. 591.

stor Afstand fra Cylinderen w_0 , er

Strømfunktionen $w_0 \cdot \psi$ og Hastighedspotential $w_0 \cdot \varphi$. Betragtes nu et Element $ds_1 ds_2$, hvor ds_2 er et Bueelement paa Strømlinien og ds_1 et Bueelement paa den

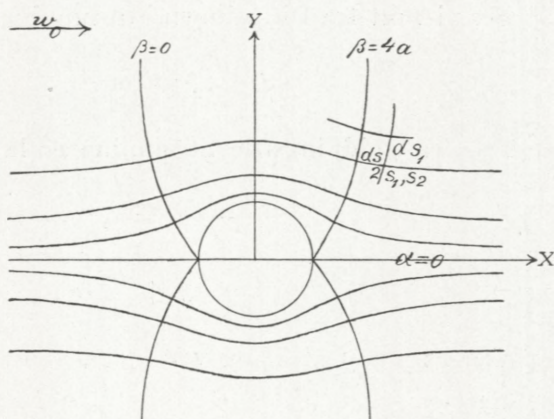


Fig. 5.

æquipotentielle Linie (sml. Fig. 5), faas i den stationære Tilstand følgende Differentialligning til Bestemmelse af Diffusionen:

$$u \frac{dc}{ds_2} = D \left(\frac{d^2c}{ds_1^2} + \frac{d^2c}{ds_2^2} \right),$$

idet u betegner Hastigheden i Punktet (s_1, s_2) . Som bekendt haves:

$$u = w_0 \cdot \frac{d\psi}{ds_1} = w_0 \cdot \frac{d\varphi}{ds_2}.$$

Vælges nu $\alpha = \psi + \mu$ og $\beta = \varphi + \nu$, hvor μ og ν er et Par Konstanter til uafhængige Variable, faas let, da

$$\frac{d\alpha}{ds_1} = \frac{d\beta}{ds_2} = \frac{u}{w_0}, \quad \frac{d\alpha}{ds_2} = -\frac{d\beta}{ds_1} = 0, \quad \Delta^2\alpha = \Delta^2\beta = 0$$

at

$$\frac{d^2c}{ds_1^2} + \frac{d^2c}{ds_2^2} = \frac{u^2}{w_0^2} \left(\frac{d^2c}{d\alpha^2} + \frac{d^2c}{d\beta^2} \right)$$

og

$$\frac{dc}{ds_2} = \frac{dc}{d\beta} \cdot \frac{d\beta}{ds_2} = \frac{u}{w_0} \cdot \frac{dc}{d\beta}$$

eller altsaa

$$D \left(\frac{d^2c}{d\alpha^2} + \frac{d^2c}{d\beta^2} \right) = w_0 \cdot \frac{dc}{d\beta}.$$

Dette bliver til den af BOUSSINESQ anvendte Transformation, hvis $\mu = \nu = 0$.

Ser vi bort fra Diffusionen i Strømningens Retning, faas:

$$D \cdot \frac{d^2 c}{d\alpha^2} = w_0 \cdot \frac{dc}{d\beta}.$$

Da den gnidningsfrie Strømning er bekendt, har vi:

$$\psi = y - \frac{R^2}{r^2} \cdot y,$$

og
$$\varphi = x + \frac{R^2}{r^2} \cdot x.$$

Vælges nu $\mu = 0$ og $\nu = 2R$, faas følgende Grænsebetingelser:

$$\alpha = \infty \quad \beta = \infty \quad c = c_\infty, \text{ svarende til } x = y = \infty$$

$$\alpha = 0 \quad c = c_0 \quad \text{»} \quad r = R$$

$$\beta = 0 \quad c = c_\infty \quad \text{»} \quad r = R \text{ og } x = -R.$$

Vi faar altsaa ganske de samme Grænsebetingelser, som i Ligning (1), hvorved altsaa ogsaa dette Problem er løst. Vi finder heraf:

$$\begin{aligned} Q &= -2 \int_{s_2=0}^{s_2=\pi R} D \left(\frac{dc}{ds_1} \right) ds_2 = - \int_{\alpha=0} D \left(\frac{dc}{d\alpha} \right) \cdot \frac{d\alpha}{ds_1} ds_2 = \\ &= - \int_{\beta=0}^{\beta=4a} D \left(\frac{dc}{d\alpha} \right) d\beta \end{aligned}$$

eller:
$$Q = \frac{8}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D \cdot w_0} (c_0 - c_\infty) \cdot L \cdot \sqrt{R}, \quad (5)$$

idet Cylinderens Længde kaldes L .

Ved en lignende, men mere indviklet Beregning, findes for en Kugle med Radius R :

$$Q = 4 \sqrt{2\pi} \cdot \sqrt{D \cdot w_0} (c_0 - c_\infty) \cdot R^{3/2}. \quad (6)$$

Vi ser heraf, at Fordampningshastigheden ikke er proportional med Overfladen. Betragter vi Fordampningshastigheden pr. cm^2 , er den altsaa i en Luftstrøm for en Cylinder

eller en Kugle omvendt proportional med \sqrt{R} , hvilket altsaa vil sige, at en lille Draabe under disse Omstændigheder fordamper langt hurtigere end en stor Draabe. Dette er sandsynligvis ikke uden meteorologisk Interesse med Hensyn til faldende Regndraaber.

§ 6. Vil vi i Stedet for Fordampningshastigheden beregne Legemets Varmetab, maa man som ovenfor omtalt erstatte D med $\frac{k}{\rho c}$ og $c_0 - c_\infty$ med Temperaturforskellen $t_0 - t_\infty$. Vi faar altsaa for en Cylinder Varmetabet pr. Længdeenhed, F :

$$F = \frac{8}{\sqrt{\pi}} \sqrt{k \cdot \rho \cdot c \cdot w_0} (\theta_0 - \theta_\infty) \cdot \sqrt{R}, \quad (7)$$

hvilken Formel allerede er angivet af BOUSSINESQ og RUSSELL. For Kuglen findes ligeledes:

$$F = 4 \sqrt{2\pi} \sqrt{k \cdot \rho \cdot c \cdot w_0} (\theta_0 - \theta_\infty) R^{3/2}. \quad (8)$$

Formel (7) gengiver ogsaa den bekendte Ting, at en tynd Traads Varmetab pr. cm^2 i Luften er større, jo tyndere Traaden er. For at prøve Formel (7) kan man anvende OBERBECK'S ovenfor omtalte Forsøg. Lad os f. Eks. tage det sidste Forsøg. Vi har her med de sædvanlige Værdier for k , ρ og c :

$$\begin{aligned} \theta_0 - \theta_\infty = \Delta t = 380^0, w_0 = 434 \text{ cm/Sek}, Q_{\text{obs.}} = 4,30, Q_{\text{ber.}} = 4,11 \\ \text{»} \quad \text{»} \quad \text{»} \quad , w_0 = 146 \quad \text{»} \quad , \quad \text{»} = 2,26, \quad \text{»} = 2,38. \end{aligned}$$

Naar man tager Hensyn til de observerede Værdiers Nøjagtighed, er Overensstemmelsen meget tilfredsstillende.

I en følgende Afhandling skal jeg bruge disse Formler, som her er afledede, til Undersøgelse af Psychrometrets Teori.

Leiden 1921.

MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

1. BIND (Kr. 8,80):

Kr. Ø.

1. CHRISTIANSEN, C.: Experimentalundersøgelser over Gnidnings-elektricitetens Oprindelse. VI. 1917	0.25
2. KNUDSEN, MARTIN: Fordampning fra Krystaloverflader. 1917.	0.25
3. BRØNSTED, J. N., og PETERSEN, AGNES: Undersøgelser over Om-dannelsen af reciproke Saltpar, samt over Benzidin-Benzidinsulfat-Ligevægten. Affinitetsstudier XI. 1917	0.60
4. ANDERSEN, A. F.: Sur la multiplication de séries absolument convergentes par des séries sommables par la méthode de Cesàro. 1918	0.90
5. BRØNSTED, J. N.: En thermodynamisk Relation mellem Blandingsaffiniteterne i delvis mættede Opløsninger og dens Anven-delse til Affinitetsbestemmelse. Affinitetsstudier XII. 1918 ...	0.90
6. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les polynomes d'Hermitte. 1918	1.75
7. PEDERSEN, P. O.: Om Townsends Teori for Stødionisation. 1918	0.30
8. KØHL, TORVALD: Stjerneskud over Danmark og nærmeste Om-lande 1913—1917. 1918	0.30
9. TSCHERNING, M.: Moyens de contrôle de verres de lunettes et de systèmes optiques en général. 1918	0.45
10. TSCHERNING, M.: Une échelle de clarté, et remarques sur la vision à faible éclairage. 1918.....	0.70
11. PEDERSEN, P. O.: On the Lichtenberg Figures. Part I. A preli-minary investigation. 1919	1.75
12. KROGH, AUGUST: The Composition of the Atmosphere. An ac-count of preliminary investigations and a programme. 1919 ..	0.45
13. HARTMANN, JUL.: Om en ny Metode til Frembringelse af Lyd-svingninger. 1919	1.25
14. CHRISTIANSEN, J. A.: On the Reaction between Hydrogen and Bromine. 1919	0.65
15. TSCHERNING, M.: La théorie de Gauss appliquée à la réfraction par incidence oblique. 1919	1.25

2. BIND (Kr. 12,95):

1. WINTHER, CHR.: The photochemical Decomposition of Hydrogen Peroxide. 1920.....	0.60
2. WINTHER, CHR.: The photochemical Oxidation af Hydriodic Acid. 1920	0.90
3. WINTHER, CHR.: The photochemical Efficiency of the absorbed Radiation. 1920.....	1.15
4. ZEUTHEN, H. G.: Sur l'origine de l'algèbre. 1919	2.25
5. MITTAG-LEFFLER, G.: Talet. Inledning till teorien för analytiska funktioner. 1920	2.00

	Kr. Ø.
6. CHRISTIANSEN, C. og CHRISTIANSEN, JOHANNE: Experimentalundersøgelser over Gnidningselektricitetens Oprindelse. VII. 1919	1.15
7. CHRISTIANSEN, C.: Experimentalundersøgelser over Gnidningselektricitetens Oprindelse. VIII. 1919	0.60
8. HARTMANN, JUL.: Overfladespændingens Indflydelse ved Udstrømning af en Vædske i Straaleform. 1919	1.10
9. FAURHOLT, CARL: Über den Nachweis von Chlorid neben Bromid. 1919	0.50
10. BRØNSTED, J. N.: On the Solubility of Salts in Salt Solutions. Studies on Solubility I. 1919	1.50
11. HOLST, HELGE: Die kausale Relativitätsforderung und Einsteins Relativitätstheorie. 1919	2.00
12. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les Polynomes de Stirling. 1920	3.50

3. BIND:

1. THORKELSSON, THORKELL: Undersøgelse af nogle varme Kilder paa Nordisland. 1920	1.00
2. PÁL, JULIUS: Über ein elementares Variationsproblem. 1920	1.15
3. WEBER, SOPHUS: Et Metals Fordampningshastighed i en Luftart. 1920	0.50
4. WEBER, SOPHUS: Note om Kvægsølvets kritiske Konstanter. 1920	0.40
5. JUEL, C.: Note über die paaren Zweigen einer ebenen Elementarkurve vierter Ordnung. 1920	0.50
6. JUEL, C.: Die Elementarfläche dritter Ordnung mit vier konischen Doppelpunkten. 1920	0.50
7. RØRDAM, H. N. K.: Benzoe- og Toluylsyrernes absolute Affinitet overfor een og samme Base. 1920	1.00
8. MOLLERUP, JOHANNES: Une méthode de sommabilité par des moyennes éloignées. 1920	1.00
9. BRØNSTED, J. N.: On the Applicability of the Gas Laws to strong Electrolytes, II. 1920	0.75
10. NIELSEN, NIELS: Note sur une classe de séries trigonométriques. 1921	0.50
11. HANSEN, H. M. and JACOBSEN, J. C.: Ueber die magnetische Zerlegung der Feinstrukturkomponenten der Linien des Heliumfunkenspektrums. Mit 1 Tafel. 1921	1.40
12. HEVESY, G.: Über die Unterscheidung zwischen elektrolytischer und metallischer Stromleitung in festen und geschmolzenen Verbindungen. 1921	0.75
13. HEVESY, G.: Über den Zusammenhang zwischen Siedepunkt und Leitfähigkeit elektrolytisch leitender Flüssigkeiten. 1921	0.60
14. FOGH, I.: Über die Entdeckung des Aluminiums durch Oersted im Jahre 1825. 1921	0.60
15. FOGH, I.: Zur Kenntnis des Aluminiumamalgams. Mit 1 Tafel. 1921	0.75

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 19.

PSYCHROMETRETS TEORI

AF

SOPHUS WEBER



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1921

§ 1. Som bekendt kan man dele Psychrometrene i to Grupper, nemlig de, hvor den omgivende Luft, hvis Fugtighedsgrad skal bestemmes, er stillestaaende (AUGUST's Psychrometer), og de, hvor den omgivende Luft er bragt i en konstant Bevægelse (det ventilerede Psychrometer, eller som det oftest kaldes, ASSMANN's Psychrometer). Dette sidste anvendes nu i næsten alle Undersøgelser og praktiske Foretagender, da det giver godt reproducerbare Resultater. I de hidtil udarbejdede Teorier for Psychrometret er der ikke taget Hensyn til denne Strømning, hverken ved det ventilerede Psychrometer, hvor baade det vaade og det tørre Termometers Beholdere er anbragte i en Luftstrøm med konstant Hastighed, eller ved AUGUST's Psychrometer, hvor Fordampningen heller ikke foregaar i en stillestaaende Luftart, da Temperaturforskellen mellem det vaade Termometer og den omgivende Luft naturligvis giver Anledning til Konvektionsstrømme i Luften.

§ 2. Den første Formel for AUGUST's Psychrometer stammer fra DR. APJOHN¹, som gav en Teori for Varmeligevægten ved det vaade Termometers Overflade. Denne Teori, som kaldes Konvektionsteorien, fører som bekendt til følgende Formel:

$$p_1 - p_0 = \frac{\rho \cdot c \cdot B}{L \cdot \delta} (t_0 - t_1),$$

¹ APJOHN: Transact. Royal Academy, London, 1834.

hvor p_0 er Vanddampens Tryk i Luften ved dennes Temperatur, t_0 , og t_1 det vaade Termometers Temperatur i den stationære Tilstand, medens p_1 er de mættede Vanddampes Tryk ved denne Temperatur. B betegner Totaltrykket af Vanddampens og Luftartens Tryk, altsaa i atm. Luft Barometerstanden. L er Vædskens Fordampningsvarme ved Temperaturen t_1 , ρ og c Luftartens Vægt- og Varmefylde, og δ Vanddampens Vægtfylde.

Da denne Teori som bekendt lider af store Mangler, har MAXWELL¹ fremsat den saakaldte Lednings- og Diffusionsteori, idet han undersøgte Varme- og Diffusionsligningen ved det vaade Termometers Overflade, naar den omgivende Luft antages stillestaaende og begrænset. MAXWELL løste dette Problem paa en meget smuk Maade ved Analogi med det elektriske Potential-Problem, hvor Termometerbeholderen har en elektrisk Ladning. STEFAN² giver som endeligt Resultat, idet Straalingen tages med i Betragtning, og Termometerbeholderen antages at være en Kugle med Radius r og Emissionskoefficient, μ :

$$p_1 - p_0 = \frac{B}{L \cdot \delta \cdot D} (k + \mu \cdot r) (t_0 - t_1),$$

hvor D betegner Vædskedampens Diffusionskoefficient i Luftarten og k dennes Varmeledningskoefficient.

Ser man bort fra Straalingen, og skrives Psychrometerformlen:

$$p_1 - p_0 = A \cdot B (t_0 - t_1),$$

faas altsaa ifølge Konvektionsteorien:

$$A_1 = \frac{\rho \cdot c}{L \cdot \delta},$$

¹ CL. MAXWELL: Theory of the wet bulb thermometer, Encyclopædia Britannica, 9th edition, vol. VII, p. 218, art. diffusion, Edinburgh 1877.

² J. STEFAN: Meteorol. Zeitschrift Bd. XVI, 1881 p. 177.

og ifølge Lednings- og Diffusionsteorien:

$$A_2 = \frac{k}{L \cdot \delta \cdot D}.$$

Af eksperimentelle Undersøgelser over Psychrometret og Sammenligning med disse Formler foreligger der flere, hvoraf mange dog er foretagne med ringe Nøjagtighed og under daarligt definerede Forsøgsbetingelser. Desuden er næsten alle Experimenter foretagne med Vand og atmosfærisk Luft. Disse Undersøgelser, af hvilke særlig maa nævnes PERNTER'S, SWORYKIN'S, A. SPRUNG'S og N. EKHOLM'S Arbejder, er alle refererede i ARON SVENSSON'S Doktordisputats¹, hvori der er givet et meget værdifuldt Bidrag til Undersøgelsen af Psychrometret. Det vilde imidlertid være værdifuldt af Hensyn til Psychrometrets Anvendelse i Praksis, hvis det hele foreliggende Forsøgsmateriale blev kritisk undersøgt og gennemarbejdet. Jeg skal imidlertid foreløbig gaa over til at betragte Teorien nærmere.

§ 3. Lad os først betragte AUGUST'S Psychrometer. I en tidligere Afhandling² har jeg undersøgt Fordampningshastigheden for en vertikal Plade, hvis Temperatur er forskellig fra Omgivelsernes. I dette Tilfælde opstaar der vertikale Strømninger parallelle med Pladen, og disse gør naturligvis deres Indflydelse gældende baade paa Pladens Fordampningshastighed og dennes Varmetab.

Er Pladens Højde H cm, dens Bredde 1 cm, fandtes, at den pr. Tidsenhed fordampede Mængde, Q , kan skrives paa følgende Maade, idet jeg bruger de samme Betegnelser som tidligere:

$$Q = 0,805 \cdot m^{1/3} \cdot D^{2/3} \cdot H^{2/3} (c_1 - c_\infty).$$

¹ ARON SVENSSON: Akademische Abhandlung, Stockholm, 1898.

² SOPHUS WEBER: Vidensk. Selsk. math.-fys. Medd. III, 3. 1920.

Betragter vi for samme Plade Varmetabet pr. Tidsenhed, F , findes, idet man i Differentialligningerne erstatter c med t og D med $\frac{k}{\rho c}$:

$$F = 0,805 \cdot m^{1/3} \cdot (\rho \cdot c)^{1/3} \cdot k^{2/3} \cdot H^{2/3} (t_1 - t_\infty),$$

hvor m i første Tilnærmelse bestemmes ved Udtrykket:

$$m = 0,59 \cdot \sqrt{\frac{\rho}{\eta}} \cdot \sqrt[4]{\frac{c_p \cdot \eta \cdot H \cdot g^3 \cdot (t_1 - t_\infty)^3}{k \cdot t_\infty^3}}.$$

Udtrykket for F er naturligvis identisk med L. LORENZ'S bekendte Formel.

Lad os nu betragte Varmeligevægten i den stationære Tilstand for det vaade Termometers Beholder. Kaldes Straalingen, S , og Vædskens Fordampningsvarme L , er Ligevægtsbetingelsen:

$$Q' \cdot L + F' + S = 0.$$

Betragter vi f. Eks. en vertikal cylindrisk Termometerbeholder, hvis Højde er stor i Sammenligning med Diametren, hvilket i Praksis næsten altid er Tilfældet, findes med Tilnærmelse:

$$Q \cdot L \cdot 2\pi R = F \cdot 2\pi R + 2\pi R \cdot H \cdot \sigma' (t_1 - t_\infty),$$

hvor σ' er Emissionskoefficienten for den vaade Beholders Overflade.

Ser vi bort fra Straalingen, findes, gældende for alle Former af Termometerbeholderen:

$$c_1 - c_\infty = \frac{1}{L} \sqrt[3]{\frac{\rho \cdot c \cdot k^2}{D^2}} (t_\infty - t_1),$$

eller, idet M betegner Vædskens Molekularvægt:

$$p_1 \cdot \frac{273,1}{t_1} - p_\infty \cdot \frac{273,1}{t_\infty} = \frac{32}{M} \cdot \frac{1}{0,00143} \cdot \frac{B}{L} \sqrt[3]{\frac{\rho c k^2}{D^2}} (t_\infty - t_1).$$

Ser vi i venstre Side af Ligningen bort fra Forskellen mellem t_1 og t_∞ , faas for Vand og atm. Luft:

$$p_1 - p_\infty = 0,000652 \cdot B \cdot (t_\infty - t_1),$$

idet Udtrykket, $t_1 \cdot \sqrt[3]{\frac{\rho c k^2}{D^2}}$, er praktisk talt uafhængigt af Temperaturen, og L sættes lig med 590.

I Almindelighed er det naturligvis ikke tilladt at se bort fra Straalingen, idet Varmetabet ved Straaling kan være af samme Størrelsesorden som Varmetabet ved Ledning, naar der ikke anvendes særlig Beskyttelse mod Straalingen.

Tages Straalingen med i Beregningen, faas let:

$$c_\infty = \frac{1}{L} \sqrt[3]{\frac{\rho \cdot c \cdot k^2}{D^2}} (t_\infty - t_1) \left(1 + \frac{\sigma'}{0,705} \sqrt[12]{\frac{k \cdot \eta^2 \cdot t_\infty^3}{c \cdot g^3}} \sqrt{\rho \cdot c \cdot k} \left(\frac{H}{t_\infty - t_1} \right)^{\frac{1}{4}} \right),$$

hvilket altsaa vil sige, at Psychrometerkonstanten A maa erstattes med $A(1 + \alpha)$, hvor α dog ikke er nogen Konstant for AUGUST's Psychrometer, men varierer med Termometerbeholderens Dimensioner og med Temperaturforskellen, hidrørende fra, at denne fremkalder Strømninger, hvis Hastighed igen afhænger af Temperaturforskellen.

Beregner vi f. Eks. α for atm. Luft og for en Termometerbeholder med $H = 1$, faas, idet $\sigma' = 0,80 \cdot 4 \sigma_0 \cdot t_\infty^3$,¹ hvor σ_0 er Straalingskonstanten for det absolut sorte Legeme,

$$\begin{array}{ll} \text{for } t_\infty - t_1 = 1^\circ \text{ C.} & \alpha = 0,90 \\ \text{for } t_\infty - t_1 = 10^\circ \text{ C.} & \alpha = 0,50, \end{array}$$

og altsaa Psychrometerkonstanten varierende fra 0,00124 til 0,00098. Dette stemmer ogsaa med forskellige Undersøgelser, som viser, at A ikke er nogen Konstant. Saaledes fandt REGNAULT, at A i et lukket Værelse var 0,00128, medens den for det samme Psychrometer ude i fri Luft var 0,00074. Da AUGUST's Psychrometer netop paa Grund af, at $A(1 + \alpha)$ ikke er nogen Konstant, og ogsaa paa Grund af, at Straa-

¹ Jeg har her sat Emissionskoefficienten for det vaade Termometers Beholder lig 0,80, da denne Værdi i Almindelighed opgives for hvidt Bomuldstøj.

lingen har en alt for stor Indflydelse paa Resultatet, har mindre Interesse, skal jeg nu gaa over til det saakaldte ventilerede Psychrometer.

§ 4. I en tidligere Afhandling¹ har jeg undersøgt, hvorledes et Legemes Fordampningshastighed og Varmetab afhænger af en Luftstrøms Hastighed, naar denne er saa stor, at man ikke behøver at tage Hensyn til Diffusionen og Varmeledningen i Strømningens Retning. Desuden antog jeg, at Luften var gnidningsfri og ikke hæftede ved Vædskens Overflade, da dette stemte bedst med de foreliggende Experimenter over Fordampningshastigheden samt simplificerede Beregningen betydeligt.

Betragter vi ud fra disse Forudsætninger en kugleformet Termometerbeholder, faas let ifølge de tidligere afledede Formler nedenstaaende Betingelse for Varmeligevægt (loc. cit. p. 16):

$$4\sqrt{2\pi} \sqrt{D} \sqrt{w} \cdot (c_1 - c_\infty) \cdot R^{3/2} = 4\sqrt{2\pi} \cdot \sqrt{k\rho c} \sqrt{w} (t_\infty - t_1) \cdot R^{3/2} + 4\pi R^2 \cdot \sigma' (t_\infty - t_1)$$

eller med samme Tilnærmelse som ovenfor, idet $t_{\infty,1} = \frac{1}{2}(t_1 + t_\infty)$:

$$\frac{32}{M} \cdot \frac{1}{0,00143} \cdot \frac{t_{\infty,1}}{273,1} \cdot \frac{B}{L} \sqrt{\frac{k\rho c}{D}} (t_\infty - t_1) \left(1 + \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot \frac{\sigma'}{\sqrt{k\rho c}} \cdot \sqrt{\frac{R}{w}} \right) \left. \vphantom{\frac{32}{M}} \right\} \quad (I)$$

Er Beholderen en Cylinder, hvis Højde, H , er stor i Forhold til Diameteren, saaledes som i SVENSSON'S Forsøg, bliver Faktoren, som bestemmer Straalingens Indflydelse:

$$1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{\sigma'}{\sqrt{k\rho c}} \cdot \sqrt{\frac{H}{w}}$$

Det viser sig ogsaa her, at $t_{\infty,1} \sqrt{\frac{k\rho c}{D}}$ er næsten uafhængig af Temperaturen, saaledes at vi kan henføre alle Konstanter i dette Udtryk til f. Eks. 0°C .

¹ SOPHUS WEBER: Vidensk. Selsk. math.-fys. Medd. III, 18. 1921.

Denne Formel (I) gælder altsaa for det Tilfælde, at Luftstrømmens Hastighed ikke, saaledes som almindelig antaget, er 0 ved Vædskens Overflade. Jeg har allerede behandlet disse Forhold nærmere i min tidligere Afhandling¹, men skal for Oversigtens Skyld igen omtale dem her.

Lad os derfor ogsaa anvende de almindelig antagne Grænsebestemmelser og betragte Varmeligevægten for en cylindrisk Termometerbeholder, hvis Højde er stor i Forhold til dens Diameter, og som har Radius R og er omgivet af en koaxial Cylinder med Radius r . Denne sidste kan være forsølvet og tjene til Beskyttelse mod Straalingen. I dette Tilfælde har den strømmende Luft Hastigheden 0 ved Væggene, altsaa $w = 0$ for $x = R$ og $x = r$. Vi faar da let paa samme Maade og med samme Tilnærmelse som ovenfor, idet vi anvender de tidligere afledede Formler (loc. cit. p. 7):

$$0,805 \left(\frac{4 w_0}{r - R} \right)^{1/3} \cdot D^{2/3} \cdot H^{2/3} \cdot 2\pi R (c_1 - c_\infty) = \\ 0,805 \left(\frac{4 w_0}{r - R} \right)^{1/3} (\rho c)^{1/3} \cdot k^{2/3} \cdot H^{2/3} \cdot 2\pi R (t_\infty - t_1) + 2\pi R \cdot H \cdot \sigma' (t_\infty - t_1)$$

eller ligesom tidligere:

$$p_1 - p_\infty = \frac{t_{\infty,1}}{273,1} \cdot \frac{32}{0,00143} \cdot \frac{B}{M \cdot L} \sqrt[3]{\frac{\rho c \cdot k^2}{D^2}} \left(1 + \right. \\ \left. \frac{1}{0,805 \sqrt[3]{4}} \cdot \frac{\sigma'}{\sqrt[3]{\rho c \cdot k^2}} \cdot \frac{\sqrt[3]{H (r - R)}}{\sqrt[3]{w_0}} \right) (t_\infty - t_1), \quad \left. \right\} \text{(II)}$$

altsaa samme Formel, som fandtes for AUGUST's Psychrometer, men dog med en konstant Straalingsfaktor.

§ 5. Lad os nu først betragte Psychrometerkonstanten A og derefter Straalingens Indflydelse.

Vi ser, at Psychrometerkonstanten i begge Tilfælde bestemmes ved en simpel Formel, medens Straalingen kan

¹ loc. cit. p. 9.

give Anledning til meget udviklede Udtryk. Denne kan man dog, saaledes som vi skal se senere, i Praksis næsten se bort fra ved det ventilerede Psychrometer, idet man anbringer en Straalingsbeskyttelse af et forniklet eller for sølvet Metal.

Lad os derfor først betragte A , idet vi stiller de forskellige Udtryk sammen:

$$A_1 = \frac{\rho \cdot c}{L \cdot D}, \text{ som følger af Konvektionsteorien.}$$

$$A_2 = \frac{k}{L \cdot \delta \cdot D}, \text{ som følger af Lednings- og Diffusionsteorien.}$$

$$A_3 = \frac{1}{L \cdot \delta} \cdot \sqrt[3]{\frac{k^2 \rho c^1}{D^2}}, \text{ som følger af Strømningsteorien II.}$$

$$A_4 = \frac{1}{L \cdot \delta} \cdot \sqrt{\frac{k \rho c}{D}}, \text{ som følger af Strømningsteorien I.}$$

Det første, man lægger Mærke til, er, at alle disse Udtryk varierer paa samme Maade med Temperaturen som $\frac{1}{L}$, altsaa i Praksis meget lidt. Vi kan derfor anvende Værdierne for de forekommende Konstanter ved 0° C. og for Vand foreløbig sætte $L = 597$. De anvendte Konstanter findes i nedenstaaende Tabel og er næsten de samme, som A. SVENSSON brugte:

	$k \cdot 10^7$	D	$\delta \cdot 10^3$	$\rho \cdot 10^3$	c	L Vand
Kulsyre	339	0,132	0,805	1,965	0,1952	597
Brint	4163	0,687	»	0,0895	3,410	»
Atm. Luft	570	0,198	»	1,293	0,2389	»

¹ Smaa Variationer i Konstanten A i de enkelte Forsøg er naturligvis mulige, da alle indgaaende Størrelser, og da især k og ρ , varierer med Procentindholdet af Vanddamp i Luften. Kun ved nye Præcisionsmaalinger vil der være Anledning til at tage Hensyn til denne Variation.

Heraf faas nedenstaaende Tabel, i hvilken ogsaa A. SVENSSON's observerede Værdier findes:

	$A_1 \cdot 10^6$	$A_2 \cdot 10^6$	$A_3 \cdot 10^6$	$A_4 \cdot 10^6$	$A_{obs.} \cdot 10^6$
Atm. Luft	644	598	664	645	625
Brint	636	1250	1035	932	975
Kulsyre	799	550	649	685	687

Værdierne for A_1 , A_2 , A_3 og A_4 maa egentlig forhøjes med Straalingen for at kunne sammenlignes med $A_{obs.}$, men da Straalingens Indflydelse paa $A_{obs.}$ kun var ca. 1⁰/₀, kan vi foreløbig se bort herfra. Vi har her regnet med $L = 597$, altsaa Værdien ved 0°. Ved 10° C. er $L = 591$, hvorfor Værdierne for A bliver ca. 1⁰/₀ større, hvis det vaade Termometers Temperatur bliver 10° C. Dækkes dette med Is, maa man naturligvis anvende $L = 677$.

Vi ser saaledes, hvad allerede SVENSSON har gjort opmærksom paa, at hverken Konvektionsteorien eller MAXWELL's Teori giver nogen god Overensstemmelse med de observerede Værdier i Kolonne 5, medens Overensstemmelsen med Strømningsteorien er særdeles tilfredsstillende, enten man anvender den ene eller den anden Slags Grænsebetingelser. Dog synes maaske Overensstemmelsen at være bedst med A_4 , hvilket stemmer med, hvad jeg fandt ved en Vædskes Fordampning i en Luftstrøm. Som vi senere skal se, stemmer Stralingskorrektionen ogsaa bedst med, hvad jeg har kaldt Strømningsteori I.

Vi kan endnu prøve disse Formler ved Hjælp af et Par Experimenter, som SVENSSON har foretaget med andre Vædsker paa det vaade Termometers Beholder og med atmosfærisk Luft. Disse ses i omstaaende Tabel.

	$A_1 \cdot 10^6$	$A_2 \cdot 10^6$	$A_3 \cdot 10^6$	$A_4 \cdot 10^6$	$A_{obs.} \cdot 10^6$
Benzol/atm. Luft	635	1560	1398	1200	1280
Alkohol/atm. Luft	629	1160	880	805	1432

Medens det viser sig, at Overensstemmelsen med Benzol er temmelig god, er Afvigelsen for Alkohol (Æthyl-) saa stor, at denne sandsynligvis maa søges i Experimentet eller i særlige Forhold ved Alkohols Fordampning f. Eks. i en Association af Alkoholmolekylerne. Det vilde være interessant, hvis disse Forsøg kunde gentages samt udvides til at omfatte flere Vædsker og Luftarter.

§ 6. Medens man, som ovenfor omtalt, ved det ventilerede Psychrometer kan formindske Straalingens Indflydelse til ca. 1 $\frac{0}{0}$, naar man anvender en Beskyttelsescylinder, kan Straalingen give en betydelig Korrektion, hvis denne Cylinder ikke kan anvendes f. Eks. i Slyngepsychrometret. Vi skal derfor betragte denne Korrektion nærmere. Kaldes i ovenstaaende Formler Faktoren, som hidrører fra Straalingen ($1 + \alpha$), haves ifølge Formel (I)

for en kugleformet Termometerbeholder:

$$\alpha = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot \frac{\sigma'}{\sqrt{k\rho c}} \cdot \frac{\sqrt{R}}{\sqrt{w}}, \quad (\text{III})$$

for en cylinderformet Termometerbeholder:

$$\alpha = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot \frac{\sigma'}{\sqrt{k\rho c}} \cdot \frac{\sqrt{H}}{\sqrt{w}}, \quad (\text{IV})$$

medens vi for α af Formel (II) faar

for en cylinderformet Termometerbeholder:

$$\alpha = \frac{1}{0,805\sqrt[3]{4}} \cdot \frac{\sigma'}{\sqrt{\rho c \cdot k^2}} \cdot \frac{\sqrt[3]{H(r-R)}}{\sqrt[3]{w_0}}. \quad (\text{V})$$

I disse Formler er det naturligtvis det omviklede Termometers Dimensioner, som maa indsættes.

Vi ser heraf, at Straalingskorrektionen er omvendt proportional med \sqrt{w} ifølge Formel (I), medens den ifølge Formel (II) skulde være omvendt proportional med $\sqrt[3]{w_0}$. Det er nu interessant at lægge Mærke til, at SVENSSON har bearbejdet SWORYKIN's omfangsrige Maalinger over Ventilationens Indflydelse og fundet, at disse Maalingsrækker udmærket kan fremstilles ved et Udtryk af Formen:

$$A + \frac{\beta}{\sqrt{w}}.$$

For en Forsøgsrække med en cylindrisk Termometerbeholder uden Straalingscylinder, i hvilken w varierede fra 46 til 325 cm./Sek., fandtes:

$$A (1 + \alpha) \cdot 10^6 = 606 + \frac{900}{\sqrt{w}}.$$

Heraf følger, at Ventilationens og Straalings Indflydelse paa Psychrometerkonstanten er i Overensstemmelse med Formel (I), hvilket ogsaa stemmer med de tidligere fundne Resultater for Fordampningshastigheden i en Luftstrøm; smln. loc. cit. p. 10.

For SVENSSON's eget ASSMANN-Psychrometer med Straalingscylinder, hvor H var 2,3 cm. og $w = 239$ cm./Sek., fandt han:

$$A (1 + \alpha) \cdot 10^6 = 590 + \frac{93}{\sqrt{w}},$$

altsaa en Korrektion paa 1 $\frac{0}{10}$.

Vi kan nu se, hvorledes dette Resultat stemmer med ovenstaaende Formler. Af Formel (IV) findes i dette Tilfælde, idet:

$$\begin{aligned} \sigma' (t_\infty - t_1) &= \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2 - a_1 a_2} \cdot \sigma_0 \cdot (t_\infty^4 - t_1^4) \\ &= \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2 - a_1 a_2} \cdot 4 \sigma_0 \cdot t_{\infty,1}^3 (t_\infty - t_1), \end{aligned}$$

hvor a_1 og a_2 henholdsvis betegner Termometerbeholdrens og Omgivelsernes Absorptionskoefficient, følgende Værdi for α :

$$\alpha = \frac{0,147}{\sqrt{w}}.$$

For a_1 og a_2 er her anvendt Værdierne $a_1 = 0,80$ og $a_2 = 0,12$. Heraf faas:

$$A(1 + \alpha) \cdot 10^6 = 645 + \frac{95}{\sqrt{w}},$$

altsaa i god Overensstemmelse med Experimentet.

Hvis vi derimod havde brugt Formel (V), havde vi faaet:

$$A(1 + \alpha) \cdot 10^6 = 664 + \frac{100}{\sqrt[3]{w_0}} = 664 + 14,$$

altsaa en Korrektion større end 2⁰/₀.

Forudsætter vi, at Termometret ikke havde nogen Straalingsbeskyttelse, bliver $a_2 = 1$. Vi faar da ifølge Formel (IV):

$$A(1 + \alpha) \cdot 10^6 = 645 + \frac{650}{\sqrt{w}},$$

altsaa ogsaa i Overensstemmelse med SWORYKIN's Maalinger og SVENSSON's Beregninger.

Leiden 1921.



Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 20.

ÜBER DIE PROZESSE
„ $\text{NH}_2\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ “
UND
„ $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ “

VON

CARL FAURHOLT



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1921

Pris: Kr. 3,75.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs videnskabelige Meddelelser udkommer fra 1917 indtil videre i følgende Rækker:

Historisk-filologiske Meddelelser,
Filosofiske Meddelelser,
Mathematisk-fysiske Meddelelser,
Biologiske Meddelelser.

Prisen for de enkelte Hefter er 50 Øre pr. Ark med et Tillæg af 50 Øre for hver Tavle eller 75 Øre for hver Dobbelttavle.

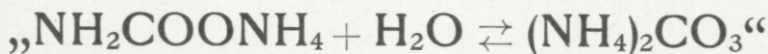
Hele Bind sælges dog 25 % billigere.

Selskabets Hovedkommissionær er *Andr. Fred. Høst & Søn*,
Kgl. Hof-Boghandel, København.

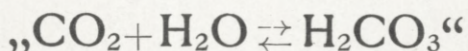
Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 20.

ÜBER DIE PROZESSE



UND



VON

CARL FAURHOLT



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1921

Einleitung.

Kurze Übersicht über frühere Arbeiten.

Von den rein qualitativen Mitteilungen abgesehen, dass Ammoniumkarbaminat in wässriger Lösung leicht in Karbonat übergeht und mit Säuren Entwicklung von Kohlendioxyd ergibt, liegen mehrere eingehendere Arbeiten über den Prozess $\text{NH}_2\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ vor.

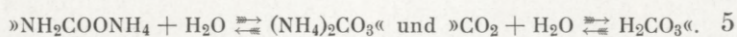
FENTON¹ hat in einer bahnbrechenden Arbeit reine wässrige Lösungen von Karbaminat und Karbonat untersucht. Zur Bestimmung von Ammoniumkarbaminat und Ammoniumkarbonat nebeneinander bedient er sich des Umstandes, dass Hypochlorit aus natriumhydroxydhaltiger Ammoniumkarbaminatlösung nur die Hälfte des Stickstoffes befreit — nämlich den im Ammoniumradikal vorhandenen —, während es den ganzen Stickstoff einer Ammoniumkarbonatlösung befreit. Er zeigt, dass die Umwandlung des Karbaminates in Karbonat bei 20—22° im Laufe einiger Stunden aufhört, und dass der prozentische Teil, der im Gleichgewicht als Karbaminat zurückbleibt, um so viel grösser ist, je grösser die Konzentration ist; wenn er von einer Karbaminatlösung ausgeht, in der $\frac{\text{Mol Karbaminat}}{\text{Mol Wasser}} = \frac{1}{500}$, erhält er im Gleichgewicht nur 8,5 % als Karbaminat, während eine Lösung mit dem Verhältnis $\frac{1}{200}$ 25 % ergibt.

¹ Proc. of the Royal. Soc. London 39 (1885) 386.

Er hat auch den Einfluss der Temperatur auf das Gleichgewicht untersucht; sein Versuch ist aber von keinem Werte, da seine Karbaminatlösung nur 4 Stunden bei 0° gestanden hat, und im Laufe dieser Zeit wird das Gleichgewicht bei 0° nicht erreicht. FENTON zeigt auch, dass Ammoniumkarbonat teilweise in Karbaminat übergeht, und dass der Prozentteil, der in Karbaminat übergeht, um so grösser ist, je konzentrierter die Lösung ist.

MACLEOD & HASKINS¹, die sich für den Karbaminatgehalt tierischer Flüssigkeiten interessieren, haben aus dem Grunde auch mehrfach mit reinen wässrigen Karbaminat-Karbonatlösungen gearbeitet. Wenn sie die Mengen von Karbonat und Karbaminat in einer Lösung bestimmen wollen, setzen sie bei gewöhnlicher Temperatur ammoniakalisches Baryumhydroxyd dazu, worauf die Mischung 1¹/₂ Stunden geschüttelt wird, denn sonst wird — nach ihrer Meinung — das Baryumkarbonat nicht vollständig ausgeschieden, jedenfalls nicht in gewissen tierischen Flüssigkeiten. Darauf wird das Baryumkarbonat abzentrifugiert, worauf das ausgewaschene Baryumkarbonat oder das Zentrifugat in einen Behälter getan wird, der mit einem Manometer verbunden ist (Kapillarröhre mit Wasser). Das Baryumkarbonat oder das Karbaminat wird nun mit überschüssiger Säure zersetzt, und die Drucksteigerung, die das Kohlendioxyd bewirkt, wird gemessen. Diese Drucksteigerung (im Vergleich mit derjenigen, die das Kohlendioxyd aus 1 cm³ der Karbonat-Karbaminatlösung in demselben Apparat hervorruft), ergibt den Gehalt der Lösung an Karbonat und Karbaminat. Sie prüfen die Genauigkeit der Analysenmethode an reinen Natrium-

¹ American Journ. of Physiology 12 (1905) 444 und Journ. of Biological Chemistry 1 (1905—06) 319.



karbonatlösungen und erhalten dadurch schöne Resultate; dagegen haben sie keine Kontrollversuche mit Lösungen, die sowohl Karbonat als Karbaminat enthalten. Gegen die Analysenmethode selbst lässt sich jedenfalls einwenden, dass das Baryumkarbonat nicht genügend schnell von der Karbaminatlösung getrennt wird; die Zersetzungsgeschwindigkeit des Karbaminats bei gewöhnlicher Temperatur ist nicht verschwindend klein, wenn die Lösung auch ein wenig Ammoniak enthält. Macleod und Haskins sind selbst darüber im klaren, dass das Kohlendioxyd der Luft bei den geringen Stoffmengen, mit denen sie arbeiten, bedeutende Fehler verursachen kann. — Sie finden durch ihre Versuche, dass im Gleichgewicht mehr Karbaminat enthalten ist, wenn sie von einer Ammoniumkarbonatlösung (aus äquivalenten Mengen von Ammoniumchlorid und Natriumkarbonat hergestellt) ausgehen, als wenn sie von einer Karbaminatlösung ihren Ausgang nehmen, was gerade das Entgegengesetzte von dem ist, was ich gefunden habe. Dass sie zu diesem Resultat kommen, beruht sicher auf Analysefehlern; die einzige Reihe von Doppelbestimmungen, die sich in ihren Tabellen findet, ergibt 13,8 und 19,5 % Karbaminat, während ich in einer ähnlichen Lösung etwa 7 % finde. Falls allen ihren übrigen Bestimmungen ähnliche Fehler anhaften können, lässt sich in der Tat aus ihnen nichts Zuverlässiges schliessen. Wahrscheinlicher und tatsächlich richtig sind die Beobachtungen, welche zeigen, dass Zusatz von Ammoniak das Gleichgewicht nach der Karbaminatseite hin verschiebt. Aus einigen qualitativen Versuchen geht hervor, dass das Karbaminat um so langsamer zersetzt wird, je mehr Ammoniak die Lösung enthält.

KURT BUCH¹ hat die Kohlendioxyd- und Ammoniak-tension in 4 etwa 2 mol. Karbaminatlösungen bestimmt, die einige Stunden bei 25° gestanden hatten; er geht davon aus, dass nach dieser Zeit zwischen Karbonat und Karbaminat Gleichgewicht eingetreten ist. Aus Fentons Versuchen berechnet er die Gleichgewichtskonstante $\frac{[\text{NH}_3][\text{HCO}_3^-]}{[\text{NH}_2\text{COO}^-]}$, indem er davon ausgeht, dass das Ammoniumkarbonat vollständig in Ammoniak und Bikarbonat hydrolysiert ist, und dass das Ammoniumkarbaminat nicht hydrolysiert ist; er erhält Werte von 0,97 bis 0,52.

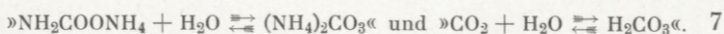
BURROW & GILBERT N. LEWIS² bestimmen, wie viel Prozent Karbaminat bei 25° in 3 wässrigen Gleichgewichtslösungen vorhanden sind und finden wie Fenton, dass der als Karbaminat vorhandene prozentische Teil um so grösser ist, je konzentrierter die Lösung ist; so finden sie, dass eine 67 proz. Karbaminatlösung eine Gleichgewichtslösung ergibt, in der 61 % als Karbaminat, 39 % als Karbonat vorhanden sind. Bevor sie eine Gleichgewichtslösung analysieren, kühlen sie dieselbe auf 0° ab, worauf sie mit Baryumchlorid, zu dem ein wenig Ammoniak gesetzt ist, fällen; der Baryumkarbonatniederschlag wird möglichst schnell abfiltriert, ausgewaschen und titriert; zur Kontrolle erhitzen sie das Filtrat mit Überschuss von Baryumsalz, wodurch das Karbaminat zersetzt und als Baryumkarbonat gefällt wird, welches letzteres gleichfalls titriert wird.

WEGSCHEIDER³ hat in einer grösseren Arbeit Berechnungen des Gehaltes von Karbonat-Karbaminatgleichgewichtslösungen an Ammoniak, Kohlendioxyd, unionisier-

¹ Zeitschr. f. physik. Chemie **70** (1910) 66.

² Journ. of the American Chem. Soc. **34** (1912) 993.

³ Sitzungsber. d. Wiener Akad. **125** II b (1916) 189



ten Molekülen und Ionen ausgeführt; die von ihm angewendeten Ionisationsgrade sind aus dem Leitungsvermögen analoger Salze berechnet. Hat man z. B. eine reine wässrige Karbonat-Karbaminatlösung, in der die gesamte Molarität von Karbonat und Karbaminat bekannt ist, so ist man imstande, ihre Zusammensetzung zu berechnen, wenn man nur die Werte aller Gleichgewichtskonstanten kennt; es fehlen aber Wegscheiders zwei von ihnen, nämlich die Werte der Ionisationskonstante der Karbaminsäure und der Gleichgewichtskonstante Karbonat-Karbaminat; die berechnet er aber in folgender Weise. Aus den Untersuchungen von Fenton und anderen Forschern weiss man ja, wie gross die Gleichgewichtsprozentzahlen von Karbaminat in mehreren Lösungen sind, und fühlt man sich nun mit verschiedenen Werten der beiden Konstanten vor, muss man zuletzt zu solchen Werten der beiden Konstanten kommen, welche die beste Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentell gefundenen Karbaminatprozentzahlen ergeben und somit als die richtigen zu betrachten sind. Wegscheiders Berechnungen sind sehr kompliziert; sie führen ihn zu dem Resultat, dass die Karbaminsäure eine so schwache Säure sein muss, dass Ammoniumkarbaminat in wässriger Lösung als fast vollständig hydrolysiert zu betrachten sei, was dem von mir auf experimentellem Wege gewonnenen Resultat widerstrebt.

Die Reinheit einiger der angewandten Stoffe.

Ammoniumkarbaminat. Dies wurde hergestellt, indem trockenes Kohlendioxyd und trockenes Ammoniak in ein gewöhnliches, zylindrisches Auerbrennerglas zusammengeleitet wurden, das an beiden Enden mit Gummistöpseln

geschlossen war, und durch dessen Mitte ein dickes als Wasserkühler funktionierendes Glasrohr ging¹; der Reaktionszylinder war mit einem Quecksilbersicherheitsverschluss versehen. Das Kohlendioxyd und das Ammoniak wurden aus Bomben entnommen, und bevor sie zusammengeleitet wurden, passierten sie lange Röhren mit konz. Schwefelsäure bzw. festem Kaliumhydroxyd. Um die Gaszufuhr besser regulieren zu können, waren erstens zwischen Bomben und Trockenröhre Quecksilbersicherheitsverschlüsse eingeschaltet, so dass die Drucke der Gase konstant erhalten werden konnten, und zweitens waren zwischen Trockenröhre und Reaktionszylinder kleine U-Röhren mit Glashähnen eingeschaltet; in den U-Röhren waren die beiden Schenkel durch einen grossen Quecksilbertropfen voneinander getrennt, so dass man sehen konnte, wie schnell das Kohlendioxyd und das Ammoniak Blasen trieben, und mittels der Glashähne wurde dann die endgültige Gaszufuhr reguliert. Das Karbaminat setzte sich als Krusten teils an der Kühlröhre ab, teils — aber in geringerem Grade — am Zylinder, und es löste sich leicht vom Glase ab. In der Weise liessen sich etwa 7 g Karbaminat in der Stunde herstellen. Das Karbaminat wurde darauf in kleinen Gläsern mit Glasstöpseln aufbewahrt, die in einem Kalziumchloridexsikkator angebracht wurden; es hielt sich ausgezeichnet. Dass das hergestellte Ammoniumkarbaminat rein war, ging daraus hervor, dass 0,3710 g bei Titration 95,01 cm³ 0,1 n Säure verbrauchte; theoretisch sind 95,04 cm³ erforderlich.

In mehreren von den kinetischen Versuchen kam es darauf an, das Karbaminat möglichst schnell zu lösen; es war daher notwendig, die Krusten zu pulverisieren, was in

¹ FICHTER & BECKER, Ber. d. Deutschen chem. Ges. 44 (1911) 3473.

jedem einzelnen Falle unmittelbar vor dem Gebrauch geschah. Um sicherzustellen, dass das Ammoniumkarbaminat dadurch nicht verändert werde, wurde 0,3440 g fein pulverisiertes Karbaminat titriert; hierbei wurden 87,86 cm³ 0,1 n Säure verbraucht; theoretisch sind 88,14 cm³ erforderlich, das heisst: es liegt ein Fehler von etwa 3 ‰ vor.

Ammoniumkarbonat. Es muss — wenn es überhaupt möglich ist — sehr schwer sein, dies in vollkommen reinem Zustand herzustellen; es wurde denn auch nicht versucht. Die Ammoniumkarbonatlösungen wurden durch Mischung äquivalenter Mengen Ammoniumchlorid und Natriumkarbonat hergestellt. Das angewandte Ammoniumchlorid bestand aus Merck's analysenreiner Ware; die Reinheit wurde durch eine Ammoniak- und Chloridbestimmung kontrolliert.

Das angewandte Natriumkarbonat bestand aus Merck's analysenreiner wasserfreier Ware, die bei ganz schwachem Glühen in einem Platintiegel 3,5 ‰ an Gewicht verlor, welcher Verlust bei fortgesetztem Glühen konstant blieb. Nach der von S. P. L. SØRENSEN & A. C. ANDERSEN angegebenen Methode¹ wurde eine äusserst geringe Menge Bikarbonat nachgewiesen. Zu der Natriumkarbonatlösung wurde daher eine angemessene Menge von metallischem Natrium gesetzt, worauf die Stärke der Lösung durch Titration kontrolliert wurde.

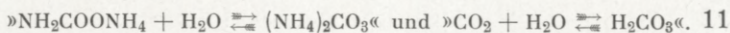
Kohlendioxydfreies Ammoniakwasser, dessen wir oft bedurften, wurde hergestellt, indem Bomben-Ammoniak in eine Flasche mit ausgekochtem Wasser eingeleitet wurde; die Flasche war mit einem dichten Wattenstößel geschlossen. In der Weise frisch hergestelltes

¹ Meddelelser fra Carlsberg Lab. 9 (1912) 163.

Ammoniakwasser ergab bei mehrtägigem Stehenlassen mit Baryumchlorid keinen Niederschlag von Baryumkarbonat.

Die angewandte Analysenmethode.

Die Methode bezweckt, erst die Karbonat-Karbaminatlösungen mit einem angemessenen Überschuss von Natriumhydroxyd zu stabilisieren und darauf mittels Baryumchlorid das Karbonat zu fällen, das dann schnell abzentrifugiert wird. Von dem Zentrifugat wird ein aliquoter Teil abpipettiert, und durch Erwärmung desselben bei Vorhandensein von Überschuss von Baryumsalz wird das Karbaminat schnell unter Ausscheidung von Baryumkarbonat, das abfiltriert und ausgewaschen wird, zersetzt; die Menge dieses Baryumkarbonats, die also die Karbaminatmenge angibt, wird durch azidimetrische Titration bestimmt. Da die untersuchten Lösungen von Anfang an alle entweder eine bekannte Menge Karbaminat oder Karbonat enthielten — welcher Gehalt im übrigen in jeder einzelnen Versuchsreihe durch Fällen in der Wärme mit Baryumchlorid und darauf folgende Titration des Baryumkarbonats kontrolliert wurde —, genügt die Bestimmung des einen Stoffs, indem die Menge des anderen sich dann als Differenz ergibt. Der Grund dazu, dass das abzentrifugierte Baryumkarbonat, das also die Karbonatmenge angibt, (mit Ausnahme einiger Fälle) nicht titriert wurde — was doch am leichtesten erscheinen möchte —, ist erstens, dass dies Baryumkarbonat in amorpher Gestalt ausfällt, so dass es die Filterporen schnell verstopft und somit das Auswaschen erschwert, wohingegen das Baryumkarbonat, das bei der Erwärmung einer baryumchloridhaltigen Karbaminatlösung allmählich entsteht, in einer Modifikation gefällt wird, die sich leicht auswaschen lässt;



zweitens erfordert der abzentrifugierte Niederschlag ein sofortiges Auswaschen der karbaminathaltigen Flüssigkeit, während man das Zentrifugat, nachdem man es in eine gut verschlossene Flasche getan hat, stehen lassen kann, bis man Zeit hat, es zu analysieren; drittens spielt ein etwaiger Karbonatgehalt des zur Stabilisierung angewendeten Natriumhydroxyds bei der direkten Karbaminatbestimmung keine Rolle.

Die näheren Einzelheiten der Analysenmethode. Zur Karbonat-Karbaminatlösung (in der Regel 100 cm³) wird so viel Natriumhydroxyd gesetzt, dass die Lösung in bezug auf Hydroxylionen etwa 0,1 n ist, worauf augenblicklich ein wenig mehr Baryumchlorid zugesetzt wird, als der gesamten Karbonat-Karbaminatmenge äquivalent ist. Unmittelbar darauf wird die Mischung einer 2 Min. dauernden Zentrifugierung unterworfen, worauf 75 cm³ blankes Zentrifugat augenblicklich in eine 75 cm³ grosse Arzneiflasche hinein pipettiert werden; die Flasche wird mit Gummistöpsel geschlossen und mit Bindfaden zugebunden. Sie wird dann einige Stunden im Wasserbad bei 75—85° gewärmt, nach welcher Zeit die Zersetzung eine vollständige ist, was in jedem einzelnen Falle kontrolliert wurde, wie auch sichergestellt wurde, dass die Lösung noch Überschuss von Baryumchlorid enthielt. Nach der Abkühlung wird das Baryumkarbonat auf ein aschenfreies Filter (Asche = 0,00008 g) gelegt und Flasche und Niederschlag mit baryumchloridhaltigem Wasser (in der Regel 100 cm³) gewaschen, bis die letzten 25 cm³ Waschwasser von Methylrot und 1 Tropfen 0,1 n Salzsäure rotgefärbt werden. Filter und Niederschlag werden dann in einen 500 cm³ grossen Erlenmeyerkolben getan und mit einer angemessenen Menge 0,1 n Salzsäure (die im voraus zum Abspülen

der Arzneiflasche benutzt war, an deren Seiten ab und zu ein wenig Baryumkarbonat sich ausgeschieden hatte) und mit 200—300 cm³ Wasser übergossen. Nach etwa 15 Min. dauerndem Kochen und darauf folgendem Abkühlen wird die Lösung mit 0,1 n Natriumhydroxyd zurücktitriert. Als Indikator wird Methylrot benutzt.

Die Sicherheit der Analysenmethode. Hier melden sich gleich 3 Fragen. Erstens: wie stabil ist eine Karbonat-Karbaminatlösung, die etwa 0,1 n in bezug auf Hydroxylionen ist? — Zweitens: enthält die mit Natriumhydroxyd stabilisierte Karbonat-Karbaminatlösung diese beiden Stoffe in demselben Mengenverhältnis wie vor der Stabilisierung? — Drittens: Wie genau ist die Trennung von Karbonat und Karbaminat mittels Baryumsalz?

Was die erste Frage betrifft, soll erwähnt werden, dass aus später zu besprechenden Versuchen hervorgeht, dass der Prozess $\text{NH}_2\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ einigermassen schnell verläuft — sogar bei 0° —, wenn die Lösung keine grösseren Mengen von freiem Ammoniak oder Hydroxylionen enthält, wogegen grössere Mengen von Ammoniak oder Hydroxylionen eine bedeutende Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirken. Bei einer Hydroxylionenmolarität von 0,1 oder darüber ist die Reaktionsgeschwindigkeit so gering, dass man — ohne einen merkbaren Fehler zu begehen — innerhalb eines Zeitraums von 5 Min. von der bei 0° stattfindenden Umwandlung absehen kann, ja sogar bei 18° spielt sie im Vergleich mit der Genauigkeit der ganzen Analysenmethode keine nennenswerte Rolle.

Die zweite Frage scheint vielleicht a priori ein wenig sonderbar; nachdem es sich aber gezeigt hat, dass eine Ammoniumkarbonatlösung — sowie eine Ammonium-

karbaminatlösung —, zu der erst Überschuss von Salzsäure und darauf Überschuss von Natriumhydroxyd gesetzt wird, je nach der zugesetzten Menge Natriumhydroxyd einen geringeren oder grösseren Gehalt (bis zu etwa 50 %) an Karbaminat aufweisen kann, ist diese Frage eine wichtige geworden. Aus später zu besprechenden Versuchen geht hervor, dass dies Karbaminat sich in dem Augenblick bildet, wo das Natriumhydroxyd zu der angesäuerten Lösung gesetzt wird, indem ein Teil des Kohlendioxyds der sauren Lösung momentan mit dem mittels Natriumhydroxyd befreiten Ammoniak unter Bildung von Karbaminat reagiert, von welchem um so viel mehr gebildet wird, je geringere Menge Natriumhydroxyd man angewendet hat. Nun könnte es ja gewissermassen möglich sein, dass einige der untersuchten Karbonat-Karbaminatlösungen auch so grosse Mengen von freiem Kohlendioxyd enthalten hätten, dass das obengenannte Verhältnis auch hier eine Rolle spielte. Nach der später zu besprechenden Theorie vom Kohlendioxydgehalt der Karbaminatlösungen, enthalten die allermeisten der in dieser Arbeit untersuchten Lösungen so wenig freies Kohlendioxyd, dass man von diesem Umstande ganz absehen kann; nur bei den allerersten Bestimmungen in den Geschwindigkeitsversuchen, in denen das Karbaminat in reinem Wasser oder in ammoniumchloridhaltigem Wasser gelöst wurde, ist der Kohlendioxydgehalt so gross, dass er eine Rolle spielt. — Aus später zu besprechenden Versuchen geht hervor, dass, wenn eine Karbonat-Karbaminatlösung mit Ammoniakwasser stabilisiert wird, sämtliches freie Kohlendioxyd in Karbaminat umgewandelt wird; wird dagegen zur Stabilisierung reichlich Natriumhydroxyd angewandt, so wird die Hauptmenge des freien Kohlendioxyds in Karbonat umgewandelt und nur

ein geringer Teil in Karbaminat. Im Abschnitt über die Stärke der Karbaminsäure finden sich ein paar Versuche, die dies Verhältnis in ausgezeichneter Weise veranschaulichen. Wäre ich von Anfang an darüber im klaren gewesen, so hätte ich zu den ersten Bestimmungen in den Geschwindigkeitsversuchen, bei denen das Lösungsmittel aus Wasser oder ammoniumchloridhaltigem Wasser bestand, Ammoniakwasser und nicht Natriumhydroxyd zur Stabilisierung benutzt.

Zur Aufklärung der dritten Frage sind mehrere Fällungsversuche in Karbonat-Karbaminatlösungen (von 0°) ange stellt worden, welche Lösungen durch Zusammenmischung von verschiedenen Mengen von natriumhydroxydhaltigen Ammoniumkarbonat und -karbaminatlösungen hergestellt wurden; die Summe der molaren Konzentrationen von Karbonat und Karbaminat in den zusammengemischten Lösungen betrug 0,02. Zu 100 cm^3 einer solchen Lösung wurden ferner verschiedene Mengen Ammoniumchlorid gesetzt — wodurch die Fällungsbedingungen den bei den kine tischen Versuchen vorliegenden analog wurden, bei denen die Lösungen in der Regel Ammoniumchlorid enthalten — und ausserdem so viel Natriumhydroxyd, dass die Hydroxylionenmolarität etwa 0,1 betrug. Die Lösung betrug danach 125 cm^3 . Sie wurde dann mit 5 cm^3 0,5 oder 0,65 mol. Baryumchlorid gefällt und nach der oben angegebene n Analysenmethode behandelt. Die Resultate sind in den Tabellen 1—3 angeführt.

Aus den drei Tabellen erhellt, dass die gefundenen Prozentzahlen durchgehends nur 1—2 zu hoch sind; die Lösungen aber, die nur sehr wenig Karbonat enthalten, ergeben viel zu hohe Resultate, indem das Karbonat hier überhaupt nicht oder nur teilweise gefällt wird, und wenn etwas

Tabelle 1.

100 cm³ 0,02 mol. K-K-Lösung, die zugleich 0,2 mol. inbezug auf NH₄Cl ist; 5 cm³ 0,5 mol. BaCl₂.

Nr.	Prozent Karbaminat		Aussehen der Lösung nach Zusatz von Baryumchlorid
	theoretisch	gefunden	
1	98	102,8	praktisch gesprochen klar
2	96	103,0	do.
3	90	97,9	ein wenig trübe, aber nicht flockig
4	80	81,3	flockig
5	50	51,3	do.
6	20	21,8	do.
7	10	12,2	do.
8	4	6,1	do.

Tabelle 2.

100 cm³ 0,02 mol. K-K-Lösung, die zugleich 0,2 mol. inbezug auf NH₄Cl ist; 5 cm³ 0,65 mol. BaCl₂.

Nr.	Prozent Karbaminat		Aussehen der Lösung nach Zusatz von Baryumchlorid
	theoretisch	gefunden	
9	96	101,1	praktisch gesprochen klar
10	90	92,4	trübe, aber nicht flockig
11	10	11,6	flockig
12	4	5,6	do.

Tabelle 3.

100 cm³ 0,02 mol. K-K-Lösung, die zugleich 0,04 mol. inbezug auf NH₄Cl ist; 5 cm³ 0,65 mol. BaCl₂.

Nr.	Prozent Karbaminat		Aussehen der Lösung nach Zusatz von Baryumchlorid
	theoretisch	gefunden	
13	96	98,8	flockig
14	90	92,2	do.
15	10	12,4	do.
16	4	5,8	do.

davon gefällt wird, tritt es nicht in amorpher, sondern in kristallinischer Gestalt auf; aus den Bemerkungen in den Tabellen ergibt sich im übrigen die Regel, dass man einigermassen richtige Karbaminatprozentzahlen erhält, wenn nur das Baryumkarbonat deutlich flockig gefällt wird. Ein Vergleich der Tabellen zeigt, dass kleine Mengen Karbonat um so leichter gefällt werden, je geringer die gesamte Ionenkonzentration der Lösung ist. Aus den Werten der Tabellen geht hervor, dass diese mangelhafte Fällung von kleinen Mengen Karbonat von einer Übersättigungerscheinung herrühren muss. Nachdem dies Verhältnis klar geworden war, wurde zu den Lösungen aus den kinetischen Versuchen, in denen man mehr als 90 % Karbaminat erwarten konnte, vor der Fällung mit Baryumchlorid 1 cm^3 0,75 mol. Natriumkarbonat gesetzt; dass dies einigermassen richtige Resultate ergibt, ist aus Tab. 4

Tabelle 4.

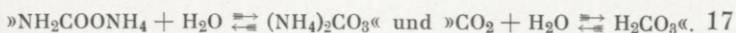
100 cm^3 0,02 mol. K-K-Lösungen, die verschiedene Mengen NH_4Cl enthalten; + 1 cm^3 0,75 mol. Na_2CO_3 ; 5 cm^3 0,65 mol. BaCl_2 .

Nr.	Prozent Karbaminat	
	theoretisch	gefunden
9a	96	99,4
10a	90	90,3
13a	96	96,7
14a	90	90,7

ersichtlich, in der die Resultate angeführt sind, welche eine Wiederholung der Versuche 9, 10, 13 und 14 ergab, wobei vor dem Baryumchloridzusatz 1 cm^3 0,75 mol. Natriumkarbonat zugesetzt wurde.

Der Grund dazu, dass die Karbaminatmenge sich immer als zu gross

ergibt, liegt nur zu einem äusserst geringen Teil darin, dass das Volumen des gefällten Baryumkarbonats unberücksichtigt geblieben ist; auch eine etwaige Fällung von basischem Karbonat vermag das Verhältnis nicht zu erklären,



indem der Karbaminatprozentsatz um eben so viel zu gross ist, wenn die Lösung 90 oder 4 % Karbaminat enthält. Am wahrscheinlichsten ist es, dass das Filter, auf dem das Baryumkarbonat gesammelt und ausgewaschen wird, etwas Natriumhydroxyd absorbiert, und dass das Kohlendioxyd der Luft eine kleine Vermehrung der Baryumkarbonatmenge bewirkt haben kann; eine nennenswerte Arbeit ist jedoch nicht auf das Auffinden der Fehlerquelle eingesetzt worden, indem ich mich mit der Tatsache begnügt habe, dass die gefundenen Resultate zu hoch sind, wofür denn auch korrigiert wurde. Wenn man von den Versuchen absieht, in denen das Baryumchlorid keinen flockigen Niederschlag ergab, zeigen die Tab. 1—4, dass die Karbaminatprozentzahl im Mittel um 1,7 zu hoch ist. Die gefundenen Prozentzahlen aller derjenigen kinetischen Versuche, bei denen die gesamte Karbonat-Karbaminatmolarität 0,02 beträgt, sind daher um 1,7 herabgesetzt worden.

Einige Kontrollversuche mit 0,05 mol. Karbonat-Karbaminatlösungen zeigten, dass man auch ungefähr den richtigen Prozentsatz von Karbaminat fand. Die gefundenen Karbaminatprozentzahlen in den 0,05 mol. kinetischen Versuchen wurden nicht korrigiert.

Zuletzt wollen wir noch den Grund dazu besprechen, dass zur Fällung Baryumsalz und nicht Kalziumsalz angewandt wurde. Der Grund ist, dass Karbonate nicht momentan vollständig durch Kalziumsalze gefällt werden —, ein Umstand, der von E. DRECHSEL wahrgenommen worden ist¹. Zur näheren Aufklärung dieses Verhältnisses führen wir folgende Versuche an, die alle mit Flüssigkeiten von 0° ausgeführt wurden.

Zu 80,6 cm³ 0,05 mol. Natriumkarbonat wurden 4,00 cm³

¹ Journ. f. prakt. Chemie, N. F. 16 (1877) 169.

1,016 mol. Kalziumazetat ($81,3 \text{ cm}^3$ 0,05 mol. Kalziumazetat entsprechend) gesetzt, wodurch ein voluminöser und auch unter dem Mikroskop anscheinend amorpher Niederschlag vom Kalziumkarbonat entstand. Dieser Niederschlag wurde augenblicklich (bei Zimmertemperatur) abzentrifugiert, und das klare Zentrifugat wurde abgegossen; fast sofort begann es, an der Wand des Glases einen moosartigen Belag von Kristallen auszuscheiden. Nachdem das Zentrifugat einige Tage lang in einer gut verschlossenen Flasche gestanden hatte, wurden die Kristalle ausgewaschen und ihre Menge durch Titration bestimmt; diese ergab, dass nur etwa 90 % des Kalziumkarbonats momentan gefällt worden waren, die übrigen etwa 10 % erst beim Stehenlassen des Zentrifugates.

Der Versuch wurde mit denselben Mengen Natriumkarbonat und Kalziumazetat wiederholt, die wie vorhin in einem mit einem schnelllaufenden mechanischen Rührapparat versehenen Leitungsvermögensgefäß zusammengemischt wurden; die Mischung wurde aber bei diesem Versuch länger umgerührt, indem das Leitungsvermögen derselben ab und zu gemessen und von Zeit zu Zeit kleine Proben entnommen und unter dem Mikroskop untersucht wurden. Das Resultat der Untersuchung befindet sich in Tab. 5.

Die Tabelle zeigt, dass der Niederschlag nach etwa 15 Min. kristallinisch zu werden anfängt, und dass das Leitungsvermögen, das sich etwa 20 Min. lang konstant erhalten hat, plötzlich abnimmt und nach wenigen Minuten (praktisch gesprochen) seinen Endwert erreicht. Nach 54 Min. — und wahrscheinlich nach viel kürzerer Zeit — war der ursprünglich voluminöse Niederschlag schwer und deutlich kristallinisch geworden, was mit bloßem Auge leicht zu

Tabelle 5.

80,6 cm³ 0,05 mol. Na₂CO₃ + 4,00 cm³ 1,016 mol. CaAc₂.

Minuten nach der Vermischung	Spez. Leitungsvermögen in beliebiger Einheit	Aussehen des Niederschlags unter dem Mikroskop
1	1591	
4	anscheinend amorph
7	1591	
9	1588	
12	anscheinend amorph
16	1582	
17	wenige, grosse Kristalle
18	1588	
21	1525	
29	1514	
36	1510	
44	1508	
54	1508	

sehen war. Dann wurde das Kalziumkarbonat abzentrifugiert, und dies Zentrifugat ergab beim Stehenlassen keinerlei Niederschlag.

Die beiden obengenannten Versuche wurden mit einer Flüssigkeit wiederholt, die in bezug auf Ammoniak 0,1 n war, wodurch man im Reaktionsgemisch eine weit grössere und wohldefinierte Hydroxylionenkonzentration erhielt; die Resultate waren aber ganz wie die obigen (ohne Ammoniak).

DRECHSELS und meine Versuche deuten auf die Existenz einer bei 0° unbeständigen amorphen Modifikation, die bedeutend löslicher ist als die gewöhnlichen Modifikationen von Kalziumkarbonat; die Zeit gestattete jedoch nicht, eine eingehendere Untersuchung hierüber anzustellen.

Analoge Versuche mit Natriumkarbonat und Baryum-

chlorid zeigten dagegen, dass die vollständige Fällung von Baryumkarbonat momentan stattfindet.

Versuche mit Ammoniumkarbaminat und -karbonat in alkalischer Flüssigkeit.

Für jeden Versuch wurde 1 Liter der Lösung hergestellt. Davon wurden $9 \times 100 \text{ cm}^3$ in Arzneiflaschen von 100 oder 125 cm^3 , die zuvor im Thermostaten angebracht worden waren, hineinpipettiert, worauf die Flaschen gut mit Gummistöpseln geschlossen wurden. Wenn der Versuch bei 0° angestellt wurde, war die Pipette mit einem Mantel von Eiswassergemisch umgeben. In den Versuchen bei 0° ist weder das Volumen des Messkolbens noch das der Pipette für den Einfluss der Temperatur korrigiert worden. Die Versuche zerfallen in 2 grosse Gruppen, nämlich Versuche in natriumhydroxydhaltiger Flüssigkeit und Versuche in reiner wässriger Lösung oder in Flüssigkeiten, die Ammoniumchlorid und (oder) Ammoniak enthalten. Jede dieser beiden Gruppen zerfällt wieder in 2 Untergruppen, nämlich Versuche bei 0° und Versuche bei 18° . Innerhalb jeder Untergruppe werden zuerst die 0,05 mol. Versuche angeführt, die in der Regel sowohl von der Karbaminatseite als von der Karbonatseite angestellt wurden, und sodann die 0,02 mol. Versuche, die nur von der Karbaminatseite angestellt wurden.

Wenn sowohl von der Karbaminat- als von der Karbonatseite Versuche angestellt wurden, sind die den zusammengehörenden Versuchen entsprechenden Tabellen durch dieselbe Zahl gekennzeichnet, und der Versuch von der Karbaminatseite ist dann durch Hinzufügung von a, der von der Karbonatseite durch b näher gekennzeichnet. Lei-

der sind einige der Versuche mit den 0,05 mol. Lösungen nicht zu Ende geführt worden, da ich die Zentrifuge, die ich mir damals geliehen hatte, nur während einer begrenzten Zeit zu meiner Verfügung hatte.

In den untenstehenden Tabellen bedeutet eine Überschrift wie z. B. »0,05 mol. NH₂COONH₄ in 0,15 n NaOH«, dass 0,05 Mol Karbaminat in 0,15 Mol Natriumhydroxyd und so viel Wasser gelöst wurden, dass das ganze 1 Liter ausmacht. Gleich nachdem das Karbaminat gelöst worden ist, ist die Flüssigkeit also nur 0,1 n in bezug auf Natriumhydroxyd, aber zugleich 0,05 n in bezug auf Ammoniak; nachdem das gesamte Karbaminat zersetzt worden ist, ist die Flüssigkeit nur 0,05 n in bezug auf Natriumhydroxyd, aber zugleich 0,10 n in bezug auf Ammoniak.

In den Tabellen finden sich — ausser den analytischen Daten — die ausgerechneten Werte von entweder $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ (für einen vollständig verlaufenden monomolekularen Prozess) oder $\frac{1}{t} \log \frac{K_a}{K_a - (1 + K)x}$ (für einen reversiblen Prozess, der von beiden Seiten monomolekular ist); diese Werte können nur als konstant oder einigermaßen konstant bezeichnet werden, wenn die Lösung in bezug auf Natriumhydroxyd oder Ammoniak wohl definiert ist. Die konstanten Werte von $\frac{1}{t} \log \frac{K_a}{K_a - (1 + K)x}$ sind in k_1 und k_2 aufgelöst, die Geschwindigkeitskonstanten der Zersetzung des Karbaminats bzw. des Karbonats. Behufs weiterer Orientierung in den Tabellen soll hier nur angeführt werden,

dass das Karbaminat in natriumhydroxydhaltiger Flüssigkeit vollständig zersetzt wird,

dass sich in rein wässriger und in ammoniumchlorid-ammoniakhaltiger Flüssigkeit ein Gleichgewicht zwischen

Karbaminat und Karbonat einstellt, und dass die Karbaminatprozentzahl in Lösungen mit derselben gesamten Karbonat-Karbaminatmenge um so grösser ist, je mehr Ammoniumchlorid und (oder) Ammoniak die Lösung enthält,

dass der Karbaminatprozentsatz im Gleichgewicht in analogen Lösungen bei 0° und 18° fast der gleiche ist,

dass die Zersetzungsgeschwindigkeit des Karbaminats in natriumhydroxydhaltiger Flüssigkeit bedeutend abnimmt, je mehr Natriumhydroxyd die Lösung enthält,

dass die Zersetzungsgeschwindigkeit des Karbaminats in ammoniumchlorid-ammoniakhaltiger Flüssigkeit annäherungsweise der Ammoniakmenge umgekehrt proportional gesetzt werden kann, wogegen für die Zersetzungsgeschwindigkeit des Karbonats, die doch auch durch Ammoniak bedeutend herabgesetzt wird, keine so einfache Proportionalität gilt,

dass das Karbaminat in einer ammoniumchlorid-ammoniakhaltigen Flüssigkeit viel schneller zersetzt wird als in einer natriumhydroxydhaltigen, wenn die Normalität von Ammoniak und Natriumhydroxyd die gleiche ist,

dass die Geschwindigkeitskonstanten aus Versuchen mit gleichen Lösungsmitteln bei 18° gut 20mal so gross sind wie bei 0° , gleichgültig, ob das Lösungsmittel Natriumhydroxyd oder Ammoniumchlorid-Ammoniak ist.

Versuche in natriumhydroxydhaltiger Flüssigkeit.

Versuche bei 0°.

Tabelle 6.

0,05 mol. NH₂COONH₄
in 0,15 n NaOH.

Stunden	°/o Karbaminat zurück	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
48,4	89,6	0,000985
80,4	83,9	0,000948
119	77,6	0,000924
260	54,6	0,001009
558	23,3	0,001134
∞	0 ¹	

Mittel: 0,00100

¹ Der Versuch wurde nicht zu Ende geführt; der später berechnete Wert von $\frac{[\text{NH}_3][\text{HCO}_3^-]}{[\text{NH}_2\text{COO}^-]}$ zeigt aber, dass die Zersetzung eine vollständige geworden sein würde.

Versuche bei 18°.

Tabelle 7a.

0,05 mol. NH₂COONH₄
in 0,15 n NaOH.

Stunden	°/o Karbaminat zurück	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
1,05	94,3	0,0243
3,50	82,7	0,0236
9,50	58,5	0,0245
19,9	29,4	0,0267
52,8	2,3	0,0310
100,1	0	

Mittel: 0,0260

Tabelle 7b.

0,05 mol. (NH₄)₂CO₃
in 0,15 n NaOH.

Stunden	°/o Karbaminat gebildet
5	0
48	0
312	0

Tabelle 8.

0,05 mol. $\text{NH}_2\text{COONH}_4$
in 1 n NaOH.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
29,0	90,8	0,00145
92,7	69,4	0,00171
245	37,8	0,00172
389	22,3	0,00168
576	11,1	0,00166
∞	0	

Mittel: 0,00164

Tabelle 9.

0,02 mol. $\text{NH}_2\text{COONH}_4$
in 0,10 n NaOH.

Stunden	% Karba- minat zurück	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
1,65	89,0	0,0307
3,18	80,7	0,0293
5,52	69,4	0,0287
9,40	53,7	0,0287
13,15	41,0	0,0294
24,4	18,3	0,0302
37,9	6,2	0,0319
127,6	0	

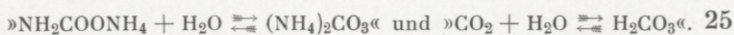
Mittel: 0,0299

Tabelle 10.

0,02 mol. $\text{NH}_2\text{COONH}_4$
in 0,10 n NaOH + 0,40 n NH_3 .

Stunden	% Karba- minat zurück	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
1,67	91,8	0,0223
2,97	85,8	0,0224
5,42	75,5	0,0225
8,63	63,9	0,0225
12,40	52,3	0,0227
23,75	28,4	0,0230
36,8	13,2	0,0239
127	0	

Mittel: 0,0228



Versuche in reiner wässriger Lösung und in Flüssigkeiten, die Ammoniumchlorid und (oder) Ammoniak enthalten.

Versuche bei 0°.

Tabelle 11a.

0,05 mol. NH₂COONH₄
in Wasser.

Stunden	% Karba- minat zurück	$\frac{1}{t} \log \frac{K_a}{K_a - (1+K)x}$
0,35	71,9	0,452
0,70	61,3	0,339
1,82	42,8	0,232
2,88	32,9	0,197
7,05	16,7	0,146
51	8,3	0,05
122	8,1	
408	8,1	

Tabelle 11b.

0,05 mol. (NH₄)₂CO₃
in Wasser.

Stunden	% Karba- minat gebildet	$\frac{1}{t} \log \frac{K_a}{K_a - (1+K)x}$
0,5	1,0	0,120
3,32	4,4	0,104
7,32	5,9	0,078
25,5	7,1	0,035

Tabelle 12a.

0,05 mol. NH₂COONH₄
in 0,50 n NH₄Cl.

Stunden	% Karba- minat zurück	$\frac{1}{t} \log \frac{K_a}{K_a - (1+K)x}$
0,053	88,7	1,12
0,125	81,8	0,80
0,250	75,0	0,58
0,40	66,9	0,51
0,75	55,6	0,40
2,4	31,5	0,27
6,0	17,3	0,20
11,9	12,5	0,17
34	11,6	

Tabelle 12b.

0,05 mol. (NH₄)₂CO₃
in 0,50 n NH₄Cl.

Stunden	% Karba- minat gebildet	$\frac{1}{t} \log \frac{K_a}{K_a - (1+K)x}$
0,17	2,1	[0,52]
0,50	3,1	0,27
1,18	4,5	0,18
2,27	7,5	0,20
7,35	10,9	0,17
30,4	11,7	
168	11,6	

Tabelle 13.
0,05 mol. $\text{NH}_2\text{COONH}_4$
in 0,10 n NH_4Cl .

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t} \log \frac{K_a}{K_a - (1+K)x}$
0,071	86,7	0,98
0,217	78,4	0,55
0,421	69,3	0,43
0,717	60,4	0,35
1,30	48,6	0,28
2,72	33,7	0,22
5,63	20,5	0,17
21,05	10,3	
79,4	10,3	

Tabelle 14a.
0,05 mol. $\text{NH}_2\text{COONH}_4$
in 0,10 n NH_3 .

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t} \log \frac{K_a}{K_a - (1+K)x}$
1,17	92,4	0,0347
4,73	76,3	0,0299
8,78	62,4	0,0287
20,9	37,5	0,0273
32,3	26,8	0,0261
49,2	20,2	0,0245
96	16,2	
168	15,7	
462	15,7	

Tabelle 14b.
0,05 mol. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
in 0,10 n NH_3 .

Stunden	% Karbaminat gebildet	$\frac{1}{t} \log \frac{K_a}{K_a - (1+K)x}$
0,63	1,1	[0,0562]
3,07	2,4	0,0254
7,00	4,8	0,0248
11,63	6,5	0,0219
23,7	10,2	0,0219
51,9	13,2	0,0198
98,9	13,6	
169	13,4	

Mittel: 0,0300

$k_1 = 0,026$; $k_2 = 0,0044$

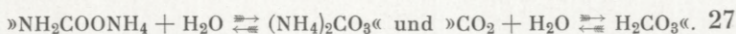


Tabelle 15a.

0,05 mol. $\text{NH}_2\text{COONH}_4$
in 0,5 n NH_4Cl + 0,1 n NH_3 .

Stunden	$\frac{\%}{\text{t}}$ Karba- minat zurück	$\frac{1}{t} \log \frac{\text{Ka}}{\text{Ka} - (1+K)x}$
0,83	92,5	0,0527
3,53	76,1	0,0450
10,65	49,1	0,0425
21,9	32,3	0,0401
51,2	23,5	
100,4	22,1	

Mittel: 0,044

$$k_1 = 0,0343; \quad k_2 = 0,0097$$

Tabelle 15b.

0,05 mol. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
in 0,5 n NH_4Cl + 0,1 n NH_3 .

Stunden	$\frac{\%}{\text{t}}$ Karba- minat gebildet	$\frac{1}{t} \log \frac{\text{Ka}}{\text{Ka} - (1+K)x}$
5	7,5	0,0362
0,5	10,2	0,0283
20,7	17,8	0,0348
49,8	21,9	
99,2	21,9	

Tabelle 16a.

0,05 mol. $\text{NH}_2\text{COONH}_4$
in 1,0 n NH_4Cl + 0,20 n NH_3 .

Stunden	$\frac{\%}{\text{t}}$ Karba- minat zurück	$\frac{1}{t} \log \frac{\text{Ka}}{\text{Ka} - (1+K)x}$
20,0	49,4	0,0273
27,4	40,7	0,0289
44,7	33,4	0,0276
79,2	31,3	0,0194
147	29,4	

Mittel: 0,0280

$$k_1 = 0,0188; \quad k_2 = 0,0082$$

Tabelle 16b.

0,05 mol. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
in 1,0 n NH_4Cl + 0,20 n NH_3 .

Stunden	$\frac{\%}{\text{t}}$ Karba- minat gebildet	$\frac{1}{t} \log \frac{\text{Ka}}{\text{Ka} - (1+K)x}$
4,63	6,1	0,0221
18,9	18,2	0,0224
26,1	22,0	0,0234
43,3	26,2	0,0229
77,6	30,2	
145,8	29,0	

Tabelle 17a.

0,05 mol. $\text{NH}_2\text{COONH}_4$
in 0,5 n NH_4Cl + 1,0 n NH_3 .

Stunden	$\frac{\%}{\text{Karba-minatzurück}}$	$\frac{1}{t} \log \frac{\text{Ka}^1}{\text{Ka} - (1+K)x}$
8,63	94,3	0,00526
26,9	83,2	0,00559
54,1	71,6	0,00547
103,5	58,5	0,00537
240	45,8	0,00521

Mittel: 0,00542

 $k_1 = 0,0031$; $k_2 = 0,0023$ $^1 K = \frac{57,5}{42,5}$ gesetzt.

Tabelle 17b.

0,05 mol. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
in 0,5 n NH_4Cl + 1,0 n NH_3 .

Stunden	$\frac{\%}{\text{Karba-minatgebildet}}$	$\frac{1}{t} \log \frac{\text{Ka}^2}{\text{Ka} - (1+K)x}$
5,72	2,7	0,00498
23,7	10,2	0,00502
50,8	18,6	0,00492
100,2	30,2	0,00536
236	39,0	0,00459

 $^2 K = \frac{42,5}{57,5}$ gesetzt.

Tabelle 18.

0,02 mol. $\text{NH}_2\text{COONH}_4$
in 0,05 n NH_4Cl .

Stunden	$\frac{\%}{\text{Karba-minatzurück}}$	$\frac{1}{t} \log \frac{\text{Ka}}{\text{Ka} - (1+K)x}$
0,137	72,9	1,06
0,326	60,3	0,72
0,663	45,7	0,55
1,28	31,4	0,43
2,32	19,8	0,34
5,87	7,4	0,26
11,6	5,3	0,19
72	4,7	
168	4,5	

Tabelle 19.

0,02 mol. $\text{NH}_2\text{COONH}_4$
in 0,20 n NH_4Cl .

Stunden	$\frac{\%}{\text{Karba-minatzurück}}$	$\frac{1}{t} \log \frac{\text{Ka}}{\text{Ka} - (1+K)x}$
0,0625	77,1	1,93
0,146	68,1	1,23
0,333	55,3	0,84
0,683	40,1	0,64
1,42	24,6	0,49
3,00	12,9	0,37
6,85	6,1	0,32
67,4	5,6	
152	5,4	

Tabelle 20.
0,02 mol. NH₂COONH₄
in 0,05 n NH₃.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t} \log \frac{K_a}{K_a - (1+K)x}$
1,12	89,7	[0,0468]
1,82	82,1	0,0525
3,98	65,9	0,0515
7,63	48,0	0,0486
17,88	21,7	0,0485
42,9	10,3	
92,5	9,4	
153	9,4	

Mittel: 0,0503

k₁ = 0,0456; k₂ = 0,0047

Tabelle 21.
0,02 mol. NH₂COONH₄
in 0,05 n NH₄Cl + 0,05 n NH₃.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t} \log \frac{K_a}{K_a - (1+K)x}$
0,333	[96,8]	[0,0489]
0,917	89,2	0,0626
1,88	79,9	0,0605
6,55	50,1	0,0562
21,16	19,2	0,0533
31,0	14,7	0,0529
51,7	12,8	
95,2	12,5	
196,6	12,8	

Mittel: 0,0580

k₁ = 0,0506; k₂ = 0,0074

Tabelle 22.
0,02 mol. NH₂COONH₄
in 0,20 n NH₄Cl + 0,05 n NH₃.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t} \log \frac{K_a}{K_a - (1+K)x}$
1,37	85,0	[0,0615]
3,11	65,9	0,0717
5,11	52,4	0,0699
8,11	38,7	0,0686
19,57	19,2	0,0672
47	15,1	
149	15,2	

Mittel: 0,0694

k₁ = 0,0589; k₂ = 0,0105

Tabelle 23.

0,02 mol. $\text{NH}_2\text{COONH}_4$
in 0,10 n NH_4Cl + 0,10 n NH_3 .

Stunden	$\frac{0}{0}$ Karba- minat zurück	$\frac{1}{t} \log \frac{K_a}{K_a - (1+K)x}$
2,20	87,4	0,0332
3,95	79,5	0,0319
8,47	62,6	0,0315
22,6	34,6	0,0312
32,4	26,6	0,0309
53,6	20,4	0,0304
96,8	18,8	
240	18,5	

Mittel: 0,0315

$$k_1 = 0,0257; \quad k_2 = 0,0058$$

Tabelle 24.

0,02 mol. $\text{NH}_2\text{COONH}_4$
in 0,20 n NH_4Cl + 0,10 n NH_3 .

Stunden	$\frac{0}{0}$ Karba- minat zurück	$\frac{1}{t} \log \frac{K_a}{K_a - (1+K)x}$
2,85	82,7	0,0374
4,43	75,4	0,0364
5,83	68,9	0,0371
10,25	54,6	0,0360
21,8	32,0	0,0387
49,2	21,8	0,0371
152	20,5	
242	20,7	

Mittel: 0,0371

$$k_1 = 0,0295; \quad k_2 = 0,0076$$

Tabelle 25.

0,02 mol. $\text{NH}_2\text{COONH}_4$
in 0,05 n NH_4Cl + 0,20 n NH_3 .

Stunden	$\frac{0}{0}$ Karba- minat zurück	$\frac{1}{t} \log \frac{K_a}{K_a - (1+K)x}$
4,28	88,1	0,0165
8,15	80,3	0,0152
11,1	74,3	0,0154
21,3	57,7	0,0155
36,1	42,6	0,0155
70,2	27,1	0,0157
169	20,7	
336	20,9	

Mittel: 0,0155

$$k_1 = 0,0123; \quad k_2 = 0,0032$$

Tabelle 26.

0,02 mol. $\text{NH}_2\text{COONH}_4$
in 0,10 n NH_4Cl + 0,20 n NH_3 .

Stunden	$\frac{0}{0}$ Karba- minat zurück	$\frac{1}{t} \log \frac{K_a}{K_a - (1+K)x}$
2,72	91,0	[0,0200]
5,55	84,6	0,0176
9,53	75,5	0,0176
20,05	57,9	0,0173
35,0	43,0	0,0170
68,9	28,6	0,0172
168	23,6	
334	23,7	

Mittel: 0,0174

$$k_1 = 0,0133; \quad k_2 = 0,0041$$

Tabelle 27.

0,02 mol. NH₂COONH₄
in 0,20 n NH₄Cl + 0,20 n NH₃.

Stunden	$\frac{0}{0}$ Karba- minat zurück	$\frac{1}{t} \log \frac{K_a}{K_a - (1+K)x}$
4,30	87,8	0,0184
6,13	82,6	0,0192
10,6	73,2	0,0187
24,3	52,2	0,0189
34,1	43,4	0,0188
55,1	33,4	0,0189
98,6	28,1	
290	26,7	

Mittel: 0,0188

$k_1 = 0,0138$; $k_2 = 0,0050$

Tabelle 28.

0,02 mol. NH₂COONH₄
in 0,40 n NH₄Cl + 0,20 n NH₃.

Stunden	$\frac{0}{0}$ Karba- minat zurück	$\frac{1}{t} \log \frac{K_a}{K_a - (1+K)x}$
1,98	92,1	[0,0256]
4,18	85,7	0,0232
7,88	75,6	0,0230
18,75	55,8	0,0224
33,5	41,3	0,0224
67,5	30,5	0,0233
166	28,7	
322	28,4	

Mittel: 0,0229

$k_1 = 0,0163$; $k_2 = 0,0066$

Tabelle 29.

0,02 mol. NH₂COONH₄
in 0,40 n NH₃.

Stunden	$\frac{0}{0}$ Karba- minat zurück	$\frac{1}{t} \log \frac{K_a}{K_a - (1+K)x}$
8,95	89,1	0,00683
9,13	87,9	0,00750
20,4	77,2	0,00684
30,1	67,9	0,00707
70,9	43,0	0,00712
154,7	23,6	0,00715
287	17,8	0,00725
454	17,1	

Mittel: 0,0071

$k_1 = 0,0059$; $k_2 = 0,0012$

Tabelle 30.

0,02 mol. NH₂COONH₄
in 0,20 n NH₄Cl + 0,40 n NH₃.

Stunden	$\frac{0}{0}$ Karba- minat zurück	$\frac{1}{t} \log \frac{K_a}{K_a - (1+K)x}$
8,33	87,9	0,0102
11,78	83,8	0,0100
23,8	71,4	0,0099
50,8	53,2	0,0099
109,6	37,5	0,0098
193	32,9	
303	31,7	
600	32,0	

Mittel: 0,0099

$k_1 = 0,0067$; $k_2 = 0,0032$

Versuche bei 18°.

Tabelle 31.

0,02 mol. $\text{NH}_2\text{COONH}_4$
in 0,10 n NH_4Cl + 0,10 n NH_3 .

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t} \log \frac{K_a}{K_a - (1+K)x}$
0,125	83,2	0,786
0,267	69,8	0,735
0,504	53,6	0,706
1,000	33,9	0,691
2,23	19,6	[0,674]
6,87	16,8	
20,9	17,0	
54,5	17,0	

Mittel: 0,730

 $k_1 = 0,606$; $k_2 = 0,124$

Tabelle 32.

0,02 mol. $\text{NH}_2\text{COONH}_4$
in 0,20 n NH_4Cl + 0,20 n NH_3 .

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t} \log \frac{K_a}{K_a - (1+K)x}$
0,183	86,7	0,467
0,350	77,4	0,448
0,683	63,4	0,429
1,35	45,7	0,419
2,70	31,5	0,403
5,65	26,1	[0,358]
19,7	25,2	
53,4	25,5	

Mittel: 0,430

 $k_1 = 0,321$; $k_2 = 0,109$

Tabelle 33.

0,02 mol. $\text{NH}_2\text{COONH}_4$
in 4,0 n NH_3 .

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t} \log \frac{K_a}{K_a - (1+K)x}$
1,70	96,0	0,0204
4,30	89,9	0,0216
7,48	83,0	0,0228
11,83	75,8	0,0213
25,0	61,9	0,0226
69,2	48,9	0,0233
143	47,6	
189	47,6	

Mittel: 0,0220

 $k_1 = 0,0115$; $k_2 = 0,0105$

Über das Verhalten des Kohlendioxyds gegenüber Ammoniakwasser und den Hydratationsgrad von Kohlendioxyd in wässriger Lösung.

Um die Versuche mit Ammoniumkarbaminat und -karbonat, die in saurer Flüssigkeit unternommen wurden und in dem nächsten Abschnitt eingehender besprochen werden sollen, leichter deuten zu können, wird es zweckmässig sein, zu beachten, was geschieht, wenn Kohlendioxyd mit Ammoniakwasser zusammentrifft. Es soll hier erstens besprochen werden, was geschieht, wenn gasförmiges Kohlendioxyd in Ammoniakwasser eingeleitet wird, und zweitens, was geschieht, wenn kohlendioxydhaltiges Wasser mit Ammoniakwasser gemischt wird.

Gasförmiges Kohlendioxyd + Ammoniakwasser.

DRECHSEL schreibt¹: »Vermischt man eine Chlorcalciumlösung mit wässrigem Ammoniak und leitet Kohlensäure ein, so trübt sich die Flüssigkeit anfangs nicht im geringsten, scheidet aber beim Erwärmen reichliche Mengen von kohlen-saurem Kalk aus Aus diesen Versuchen geht ganz unzweifelhaft hervor, dass sich beim Zusammentreffen von Kohlensäure und Ammoniak auch in wässriger Lösung immer Carbaminsäure bildet«. — Zunächst zum Vergleich mit den Versuchen über kohlendioxydhaltiges Wasser wollen wir hier noch 3 Versuche erwähnen, die bei 0° und in einer etwas anderen Weise als Drechsels Versuche ausgeführt wurden, und die nichts Neues bringen.

Eine trockne 500 cm³-Flasche mit Glasstöpsel wurde mit Kohlendioxyd gefüllt und dann auf 0° abgekühlt; in die Flasche wurden sodann 130 cm³ 15,5 n Ammoniakwasser gegossen, der Stöpsel wurde aufgesetzt, und die Flasche ge-

¹ Journ. f. prakt. Chemie, N. F., 16 (1877) 182.

schüttelt. In 25 cm^3 der Reaktionsflüssigkeit wurde die gesamte Kohlendioxydmenge in der gewöhnlichen Weise mittels Baryumchlorid bestimmt, und zu 100 cm^3 der Reaktionsflüssigkeit sofort ein wenig Baryumchlorid zugesetzt; es entstand nur eine ganz geringe Trübung, die sich fast sofort in ein wenig lockere Flocken zusammenballte; letztere wurden möglichst schnell abfiltriert und ausgewaschen, erst mit kaltem Ammoniakwasser und dann mit baryumchloridhaltigem Wasser, worauf die Baryumkarbonatmenge durch Titration bestimmt wurde. Es wurde noch ein ähnlicher Versuch ausgeführt; nur wurden hier 250 cm^3 $7,75 \text{ n}$ Ammoniakwasser angewandt. Die Resultate sind in Tab. 34 angeführt.

Tabelle 34.

Gasförmiges Kohlendioxyd + Ammoniakwasser.

Nr.	Ammoniakwasser	Der gesamten CO_2 -Menge in 100 cm^3 Reaktionsflüssigkeit äquivalente Kubikzentimeter $0,1 \text{ n HCl}$	Den BaCO_3 -Flocken aus 100 cm^3 Reaktionsflüssigkeit äquivalente Kubikzentimeter $0,1 \text{ n HCl}$	Zu Karbonat gewordene Prozent CO_2
1	130 cm^3 $15,5 \text{ n}$	293,6	0,40	0,14
2	250 — $7,75 \text{ n}$	155,6	0,52	0,33

Aus der Tabelle sieht man, dass nur wenige Promille der gesamten Kohlendioxydmenge zu Karbonat geworden sind, während der Rest Karbaminat geworden sein muss. Zur Feststellung der Genauigkeit der Analysenmethode wurde folgender Kontrollversuch angestellt: In eine 500 cm^3 -Flasche wurden $0,4 \text{ cm}^3$ $0,1 \text{ n}$ Natriumkarbonat und sodann 130 cm^3 $15,5 \text{ n}$ Ammoniakwasser getan, worauf zu 100 cm^3 Reaktionsflüssigkeit Baryumchlorid gesetzt wurde; das ergab viel mehr Flocken als bei Versuch 1, und sie

verbrauchten 0,7 cm³ 0,1 n Salzsäure; theoretisch sollten sie $0,4 \cdot \frac{100}{130} = 0,3$ cm³ verbrauchen, das heisst, dass 0,4 cm³ zu viel verbraucht worden ist. Wenn der Titration in den Versuchen 1 und 2 ein ähnlicher Fehler anhaftet, so ist die Karbonatmenge als etwa 10mal kleiner anzusetzen als in der Tabelle angegeben.

In einem 3. Versuch mit 150 cm³ Kohlendioxyd und 50 cm³ 15,5 n Ammoniakwasser ergab die Reaktionsflüssigkeit, die im voraus mit 100 cm³ Wasser verdünnt worden war, bei Zusatz von Baryumchlorid überhaupt keine Trübung.

Inwiefern das wenige Karbonat, das in den beiden Versuchen gefunden wurde, etwas Tatsächliches darstellt oder nicht, darauf werde ich hier nicht näher eingehen, da die Versuche nicht mit allen möglichen Sicherheitsmassregeln ausgeführt worden sind. Es möge genügen, dass wir hier bestätigt finden, dass gasförmiges Kohlendioxyd mit konzentriertem Ammoniakwasser praktisch gesprochen ausschliesslich — möglicherweise ausschliesslich — Karbaminat bildet.

Wenn das Ammoniakwasser sehr verdünnt ist, wird eine mit Sicherheit nachweisbare Karbonatmenge gebildet. Kohlendioxyd, das mit 50 cm³ 0,16 n Salzsäure äquivalent war, wurde in gewöhnlicher Weise von 50 cm³ 0,24 n Ammoniakwasser aufgesaugt, und $\frac{1}{2}$ Min. nachdem das Kohlendioxyd mit dem Ammoniakwasser in Berührung gekommen war, wurde die Lösung mit 50 cm³ 7,75 n Ammoniak stabilisiert. Es ergaben sich 2,4 % Karbonat.

Kohlendioxydhaltiges Wasser + Ammoniakwasser.

In Erlenmeyerkolben von 500 cm³ wurden je 100 cm³ etwa 0,04 mol. Kohlendioxydwasser getan, worauf in allen Ver-

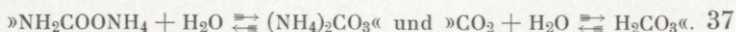
suchen bei gleichzeitigem Schwenken des Kolbens je 50 cm³ Ammoniakwasser (verschiedener Konzentration) zugesetzt wurden. Darauf wurde die Reaktionsflüssigkeit wie oben analysiert; als Baryumchlorid zugesetzt wurde, wurde die Flüssigkeit viel trüber und flockiger als in den Versuchen mit gasförmigem Kohlendioxyd, was auch durch die in Tab. 35 angeführten Titrationsresultate bestätigt wird. Die Versuche fanden bei 0° statt.

Tabelle 35.

50 cm³ etwa 0,04 mol. Kohlendioxydwasser + 50 cm³ Ammoniakwasser.

Nr.	50 cm ³ Ammoniak- wasser	Als BaCO ₃ gefällte Prozent der gesam- ten Kohlendioxyd- menge
1	15,5 n	2,57
2	7,75 -	2,96
3	3,88 -	2,86

Aus der Tabelle 35 geht hervor, dass Kohlendioxyd-
wasser mit konzentriertem Ammoniakwasser viel mehr
Karbonat ergibt als gasförmiges Kohlendioxyd. — Wenn
das Ammoniakwasser sehr verdünnt ist, wird, wie bei gas-
förmigem Kohlendioxyd, etwas mehr Karbonat gebildet. —
50 cm³ etwa 0,04 mol. Kohlendioxydwasser wurden mit
50 cm³ 0,24 n Ammoniakwasser gemischt; die Reaktions-
flüssigkeit wurde $\frac{1}{2}$ Min. nach der Zusammenmischung
mit 50 cm³ 7,75 n Ammoniakwasser stabilisiert, und die
Titration ergab, dass 5,6 % als Karbonat gefällt worden
waren. Diese Vermehrung der Karbonatmenge kann nicht
von der Zersetzung des Karbaminats während der vor der
Stabilisierung verstreichenden halben Minute herrühren,
denn die Zersetzungsgeschwindigkeit in Ammoniakwasser



— das $(0,24 - 2 \cdot 0,04) = 0,16$ n ist — ist verhältnismässig sehr klein.

Es wurden noch 2 Versuche, auch bei 0° , ausgeführt, bei denen eine grössere Konzentration des Kohlendioxydwassers, ein kräftiges Rühren während des Zusammenmischens und allmählicher Zusatz des Kohlendioxydwassers angestrebt wurden. Ausserdem wurde die Hydroxylionenkonzentration des Ammoniakwassers in dem einen Versuch durch ein wenig Ammoniumchlorid vermindert. In einem breiten Zylinderglas wurden bei dem einen Versuch 100 cm^3 $15,5$ n Ammoniakwasser, in dem andern Versuch 100 cm^3 $15,5$ n Ammoniakwasser, das $0,5$ g Ammoniumchlorid enthielt, angebracht. Das Ammoniakwasser wurde mittels eines mechanischen Rührapparats in sehr starke Bewegung versetzt, worauf man aus einer Pipette 100 cm^3 $0,072$ mol. Kohlendioxydwasser in das Ammoniakwasser hinablaufen liess. In 25 cm^3 wurde die gesamte Kohlendioxydmenge und in 150 cm^3 die Karbonatmenge bestimmt. Die Resultate sind in Tab. 36 angeführt; der Karbonatprozentsatz ist etwas kleiner als in Tab. 35.

Tabelle 36.

100 cm^3 $0,072$ mol. Kohlendioxydwasser + 100 cm^3 $15,5$ n Ammoniakwasser.

Nr.	g NH_4Cl im Ammoniak- wasser	Als BaCO_3 gefällte Prozent der gesam- ten Kohlendioxyd- menge
1	0	1,66
2	0,5	1,32

Wovon rühren nun die $1,3-3\%$ Karbonat her, die man mit konzentriertem Ammoniakwasser erhält? Am

wahrscheinlichsten ist es, dass die gesamte Kohlensäure (H_2CO_3) und das Bikarbonation, die ursprünglich im Kohlendioxydwasser vorhanden waren, als Baryumkarbonat gefällt worden sind, während das gesamte Kohlendioxyd (CO_2) zu Karbaminat geworden ist. Dass diese Annahme richtig — jedenfalls einigermassen richtig ist, wird durch die von THIEL & STROHECKER¹ in ganz anderer Weise gewonnenen Resultate unterstützt. Sie bestimmen die maximale Menge Natriumhydroxyd oder Ammoniak, die momentan (d. h. vor dem Verlauf von 0,4 Sek.) von Kohlendioxydwasser neutralisiert werden kann, und die verbrauchte Anzahl von Mol Natriumhydroxyd oder Ammoniak wird als ein Maximalwert der im Kohlendioxydwasser vorhandenen Anzahl von Mol Kohlensäure ($\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^-$) betrachtet. Sie finden, dass 250 cm³ 0,00812 mol. Kohlendioxydwasser bei 4° 0,25 cm³ 0,1 n Natriumhydroxyd oder 0,135 cm³ 0,1 n Ammoniak erfordern; als Indikator benutzen sie Phenoltetrachlorphtalein. Der Natriumhydroxydversuch ergibt einen Hydratationsprozentsatz von 1,23, der Ammoniakversuch einen solchen von 0,67. Diese Werte sind jedenfalls von einer ähnlichen Grösse wie die meinigen; aber der Unterschied zwischen ersteren und letzteren ist tatsächlich etwas grösser, als sich aus einem blossen Vergleich der Zahlen ergibt; denn meine Hydratationsprozentsätze rühren von 5—10 mal so konzentriertem Kohlendioxydwasser her. Je stärker das Kohlendioxydwasser ist, eines um so viel geringeren Hydratationsprozentsatzes muss man nämlich gewärtig sein; das Verhältnis zwischen unionisierter Kohlensäure und Kohlendioxyd ist allerdings als unabhängig von der Konzentration zu betrachten, aber bei zunehmender Konzentration nimmt der Ionisationsgrad

¹ Ber. d. Deutschen chem. Ges. 47 (1914) 945.

der Kohlensäure ab, das heisst, dass der prozentische Gehalt an Bikarbonation vermindert wird.

Man muss hoffen, dass weitere Versuche eine Übereinstimmung zwischen Thiels & Stroheckers und meinen Hydratationsprozentsätzen zustande bringen und einige zuverlässige Werte ergeben werden, so dass man daraus ein Material erhält zur Berechnung eines wirklich brauchbaren Wertes der wahren Ionisationskonstante der Kohlensäure: $\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$; die gewöhnlich benutzte Ionisationskonstante stellt ja kein Mass der Stärke der Kohlensäure dar, da diese Konstante aus $\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3 + CO_2]}$ berechnet ist. Es ist nämlich leicht, die wahre Ionisationskonstante der Kohlensäure zu berechnen, wenn man in einer Kohlendioxydlösung den Hydratationsprozentsatz, der ein Mass der Summe von [H₂CO₃] und [HCO₃⁻] darstellt, und das Leitungsvermögen kennt, das ein Mass für [HCO₃⁻] und für [H⁺] darstellt.

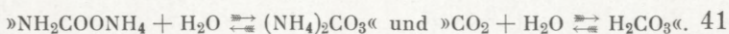
Um von der Grösse der wahren Ionisationskonstante einen Begriff zu geben, soll angeführt werden, dass Thiel & Strohecker dieselbe aus ihrem Ammoniakversuch zu 5×10^{-4} berechnet haben; sie haben indessen bei der Berechnung einen unrichtigen Wert von $\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3 + CO_2]}$ benutzt; die Ionisationskonstante ist daher wieder berechnet worden, und zwar zu $2 \cdot 10^{-4}$ (bei 4°); ausserdem erhält man aus ihrem Natriumhydroxydversuch den Wert $3,6 \cdot 10^{-5}$ (bei 4°), während meine eigenen Versuche aus den Tab. 35 und 36 $1 \cdot 10^{-5}$ bzw. $1,7 \cdot 10^{-5}$ ergeben (die dazu benutzten Hydratationsprozentsätze betragen 2,5 bzw. 1,5). Ausserdem hat LOTTE PUSCH¹ nach einer Reststrommethode den Wert $7,42 \cdot 10^{-4}$ bei 0° erhalten.

¹ Zeitschr. f. Elektrochemie. 22 (1916) 206.

Versuche mit Ammoniumkarbaminat und -karbonat in saurer Flüssigkeit.

Der allererste Versuch in saurer Flüssigkeit wurde an- gestellt, indem Ammoniumkarbaminat in einer Azetat- Essigsäurelösung von 0° gelöst wurde. Von dieser Lösung wurden ab und zu 100 cm³ abpipettiert, die man in 30 cm³ 1 n Natriumhydroxyd hinablaufen liess, worauf die Lösung in gewöhnlicher Weise auf Karbaminat analysiert wurde. Nach 4, 8, 16, 25, 40 und 140 Min. ergaben sich bzw. 19.7, 18.3, 16.3, 17.6, 16.2 und 22.2 % Karbaminat. Dies Resultat war überraschend; man hatte allerdings erwartet, dass die Zersetzung sehr schnell vonstatten gehen würde; dass sie aber nicht eine vollständige sein sollte, schien unglaublich. Woher kamen denn diese fortwährend vorkommen- den etwa 20 %? Nach dem im vorigen Abschnitt Bespro- chenen ist es am wahrscheinlichsten, dass das Karbaminat in dem Augenblick gebildet worden war, in dem die saure Flüssigkeit in das Natriumhydroxyd hinabliefe; denn dadurch wird Ammoniak befreit, und das Kohlendioxyd war ja be- reits in der Lösung anwesend; der Grund dazu, dass man nur 20 % Karbaminat fand, musste wohl sein, dass das Natriumhydroxyd sich des meisten Kohlendioxyds bemäch- tigte. Dass diese Annahme zutrifft, wird aus den folgen- den Versuchen hervorgehen, die alle bei 0° ausgeführt wurden.

Zu einer Lösung von Ammoniumchlorid in Azetat- Essigsäure wurde Natriumkarbonat gesetzt, wodurch die Normalität der freien Essigsäure bis auf 0,1 vermindert wurde; bei einer solchen Herstellungsweise der Lösung ist es kaum denkbar, dass sich Karbaminat bilden kann. Eine Minute nachdem das Natriumkarbonat zugesetzt worden war, wurden 100 cm³ Lösung in 30 cm³ 1 n Natrium-



hydroxyd hinabpipettiert, und die Analyse ergab 14,5 % Karbaminat. In einem analogen Versuch wurde das Natriumhydroxyd in die saure Lösung hinabgegossen; es ergaben sich 26,8 % Karbaminat — also Karbaminatprozentsätze ähnlicher Grösse wie in dem Versuch mit Karbaminat. Ammoniumkרבaminat wird also von Azetat-Essigsäure im Laufe von höchstens 4 Min. zersetzt.

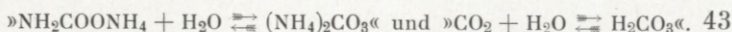
Um tiefer in die Frage einzudringen, war es notwendig, die Versuchstechnik in einer solchen Weise zu ändern, dass die Wirkung der Säure nach wenigen Sekunden gemessen werden könne; brauchbare Resultate würde man daher nicht erhalten können, wenn man das Karbaminat direkt in der Säure lösen würde. Unmittelbar vor jeder Versuchsreihe wurde daher eine einigermaßen stabile Lösung von Ammoniumkarbonat oder -kרבaminat hergestellt, indem das Salz in Natriumhydroxyd von angemessener Stärke gelöst wurde. Zu 50 cm³ einer solchen Lösung wurden 50 cm³ Säure gesetzt, und nach Verlauf der erwünschten Zeit wurde ferner so viel Natriumhydroxyd zugesetzt, dass die Lösung so stabil war, dass sie in gewöhnlicher Weise auf Karbaminat analysiert werden konnte. Wenn man dann in zwei Versuchen, die in ganz derselben Weise, nur mit einem angemessenen Unterschied der Einwirkungsdauer der Säure, ausgeführt wurden, denselben kleinen Karbaminatprozentsatz findet, schliesst man, dass die Zersetzung des Karbaminats vollendet sein muss; erhält man dann ausserdem durch ganz analoge Versuche von der Karbonatseite denselben Karbaminatprozentsatz, wird die Berechtigung dieses Schlusses noch wahrscheinlicher sein.

Wenn die Zeit, in der man die Säure wirken liess, 10 Sek. oder weniger betrug, fand die Zusammenmischung in

der Regel in einem breiten Zylinderglas mittels eines schnelllaufenden Rührapparats statt, durch den die Mischung in weniger als 1 Sek. verwirklicht wurde; betrug die Zeit über 10 Sek., fand die Zusammenmischung in der Regel in einem Erlenmeyerkolben statt, der kräftig mit der Hand geschwenkt wurde. Während der Säureeinwirkung ist in allen Versuchen selbstverständlich etwas Kohlendioxyd entwichen; die Grösse dieses Verlustes wurde in der Regel durch Analyse bestimmt, und war der Verlust gross, wurde bei der Berechnung des Karbaminatprozentsatzes darauf Rücksicht genommen. Die Zeiten wurden an einem Metronom gemessen, und ein Fehler von $\frac{1}{2}$ Sek. bezeichnet wahrscheinlich das Maximum. Sämtliche Versuche wurden bei 0° ausgeführt.

Die Versuche, die wir nun beschreiben werden, zeigen, dass Ammoniumkarbaminat von Säure — auch von Azetat-Essigsäure — im Laufe von weniger als 1 Sek. vollständig zersetzt wird.

Zuvörderst soll hier eine Versuchsreihe besprochen werden, welche zeigt, dass um so viel weniger Karbaminat gebildet wird, je grösser die zu der angesäuerten Flüssigkeit gesetzte Natriumhydroxydmenge ist; es ist daher von grosser Wichtigkeit, in Versuchsreihen, die verglichen werden sollen, dieselbe Menge Natriumhydroxyd anzuwenden. Zu 50 cm^3 0,1 mol. Ammoniumkarbonat in 0,15 n Natriumhydroxyd (die Lösung wurde hergestellt aus 150 cm^3 1 n NaOH, 100 cm^3 1-mol. Na_2CO_3 und 100 cm^3 2 mol. NH_4Cl , worauf mit Wasser bis zu 1 Liter angefüllt wurde) wurden 50 cm^3 Salzsäure gesetzt, aus 18 cm^3 1 n Salzsäure + 32 cm^3 Wasser hergestellt. Die 50 cm^3 0,15 n Natriumhydroxyd, in denen das Ammoniumkarbonat gelöst ist, verbrauchen $7,5 \text{ cm}^3$ 1 n Salzsäure; es bleiben also $10,5 \text{ cm}^3$



1 n Salzsäure ($\approx 50 \text{ cm}^3$ 0,21 n Salzsäure) für das Ammoniumkarbonat übrig. Übersichtshalber bezeichnen wir diesen Versuch als »50 cm³ 0,1 mol. (NH₄)₂CO₃ + 50 cm³ 0,21 n Salzsäure«; ähnliches wird bei allen übrigen Versuchen stattfinden. Als die Säure 4 Sek. eingewirkt hatte, wurden verschiedene Mengen Natriumhydroxyd, von 11 cm³ 1 n bis zu 20 cm³ 4 n, zugesetzt. Die Resultate sind in Tab. 37 angeführt.

Tabelle 37.

50 cm³ 0,1 mol. (NH₄)₂CO₃ + 50 cm³ 0,21 n HCl; 4 Sek.;
darauf verschiedene Mengen NaOH.

Nr.	Die im ganzen zugesetzte Menge Natriumhydroxyd	Die Normalität von freiem NaOH nach der Vermischung	% Karbaminat
1	11 cm ³ 1 n NaOH	ca. 0,005 ¹	57
2	15 — — —	- 0,05 ¹	48
3	20 — — —	- 0,10	36
4	15 cm ³ 2 n NaOH	- 0,20	22
5	20 — — —	- 0,30	19
6	15 cm ³ 4 n NaOH	- 0,50	19
7	20 — — —	- 0,70	15

¹ Diese Lösungen wurden — der Analyse wegen — $\frac{1}{2}$ Min. später mit ein wenig mehr Natriumhydroxyd stabilisiert, so dass dessen Normalität etwa 0,1 betrug.

Die folgende Versuchsreihe, s. Tab. 38, zeigt, wie konstant der Karbaminatprozentsatz voraussichtlich werden kann, wenn in allen Versuchen dieselbe Menge Natriumhydroxyd — hier 35 cm³ 1 n — angewandt wird.

Es wurde mit Ammoniumkarbaminat eine Versuchsreihe ausgeführt, die der in Tab. 38 angeführten ganz analog ist. Die Resultate finden sich in Tab. 39; man sieht, dass man hier auch denselben konstanten Karbaminatprozentsatz erhält, woraus sich ergibt, dass das Karbami-

Tabelle 38.

50 cm³ 0,1 mol. (NH₄)₂CO₃ + 50 cm³ 0,21 n HCl; verschiedene Zeiten; darauf 35 cm³ 1 n NaOH.

Nr.	Sekunden	% Karbaminat
1	3	25
2	6	23
3	12	20
4	18	21
5	36	19

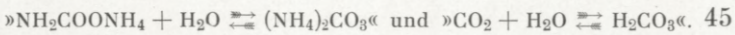
Tabelle 39.

50 cm³ 0,1 mol. NH₂COONH₄ + 50 cm³ 0,21 n HCl; verschiedene Zeiten; darauf 35 cm³ 1 n NaOH.

Nr.	Sekunden	% Karbaminat
1	3	24
2	6	25
3	12	22
4	18	27
5	36	20

nat im Laufe von höchstens 3 Sek. vollständig zersetzt worden ist.

Die folgende Versuchsreihe wurde ausgeführt, zuvörderst um in betreff der Zeit und Wasserstoffionenkonzentration noch weiter herabzukommen, aber auch in der Hoffnung, einige Aufschlüsse darüber zu gewinnen, ob bei der Zersetzung des Karbaminats Kohlendioxyd oder Kohlensäure gebildet wird. Da Versuche, die wir in einem andern Abschnitt berühren werden, gezeigt hatten, dass die Kohlensäure, die sich momentan bilden muss, wenn eine Natriumkarbonatlösung mit Salzsäure neutralisiert wird, im Laufe von 1 Sek. vollständig oder praktisch gesprochen vollstän-



dig anhydriert wird, wenn auch nur ein ganz geringer Überschuss von Säure anwesend ist, lag es auch aus dem Grunde nahe, zur Azetat-Essigsäure seine Zuflucht zu nehmen. Die Zersetzung des Karbaminats wird in der gewöhnlichen Weise mittels des konstanten Karbaminatprozentatzes bestimmt, der sich in der mit Natriumhydroxyd übersättigten Reaktionsflüssigkeit ergibt. Die Frage nach den Reaktionsprodukten — Kohlensäure oder Kohlendioxyd — müsste möglicherweise entschieden werden können durch Zusatz von Ammoniakwasser zu der sauren Reaktionsflüssigkeit, wodurch das Kohlendioxyd Karbaminat und die Kohlensäure und das Bikarbonation wahrscheinlich Karbonat bilden würden. Zu 50 cm³ 0,1 mol. Ammoniumkarbaminat in 0,15 n Natriumhydroxyd wurden 50 cm³ Azetat-Essigsäure (0,5 n inbezug auf Essigsäure und 0,5 n inbezug auf Natriumazetat) gesetzt. Die 50 cm³ 0,15 n Natriumhydroxyd, in denen das Karbaminat gelöst ist, bewirken, dass das Verhältnis $\frac{\text{Essigsäure}}{\text{Azetat}}$ im Momente des Vermischens auf 17,5/32,5 vermindert wird, und wenn alles Karbaminat zersetzt worden ist, ist das Verhältnis ferner bis auf 7,5/42,5 vermindert worden; die Wasserstoffionenkonzentration liegt also bei 10⁻⁵, indem die Ionisationskonstante der Essigsäure = 1,75 · 10⁻⁵ ist. Wenn die Säure die erwünschte Zeit eingewirkt hatte, wurden in jedem 2. Versuch 20 cm³ 2 n Natriumhydroxyd und in den übrigen Versuchen 20 cm³ 2 n Ammoniak zugesetzt, worauf der Karbaminatprozentatz in der gewöhnlichen Weise bestimmt wurde. Die Resultate sind in Tab. 40 angeführt.

Tab. 41 enthält eine ganz analoge Versuchsreihe mit Ammoniumkarbonat.

Aus dem konstanten Karbaminatprozentatz in den Natriumhydroxydversuchen von Tab. 40 geht hervor, dass die

Tabelle 40.

0,1 mol. $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ + Azetat-Essigsäure; verschiedene Zeiten, darauf abwechselnd NaOH und NH_3 .

Sekunden	% Karbaminat mit	
	NaOH	NH_3
1	18	89
2	20	86
3	18	82
10	16	87

Tabelle 41.

0,1 mol. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ + Azetat-Essigsäure; verschiedene Zeiten; darauf abwechselnd NaOH und NH_3 .

Sekunden	% Karbaminat mit	
	NaOH	NH_3
1	3	7
3	4	14
10	..	37
18	11	51
60	16	81
180	..	82

Zersetzung des Ammoniumkarbaminats auch bei einem Werte von pH von etwa 5 in weniger als 1 Sek. vonstatten geht; und aus den Ammoniakversuchen der Tab. 40, die unter Berücksichtigung von Kohlendioxydverlust, woraufhin nicht korregiert worden ist, bis gegen 100 % Karbaminat ergeben, ist es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass das Reaktionsprodukt Kohlendioxyd ist. Dass dies tatsächlich der Fall ist, ergibt sich deutlich aus einem Vergleich mit Tab. 41, wo der Karbaminatprozentsatz sowohl in den Natriumhydroxyd- als in den Ammoniakversuchen anfangs fast Null ist, aber allmählich zunimmt und im Laufe von etwa 1 Min. dieselben Werte erreicht wie in Tab. 40; dies lässt sich kaum in anderer Weise deuten, als dass sich bei der Neutralisation des Ammoniumkarbonats primär Kohlensäure bildet, die dann im Laufe von etwa 1 Min. anhydriert wird. Da man von der wahren Ionisationskonstante der Kohlensäure nur weiss, dass sie bei 10^{-4} — 10^{-5} liegt, und da die Wasserstoffionenkonzentration der Azetat-Essigsäure eine ähnliche Grösse hat, lässt sich nicht sagen, wie viel in einem gegebenen

Augenblick als unionisierte Kohlensäure und als Bikarbonation vorhanden ist.

Die Tab. 42 und 43 veranschaulichen ganz analoge Versuchsreihen, eine mit Ammoniumkarbaminat, eine andere mit Ammoniumkarbonat, wozu 50 cm³ Salzsäure verschiedener Konzentration — sowohl Unterschuss als Überschuss — gesetzt wurden. Die Einwirkungsdauer der Säure war dieselbe, nämlich 10 Sek.

Tabelle 42.

50 cm³ 0,1 mol. NH₂COONH₄ +
50 cm³ HCl verschiedener Konz.;
10 Sek.; darauf NaOH.

Der zugesetzten Salzsäure äquivalente Kubikzentimeter 0,1 n HCl	% Karbaminat
12,5	82
25	73
50	54
75	45
100	31
200	15 ¹

Tabelle 43.

50 cm³ 0,1 mol. (NH₄)₂CO₃ +
50 cm³ HCl verschiedener Konz.;
10 Sek.; darauf NaOH.

Der zugesetzten Salzsäure äquivalente Kubikzentimeter 0,1 n HCl	% Karbaminat
12,5	6
25	8
50	12
75	16
100	29
200	16 ¹

¹ In diesen 2 Versuchen wurde ein grösserer Überschuss von Natriumhydroxyd angewandt; bei Anwendung desselben Überschusses wie in den andern Versuchen hätte der Prozentsatz wahrscheinlich etwa 30 betragen.

Erörterung der Gleichgewichtsversuche.

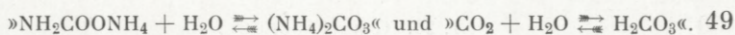
Die Versuche in saurer Flüssigkeit und diejenigen in natriumhydroxydhaltiger Flüssigkeit zeigen, dass das Karbaminat vollständig — oder jedenfalls so vollständig zersetzt wird, dass es sich bei der angewandten Analysenmethode nicht nachweisen lässt. Dagegen zeigen die Versuche in reiner wässriger Flüssigkeit und in Flüssigkeiten, die Ammoniumchlorid und Ammoniak enthalten, dass sich

zwischen Karbonat und Karbaminat ein Gleichgewicht einstellt.

Die Versuche bei 0°.

In den beiden folgenden Tabellen sind die prozentischen Mengen der gesamten Karbonat-Karbaminatmenge zusammengestellt, die im Gleichgewicht als Karbaminat vorhanden sind. Die Tabellen sind so eingerichtet, dass die erste wagerechte Reihe die Molarität des Lösungsmittel inbezug auf Ammoniak angibt, während die erste senkrechte Reihe links die Molarität des Lösungsmittels inbezug auf Ammoniumchlorid angibt. Wünscht man bei einem Karbaminatprozentsatz die Zusammensetzung des Lösungsmittels zu kennen, so gibt die Zahl in der ersten wagerechten Reihe direkt über der Prozentzahl die Molarität des Ammoniaks an, während die Zahl in der ersten senkrechten Reihe links die Molarität des Ammoniumchlorids angibt.

Tab. 44 enthält sowohl den von der Karbaminatseite als den von der Karbonatseite in den 0,05 molaren Versuchen erhaltenen Karbaminatprozentsatz. In den 3 von den 4 Fällen, wo die Versuche von beiden Seiten fortgesetzt wurden, bis der Karbaminatprozentsatz sich nicht mehr änderte, erhielt man von beiden Seiten praktisch gesprochen denselben Karbaminatprozentsatz, wogegen in dem 4. Falle (den Versuchen in 0,1 n Ammoniak) ein Unterschied im Prozentsatz von 2,2 vorliegt. Dies beruht sicherlich darauf, dass die Ammoniumkarbonatlösung, die ja aus Ammoniumchlorid und Natriumkarbonat hergestellt ist, 0,1 mol. inbezug auf Natriumchlorid ist, was die Ammoniumkarbaminatlösung nicht ist. Diese Annahme wird wahrscheinlich gemacht dadurch, dass kein Unterschied des Prozentsatzes in den Lösungen vorliegt, die 0,5 n und 1,0 n



inbezug auf Ammoniumchlorid sind — also Lösungen, die im voraus so viele Ionen enthalten, dass das Natriumchlorid die Ionenkonzentration in keinem nennenswerten Masse steigert. Versuche, welche dartun, dass diese Annahme zutrifft, werden zu Ende dieses Abschnitts besprochen werden.

Tabelle 44.

0,05 mol. K-K-Lösungen im Gleichgewicht bei 0°. Prozent Karbaminat.

↔ NH₃

NH ₄ Cl	0		0,10		0,20		1,00	
	Von der Karbaminatseite	Von der Karbonatseite	Von der Karbaminatseite	Von der Karbonatseite	Von der Karbaminatseite	Von der Karbonatseite	Von der Karbaminatseite	Von der Karbonatseite
0	8,1	7,1 ¹	15,7	13,5				
0,10	10,3							
0,50	11,6	11,6	22,1	21,9	45,8 ¹	39,0 ¹
1,00	29,4	29,0		

¹ Der Versuch wurde unterbrochen, bevor konstante Werte erzielt worden waren.

In Tab. 45 finden sich die Karbaminatprozentsätze aus den 0,02 molaren Gleichgewichtslösungen; sie rühren alle von Versuchen her, die von der Karbaminatseite ausgeführt wurden. Die Versuche wurden fortgesetzt, entweder bis ein konstanter Karbaminatprozentsatz erreicht worden war, oder in einzelnen Fällen bis sich durch Vergleich mit anderen Versuchsreihen entscheiden liess, dass das Gleichgewicht eingetreten war.

Aus den Tab. 44 und 45 ergibt sich, dass sowohl Ammoniumchlorid als Ammoniak den Karbaminatprozentsatz steigert. Die Konzentrationen der Gleichgewichtslösungen an Karbamination, Ammoniak, Ammoniumion, Bikarbonation, Karbonation, Kohlendioxyd und Wasserstoffion

Tabelle 45.

0,02 mol. K-K-Lösungen im Gleichgewicht bei 0°. Prozent Karbaminat.
 $\rightsquigarrow \text{NH}_3$

\downarrow NH_4Cl	0	0,05	0,10	0,20	0,40
0	...	9,4	17,1
0,05	4,6	12,7	16,1	20,8	
0,10	18,5	23,6	
0,20	5,5	15,1	20,6	26,7	31,9
0,40	28,6	

sind berechnet worden und in den beiden folgenden Tabellen angeführt; übersichtshalber sind die Konzentrationen in diesen Tabellen in millimolaren Konzentrationen und nur mit wenigen Ziffern angegeben. Die Molarität von Ammoniak, Ammoniumion, Bikarbonation und Karbonation wurde bei annäherungsweise Berechnung mittels

$$\frac{[\text{NH}_3] [\text{HCO}_3^-] f_a}{[\text{NH}_4^+] f_a [\text{CO}_3^{2-}] f_a^2} = K_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}$$

gefunden, indem $-\log f_a^1 = 0,3 \sqrt[3]{c_{\text{ion}}}$ gesetzt wurde, und indem $K_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3} = 10^{+0,57}$ gesetzt wurde, welcher Wert in einem späteren Abschnitt erklärt werden wird. Man hat nämlich

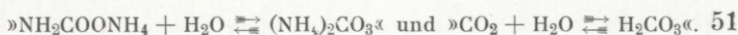
$$[\text{NH}_3] = [\text{NH}_3]_{\text{Lösungsmittel}} + [\text{HCO}_3^-]$$

und $[\text{NH}_4^+] =$

$$[\text{NH}_4\text{Cl}]_{\text{Lösungsmittel}} + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{NH}_2\text{COO}^-],$$

wenn von freier Karbaminsäure, Kohlendioxyd und Kohlensäure abgesehen wird, die sich alle in so kleinen Mengen finden, dass man sie in diesem Zusammenhang unberück-

¹ N. BJERRUM, De stærke Elektrolyters Dissociation (16. skand. Naturforskerskøbe 1916, 226; s. auch Z. f. Elektrochemie **24** (1918) 321).



sichtlich lassen kann. Die Wasserstoffionenkonzentration ist aus

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_3}} \cdot \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{1,4 \cdot 10^{-15}}{1,4 \cdot 10^{-5}} \cdot \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = 10^{-10} \cdot \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

berechnet, indem die Aktivitätskoeffizienten hier einander aufheben. Die Kohlendioxydkonzentration ist aus

$$[\text{CO}_2] = \frac{[\text{H}^+] f_a [\text{HCO}_3^-] f_a}{K_{(\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2)}}$$

berechnet, wo $K_{(\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2)} = 2,24 \cdot 10^{-7}$ gesetzt ist¹. Tatsächlich berechnet man also die Summe von Kohlensäure und Kohlendioxyd; in Gleichgewichtslösungen ist das Verhältnis zwischen unionisierter Kohlensäure und Kohlendioxyd aber jedenfalls nicht grösser als 1/100 — wahrscheinlich viel kleiner —, und man begeht daher nur einen kleinen Fehler.

Bei der Berechnung der Karbaminationenmolarität ist die Hydrolyse des Ammoniumkarbaminats unberücksichtigt geblieben; aus einem späteren Abschnitt wird nämlich hervorgehen, dass die Ionisationskonstante der Karbaminsäure bei $10^{-7} - 10^{-8}$ liegt.

Mittels dieser Konzentrationen ist darauf die Gleichgewichtskonstante

$$\frac{[\text{NH}_3] [\text{HCO}_3^-] f_a}{[\text{NH}_2\text{COO}^-] f_a}$$

für den Prozess $\gg \text{NH}_2\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCO}_3^- \ll$ berechnet worden. Die Aktivitätskoeffizienten heben einander auf. Die für diese Konstante gefundenen Werte, $K_{\text{Gleichgewicht}}$, sind in den Tabellen 48 und 49 angeführt.

Die Werte von $K_{\text{Gleichgewicht}}$ aus den Lösungen, die nicht gleichzeitig viel Ammoniumchlorid und Ammoniak enthal-

¹ KENDALL, Journ. of the American Chem. Soc. **38** (1916) 1486.

Tabelle 46.

0,05 mol. K-K-Lösungen im Gleichgewicht; 0°.

Millimolare Konzentrationen.

		NH ₃			
		0	0,10	0,20	1,00
NH ₄ Cl	NH ₂ COO ⁻	4	8		
	NH ₃	35	123		
	NH ₄ ⁺	60	69		
	HCO ₃ ⁻	35	23		
	CO ₃ ^{- -}	10	19		
	CO ₂ · 10 ⁵	1500	320		
	H ⁺ · 10 ¹⁰	1700	560		
0,10	NH ₂ COO ⁻	5			
	NH ₃	39			
	NH ₄ ⁺	156			
	HCO ₃ ⁻	39			
	CO ₃ ^{- -}	6			
	CO ₂ · 10 ⁵	3300			
	H ⁺ · 10 ¹⁰	4000			
0,50	NH ₂ COO ⁻	6	11	...	21
	NH ₃	42	133	...	1011
	NH ₄ ⁺	553	556	...	567
	HCO ₃ ⁻	42	33	...	11
	CO ₃ ^{- -}	3	6	...	17
	CO ₂ · 10 ⁵	8000	1980	...	90
	H ⁺ · 10 ¹⁰	13300	4200	...	560
1,00	NH ₂ COO ⁻	15	
	NH ₃	229	
	NH ₄ ⁺	1057	
	HCO ₃ ⁻	29	
	CO ₃ ^{- -}	7	
	CO ₂ · 10 ⁵	1450	
	H ⁺ · 10 ¹⁰	4600	

ten, sind einigermassen konstant; die Werte in der unteren rechten Ecke der Tabellen sind etwas grösser, namentlich in den 0,05 mol. Versuchen, wo jetzt auch die Ionenmolarität gross ist, 0,55—1,05. Dies Anwachsen der Konstante kann,

Tabelle 47.

0,02 mol. K-K-Lösungen im Gleichgewicht; 0°.

Millimolare Konzentrationen.

→ NH₃

NH ₄ Cl		→ NH ₃				
		0	0,05	0,10	0,20	0,40
0	NH ₂ COO ⁻	...	2	3
	NH ₃	...	60	403
	NH ₄ ⁺	...	28	34
	HCO ₃ ⁻	...	10	3
	CO ₃ ⁻	...	8	14
	CO ₂ · 10 ⁵	...	140	7
	H ⁺ · 10 ¹⁰	...	480	80
0,05	NH ₂ COO ⁻	1	3	3	4	
	NH ₃	17	62	110	207	
	NH ₄ ⁺	72	75	77	79	
	HCO ₃ ⁻	17	12	10	7	
	CO ₃ ⁻	2	5	7	9	
	CO ₂ · 10 ⁵	1800	380	170	65	
	H ⁺ · 10 ¹⁰	4200	1200	700	380	
0,10	NH ₂ COO ⁻	4	5	
	NH ₃	111	208	
	NH ₄ ⁺	125	127	
	HCO ₃ ⁻	11	8	
	CO ₃ ⁻	5	7	
	CO ₂ · 10 ⁵	280	110	
	H ⁺ · 10 ¹⁰	1130	610	
0,20	NH ₂ COO ⁻	1	3	4	5	6
	NH ₃	18	64	112	209	406
	NH ₄ ⁺	221	223	224	225	227
	HCO ₃ ⁻	18	14	12	9	6
	CO ₃ ⁻	1	3	4	5	7
	CO ₂ · 10 ⁵	4300	970	470	190	68
	H ⁺ · 10 ¹⁰	12300	3500	2000	1100	560
0,40	NH ₂ COO ⁻	6	
	NH ₃	210	
	NH ₄ ⁺	424	
	HCO ₃ ⁻	10	
	CO ₃ ⁻	4	
	CO ₂ · 10 ⁵	330	
	H ⁺ · 10 ¹⁰	2000	

Tabelle 48.

0,05 mol. K-K-Lösungen; 0°. Die Werte von $K_{\text{Gleichgewicht}}$.

$\rightleftharpoons \text{NH}_3$

\downarrow NH ₄ Cl	0	0,10	0,20	1,00
0	0,32	0,36		
0,10	0,30			
0,50	0,30	0,39	...	0,54
1,00	0,45	

Tabelle 49.

0,02 mol. K-K-Lösungen; 0°. Die Werte von $K_{\text{Gleichgewicht}}$.

$\rightleftharpoons \text{NH}_3$

\downarrow NH ₄ Cl	0	0,05	0,10	0,20	0,40
0	...	0,31	0,33
0,05	0,32	0,31	0,34	0,35	
0,10	0,33	0,36	
0,20	0,29	0,31	0,33	0,36	0,41
0,40	0,38	

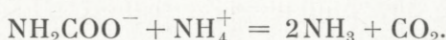
da die Ammoniak- und Karbaminationskonzentrationen mit einiger Sicherheit bekannt sind, dadurch erklärt werden, dass die berechneten Bikarbonatkonzentrationen zu gross sind, was nicht ausserhalb der Grenze der Möglichkeiten liegt, indem für die Hydrolysenkonstante des Ammoniumkarbonats ein zu grosser Wert angewandt worden sein kann; diese Lösungen sind eben empfindlicher für einen Fehler der Hydrolysenkonstante als die übrigen und sind ausserdem so konzentriert, was Ionen betrifft, dass bei den Berechnungen der Aktivitätskoeffizienten möglicherweise nicht nur auf die interionischen Kräfte, deren Grösse durch $-\log f_a = 0,3 \sqrt[3]{c_{\text{ion}}}$ bestimmt wird, sondern auch auf andere Faktoren Rücksicht genommen werden muss. Sämt-

liche Werte in Tab. 48 ergeben als mittleren Wert 0,38 und sämtliche Werte in Tab. 49 einen mittleren Wert von 0,34. Wenn von den zwei grössten Werten in jeder Tabelle abgesehen wird, ergibt jede Tabelle einen mittleren Wert von 0,33. Im folgenden werden wir

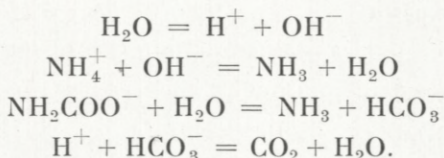
$$K_{\text{Gleichgewicht}} = \frac{[\text{NH}_3][\text{HCO}_3^-]}{[\text{NH}_2\text{COO}^-]} = 0,33 = 10^{-0,48}$$

bei 0° benutzen.

Mittels $K_{\text{Gleichgewicht}}$ lässt sich eine andere Konstante berechnen, die wir später zu benutzen haben werden — nämlich die Gleichgewichtskonstante für den Prozess



Diese Gleichung erhalten wir auch durch Addition von folgenden 4 Gleichungen:



Dem entsprechen die folgenden 4 Massenwirkungsgleichungen

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}, \quad \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = K_{\text{NH}_3},$$

$$\frac{[\text{NH}_3][\text{HCO}_3^-]}{[\text{NH}_2\text{COO}^-]} = K_{\text{Gleichgewicht}}, \quad \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{\text{CO}_2} = K_{\text{CO}_2}.$$

Die Werte von $K_{\text{H}_2\text{O}}$ und $K_{\text{Gleichgewicht}}$ sind einigermaßen bekannt. Der Wert von K_{CO_2} kann, ohne dass man, wie früher berührt, einen nennenswerten Fehler begeht, dem Werte von $K_{(\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2)}$ gleichgesetzt werden. Der Wert von K_{NH_3} ist nicht bekannt; der Wert, den man kennt, ist ja für $K_{(\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_3)} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_3]}$, da aber

$[\text{NH}_3]$ bei der Berechnung von $K_{\text{Gleichgewicht}} [\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_3]$ gleichgesetzt worden ist und bei allen anderen Berechnungen diesem Werte gleichgesetzt werden wird, setzen wir hier $K_{\text{NH}_3} = K_{(\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_3)}$. Durch angemessene Multiplikation der 4 Massenwirkungsgleichungen erhalten wir dann

$$K_{\text{Diss}} = \frac{[\text{NH}_3]^2 [\text{CO}_2]}{[\text{NH}_4^+] [\text{NH}_2\text{COO}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_{\text{Gleichgewicht}}}{K_{\text{NH}_3} \cdot K_{\text{CO}_2}} =$$

$$= \frac{1,4 \cdot 10^{-15} \cdot 10^{-0,48}}{1,4 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-6,65}} = 10^{-3,83}$$

für 0° , und diese Konstante bezeichnen wir als Dissoziationskonstante des Ammoniumkarbaminats.

Die Versuche bei 18° .

Das Versuchsmaterial ist geordnet und die Berechnungen sind ausgeführt in derselben Weise wie in den Versuchen bei 0° , nur sind hier andere Werte der Konstanten angewandt worden, nämlich $K_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3} = 10^{+0,80}$, $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14,26}$, $K_{(\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_3)} = 10^{-4,76}$ und $K_{(\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2)} = 10^{-6,51}$.

Ein Vergleich von Tab. 45, die die 0,02 mol. Versuche bei 0° enthält, und Tab. 50 ergibt, dass der Karbaminatprozentatz in gleichen Lösungsmitteln praktisch gesprochen der gleiche ist; er ist bei 18° nur etwa eine Einheit kleiner gefunden als bei 0° .

Tabelle 50.

0,02 mol. K-K-Lösungen im Gleichgewicht; bei 18° .
Prozent Karbaminat.

	»→ NH ₃		
NH ₄ Cl	0,10	0,20	4,00
0	47,6
0,10	17,0		
0,20	...	25,4	

Tabelle 51.

0,02 mol. K-K-Lösungen im Gleichgewicht; bei 18°.
Millimolare Konzentrationen.

⇌ NH₃

NH ₄ Cl		0,10	0,20	4,00
0	NH ₂ COO ⁻	10
	NH ₃	4000
	NH ₄ ⁺	30
	HCO ₃ ⁻	0,3
	CO ₃ ⁻	10
	CO ₂ · 10 ⁵	0,2
	H ⁺ · 10 ¹⁰	24
0,10	NH ₂ COO ⁻	3		
	NH ₃	113		
	NH ₄ ⁺	124		
	HCO ₃ ⁻	13		
	CO ₃ ⁻	4		
	CO ₂ · 10 ⁵	720		
	H ⁺ · 10 ¹⁰	3500		
0,20	NH ₂ COO ⁻	...	5	
	NH ₃	...	211	
	NH ₄ ⁺	...	224	
	HCO ₃ ⁻	...	11	
	CO ₃ ⁻	...	4	
	CO ₂ · 10 ⁵	...	510	
	H ⁺ · 10 ¹⁰	...	3350	

Tabelle 52.

0,02 mol. K-K-Lösungen; bei 18°. Die Werte von K_{Gleichgewicht}.

⇌ NH₃

NH ₄ Cl	0,10	0,20	4,00
0	0,13
0,10	0,43		
0,20	...	0,46	

$K_{\text{Gleichgewicht}}$ ist etwa 25 % grösser als bei 0°, wenn von dem Versuche in 4 n Ammoniak abgesehen wird, wo der Wert äusserst klein ist. In dieser Lösung ist die Bikarbonationenkonzentration äusserst gering, und vielleicht ist es ein Fehler in diesem Wert, der die grosse Abweichung bewirkt. Durch Berücksichtigung des Ammoniumions, das von dem Ammoniakwasser herrührt, wird die Bikarbonationenkonzentration nur sehr wenig gesteigert.

Der Einfluss des Natriumchlorids auf das Gleichgewicht.

Es wurden zwei 0,02 mol. Ammoniumkarbaminatlösungen hergestellt, die beide 0,05 mol. in bezug auf Ammoniumchlorid und 0,10 n in bezug auf Ammoniak waren; die eine Lösung war aber zugleich 0,10 mol. in bezug auf Natriumchlorid. Beide Lösungen wurden bei 0° stehen gelassen, bis das Gleichgewicht eingetreten war. Zwei Analysen des Versuches ohne Natriumchlorid ergaben 16,2 und 16,1 % Karbaminat. Zwei Analysen des Versuches mit Natriumchlorid ergaben 14,0 und 13,9 % Karbaminat. Um nun ganz sicher alle Fehler auszuschliessen, war zu einer Probe der Lösung ohne Natriumchlorid unmittelbar nach der Herstellung festes Natriumchlorid gesetzt worden, so dass diese Lösung auch in bezug auf Natriumchlorid 0,10 mol. wurde; zwei Analysen davon ergaben 14,0 und 13,8 % Karbaminat. Ferner wurde zu 100 cm³ der Lösung ohne Natriumchlorid unmittelbar vor der Analyse 1/100 Mol festes Natriumchlorid gesetzt, und die Analyse ergab 15,9 % Karbaminat — also denselben Wert wie der Versuch ohne Natriumchlorid.

Die Versuche zeigen deutlich, dass Natriumchlorid den Karbaminatprozentatz im Gleichgewicht herabsetzt, was auch zu erwarten war. Die Bikarbonationenkonzentration,

die ja zur Berechnung von K_{Gleichgewicht} benutzt werden soll, wird aus

$$\frac{[\text{NH}_3] [\text{HCO}_3^-] f_a}{[\text{NH}_4^+] f_a [\text{CO}_3^{--}] f_a^2} = K_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}$$

berechnet; d. h.

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{--}]} = f_a^2 \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} \cdot K_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}.$$

Je konzentrierter die Lösung in bezug auf Ionen ist, um so kleiner ist f_a , und um so kleiner wird das Verhältnis zwischen dem Bikarbonation und dem Karbonation, indem $\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$ hier als konstant betrachtet werden kann. Von zwei Karbonatlösungen, von denen die eine Natriumchlorid enthält, im übrigen aber die gleiche Bruttozusammensetzung aufweist, enthält diejenige mit Natriumchlorid also am wenigsten Bikarbonationen. — Die Gleichgewichtskonstante

$$K_{\text{Gleichgewicht}} = \frac{[\text{NH}_3] [\text{HCO}_3^-]}{[\text{NH}_2\text{COO}^-]}$$

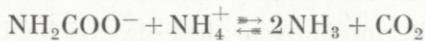
zeigt, dass, wenn die Bikarbonationenkonzentration vermindert wird, auch die Karbaminationenkonzentration vermindert werden muss, indem die Ammoniakkonzentration in Lösungen, die in bezug auf Ammoniak wohldefiniert sind, als konstant betrachtet werden kann.

Durch Berechnungen, die in derselben Weise wie früher mittels Aktivitätskoeffizienten ausgeführt wurden, erhält man für die Bikarbonationenkonzentrationen 0,00986 und 0,00940 in den Versuchen ohne bzw. mit Natriumchlorid. Daraus ergibt sich, indem $[\text{NH}_3]$ gleich 0,1099 bzw. 0,1094 und $[\text{NH}_2\text{COO}^-]$ gleich 0,00322 bzw. 0,00280 ist, $K_{\text{Gleichgewicht}}$ gleich 0,336 bzw. 0,367.

Erörterung der Geschwindigkeitsversuche.

Die Versuche in saurer Flüssigkeit.

Aus dem Versuchsmaterial geht hervor, dass Ammoniumkarbaminat im Laufe von weniger als 1 Sek. durch Überschuss von Säure vollständig zersetzt wird, auch wenn die angewandte Säure Azetat-Essigsäure ist. Ferner geht aus den Versuchen hervor, dass sich bei der Zersetzung Kohlendioxyd und nicht Kohlensäure bildet. Da es ausserdem eine Tatsache ist, dass Kohlendioxyd und Ammoniakwasser sich so schnell zu Karbaminat vereinigen, dass kaum zur Bildung von irgend welchem Karbonat Zeit übrig bleibt, so ist kaum zu bezweifeln, dass sich das Gleichgewicht zwischen den vier Komponenten im Prozess:



momentan — oder praktisch gesprochen momentan — einstellt. Wenn zu einer Karbaminatlösung Säure gesetzt wird, so verschwindet Ammoniak, und das Gleichgewicht wird momentan nach rechts — bei Überschuss von Säure ganz nach rechts verschoben.

Die Versuche in reiner wässriger Lösung und in Ammoniumchlorid und (oder) Ammoniak enthaltenden Flüssigkeiten.

In den Tabellen in dem Abschnitt mit dem Versuchsmaterial (S. 23—32) sind die Werte von $\frac{1}{t} \log \frac{\text{Ka}}{\text{Ka} - (1 + \text{K})x}$ berechnet; diese Werte sind in den Tab. 53 und 54 zusammengestellt. In den Versuchen, in denen die Werte als konstant betrachtet werden können, wird nur ein Wert angeführt. In den Versuchen, in denen die Werte schwanken, werden ausser dem mittleren Wert, der bei späteren Berechnungen benutzt werden wird, 2 Werte in Klammern angegeben, von denen der erste den Anfangswert und der zweite den

TABLE 53.

0,05 mol. K-K-Lösungen bei 0°. Die Werte von $\frac{1}{t} \log \frac{K_a}{K_a - (1+K)x}$.

⇌ NH₃

NH ₄ Cl	0			0,10			0,20			1,00		
	Von der Karbaminatseite	Von der Karbonatseite	Von der Karbaminatseite	Von der Karbonatseite	Von der Karbaminatseite	Von der Karbonatseite	Von der Karbaminatseite	Von der Karbonatseite	Von der Karbaminatseite	Von der Karbonatseite	Von der Karbaminatseite	Von der Karbonatseite
0	(0,452-0,146)	(0,120-0,078)	0,0300 (0,0347-0,0245)	(0,0254-0,0219)								
0,10	(0,982-0,168)											
0,50	(1,121-0,199)	(0,266-0,199)	0,0440 (0,0527-0,0401)	(0,0362-0,0348)			0,0280	0,0227			0,00542	0,00507
1,00												

Tabelle 54.

0,02 mol. K-K-Lösungen bei 0°. Die Werte von $\frac{1}{t} \log \frac{K_a}{K_a - (1+K)x}$. Ausschlüsslich von der Karbaminatseite.

⇌ NH₃

NH ₄ Cl	0			0,05			0,10			0,20			0,40		
0				0,0503 (0,0525-0,0485)											0,0071
0,05		(1,06-0,26)		0,0580 (0,0626-0,0533)			0,0296 (0,0305-0,0293)			0,0155					
0,10							0,0315 (0,0322-0,0304)			0,0174					
0,20		(1,93-0,37)		0,0694 (0,0717-0,0672)			0,0371			0,0188					0,0099
0,40										0,0229					

Endwert bezeichnet, deren entsprechende Karbaminatprozentsätze jedenfalls um so viel vom Anfangs- bzw. Gleichgewichtsprozentsatz verschieden sind, dass man auf einige Genauigkeit rechnen darf. In Tab. 53 sind die 0,05 mol. Versuche angeführt, und hier ist die Geschwindigkeit von beiden Seiten untersucht worden. Tab. 54 enthält die 0,02 mol. Versuche, bei denen die Geschwindigkeit nur von der Karbaminatseite untersucht worden ist.

Aus diesen beiden Tabellen ergibt sich, dass die Werte von $\frac{1}{t} \log \frac{Ka}{Ka - (1 + K)x}$ um so kleiner und um so konstanter sind, je mehr Ammoniak das Lösungsmittel enthalten hat; der Gehalt des Lösungsmittels an Ammoniumchlorid spielt dagegen in dieser Beziehung eine untergeordnete Rolle. Am meisten schwanken die Werte in den Versuchen, wo das Lösungsmittel überhaupt kein Ammoniak enthielt, aber die Anfangswerte dieser Versuche sind nicht miteinander vergleichbar, da z. B. der Anfangswert aus dem 0,05 mol. Karbaminatversuch in reiner wässriger Lösung einer Zersetzung von 30 % Karbaminat entspricht, während der Anfangswert aus dem 0,05 mol. Karbaminatversuch in 0,50 mol. Ammoniumchlorid einer Zersetzung von etwa nur 10 % Karbaminat entspricht; dazu kommt noch, dass die Lösungen mit Natriumhydroxyd stabilisiert worden sind, wodurch, — wie bei der Besprechung der Analysenmethode berührt —, die ersten Karbaminatprozentsätze zu klein, d. h. die ersten Werte von $\frac{1}{t} \log \frac{Ka}{Ka - (1 + K)x}$, zu gross werden; jedoch ist der 0,05 mol. Versuch in reiner wässriger Lösung mit Ammoniak stabilisiert worden, und die Werte aus diesem Versuch sind somit richtig.

Tab. 53 enthält sowohl die Werte von $\frac{1}{t} \log \frac{Ka}{Ka - (1 + K)x}$, die aus Geschwindigkeitsversuchen von der Karbaminat-

seite berechnet worden sind, als diejenigen, die aus Geschwindigkeitsversuchen von der Karbonatseite berechnet worden sind; die Werte von den beiden Seiten sind einander aber nicht gleich, indem die Werte von der Karbonatseite immer etwas kleiner sind als die von der Karbaminatseite. Über den Grund dazu lässt sich nichts Bestimmtes sagen, denn erstens ist das Versuchsmaterial zu klein, und zweitens sind die der Tab. 53 entsprechenden Versuche die ersten überhaupt angestellten, und es mögen ihnen daher möglicherweise kleinere Fehler anhaften. Möglicherweise könnte der Natriumchloridgehalt der Ammoniumkarbonatlösungen, die nur wenig Ammoniumchlorid enthalten, eine Rolle spielen; in den Lösungen aber, die in bezug auf Ammoniumchlorid 0,5 mol. und 1,0 mol. sind — also in Lösungen, die ursprünglich viel Elektrolyt enthalten — dürfte der Umstand, dass die Lösung ausserdem in bezug auf Natriumchlorid 0,1 mol. ist, kaum eine grössere Rolle spielen können. Zur Aufklärung der Frage, welche Rolle ein Natriumchloridgehalt für den Wert von $\frac{1}{t} \log \frac{K_a}{K_a - (1 + K) x}$ spielt, wollen wir zwei Versuchsreihen mit Ammoniumkarbaminat anführen, in denen das Lösungsmittel in beiden Fällen 0,05 mol. in bezug auf Ammoniumchlorid und 0,10 mol. in bezug auf Ammoniak, in der einen Versuchsreihe aber zugleich 0,1 mol. in bezug auf Natriumchlorid war. Die Resultate finden sich in den Tab. 55 und 56.

Aus den Tab. 55 und 56 ergibt sich, dass die beiden Versuche zu denselben Zeiten praktisch gesprochen denselben Karbaminatprozentsatz ergeben; zu Anfang sind die Karbaminatprozentsätze im Natriumchloridversuch ein wenig grösser, gegen Ende der Versuche aber ein wenig kleiner als die aus dem Versuche ohne Natriumchlorid

Tabelle 55.

0,02 mol. $\text{NH}_2\text{COONH}_4$
in 0,05 mol. NH_4Cl + 0,10 mol. NH_3 ;
0°.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t} \log \frac{K_a}{K_a - (1+K)x}$
5,08	74,8	0,0305
9,52	60,2	0,0293
11,15	55,6	0,0293
22,4	34,4	0,0295
∞	16,1	

Mittel: 0,0296

 $k_1 = 0,0248$; $k_2 = 0,0048$

Tabelle 56.

0,02 mol. $\text{NH}_2\text{COONH}_4$
in 0,05 mol. NH_4Cl + 0,10 mol. NH_3
+ 0,10 mol. NaCl ; 0°.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t} \log \frac{K_a}{K_a - (1+K)x}$
5,08	75,7	0,0284
9,52	60,8	0,0278
11,15	56,2	0,0277
22,67	33,8	0,0281
∞	14,0	

Mittel: 0,0280

 $k_1 = 0,0241$; $k_2 = 0,0039$

stammenden. Bei Berechnung der Werte von $\frac{1}{t} \log \frac{K_a}{K_a - (1+K)x}$ ergibt der Natriumchloridversuch einen etwas kleineren Wert, indem der Gleichgewichtsprozentsatz von Karbaminat hier um 2,1 kleiner ist als in dem Versuch ohne Natriumchlorid. $\frac{1}{t} \log \frac{K_a}{K_a - (1+K)x}$ ist in k_1 , die Geschwindigkeitskonstante der Zersetzung des Karbaminats, und in k_2 , die Geschwindigkeitskonstante der Zersetzung des Karbonats aufgelöst; k_1 wird prozentisch fast nicht beeinflusst, k_2 dagegen in hohem Grade, da das Gleichgewicht im Natriumchloridversuch weiter nach der Karbonatseite hin verschoben worden ist.

Wir kehren zu den beiden grossen Versuchsreihen zurück. Die in den Tab. 53 und 54 angeführten Werte von $\frac{1}{t} \log \frac{K_a}{K_a - (1+K)x}$, die konstant oder einigermassen konstant sind, wurden in k_1 und k_2 aufgelöst; die Werte dieser Grössen finden sich in den Tab. 57 und 58; k_1 und k_2 wurden in beiden Tabellen ausschliesslich aus den Versuchen von der Karbaminatseite berechnet.

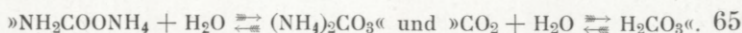


Tabelle 57.

0,05 mol. K-K-Lösungen; 0°.

Die Werte von k₁ und k₂, ausschliesslich aus Versuchen von der Karbaminatseite berechnet.

»→ NH₃

NH ₄ Cl	0,10		0,20		1,00	
	k ₁	k ₂	k ₁	k ₂	k ₁	k ₂
0	0,0256	0,0044				
0,50	0,0343	0,0097	0,0031	0,0023
1,00	0,0198	0,0082		

Tabelle 58.

0,02 mol. K-K-Lösungen; 0°.

Die Werte von k₁ und k₂, ausschliesslich aus Versuchen von der Karbaminatseite berechnet.

»→ NH₃

NH ₄ Cl	0		0,05		0,10		0,20		0,40	
	k ₁	k ₂	k ₁	k ₂	k ₁	k ₂	k ₁	*k ₂	k ₁	k ₂
0	0,0456	0,0047	0,0059	0,0012
0,05	0,0506	0,0074	0,0248	0,0048	0,0123	0,0032		
0,10	0,0257	0,0058	0,0133	0,0041		
0,20	0,0589	0,0105	0,0295	0,0076	0,0138	0,0050	0,0067	0,0032
0,40	0,0163	0,0066		

Bevor wir zur Diskussion dieser Geschwindigkeitskonstanten übergehen, wollen wir noch in den Tab. 59 und 60 die Berechnungen aus den Versuchen bei 18° zusammenstellen.

Von der Karbaminatseite.

In Tab. 58 finden sich mehrere Gruppen k₁-Werte aus Versuchen, in denen das Verhältnis $\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$ konstant gehalten wurde, d. h. dass die Wasserstoffionenkonzentration in jeder Gruppe praktisch gesprochen konstant gehalten wurde $\left[\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} \right]$: 1. Gruppe: $\frac{0,05}{0,05}$, $\frac{0,10}{0,10}$, $\frac{0,20}{0,20}$; 2. Gruppe: $\frac{0,05}{0,10}$,

Tabelle 59.

0,02 mol. K-K-Lösungen bei 18°.

Die Werte von $\frac{1}{t} \log \frac{K_a}{K_a - (1 + K) x}$. Ausschliesslich von der
 \rightleftharpoons NH₃

Karbaminatseite.

NH ₄ Cl			
	0,10	0,20	4,00
0	0,0220
0,10	0,730 (0,786—0,691)		
0,20	0,430 (0,467—0,403)	

Tabelle 60.

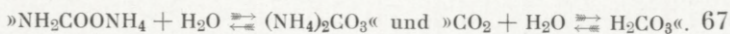
0,02 mol. K-K-Lösungen bei 18°.

Die Werte von k_1 und k_2 , ausschliesslich aus Versuchen von der
 \rightleftharpoons NH₃

Karbaminatseite berechnet.

NH ₄ Cl	0,10		0,20		4,00	
	k_1	k_2	k_1	k_2	k_1	k_2
0	0,0115	0,0105
0,10	0,606	0,124				
0,20	0,321	0,109		

$\frac{0,10}{0,20}, \frac{0,20}{0,40}$; 3. Gruppe: $\frac{0,20}{0,10}, \frac{0,40}{0,20}$]; alle Gruppen zeigen, dass k_1 ganz nahezu doppelt so klein wird, wenn sowohl $[\text{NH}_4^+]$ als $[\text{NH}_3]$ verdoppelt wird. Es finden sich auch mehrere Gruppen k_1 -Werte aus Versuchen, in denen $[\text{NH}_4^+]$ konstant gehalten wurde, während $[\text{NH}_3]$ schwankte; alle Gruppen (die wagerechten Reihen) zeigen, dass k_1 bei Verdoppelung von $[\text{NH}_3]$ etwa halb so gross wird. Mehrere Gruppen von k_1 -Werten (die senkrechten Reihen) aus Versuchen, in denen $[\text{NH}_3]$ konstant gehalten wurde, $[\text{NH}_4^+]$ aber schwankte, zeigen, dass der Wert von k_1 fast ausschliesslich durch $[\text{NH}_3]$ bedingt wird; jedoch ergibt sich



hier — wie in den beiden anderen Gruppenpaaren — dass diese umgekehrte Proportionalität zwischen k_1 und $[\text{NH}_3]$ nicht ganz zutrifft, indem eine grosse Vermehrung von $[\text{NH}_4^+]$ eine kleine Steigerung von k_1 bewirkt. Die in Tab. 57 enthaltenen k_1 -Werte — aus den 0,05 mol. Versuchen bei 0° — weisen eine gute Übereinstimmung mit den eben besprochenen k_1 -Werten aus den 0,02 mol. Versuchen bei 0° auf, und da die Ammoniumionenkonzentration in den 0,05 mol. Versuchen in der Regel gross ist, sind die Konstanten ein wenig grösser als in den 0,02 mol. Versuchen. Die k_1 -Werte aus den Versuchen bei 18° , die sich in Tab. 60 finden, weisen unter sich dieselben Verschiedenheiten auf wie die Werte bei 0° . Im grossen ganzen kann man also

$$\frac{d[\text{Karbaminat}]}{dt} = -k \frac{[\text{Karbaminat}]}{[\text{NH}_3]}$$

setzen.

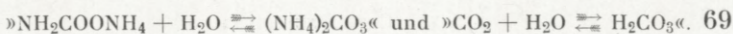
Man versteht nun sehr gut, dass das Karbaminat so schnell in wässriger Lösung und in Flüssigkeiten zersetzt wird, die nur Ammoniumchlorid enthalten, und dass die Zersetzungsgeschwindigkeit allmählich abnimmt, was darauf beruht, dass die Ammoniakkonzentration sich steigert, indem das Ammoniumkarbonat fast vollständig zu Ammoniak und Bikarbonat hydrolysiert wird.

Wie verhält es sich aber mit dem Reaktionswege? Im Abschnitt von dem Gleichgewicht sahen wir, dass die Lösungen, wenn zwischen Karbonat und Karbaminat Gleichgewicht eingetreten war, einen durch die Gleichung

$$\frac{[\text{CO}_2][\text{NH}_3]^2}{[\text{NHCOO}^-][\text{NH}_4^+]} = K_{\text{Diss.}} = 10^{-3,83}$$

bei 0° bestimmten Kohlendioxydgehalt besitzen; durch Versuche ist wahrscheinlich gemacht worden, dass diese 4

Komponenten sich momentan in Gleichgewicht miteinander einstellen; infolgedessen muss in jedem beliebigen Augenblick das in einer Karbaminatlösung enthaltene freie Kohlendioxyd — es sei, dass zwischen Karbaminat und Karbonat Gleichgewicht bestehe oder nicht — mit dem Karbaminat in Gleichgewicht sein, und die Menge davon muss zudem durch obenstehende Gleichung bestimmt sein. Damit aber die ganze Lösung in Gleichgewicht komme, muss andererseits das Kohlendioxyd auch mit der Kohlensäure (H_2CO_3) in Gleichgewicht sein. In demselben Augenblick, in dem das Ammoniumkarbaminat gelöst wird, wird es also mehr oder minder — je nach dem Gehalt des Lösungsmittels an Ammoniumion und Ammoniak — in Kohlendioxyd und Ammoniak dissoziiert. In diesem Augenblick selbst wird die Lösung also gar keine Kohlensäure enthalten; etwas vom Kohlendioxyd muss daher zu Kohlensäure hydratisiert werden, die indessen mit dem in der Lösung vorhandenen Ammoniak unter Bildung von Bikarbonationen, Karbonationen und Ammoniumionen reagiert; mehr Ammoniumkarbaminat muss dissoziiert, mehr Kohlendioxyd muss hydratisiert werden usw., und die Zersetzung hört erst auf, wenn zwischen allen Stoffen Gleichgewicht erreicht worden ist. Wie erwähnt, stellt das Karbaminat sich wahrscheinlich momentan in Gleichgewicht mit Kohlendioxyd und Ammoniak ein, und nach allem, was uns von Ionenreaktionen bekannt ist, müssen wir annehmen, dass auch die Kohlensäure und das Ammoniak sich momentan in Gleichgewicht mit Bikarbonation, Karbonation und Ammoniumion einstellen. Schliesslich haben wir das Gleichgewicht zwischen Kohlendioxyd und Kohlensäure, und davon weiss man nach den Untersuchungen von THIEL und anderen Forschern, dass es sich — jedenfalls bei den



Aziditätsgraden, welche die hier untersuchten Karbaminatlösungen besitzen — nicht momentan, sondern mit messbarer Geschwindigkeit einstellt. Was die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Zersetzung des Karbaminats bedingt, könnte also die Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds sein. Aus dem folgenden wird hervorgehen, dass diese Reaktionsmechanik in grossen Zügen die Geschwindigkeitskonstanten erklären kann, die für die Zersetzung des Karbaminats in Ammoniumchlorid und Ammoniak enthaltenen Lösungen gefunden worden sind.

Zunächst wollen wir die Kohlendioxydmengen berechnen, die sich im Lösungsaugenblick in den 0,02 mol. Karbaminatlösungen bei 0° befinden. Wir haben

$$\frac{[\text{NH}_3]^2 [\text{CO}_2]}{[\text{NH}_2\text{COO}^-] f_a [\text{NH}_4^+] f_a} = 10^{-3,83}.$$

Setzen wir

- a = die totale Anfangsmolarität des Karbaminats,
- x = die Molarität desjenigen Teils des Karbaminats, der dissoziiert ist = Molarität von freiem Kohlendioxyd,
- s = die Molarität des Lösungsmittel von Ammoniumchlorid

und t = die Molarität des Lösungsmittels von Ammoniak, so bekommen wir zur Berechnung der freien Kohlendioxydmenge folgende Gleichung:

$$\frac{(t + 2x)^2 \cdot x}{(a - x)(s + a - x) f_a^2} = 10^{-3,83} = K,$$

welche Gleichung durch Umwandlung

$$4x^3 - (Kf_a^2 - 4t)x^2 + (t^2 + 2aKf_a^2 + sKf_a^2)x + (a^2 + as)Kf_a^2 = 0$$

ergibt. Die Werte von x wurden durch Probieren gefunden. In denjenigen Versuchen, in denen das Lösungsmittel reichlich Ammoniak enthielt, wurde die Kohlendioxydmenge nicht nach dieser Gleichung berechnet, indem man, ohne einen grösseren Fehler (höchstens einen solchen von 1 %, aber in der Regel einen viel kleineren) zu begehen,

$[\text{NH}_2\text{COO}^-]$ = gesamte Anfangsmolarität des Karbaminats,
 $[\text{NH}_3]$ = Molarität des Lösungsmittels von Ammoniak
 und $[\text{NH}_4^+]$ = Molarität des Lösungsmittels von Ammoniumchlorid + gesamte Anfangsmolarität des Karbaminats

setzen kann.

Bei sämtlichen Berechnungen ist $-\log f_a = 0,3 \sqrt[3]{c_{\text{ion}}}$ gesetzt; das Resultat der Berechnungen findet sich in Tab. 61. In derselben Tabelle finden sich auch die nach der Gleichung

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_3}} \cdot \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = 10^{-10} \cdot \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

berechneten Wasserstoffionenkonzentrationen.

Tab. 62 enthält — übersichtshalber — die Karbaminatprozentsätze, die im Lösungsaugenblick als Kohlendioxyd vorhanden sind.

Aus den Tabellen geht hervor — was im übrigen auch unmittelbar aus der Dissoziationsgleichung des Ammoniumkarbaminats ersichtlich ist — dass die Kohlendioxydmenge bei gleicher Ammoniakkonzentration stark zunimmt, allmählich wie sich die Ammoniumchloridkonzentration steigert, und nicht die gleiche ist, was man gehofft hatte, da die Geschwindigkeitskonstanten der Zersetzung des Karbaminats sich als nur wenig abhängig von der Ammoniumionenkonzentration herausgestellt haben. Aus einem Ver-

Tabelle 61.

0,02 mol. Ammoniumkarbaminatlösungen; 0°.

Die Molarität von Kohlendioxyd und Wasserstoffion im Lösungsaugenblick.

»→ NH₃

↓ NH ₄ Cl						
		0	0,05	0,10	0,20	0,40
0	CO ₂ · 10 ⁵	...	1,64	0,026
	H ⁺ · 10 ¹⁰	...	0,4	0,05
0,05	CO ₂ · 10 ⁵	288	4,66	...	0,29	
	H ⁺ · 10 ¹⁰	11,7	1,4	...	0,35	
0,10	CO ₂ · 10 ⁵	1,78	0,44	
	H ⁺ · 10 ¹⁰	1,2	0,60	
0,20	CO ₂ · 10 ⁵	380	11,36	2,84	0,71	0,18
	H ⁺ · 10 ¹⁰	28,5	4,4	2,2	1,1	0,55
0,40	CO ₂ · 10 ⁵	1,10	
	H ⁺ · 10 ¹⁰	2,1	

Tabelle 62.

0,02 mol. Ammoniumkarbaminatlösungen; 0°.

% Kohlendioxyd im Lösungsaugenblick.

»→ NH₃

↓ NH ₄ Cl						
		0	0,05	0,10	0,20	0,40
0	...	0,082	0,0013
0,05	14,4	0,23	...	0,015		
0,10	0,09	0,022		
0,20	19,0	0,57	0,14	0,035	0,0089	
0,40	0,055		

gleich mit den Wasserstoffionenkonzentrationen der Lösungen sieht man aber, dass man mit grober Annäherung die richtigen Verhältnisse zwischen den Geschwindigkeitskonstanten erzielen kann, wenn man annimmt, dass die Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds der Wasserstoffionenkonzentration umgekehrt proportional ist, d. h. dass

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = -k_{\text{CO}_2} \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{H}^+]}$$

Eine Durchsicht der Literatur ergab nun, dass es im höchsten Grade wahrscheinlich ist, dass die Hydratation des Kohlendioxyds in dem hier behandelten Aziditätsbereich tatsächlich so vonstatten geht, indem THIEL & STROHECKER gezeigt haben, dass die Hydratation um so viel schneller verläuft, je alkalischer die Flüssigkeit ist; STROHECKER hat sogar einige Geschwindigkeitskonstanten berechnet, worauf ich indessen in einem späteren Abschnitt zurückkommen werde. Wir setzen also

$$\frac{d[\text{Karbaminat}]}{dt} = -k_{\text{CO}_2} \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{H}^+]}$$

Nun hat man ja, indem die Aktivitätskoeffizienten ausgeschlossen werden,

$$[\text{CO}_2] = K_{\text{Diss.}} \frac{[\text{NH}_2\text{COO}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]^2};$$

wird dieser Wert in die vorige Gleichung eingesetzt, erhält man

$$\frac{d[\text{Karbaminat}]}{dt} = -k_{\text{CO}_2} \cdot K_{\text{Diss.}} \frac{[\text{NH}_2\text{COO}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{H}^+][\text{NH}_3]^2};$$

nun ist ausserdem

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_3}} \cdot \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]},$$

und durch Einsatz dieses Wertes erhält man

$$\frac{d[\text{Karbaminat}]}{dt} = -\frac{k_{\text{CO}_2} \cdot K_{\text{Diss.}} \cdot K_{\text{NH}_3}}{K_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{[\text{NH}_2\text{COO}^-]}{[\text{NH}_3]};$$

das heisst, dass man bei der angenommenen Reaktionsmechanik genau denselben Ausdruck der Zersetzungsge-

schwindigkeit des Karbaminates erhält, den man empirisch auf Grund der Versuche aufstellte.

Nun trifft es sich so gut, dass man jedenfalls die Grössenordnung aller derjenigen Konstanten kennt, die in der letzten Gleichung enthalten sind, und man ist somit imstande, die Geschwindigkeitskonstanten der Zersetzung des Karbaminats zu berechnen, und wenn die Hypothese von der Reaktionsmechanik richtig sein soll, müssen die berechneten Geschwindigkeitskonstanten und die experimentell gefundenen zusammenfallen. Um besser zu sehen, welche Konstanten in dem letzten Geschwindigkeitsausdruck vorhanden sind, lösen wir die Dissoziationskonstante des AmmoniumkARBAMINATS in ihre Bestandteile auf, was

$$K_{\text{Diss.}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_{\text{Gleichgewicht}}}{K_{\text{NH}_3} \cdot K_{(\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2)}}$$

ergibt. Daraus erhält man

$$\frac{d[\text{Karbaminat}]}{dt} = - \frac{k_{\text{CO}_2} \cdot K_{\text{Gleichgewicht}}}{K_{(\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2)}} \cdot \frac{[\text{NH}_2\text{COO}^-]}{[\text{NH}_3]}.$$

Nun ist $K_{\text{Gleichgewicht}} = 10^{-0,48}$ bei 0° und $K_{(\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2)} = 10^{-6,65}$ bei 0°. k_{CO_2} habe ich durch einige nicht überaus genaue Versuche zu $10^{-8,72}$ bei 0° bestimmt; ein Fehler von 50 % bezeichnet wahrscheinlicherweise das Maximum. Man erhält dann

$$\frac{d[\text{Karbaminat}]}{dt} = - 0,0028 \frac{[\text{NH}_2\text{COO}^-]}{[\text{NH}_3]}.$$

Indem [NH₃] in jeder einzelnen Versuchsreihe als konstant betrachtet werden kann, ist der Wert von $\frac{0,0028}{[\text{NH}_3]}$ bei verschiedenen Ammoniakkonzentrationen berechnet worden; die berechneten Werte finden sich in Tab. 63, die auch einige der experimentell gefundenen k_1 -Werte enthält

— nämlich die Serie, die den 0,02 mol. Versuchen entstammt, wo das Lösungsmittel ausserdem 0,20 mol. in bezug auf Ammoniumchlorid war.

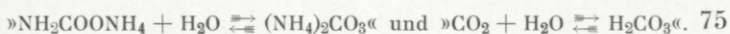
Tabelle 63.
k₁-Werte, berechnet und gefunden; 0°.

Molarität von NH ₃	0,05	0,10	0,20	0,40
berechnet	0,0560	0,0280	0,0140	0,0070
gefunden	0,0589	0,0295	0,0138	0,0067

Aus Tab. 63 ergibt sich, dass die berechneten und experimentell gefundenen Werte einigermassen zusammenfallen; da aber der einen der angewandten Konstanten, k_{CO₂}, ein grösserer Fehler anhaften kann, ist es nicht sicher, dass die Übereinstimmung in der Tat eine so gute ist wie in der Tabelle angegeben. Danach lässt sich kaum bezweifeln, dass jedenfalls der grösste Teil des Karbaminats durch Kohlendioxyd zersetzt wird. Was die Ursache davon ist, dass die Geschwindigkeitskonstanten aus Versuchen mit derselben Ammoniakkonzentration, aber mit wechselnden Ammoniumchloridkonzentrationen etwas grösser werden, wenn der Ammoniumchloridgehalt der Lösung steigt, lässt sich nicht leicht sagen. Vielleicht wird ein geringerer Teil des Karbaminates auf einem andern Wege zersetzt, vielleicht beschleunigen die grossen Elektrolytenkonzentrationen die Hydratation des Kohlendioxyds. — Bei 18° ist

$$\frac{k_{\text{CO}_2} \cdot K_{\text{Gleichgewicht}}}{K_{(\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2)}} = \frac{10^{-7,60} \cdot 10^{-0,38}}{10^{-6,51}} = 0,034;$$

das heisst, dass die Geschwindigkeitskonstanten der Zersetzung des Karbaminates $\frac{0,034}{0,0028} = 13$ mal so gross sein



sollten bei 18° wie bei 0°. Die Versuche zeigen indessen, dass sie 23mal so gross sind. Es ist nicht ausgeschlossen, dass der Fehler an dem benutzten Wert $10^{-7,60}$ von k_{CO_2} liegt, der von nicht besonders genauen Versuchen herrührt.

Von der Karbonatseite.

Die Betrachtung der k_2 -Werte — der Geschwindigkeitskonstanten der Zersetzung des Ammoniumkarbonats — in Tab. 58 zeigt, 1) dass die Werte aus Versuchen mit derselben Ammoniakkonzentration, aber mit wechselnden Ammoniumchloridkonzentrationen bedeutend zunehmen, wenn die Ammoniumchloridkonzentration gesteigert wird, 2) dass die Werte aus Versuchen mit derselben Ammoniumchloridkonzentration, aber mit wechselnden Ammoniakkonzentrationen bedeutend abnehmen, wenn die Ammoniakkonzentration gesteigert wird, und 3) dass die Werte aus Versuchen mit konstantem $\frac{[\text{NH}_4\text{Cl}]}{[\text{NH}_3]}$ sich nicht in dem Masse ändern wie in den beiden ersten Fällen, wenn sowohl die Ammoniumchlorid- als die Ammoniakkonzentration verdoppelt wird; es findet aber doch eine bedeutende Abnahme der Werte statt, je grösser die Konzentration der beiden Stoffe ist. Es besteht aber nicht wie bei dem Karbaminat ein in die Augen springender Zusammenhang zwischen den Geschwindigkeitskonstanten und den Ammoniak- oder Ammoniumchloridkonzentrationen.

Den Verhältnissen bei der Zersetzung des Karbaminats analog, liegt die Annahme sehr nahe, dass die Zersetzung des Karbonats über Kohlensäure zum Kohlendioxyd verlaufen sollte, und dass es die Geschwindigkeit dieses Prozesses ist, die die Zersetzungsgeschwindigkeit bedingt. Der Hydratation des Kohlendioxyds analog wird es natür-

lich sein, anzunehmen, dass die Geschwindigkeit, mit der die Kohlensäure in diesem Aziditätsbereich anhydriert wird, der Wasserstoffionenkonzentration umgekehrt proportional ist, was sich folgendermassen ausdrücken lässt:

$$\frac{d[\text{H}_2\text{CO}_3]}{dt} = -k_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]}$$

Wir erhalten dann

$$\frac{d[\text{Karbonat}]}{dt} = -k_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]},$$

und da

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_{\text{H}_2\text{CO}_3},$$

haben wir, indem die Aktivitätskoeffizienten ausgeschlossen werden,

$$\frac{d[\text{Karbonat}]}{dt} = -\frac{k_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}} \cdot [\text{HCO}_3^-].$$

Man kann sich also damit begnügen, zu untersuchen, wie sich die Bikarbonationenkonzentrationen der verschiedenen Lösungen zu den gefundenen Geschwindigkeitskonstanten verhalten. Es war daher notwendig, die Bikarbonatkonzentrationen in den Ammoniumkarbonatlösungen direkt für den Lösungs Augenblick zu berechnen. Die Berechnungen der 0,02 mol. Lösungen bei 0° finden sich in Tab. 64. Die Berechnungen wurden ausgeführt mittels

$$\frac{[\text{NH}_3][\text{HCO}_3^-] f_a}{[\text{NH}_4^+] f_a [\text{CO}_3^{--}] f_a^2} = 10^{+0,57}$$

bei annäherungsweise Berechnung, indem

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_4\text{Cl}]_{\text{Lösungsmittel}} + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{--}]$$

und
$$[\text{NH}_3] = [\text{NH}_3]_{\text{Lösungsmittel}} + [\text{HCO}_3^-].$$

Tabelle 64.

0,02 mol. Ammoniumcarbonatlösungen bei 0° im Lösungsaugenblick.

»→ NH₃

Millimolare Konzentrationen.

NH ₄ Cl			0	0,05	0,10	0,20	0,40
0	NH ₃	...	61	403	
	NH ₄ ⁺	...	29	36	
	HCO ₃ ⁻	...	11	3	
	CO ₃ ^{- -}	...	9	16	
	H ⁺ · 10 ⁷	...	0,48	0,09	
0,05	NH ₃	18	64	...	209		
	NH ₄ ⁺	72	76	...	81		
	HCO ₃ ⁻	18	14	...	9		
	CO ₃ ^{- -}	2	6	...	11		
	H ⁺ · 10 ⁷	4,0	1,18	...	0,39		
0,10	NH ₃	113	211		
	NH ₄ ⁺	126	129		
	HCO ₃ ⁻	13	11		
	CO ₃ ^{- -}	6	9		
	H ⁺ · 10 ⁷	1,11	0,61		
0,20	NH ₃	19	67	115	213	409	
	NH ₄ ⁺	221	223	225	227	231	
	HCO ₃ ⁻	19	17	15	13	9	
	CO ₃ ^{- -}	1	3	5	7	11	
	H ⁺ · 10 ⁷	11,6	3,34	1,95	1,07	0,56	
0,40	NH ₃	214		
	NH ₄ ⁺	426		
	HCO ₃ ⁻	14		
	CO ₃ ^{- -}	6		
	H ⁺ · 10 ⁷	1,98		

Um eine bessere Übersicht über das Material zu gewinnen, sind die k₂-Werte und die Prozentsätze des Carbonats, die als Bikarbonat vorhanden sind, nebst dem Verhältnis k₂/[HCO₃⁻] in Tab. 65 zusammengestellt.

Tab. 65 zeigt, dass die Verhältnisse k₂/[HCO₃⁻] sich um einen mittleren Wert von 0,40 gruppieren, jedoch gewissen

Tabelle 65.

 \rightleftharpoons NH₃ 0,02 mol. Ammoniumkarbonatlösungen bei 0°.

NH ₄ Cl						
		0	0,05	0,10	0,20	0,40
0	k ₂	...	0,0047	0,0012
	°/o HCO ₃ ⁻	...	54,1	17,5
	k ₂ /[HCO ₃ ⁻]	...	0,44	0,34
0,05	k ₂	...	0,0074	...	0,0032	
	°/o HCO ₃ ⁻	89,4	70,7	...	44,3	
	k ₂ /[HCO ₃ ⁻]	...	0,52	...	0,36	
0,10	k ₂	0,0058	0,0041	
	°/o HCO ₃ ⁻	67,5	53,4	
	k ₂ /[HCO ₃ ⁻]	0,43	0,38	
0,20	k ₂	...	0,0105	0,0076	0,0050	0,0032
	°/o HCO ₃ ⁻	95,0	84,4	76,0	62,9	47,2
	k ₂ /[HCO ₃ ⁻]	...	0,62	0,50	0,40	0,34
0,40	k ₂	0,0066	
	°/o HCO ₃ ⁻	72,3	
	k ₂ /[HCO ₃ ⁻]	0,46	

kleineren Schwankungen unterworfen sind. Wenn die angenommene Hypothese zutrifft, hätte das Verhältnis konstant sein sollen, wir finden aber hier genau dasselbe, wie bei dem Karbaminat, nämlich dass der Prozess um so schneller verläuft, je mehr Ammoniumchlorid und je mehr Wasserstoffionen die Lösung enthält, was sich deutlich aus einem Vergleich der Werte in den senkrechten Reihen miteinander und einem Vergleich der Werte der wagerechten Reihen miteinander zu erkennen gibt. Inwiefern diese Abweichung von der Hypothese eine reale ist oder nicht, lässt sich nicht leicht sagen, aber der Unterschied der Zahlen ist doch kaum grösser, als dass er sich zum grössten Teil aus Fehlern erklären lässt. Erstens können

die Bikarbonationenkonzentrationen ungenau berechnet worden sein, indem der benutzte Wert von $K_{(NH_4)_2CO_3} \cdot 10^{+0,57}$ vielleicht nicht ganz richtig ist; bei Benutzung eines etwas kleineren Wertes werden selbstverständlich alle Bikarbonationenkonzentrationen kleiner, es findet aber ein Ausgleich statt, indem sie in der alkalischen Flüssigkeit am meisten vermindert werden. Zweitens kann in den k_2 -Werten, mit denen operiert wird, ein bedeutender Fehler liegen, da sie alle aus Versuchen von der Karbaminatseite berechnet worden sind, und die zur Berechnung von k_2 benutzten Werte von $\frac{1}{t} \log \frac{Ka}{Ka - (1 + K)x}$ sind ja in den Versuchen, die in bezug auf Ammoniak nur 0,05 mol. und 0,10 mol. waren, nur mittlere Werte von Zahlen, die gewissen kleineren Schwankungen unterworfen sind; ein falscher Wert von $\frac{1}{t} \log \frac{Ka}{Ka - (1 + K)x}$ beeinflusst ja den Wert von k_2 in hohem Grade, da das Karbonat-Karbaminatgleichgewicht weit nach der Karbonatseite verschoben liegt; es sind in Tab. 65 eben diese Werte — die Werte der am schwächsten ammoniakalischen Lösungen — die unter sich die grössten Divergenzen aufweisen.

In Anbetracht dieser Umstände darf man wohl sagen, dass der angenommene Ausdruck der Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{d[\text{Karbonat}]}{dt} = -\frac{k_{H_2CO_3}}{K_{H_2CO_3}} \cdot [HCO_3^-]$$

in grober Annäherung mit der Wirklichkeit übereinstimmt. Der Ausdruck kann etwas umgewandelt werden, indem

$$\frac{[NH_3][HCO_3^-]}{[NH_4^+][\text{Karbonat} - HCO_3^-]} = K_{(NH_4)_2CO_3};$$

hieraus erhält man

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{Karbonat}] [\text{NH}_4^+] \cdot K_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}}{[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] \cdot K_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}}$$

Dieser Wert ergibt, in den Geschwindigkeitsausdruck eingesetzt,

$$\frac{d[\text{Karbonat}]}{dt} = - \frac{k_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot K_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}}{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}} \cdot \frac{[\text{Karbonat}] [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] \cdot K_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}}$$

Da der Bruch $\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] \cdot K_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}}$ in den Versuchsreihen, in denen die Ammoniumionen- und die Ammoniakkonzentrationen wohl definiert sind, als eine Konstante betrachtet werden kann, konnte man die Geschwindigkeitskonstanten im voraus berechnen; leider ist aber $K_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ nur annäherungsweise und der Wert von $k_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ gar nicht bekannt. Der Wert von $k_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ muss, da man die Geschwindigkeitskonstante des reziproken Prozesses, k_{CO_2} , kennt, berechnet werden können, sobald man eine zuverlässige Konstante des Gleichgewichtes zwischen Kohlendioxyd und Kohlensäure besitzt.

Tab. 66 enthält eine Zusammenstellung der Kohlendioxydmolaritäten in 0,02 mol. Karbaminatlösungen im Lösungsaugenblick, der Kohlensäuremolaritäten in 0,02 mol. Karbonatlösungen im Lösungsaugenblick und der Kohlendioxydmolaritäten und Kohlensäuremolaritäten in 0,02 mol. Karbonat-Karbaminat-Gleichgewichtslösungen. Die meisten Werte sind anderen Tabellen entnommen. Die Kohlensäuremolaritäten sind jedoch neu und aus

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{H}^+] f_a [\text{HCO}_3^-] f_a}{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}}$$

berechnet, wo $K_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ dem wahrscheinlichsten der vorhandenen Werte, $5 \cdot 10^{-4}$, gleichgesetzt ist. Die Kohlensäure-

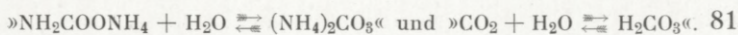


Tabelle 66.

[CO₂] und [H₂CO₃] in 0,02 mol. reinen Karbaminatlösungen, in 0,02 mol. Karbonat-Karbaminatlösungen in Gleichgewicht
 $\rightleftharpoons \text{NH}_3$ und in 0,02 mol. reinen Karbonatlösungen.

NH ₄ Cl	0			0,05			0,10			0,20			0,40		
	Karba- minat	Gleich- gewicht	Karbo- nat	Karba- minat	Gleich- gewicht	Karbo- nat	Karba- minat	Gleich- gewicht	Karbo- nat	Karba- minat	Gleich- gewicht	Karbo- nat	Karba- minat	Gleich- gewicht	Karbo- nat
0	CO ₂ · 10 ⁵	1,64	0,14	0	0,026	0,007	0
	H ₂ CO ₃ · 10 ¹⁰	0	6,1	6,9	0	0,29	0,40
0,05	CO ₂ · 10 ⁵	288	1,81	0	4,66	0	0,29	0,07	0
	H ₂ CO ₃ · 10 ¹⁰	0	80,9	81,1	0	16,9	18,4	0	2,9	3,8
0,10	CO ₂ · 10 ⁵	1,78	0,28	0	0,44	0,11	0
	H ₂ CO ₃ · 10 ¹⁰	0	12,5	15,1	0	5,0	6,6
0,20	CO ₂ · 10 ⁵	380	4,31	0	11,36	0	2,84	0,47	0	0,71	0,19	0	0,18	0,07	0
	H ₂ CO ₃ · 10 ¹⁰	0	193	193	0	43,5	49,2	0	21,2	0	8,5	11,5	0	3,1	4,5
0,40	CO ₂ · 10 ⁵	1,10	0,33	0
	H ₂ CO ₃ · 10 ¹⁰	0	14,9	20,4

molaritäten können also nur beanspruchen, von der richtigen Grössenordnung zu sein.

Die Versuche in natriumhydroxydhaltiger Flüssigkeit.

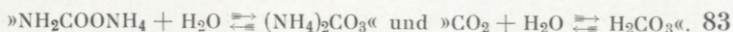
Bei 0° wird das Karbaminat sehr langsam zersetzt; wir verfügen daher nur über eine Versuchsreihe bei 0°, die übrigen wurden bei 18° angestellt. Werden die Versuchswerte nach dem Geschwindigkeitsausdruck eines monomolekularen, vollständig verlaufenden Prozesses, $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$, berechnet, so erhält man fast konstante Werte; in ein paar Versuchsreihen liegt jedoch eine Andeutung einer Veränderung der Werte vor, und diese Veränderung rührt sicherlich davon her, dass die Hydroxylionenkonzentration abnimmt, allmählich wie das Karbaminat zu Karbonat wird. In den Tab. 67 und 68 sind die mittleren Werte von $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ zusammengestellt.

Tabelle 67.
NH₂COONH₄ in NaOH bei 0°.

Molarität von NH ₂ COONH ₄	Molarität des Lösungsmittels von NaOH	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
0,05	0,15	0,00100

Tabelle 68.
NH₂COONH₄ in NaOH bei 18°.

Molarität von NH ₂ COONH ₄	Molarität des Lösungsmittels von		$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
	NaOH	NH ₃	
0,05	0,15	0	0,0260
0,05	1,00	0	0,00164
0,02	0,10	0	0,0299
0,02	0,10	0,40	0,0228



Aus den Tabellen geht hervor, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit bei 18° etwa 26mal so gross ist wie bei 0°, und dass die Zersetzungsgeschwindigkeit bei derselben Temperatur abnimmt, wenn die Natriumhydroxydmenge vermehrt wird; wenn die Natriumhydroxydkonzentration etwa 10mal so gross wird, wird die Zersetzungsgeschwindigkeit etwa 15mal so klein.

Für diese Versuche wollte es nicht gelingen, einen wahrscheinlichen Reaktionsweg zu finden. Die Hypothese, die sich für ammoniumchlorid-ammoniakhaltige Flüssigkeiten als fruchtbar erwies, vermag die Verhältnisse hier nicht zu erklären, was aus den beiden letzten Versuchen in Tab. 68 deutlich hervorgeht, wo die Natriumhydroxymolarität des Lösungsmittels in beiden Fällen 0,10 war; in dem letzten Versuch ist aber das Lösungsmittel zugleich 0,40 n in bezug auf Ammoniak; das heisst, dass beide Flüssigkeiten im Lösungs Augenblick 0,08 mol. in bezug auf freies Natriumhydroxyd werden, während die eine Flüssigkeit zugleich 0,02 mol. in bezug auf Ammoniak und die andere zugleich 0,42 mol. in bezug auf Ammoniak wird. Sollte die Hypothese auch hier in ihrem vollen Umfang gelten — d. h. sowohl in betreff der momentanen Dissoziation des Karbaminats als in betreff der umgekehrten Proportionalität der Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds zur Wasserstoffionenkonzentration — so bewahrt der Ausdruck

$$\frac{d[\text{Karbaminat}]}{dt} = -k \frac{[\text{NH}_2\text{COO}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

noch immer seine Gültigkeit. Wenn dies der Fall ist, müsste der 0,42 mol. Ammoniakversuch also eine Geschwindigkeitskonstante ergeben, die 21mal kleiner wäre als die des 0,02 mol. Ammoniakversuchs; die Versuche zeigen

aber, dass man ungefähr die gleichen Konstanten erhält. Diese Konstanten müssten zudem dieselbe Grösse haben wie bei den Versuchen in ammoniumchlorid-ammoniakhaltiger Flüssigkeit von ähnlicher Ammoniakkonzentration; nach den Werten in Tab. 60 hätte man Konstanten der Grösse 0,16 und 3,0 erwarten sollen; die Versuche ergeben aber 0,0228 bzw. 0,0299. — Falls die Hypothese richtig wäre, hätte man auch erwarten sollen, dass alle Lösungen, die inbezug auf Ammoniumkarbaminat von derselben Molarität sind, ohne Rücksicht darauf, wie viel Natriumhydroxyd in der Lösung vorhanden ist, die gleiche Geschwindigkeitskonstante ergeben würden.

Wenn man auch annimmt, dass die Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds in so stark alkalischen Flüssigkeiten der Wasserstoffionenkonzentration nicht umgekehrt proportional ist, aber dennoch in Lösungen derselben Wasserstoffionenkonzentration die gleiche ist, so erklärt sich nicht die Tatsache, dass die Geschwindigkeitskonstanten aus Lösungen, die gleichviel Karbaminat und gleichviel Natriumhydroxyd, aber verschiedene Mengen Ammoniak enthalten, ungefähr gleich gross sind; denn in solchen Lösungen ist die Kohlendioxydmenge der Ammoniakmenge umgekehrt proportional, was sich aus

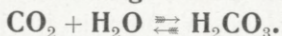
$$\begin{aligned}
 [\text{CO}_2] &= K_{\text{Diss.}} \frac{[\text{NH}_2\text{COO}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]^2} \\
 &= \frac{K_{\text{Gleichgewicht}}}{K_{(\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2)}} \cdot \frac{[\text{NH}_2\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{NH}_3]}
 \end{aligned}$$

ergibt.

Die Versuche in saurer Flüssigkeit zeigten, dass, wenn zu einer kohlendioxydhaltigen Ammoniumsalzlösung Natriumhydroxyd gesetzt wird, je nach der zugesetzten Natriumhydroxydmenge, 15—50 % des Kohlendioxyds

in Karbaminat, der Rest aber in Karbonat übergehen. Diese Versuche deuten darauf, dass in diesem alkalischen Bereich die Geschwindigkeit, mit der Kohlendioxyd und Ammoniak Karbaminat bilden, und die Geschwindigkeit, mit der Kohlendioxyd hydratisiert wird, von derselben Grössenordnung sind, und man darf in dem Falle hier von einer Zeiterscheinung bei der Dissoziation des Ammoniumkarbaminats nicht absehen.

Von der Geschwindigkeit bei dem Prozess



Von der Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds.

Die Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds ist von mehreren Forschern untersucht worden. Mc BAIN¹ ist der erste, der darauf aufmerksam machte, dass die Neutralisation des Kohlendioxyds nicht momentan verläuft. Darauf folgen Arbeiten von VORLÄNDER & STRUBE², von THIEL³, von THIEL & STROHECKER⁴, von STROHECKER⁵ und von LOTTE PUSCH⁶; aus den meisten dieser Arbeiten geht hervor, dass die Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds um so grösser ist, je basischer die Lösung ist; die Untersuchungen wurden im wesentlichen in Lösungen von Natriumhydroxyd, Natriumkarbonat und Ammoniak an gestellt.

LOTTE PUSCH misst die Veränderungen des Leitungsvermögens bei allmählich vorwärts schreitender Hydratation. Sie berechnet ihre Resultate in einer nicht ganz ein-

¹ Journ. of the Chem. Soc. **101** (1912) 814.

² Ber. **46** (1913) 172.

³ Ber. **46** (1913) 241 und 867.

⁴ Ber. **47** (1914) 1061.

⁵ Zeitschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm. **31** (1916) 121.

⁶ Zeitschr. f. Elektrochemie **22** (1916) 206.

wandfreien Weise, aber auch davon abgesehen ist es zweifelhaft, ob man überhaupt aus ihren Versuchen ein zuverlässiges quantitatives Resultat erzielen kann.

THIEL & STROHECKER arbeiten mit kolorimetrischen Methoden, und ihre letzte und beste Methode bezweckt im Prinzip die Messung der Zeiten, welche beansprucht werden, bis das Verhältnis $[\text{HCO}_3^-]:[\text{CO}_3^{--}]$ in den Mischungen von Natriumhydroxyd (oder Natriumkarbonat) und Kohlendioxyd dem Verhältnis zwischen $[\text{HCO}_3^-]:[\text{CO}_3^{--}]$ in einer Standardlösung von Natriumkarbonat-Natriumbikarbonat gleich wird; dies Verhältnis ist ja der Wasserstoffionenkonzentration proportional. Wenn sie nun die Anfangskonzentrationen der reagierenden Stoffe kennen, können sie leicht berechnen, wie viel Kohlendioxyd hydratisiert worden ist, wenn $[\text{HCO}_3^-]:[\text{CO}_3^{--}]$ in der Geschwindigkeitslösung die und die Grösse erreichen, wie es auch nicht schwer ist, einen Ausdruck dafür aufzustellen, wie die Hydroxylionenkonzentration während des Versuches schwankt. Indem sie annehmen, dass die Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds proportional ist mit der Kohlendioxyd- und Hydroxylionenkonzentration, haben sie Material genug zur Berechnung der Konstante in dem folgenden Ausdruck:

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = -k[\text{CO}_2][\text{OH}^-].$$

Die von STROHECKER gefundenen Werte der Konstante schwanken bedeutend; er hat Werte von 200, 1500 und 7000 bei 4°, je nachdem er die Zeit gemessen hat, die nötig ist, um in den Geschwindigkeitsversuchen die p_{H} -Werte 10, 9,5 und 8,5 zu erreichen. Inwiefern diese grossen Unterschiede etwas Reelles bedeuten, ist zweifelhaft. Die Thiel-Stroheckersche Methode zum Eindringen in das Pro-

blem ist zwar theoretisch betrachtet richtig und sehr schön, muss aber in der Praxis sehr schwer und unsicher sein, was auch aus STROHECKERS Versuchsmaterial hervorgeht. So sinkt p_H in einem seiner Versuche von 9,55 auf 9,50, wenn [HCO₃⁻]:[CO₃⁻] um etwa 4mal grösser wird, während p_H theoretisch ganz bis auf 8,95 sinken sollte. Die angeführten Werte der Konstante können aber wohl als eine Angabe der Grössenordnung betrachtet werden.

STROHECKER hat auch einige Versuche über die Hydratationsgeschwindigkeit in Ammoniakwasser, und aus diesen Versuchen berechnet er auch die Geschwindigkeitskonstante, lässt aber im Ausdruck der Hydroxylionenkonzentration unberücksichtigt, dass jedenfalls zu Anfang des Geschwindigkeitsversuches das meiste vom Ammoniak wahrscheinlich als Karbaminat vorhanden ist, das dann in Kohlendioxyd und Ammoniak dissoziiert wird, allmählich wie das Kohlendioxyd hydratisiert wird.

Da wir während der Arbeit zur Klarlegung der Reaktionswege, auf denen das Karbaminat zersetzt wird, einer genaueren Kenntnis der Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds bedurften, stellten wir untenstehende Versuche an. Wir haben bereits wiederholt gesehen, dass in Wasser gelöstes Kohlendioxyd bei Zusatz von konzentriertem Ammoniakwasser praktisch gesprochen quantitativ in Karbaminat umgewandelt wird. Dies Verhältnis ist auch hier zum Nachweis davon angewandt worden, wie schnell Kohlendioxyd in verdünntem Natriumhydroxyd, Natriumkarbonat und Natriumkarbonat-Natriumbikarbonat verschwindet — d. h. hydratisiert wird. Kontrollversuche mit reiner Bikarbonatlösung und Kohlendioxydwasser zeigten, dass die Methode brauchbar ist, wenn sie auch nicht ganz quantitativ ist, indem in solchen Mischungen fast

nie mehr als etwa 85 % des zugesetzten Kohlendioxyds zu finden war; ein wenig Kohlendioxyd muss notwendigerweise bei der Vermischung entwichen sein, aber kaum 15 %; wo der eventuelle Rest geblieben ist, darauf werde ich hier nicht eingehen, da sämtliche Versuche in diesem Abschnitt mit sehr primitiver Versuchstechnik ausgeführt wurden. Bei einer entwickelteren Versuchstechnik, welche die Zeit mir nicht ermöglichen wollte, wird die Methode hoffentlich genauere Resultate ergeben können.

In den Versuchen war die Temperatur stets 0°, abgesehen von einem einzelnen Versuch, wo sie 18° betrug; diesen Versuch werden wir zu allerletzt besprechen. Die Vermischung geschah in einem Erlenmeyerkolben oder einem Pulverglas von etwa 500 cm³ bei gleichzeitigem Schwenken mit der Hand.

Zu 100 cm³ 0,043 mol. Kohlendioxydwasser wurden 100 cm³ Natriumhydroxyd verschiedener Stärke und 5 Sek. später 50 cm³ 15 n Ammoniakwasser gesetzt. Sowohl die Karbaminatmenge als die gesamte Karbonat-Karbaminatmenge der Reaktionsflüssigkeit wurde bestimmt, und die letztere von diesen Bestimmungen zeigte, dass von dem Kohlendioxyd nur 5 % entwichen und verloren gegangen waren. In Tab. 69 sind die Prozentsätze von Kohlendioxyd berechnet, die nach 5 Sek. noch nicht hydratisiert waren.

Tab. 69 zeigt, dass die Hydratation in Natriumhydroxyd sehr schnell vonstatten geht. Es ist nicht sicher, dass die Resultate, die man in den beiden ersten Versuchen findet, etwas Reelles bedeuten; wahrscheinlich ist die Hydratation vollständig. In dem Versuch mit dem schwächsten Natriumhydroxyd findet man viel mehr — 23 % — unhydratisiertes Kohlendioxyd; daraus kann man aber nicht schliessen, dass die Hydratationsgeschwindig-

Tabelle 69.

100 cm³ 0,043 mol. Kohlendioxydwasser + 100 cm³ NaOH verschiedener Konzentration; 0°. 5 Sekunden.

Molarität von NaOH	Nicht hydratisierte % CO ₂
0,20	2
0,10	3
0,05	23

keit in Natriumhydroxyd mit der Natriumhydroxydkonzentration abnimmt, denn das gesamte Natriumhydroxyd ist bereits in Karbonat umgewandelt, wenn 60 % des Kohlendioxyds hydratisiert worden sind; die verhältnismässig langsame Hydratationsgeschwindigkeit in Karbonatlösungen beginnt dann, sich geltend zu machen.

Um die Hydratation zu verlangsamen und um einige Flüssigkeiten zu erhalten, in denen p_H von ähnlicher Grösse ist wie in den Ammoniumkarbaminatlösungen, ging ich zu Versuchen mit Natriumkarbonat- und Natriumkarbonat-Natriumbikarbonatlösungen über.

In Tab. 70 sind 3 Versuchsreihen zusammengestellt; sie sind gleichzeitig ausgeführt worden, und zwar mit demselben Kohlendioxydwasser, dessen Molarität im Laufe der Versuche von 0,038 auf 0,036 sank. Die Nummern der Tabelle geben die Reihenfolge an, in der die Versuche angestellt wurden. In Versuchsreihe A wurden zu 50 cm³ 0,1 mol. Natriumkarbonat 50 cm³ Kohlendioxydwasser gesetzt; statt 50 cm³ 0,1 mol. Natriumkarbonat wurden in Versuchsreihe B 50 cm³ einer Lösung angewandt, die 0,08 mol. inbezug auf Natriumkarbonat und 0,02 mol. inbezug auf Natriumbikarbonat war, und in Versuchsreihe C eine Lösung, die 0,06 mol. inbezug auf Natriumkarbonat und 0,04 mol. inbezug auf Natriumbikarbonat war. Wenn dass Kohlendioxyd die

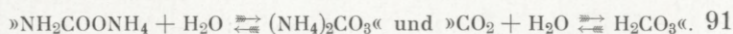
erwünschte Zeit mit der alkalischen Flüssigkeit in Berührung gewesen war, wurden 25 cm³ 15 n Ammoniakwasser zugesetzt; darauf wurde das Karbonat mit 10 cm³ 0,85 mol. Baryumchlorid gefällt; um ein blankes Zentrifugat zu erhalten, war es notwendig, 5 cm³ 2 n Natriumhydroxyd zuzusetzen. Die Flüssigkeit betrug dann im ganzen 140 cm³. Die Karbaminatmenge in 75 cm³ Zentrifugat wurde bestimmt; die äquivalenten Mengen 0,1 n Säure sind in Tab. 70 angeführt.

Tabelle 70.

A. 50 cm³ 0,038 mol. Kohlendioxydwasser + 50 cm³ 0,1 mol. Na₂CO₃.B. 50 - - - + 50 cm³ 0,1 mol. Na₂CO₃-NaHCO₃ ($\frac{[\text{CO}_3^{--}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{8}{2}$)C. 50 - - - + 50 cm³ - - - (- - - = $\frac{9}{4}$)

Zeit	A				B				C			
	Nr.	cm ³ Säure		Nicht hydratisierte o/o CO ₂	Nr.	cm ³ Säure		Nicht hydratisierte o/o CO ₂	Nr.	cm ³ Säure		Nicht hydratisierte o/o CO ₂
		Beim Titrieren ver- braucht	korr.			Beim Titrieren ver- braucht	korr.			Beim Titrieren ver- braucht	korr.	
5 Sek. . .	1	9,05	8,40	53	2	11,30	10,65	67	3	14,30	13,65	86
10 - . .	4	6,80	6,15	39	5	9,10	8,45	53	6	11,40	10,75	68
20 - . .	7	4,60	3,95	25	8	6,30	5,65	36	9	8,90	8,25	52
40 - . .	10	2,50	1,85	12	11	3,95	3,30	21	12	6,10	5,45	34
80 - . .	13	1,95	1,30	8	14	2,60	1,95	12	15	4,30	3,65	23
3 Min. . .	16	1,40	0,75	5	17	1,55	0,90	6	18	2,15	1,50	9
6 - . .					19	1,50	0,85	5	20	1,55	0,90	6
12 - . .									21	1,50	0,85	5

Bevor ich zur Diskussion der Versuche von Tab. 70 übergehe, möchte ich auf Tab. 71 aufmerksam machen, welche Angaben darüber enthält, wie sich die Wasserstoffionenkonzentration — mit allmählich fortschreitender Hydratation — in den drei Versuchsreihen ändert. Die Berechnung ist unter der Voraussetzung ausgeführt worden,



dass während des Versuches kein Kohlendioxyd ent-
 wichen ist. Die Wasserstoffionenkonzentration wurde
 aus $\frac{[\text{H}^+] f_a [\text{CO}_3^{--}] f_a^2}{[\text{HCO}_3^-] f_a} = 10^{-10,59}$ berechnet, indem $-\log f_a$
 gleich $0,3 \sqrt[3]{0,09}$ gesetzt worden ist, wo 0,09 den mittleren
 Wert der Ionenkonzentrationen der 3 Lösungen bezeichnet.

Tabelle 71.

Die Veränderungen von $[\text{H}^+]$ — bei allmählich fortschreitender Hydrata-
 tion — in den in Tab. 70 enthaltenen Versuchsreihen.

Nicht hydratisierte % CO ₂	A.	B.	C.
100	$0,017 \cdot 10^{-10}$	$0,12 \cdot 10^{-10}$	$0,32 \cdot 10^{-10}$
90	0,037 —	0,17 —	0,43 —
80	0,078 —	0,23 —	0,50 —
70	0,12 —	0,30 —	0,62 —
60	0,17 —	0,37 —	0,74 —
50	0,22 —	0,45 —	0,89 —
25	0,37 —	0,71 —	1,4 —
0	0,58 —	1,1 —	2,4 —

Aus den Geschwindigkeitsversuchen in Tab. 70 sieht
 man, dass um so weniger Säure von der dem Karba-
 minat äquivalenten Baryumkarbonatmenge verbraucht wor-
 den ist, je geringer die Wasserstoffionenkonzentration der
 Lösung war, d. h. um so schneller geht die Hydrata-
 tion von statten. Sonderbar ist es nur, dass die drei Ver-
 suchsreihen alle mit einem Säureverbrauch von $1,5 \text{ cm}^3$
 schliessen. Es wurden daher 4 Kontrollversuche angestellt.
 Zu 50 cm^3 jeder der drei 0,1 mol. Karbonat- oder Karbonat-
 Bikarbonatlösungen, die zu den 3 Versuchsreihen ange-
 wandt worden waren, wurden je 50 cm^3 Wasser und darauf
 Ammoniak, Natriumhydroxyd und Baryumchlorid gesetzt,
 ganz wie in den Geschwindigkeitsversuchen, worauf die

Mischungen zentrifugiert wurden; 75 cm³ jedes Zentrifugates ergaben mit 0,65 cm³ 0,1 n Salzsäure äquivalentes Baryumkarbonat. 50 cm³ reines 0,1 mol. Natriumbikarbonat ergaben, in ganz derselben Weise behandelt, 0,85 cm³ 0,1 n Salzsäure verbrauchendes Baryumkarbonat. Sämtliche Säurezahlen der Tabelle sind daher um 0,65 herabgesetzt worden; diese korrigierten Werte finden sich auch in der Tabelle; trotz der Korrektion bleibt aber doch etwa 1 cm³ 0,1 n Säure übrig, was nicht zu erklären ist; es ist kaum denkbar, dass die Hydratation nicht beendet worden sei; das müssen aber weitere Versuche entscheiden können. Zur Berechnung der prozentischen Menge von Kohlendioxyd, die zu den verschiedenen Zeiten noch nicht hydratisiert war, wählte ich folgendes Verfahren. 50 cm³ 0,1 mol. Natriumbikarbonat + 50 cm³ Kohlendioxydwasser (0,038 mol.) wurden in ganz derselben Weise behandelt wie bei den Geschwindigkeitsversuchen; 75 cm³ Zentrifugat ergaben Baryumkarbonat, das einem Säureverbrauch von 16,7 cm³ 0,1 n Salzsäure, korrigiert 15,85 cm³ entspricht. Die Prozentzahl wurde dann durch Multiplikation der korrigierten Säurezahlen mit $\frac{100}{15,85}$ berechnet und kann naturgemäss keine grosse Genauigkeit beanspruchen. Es ist nicht ausgeschlossen, dass ein Fehler von gegen 10 Einheiten im Prozentsatz vorliegt, der aber in sämtlichen 3 Versuchsreihen in derselben Richtung liegen muss.

Einige Tage später wurden einige Geschwindigkeitsversuche von 5 Sekunden mit doppelt so grossen Flüssigkeitsmengen wie sonst angestellt. Ein Versuch mit 0,1 mol. Natriumkarbonat und 0,043 mol. Kohlendioxydwasser ergab 48 % nicht hydratisiertes Kohlendioxyd, während ein Versuch mit 0,1 mol. Natriumkarbonat-Natriumbikarbonat ($[\text{CO}_3^{--}]/[\text{HCO}_3^-] = \frac{6}{4}$) 75 % ergab; in einem analogen Ver-

sich mit reinem Bikarbonat wurden 95 % des zugesetzten Kohlendioxyds wiedergefunden.

Wenn die Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds der Hydroxylionenkonzentration direkt proportional, d. h. der Wasserstoffionenkonzentration umgekehrt proportional ist, muss folgende Gleichung

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = -k_{\text{CO}_2} \cdot \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{H}^+]} \quad (1)$$

gelten. Für die Wasserstoffionenkonzentration in einer Karbonat-Bikarbonatlösung hat man

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HCO}_3^-} \cdot \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{--}]}$$

Aus der Gleichung H₂O + CO₂ + Na₂CO₃ = 2NaHCO₃ sieht man, dass, so oft 1 Mol Kohlendioxyd hydratisiert wird, 1 Mol Karbonation verschwindet und 2 Mol Bikarbonation gebildet werden. Setzen wir nun

- a = Anfangskonzentration von CO₂,
- b = » » HCO₃⁻,
- c = » » CO₃⁻⁻ und

x = Konzentration des hydratisierten Kohlendioxyds, so haben wir in jedem beliebigen Augenblick

$$[\text{HCO}_3^-] = b + 2x \text{ und } [\text{CO}_3^{--}] = c - x;$$

d. h.

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HCO}_3^-} \cdot \frac{b + 2x}{c - x} \quad (2)$$

Aus (1) und (2) ergibt sich

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = -\frac{k_{\text{CO}_2}}{K_{\text{HCO}_3^-}} \cdot \frac{[\text{CO}_2][c - x]}{[b + 2x]},$$

oder

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_{\text{CO}_2}}{K_{\text{HCO}_3^-}} \cdot \frac{(a - x)(c - x)}{(b + 2x)}$$

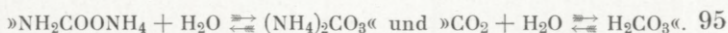
Diese Gleichung ergibt durch Integration mit Benutzung Briggscher Logarithmen

$$\frac{1}{t} \left[\left(\frac{a+b+c}{c-a} - 1 \right) \log a - \left(\frac{a+b+c}{c-a} + 1 \right) \log c - \right. \\ \left. - \left(\frac{a+b+c}{c-a} - 1 \right) \log (a-x) + \left(\frac{a+b+c}{c-a} + 1 \right) \log (c-x) \right] \\ = \frac{k_{\text{CO}_2}}{K_{\text{HCO}_3}}$$

Nach dieser Formel sind nun die Werte von $k_{\text{CO}_2}/K_{\text{HCO}_3}$ in den 3 langen Versuchsreihen berechnet, indem in den Anfangskonzentrationen des Natriumkarbonats und des Natriumbikarbonats auf die Hydrolyse des Natriumkarbonats und auf die Kohlensäure keine Rücksicht genommen worden ist, die sich in dem zugesetzten Kohlendioxydwasser befindet; gleichfalls ist die Anfangskonzentration des Kohlendioxyds nicht auf das Kohlendioxyd korrigiert worden, das während der Vermischung entweicht. Die Resultate finden sich in Tab. 72. Als Zeiteinheit wurde die Sekunde benutzt.

Tabelle 72.

Zeit	A.		B.		C.	
	a = 0,019 b = 0 c = 0,050		a = 0,019 b = 0,010 c = 0,040		a = 0,019 b = 0,020 c = 0,030	
	Nicht hydratisierte % CO ₂	$\frac{k_{\text{CO}_2}}{K_{\text{HCO}_3}}$	Nicht hydratisierte % CO ₂	$\frac{k_{\text{CO}_2}}{K_{\text{HCO}_3}}$	Nicht hydratisierte % CO ₂	$\frac{k_{\text{CO}_2}}{K_{\text{HCO}_3}}$
5 Sek. . .	53	0,0124	67	0,0168	86	[0,0106]
10 - . .	39	0,0132	53	0,0165	68	0,0172
20 - . .	25	0,0133	36	0,0172	52	0,0177
40 - . .	12	0,0139	21	0,0170	34	0,0190
80 - . .	8	[0,0090]	12	0,0138	23	0,0157
3 Min. . .	5	[0,0054]	6	[0,0094]	9	0,0155
6 - . .			5	[0,0052]	6	[0,0100]
12 - . .					5	[0,0055]



Der Wert von $\frac{k\text{CO}_2}{K\text{HCO}_3^-}$ ist auch aus den Versuchen berechnet worden, die in grösserem Masstab ausgeführt waren, und bei denen 95 % des zu reinem Natriumbikarbonat gesetzten Kohlendioxyds wiedergefunden wurden; die gefundenen Prozentsätze von unhydratisiertem Kohlendioxyd sind also in diesen beiden Versuchen zuverlässiger als in den 3 langen Versuchsreihen; wie dort fand bei den Anfangskonzentrationen des Natriumkarbonats und des Natriumbikarbonats keine Korrektion statt, wogegen die Anfangskonzentration des Kohlendioxyds, die ohne Kohlendioxydverlust 0,0215 betragen sollte, gleich 0,021 gesetzt worden ist. Die Resultate finden sich in Tab. 73.

Tabelle 73.

Zeit	A.		C.	
	a = 0,021		a = 0,021	
	b = 0	c = 0,050	b = 0,020	c = 0,030
	Nicht hydratisierte % CO ₂	$\frac{k\text{CO}_2}{K\text{HCO}_3^-}$	Nicht hydratisierte % CO ₂	$\frac{k\text{CO}_2}{K\text{HCO}_3^-}$
5 Sek. . . .	48	0,0188	75	0,0248

Aus den Tab. 72 und 73 sieht man, dass die Werte von $\frac{k\text{CO}_2}{K\text{HCO}_3^-}$, wie nach der Genauigkeit der Versuche zu erwarten war, keinen besonderen Grad von Konstanz aufweisen; jedenfalls stimmen die Versuchsreihen nicht gut miteinander; der Unterschied der Werte ist jedoch nicht grösser, als die Versuchsfehler es gestatten. Bei der Unsicherheit der Versuche lässt es sich nicht entscheiden, ob dem Umstande, dass die Werte in reinen Natriumkarbonatlösungen etwas kleiner sind als in Karbonat-Bikarbonatlösungen, etwas Reelles zugrunde liegt.

Es ist also nicht ausgeschlossen, vielmehr in hohem Grade wahrscheinlich, dass die Geschwindigkeit der Hydratation des Kohlendioxyds in dem untersuchten Aziditätsbereich der Wasserstoffionenkonzentration sehr nahezu umgekehrt proportional oder, was dasselbe besagt, der Hydroxylionenkonzentration direkt proportional ist.

Setzen wir $k_{\text{CO}_2}/K_{\text{HCO}_3^-} = 0,02$, so haben wir

$$k_{\text{CO}_2} = 0,02 \cdot K_{\text{HCO}_3^-} = 0,02 \cdot 10^{-10,57} = 10^{-12,27}$$

(bei 0°; Zeiteinheit: Sekunde)

und

$$k_{\text{CO}_2} = 3600 \cdot 10^{-12,27} = 10^{-8,72} \text{ (bei 0°; Zeiteinheit: Stunde).}$$

Die von STROHECKER bei 4° gefundenen Werte der Konstante waren berechnet, indem die Hydratationsgeschwindigkeit als der Hydroxylionenkonzentration direkt proportional betrachtet wurde; ich habe dagegen meinen Wert berechnet, indem ich die Geschwindigkeit als der Wasserstoffionenkonzentration umgekehrt proportional betrachtete. Wenn mein Wert ($10^{-12,27}$) durch $K_{\text{H}_2\text{O}}$ ($10^{-14,85}$) dividiert wird, erhält man 380, und dieser Wert ist von derselben Größenordnung wie der Stroheckersche, der zwischen 200 und 7000 schwankt.

Auch bei 18° ($\pm 1^\circ$) wurden in derselben Weise wie bei 0° einige Versuche ausgeführt. 50 cm³ 0,037 mol. Kohlendioxydwasser wurden mit 50 cm³ Karbonat-Bikarbonatlösung gemischt, die 0,06 mol. inbezug auf Natriumkarbonat und 0,04 mol. inbezug auf Natriumbikarbonat war. Die Resultate sind in Tab. 74 angeführt.

Tab. 74 zeigt, dass die Hydratation bei 18° viel schneller von statten geht als bei 0°. Bei 0° wurde $K_{\text{HCO}_3^-} = 10^{-10,57}$ gesetzt; der entsprechende Wert bei 18° wird aus der Wärmetönung bei dem Prozess » $\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{--}$ «

Tabelle 74.

50 cm³ 0,037 mol. Kohlendioxydwasser + 50 cm³ 0,1 mol.
Na₂CO₃-NaHCO₃ ([CO₃⁻]/[HCO₃⁻] = 6/4). 18°.

Zeit	Beim Titrieren verbrauchte cm ³ 0,1 n Säure	Nicht hydratisierte % CO ₂	$\frac{k_{CO_2}}{K_{HCO_3^-}}$
5 Sek.....	4,9	30	0,176
10 -	2,9	17	0,165

zu 10^{-10,39} berechnet. Bei 18° hat k_{CO₂} also folgende Grössenordnung:

$$k_{CO_2} = 0,17 \cdot 10^{-10,39} \cdot 3600 = 10^{-7,60}$$

(Zeiteinheit: Stunde).

Das Verhältnis $\frac{k_{CO_2}^{18^\circ}}{k_{CO_2}^{0^\circ}}$ ist gleich $\frac{10^{-7,60}}{10^{-8,72}}$, also etwa 13.

Da der Wert von K_{HCO₃⁻} in die Berechnung von k_{CO₂} eingeht, kann ein Fehler der gefundenen Werte von k_{CO₂} nicht nur von Versuchsfehlern, sondern auch von einem kleinen Fehler des angewandten Wertes von K_{HCO₃⁻} herühren.

Von der Anhydrierungsgeschwindigkeit der Kohlensäure.

Nachdem wir in dem Vorhergehenden einige Aufschlüsse über die Geschwindigkeit der Hydratation des Kohlendioxyds erhalten haben, liegt es nahe, zu fragen, wie es mit dem reziproken Prozess (H₂CO₃ \rightleftharpoons CO₂ + H₂O) steht. Ich habe über diesen Prozess wenige Versuche bei 0° an gestellt, aber in einem ganz anderen Aziditätsbereich als bei der Hydratation des Kohlendioxyds. Sie wurden nach der gewöhnlichen Methode ausgeführt, bei der das Kohlendioxyd durch Ammoniak in Karbaminat um-

gewandelt wird; inwiefern die Kohlensäure (H_2CO_3) mit Ammoniak momentan Karbaminat bilden kann, lässt sich nicht a priori mit absoluter Sicherheit entscheiden; am wahrscheinlichsten ist es aber, dass sie nur Ammoniumkarbonat bildet (vgl. THIELS und meine Hydratationsprozentsätze in Kohlendioxydwasser; meine Zahlen sind etwa doppelt so hoch wie THIELS, was sogar darauf deutet, dass nicht nur die Kohlensäure, sondern auch ein wenig Kohlendioxyd zu Karbonat wird). Unter dieser Voraussetzung werden die gefundenen Karbaminatprozentsätze also angeben, wie viele Prozent H_2CO_3 in CO_2 umgewandelt sind. Die Vermischung fand in einem breiten Zylinderglas statt unter mechanischem Rühren; bei Reaktionszeiten über 5 Sekunden wurde die Mischung jedoch in Erlenmeyerkolben bei gleichzeitiger Schwenkung des Kolbens ausgeführt. Bei der Berechnung der Karbaminatprozentsätze blieb das Kohlendioxyd, das während der Vermischung entwichen ist, unberücksichtigt.

Zunächst wollen wir 2 Versuchsreihen mit Natriumkarbonat und Salzsäure besprechen; in der einen (Tab. 75) wurde ein kleiner Überschuss von Salzsäure, in der anderen (Tab. 76) ein kleiner Unterschuss derselben angewandt.

Tabelle 75.

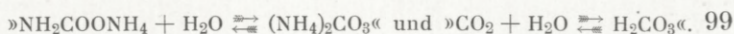
50 cm³ 0,1 mol. Na₂CO₃ +
52 cm³ 0,2 n HCl; verschiedene
Zeiten; darauf 25 cm³ 0,6 n NH₃.

Zeit	anhydrierte % H ₂ CO ₃
1 Sek. . . .	89
3 - . . .	83

Tabelle 76.

50 cm³ 0,1 mol. Na₂CO₃ +
48 cm³ 0,2 n HCl; verschiedene
Zeiten; darauf 25 cm³ 0,6 n NH₃.

Zeit	anhydrierte % H ₂ CO ₃
1 Sek. . . .	74
1 - . . .	83
2 - . . .	90
3 - . . .	91
5 - . . .	85



Aus Tab. 75 sieht man, dass die befreite Kohlensäure in weniger als 1 Sek. anhydriert wird; die Normalität der Mischung an freier Salzsäure ist 0,004. Aus dem Versuch von Tab. 76, bei dem 4 % weniger Salzsäure angewandt wurden, als zur Befreiung der ganzen Kohlensäure erforderlich ist, sieht man — namentlich in Vergleich mit den Prozentsätzen in Tab. 75 — dass nicht die ganze Kohlensäure, sondern nur etwa 74 % im Laufe von 1 Sek. anhydriert worden sind; nach 2 Sek. ist die Anhydrierung eine vollständige.

Nun war zu hoffen, dass eine Lösung von Azetat und Essigsäure einen noch deutlicheren Effekt ergeben würde, und die Tab. 77 und 78 enthalten 2 Versuchsreihen mit Azetat-Essigsäure, von denen die zweite bereits besprochen worden ist, übersichtshalber aber auch hier wiederholt wird.

Tabelle 77.

50 cm³ 0,1 mol. Na₂CO₃ +
50 cm³ Azetat-Essigsäure; verschiedene
Zeiten; darauf 25 cm³ 0,6 n NH₃.

Zeit	anhydrierte % H ₂ CO ₃
3 Sek. . .	36
6 - ..	48
90 - ..	91

Tabelle 78.

50 cm³ 0,1 mol. (NH₄)₂CO₃ +
50 cm³ Azetat-Essigsäure; verschiedene
Zeiten; darauf 20 cm³ 2 n NH₃.

Zeit	anhydrierte % H ₂ CO ₃
1 Sek. .	7
3 - .	14
10 - .	37
18 - .	51
60 - .	81
180 - .	82

Die bei den Versuchen von Tab. 77 angewandte Azetat-Essigsäure war 0,40 n in bezug auf Essigsäure und 0,20 n in bezug auf Natriumazetat; das Verhältnis Essigsäure-Azetat ist also vor der Vermischung = 2, nach vollendeter

Reaktion = 0,5. Die bei den Versuchen von Tab. 78 angewandte Azetat-Essigsäure hat vor der Vermischung das Verhältnis = 0,54, nach vollendeter Reaktion = 0,18; die Wasserstoffionenkonzentration ist also bei diesen Versuchen kleiner als in den vorigen, und man findet, dass die Anhydrierung viel langsamer vonstatten geht.

Es ist früher erwähnt worden, dass wir die wahre Ionisationskonstante der Kohlensäure nicht genau kennen, dass sie aber bei 10^{-4} — 10^{-5} liegt; da die Wasserstoffionenkonzentration in den mit Azetat-Essigsäure angesäuerten Karbonatlösungen etwa 10^{-5} ist, kann man sich kein sicheres Urteil darüber bilden, wie viel von der Kohlensäure unionisiert und wie viel ionisiert vorhanden ist; die gefundenen Werte können daher nicht zur Berechnung einer Geschwindigkeitskonstante der Anhydrierung der Kohlensäure benutzt werden.

Von der Hydrolysenkonstante des Ammoniumkarbonats.

Bei den vorhergehenden Berechnungen haben wir oft der Hydrolysenkonstante des Ammoniumkarbonats

$$K_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3} = \frac{[\text{NH}_3][\text{HCO}_3^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{CO}_3^{--}]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_3} \cdot K_{\text{HCO}_3^-}}$$

bedürft, namentlich bei 0° und in einzelnen Fällen bei 18° . Der Wert von K_{NH_3} bei 0° ist mit Sicherheit bekannt, wogegen die für $K_{\text{H}_2\text{O}}$ bei 0° angegebenen Werte etwas schwankend sind; Werte von $K_{\text{HCO}_3^-}$ bei 0° wurden bisher gar nicht angegeben. Ich habe daher eine direkte Bestimmung der Hydrolysenkonstante des Ammoniumkarbonats bei 0° unternommen und den gefundenen Wert bei der Berechnung der Versuche bei 0° benutzt, da für

denselben wahrscheinlich eine grössere Sicherheit erwartet werden darf als für denjenigen, der sich aus den in der Literatur vorliegenden Angaben berechnen lässt.

Die Hydrolysenkonstante bei 18° ist dagegen auf Grund der Literaturangaben berechnet worden.

Die Konstante bei 0°.

Eine 0,05 mol. Ammoniumkarbaminatlösung wurde bei 0° stehen gelassen, bis das Karbonat-Karbaminatgleichgewicht sich eingestellt hatte; im Gleichgewicht befanden sich 8 % Karbaminat und 92 % Karbonat. Zu 10 cm³ dieser Lösung wurde Phenolphthalein gesetzt, und die rote Farbe mit der Farbe von Ammoniumchlorid-Ammoniaklösungen von 0° verglichen, zu denen die gleiche Menge Phenolphthalein gesetzt worden war, und welche die in Tab. 79 angegebene Zusammensetzung hatten.

Tabelle 79.
Zusammensetzung der Vergleichsflüssigkeiten.

Molarität von		$\frac{\text{Mol NH}_3}{\text{Mol NH}_4^+}$
NH ₄ Cl	NH ₃	
0,05	0,034	0,68
0,05	0,032	0,64
0,05	0,030	0,60
0,05	0,028	0,56
0,05	0,026	0,52
0,05	0,024	0,48

Bei einigen Bestimmungen zeigte es sich, dass die rote Farbe der Karbonat-Karbaminatlösung zwischen den Farben der beiden Vergleichsflüssigkeiten lag, in denen $\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$

gleich 0,60 und 0,64 war, d. h. der Farbe einer Vergleichsflüssigkeit mit $\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 0,62$ entsprach.

In den untenstehenden Berechnungen bezeichnet Index 1 bei der Konzentration eines Stoffes, dass es die Konzentration des betreffenden Stoffes in der Vergleichsflüssigkeit » $\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 0,62$ « ist, und Index 2, dass es die Konzentration des betreffenden Stoffes in der Karbonat-Karbaminatlösung ist. Wird

die Konzentration des unionisierten Indikators durch $[\text{HJ}]$,
 » » » Indikatorions durch $[\text{J}^-]$,
 der Aktivitätskoeffizient eines monovalenten Ions in der Vergleichsflüssigkeit durch f_1 und
 der Aktivitätskoeffizient eines monovalenten Ions in der Karbonat-Karbaminatlösung durch f_2

bezeichnet, so hat man

$$\text{und da} \quad [\text{J}^-]_1 = [\text{J}^-]_2 \quad \text{und} \quad [\text{HJ}]_1 = [\text{HJ}]_2,$$

$$\frac{[\text{J}^-]_1 \cdot f_1 \cdot [\text{H}^+]_1 \cdot f_1}{[\text{HJ}]_1} = K_{\text{HJ}} = \frac{[\text{J}^-]_2 \cdot f_2 \cdot [\text{H}^+]_2 \cdot f_2}{[\text{HJ}]_2}$$

$$\text{hat man} \quad [\text{H}^+]_1 \cdot f_1^2 = [\text{H}^+]_2 \cdot f_2^2.$$

Da ausserdem

$$[\text{H}^+]_1 \cdot f_1 \cdot [\text{OH}^-]_1 \cdot f_1 = K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+]_2 \cdot f_2 \cdot [\text{OH}^-]_2 \cdot f_2,$$

$$\text{hat man} \quad [\text{OH}^-]_1 = [\text{OH}^-]_2.$$

Ausserdem ist

$$\frac{[\text{NH}_4^+]_1 \cdot f_1 \cdot [\text{OH}^-]_1 \cdot f_1}{[\text{NH}_3]_1} = K_{\text{NH}_3} = \frac{[\text{NH}_4^+]_2 \cdot f_2 \cdot [\text{OH}^-]_2 \cdot f_2}{[\text{NH}_3]_2},$$

was in Verbindung mit der letzten Gleichung

$$\frac{[\text{NH}_3]_2}{[\text{NH}_4^+]_2} = \frac{[\text{NH}_3]_1}{[\text{NH}_4^+]_1} \cdot \frac{f_2^2}{f_1^2}$$

ergibt. Und da $\frac{[\text{NH}_3]_1}{[\text{NH}_4^+]_1} = 0,62$ ist, so hat man zur Berech-

nung von $\frac{[\text{NH}_3]_2}{[\text{NH}_4^+]_2}$:

$$\frac{[\text{NH}_3]_2}{[\text{NH}_4^+]_2} = 0,62 \cdot \frac{f_2^2}{f_1^2}$$

Die nachfolgenden Berechnungen bezwecken zunächst durch annäherungsweise Berechnung die richtigen Werte von f_2 , $\frac{[\text{NH}_3]_2}{[\text{NH}_4^+]_2}$ und dem Hydrolysegrad des Ammoniumkarbonats zu finden und sodann mittels dieser Grössen die Hydrolysenkonstante zu berechnen.

Zur Berechnung von f_1 und f_2 wird $-\log f = 0,3 \sqrt[3]{c_{\text{ion}}}$ benutzt. $-\log f_1^2$ ist daher $= 2 \cdot 0,3 \sqrt[3]{0,05} = 0,2211$. Denselben Wert würde $-\log f_2^2$ auch haben, wenn die Karbonat-Karbaminatlösung kein Karbonation enthielte; das tut sie indessen, und eine Schätzung ergab, dass nur etwa 80 % des Ammoniumkarbonats in Ammoniak und Bikarbonation hydrolysiert worden waren, und dass die Ammoniumionennormalität daher zu etwa 0,059 und $-\log f_2^2 = 2 \cdot 0,3 \sqrt[3]{0,059} = 0,2336$ angesetzt werden muss. Dies ergibt

$$\frac{[\text{NH}_3]_2}{[\text{NH}_4^+]_2} = 0,62 \cdot \frac{10^{-0,2336}}{10^{-0,2211}} = 0,602.$$

Derjenige Bruchteil der gesamten Karbonat-Karbaminatmenge, der in der Gleichgewichtslösung als Karbonat vorhanden ist, ist ja 0,92; bezeichnen wir ferner den Hydrolysegrad des Ammoniumkarbonats durch β , so haben wir

$$\begin{aligned} [\text{NH}_3]_2 &= 0,92 \cdot \beta \cdot 0,05 \\ [\text{NH}_4^+]_2 &= (1,92 - 0,92 \beta) 0,05, \end{aligned}$$

das heisst, dass

$$\frac{[\text{NH}_3]_2}{[\text{NH}_4^+]_2} = \frac{0,92 \beta \cdot 0,05}{(1,92 - 0,92 \beta) 0,05} = 0,602;$$

daraus finden wir $\beta = 0,784$. Bei den Rechnungen haben wir also einen zu grossen Wert (0,80) von β benutzt; mit $\beta = 0,784$ wird $[\text{NH}_4^+]_2$ zu 0,05995 und $-\log f_2^2$ zu 0,2348 berechnet. Das Verhältnis $\frac{[\text{NH}_3]_2}{[\text{NH}_4^+]_2}$ muss dann wieder mit diesem neuen Wert von $-\log f_2^2$ berechnet werden usw.; durch noch eine annäherungsweise Berechnung erhalten wir dann die konstanten Werte

$$\frac{[\text{NH}_3]_2}{[\text{NH}_4^+]_2} = 0,6008, \quad \beta = 0,7833 \quad \text{und} \quad -\log f_2^2 = 0,2348.$$

Man hat dann bei 0°

$$\begin{aligned} K_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3} &= \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]} \cdot \frac{f_2}{f_2 \cdot f_2^2} = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \cdot \frac{0,92 \beta}{0,92(1-\beta)} \cdot \frac{1}{f_2^2} \\ &= 0,6008 \cdot \frac{0,7833}{0,2167} \cdot \frac{1}{10^{-0,2348}} = 10^{+0,57}. \end{aligned}$$

Bei der obenstehenden Berechnung von $K_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}$ ist der Einfluss unberücksichtigt geblieben, den die Hydrolyse des Ammoniumkarbaminats (in Karbaminsäure und Ammoniak) und die Dissoziation des Ammoniumkarbaminats (in Kohlendioxyd und Ammoniak) auf die Konzentrationen von Ammoniak und Ammoniumion ausüben; dies ist erlaubt, denn aus der Grösse der diesen Prozessen entsprechenden Gleichgewichtskonstanten geht hervor, dass das so entstehende Ammoniak höchstens wenige Promille der gesamten Ammoniakmenge betragen kann.

Wie stimmt nun der gefundene Wert mit demjenigen überein, der sich berechnen lässt? MAC COY¹ fand in Lö-

¹ American Chem. Journ. 29 (1903) 437.

sungen von 25°, die 0,1 n inbezug auf Natrium waren,

$$\frac{[\text{NaHCO}_3]^2}{[\text{Na}_2\text{CO}_3][\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2]} = 5290;$$

dieser Wert muss indessen mit $\frac{0,0338}{0,0328}$ multipliziert werden, — da MAC COY statt des Koeffizienten in 0,1 n Salzlösung (0,0328) den Löslichkeitskoeffizienten des Kohlendioxyds in reinem Wasser (0,0338) benutzt hat, — was $5451 = 10^{+3,74}$ ergibt. Da der Bruch im Zähler 2 monovalente Ionen und im Nenner 1 divalentes Ion enthält, heben die Aktivitätskoeffizienten einander auf, und man hat dann als gute Annäherung

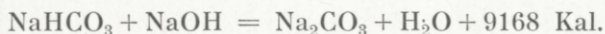
$$\frac{[\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_3^{--}][\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2]} = 10^{+3,74}.$$

SEYLER & LLOYD¹ finden in etwas verdünnteren Lösungen dasselbe Verhältnis = $10^{+3,85}$ bei 25°. Nun hat man

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_3^{--}][\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2]} = \frac{K_{(\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2)}}{K_{\text{HCO}_3^-}};$$

setzt man $K_{(\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2)}$ bei 25° gleich $3,50 \cdot 10^{-7} = 10^{-6,46^2}$, so wird $K_{\text{HCO}_3^-}$ bei 25° nach MAC COYS Wert = $10^{-10,20}$ und nach SEYLER & LLOYDS Wert gleich $10^{-10,31}$.

Diese Werte werde ich nun auf 0° umrechnen. JULIUS THOMSEN³ bestimmte bei 18° die Wärmetönung, welche Kohlendioxydwasser und 2 Äquivalente Natriumhydroxyd ergeben, zu 20184 Kal. und die Wärmetönung, welche Kohlendioxydwasser und 1 Äquivalent Natriumhydroxyd ergeben, zu 11016 Kal.; das heisst, dass

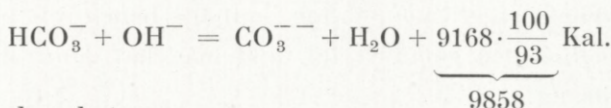


¹ Journ. of the Chem. Soc. **111** (1917) 138.

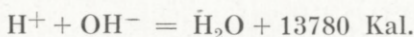
² KENDALL; Journ. of the American Chem. Soc. **38** (1916) 1486.

³ Thermokemiske Undersøgelsers numeriske og theoretiske Resultater (1905).

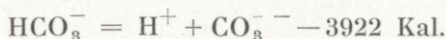
Berücksichtigt man, dass das Natriumkarbonat hydrolysiert worden ist, und geht man davon aus, dass JULIUS THOMSEN gesättigtes Kohlendioxydwasser (d. h. 0,04 mol.) angewandt hat — was nicht direkt aus seinen »Thermokemiske Undersøgelser« hervorgeht, aber wahrscheinlich ist — so dass die Natriumkarbonatlösung 0,02 mol. geworden ist, so muss man mit einem Hydrolysengrad von 0,07 rechnen; bei der Berechnung des Hydrolysengrades ist $K_{H_2O} = 10^{-14,27}$ und $K_{HCO_3^-} = 10^{-10,31}$ gesetzt. Man hat dann



Ausserdem hat man



Diese 2 Gleichungen ergeben



Unter der Voraussetzung, dass die Wärmetönung zwischen 0° und 25° konstant ist, ist

$$\log K_{25} - \log K_0 = \frac{Q}{2,303 \cdot R} \left(\frac{1}{T_{25}} - \frac{1}{T_0} \right) = +0,26.$$

Bei 0° wird $K_{HCO_3^-}$ also nach MAC COYS Versuch $10^{-10,46}$ und nach SEYLER & LLOYDS Versuch $10^{-10,57}$. K_{NH_3} bei 0° ist $= 1,4 \cdot 10^{-5}$, und wird der Wert $1,4 \cdot 10^{-15}$ von K_{H_2O} bei 0° benutzt, so wird $K_{(NH_4)_2CO_3} = 10^{+0,46}$ bzw. $= 10^{+0,57}$ — Werte, die einigermaßen mit dem in der Ammoniumkarbonatlösung bestimmten zusammenfallen.

Die Konstante bei 18° .

AUERBACH & PICKS¹ kolorimetrische Wasserstoffionenbestimmungen in Karbonat-Bikarbonatlösungen ergaben bei

¹ Arbeiten aus d. kaiserl. Gesundheitsamte 38 (1912) 241.

einer im hiesigen chemischen Laboratorium angestellten Neuberechnung mit Aktivitätskoeffizienten einen mittleren Wert für $K_{\text{HCO}_3^-}$ von $10^{-10,31}$ bei 18°, und S. P. L. SØRENSEN¹ elektrometrische Bestimmungen von $K_{\text{H}_2\text{O}}$ bei einer ähnlichen Neuberechnung $10^{-14,27}$ bei 18°. K_{NH_3} bei 18° ist $= 1,75 \cdot 10^{-5} = 10^{-4,76}$. Daraus erhält man

$$K_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3} = \frac{10^{-14,27}}{10^{-4,76} \cdot 10^{-10,31}} = 10^{+0,80} \text{ bei } 18^\circ.$$

Von der Stärke der Karbaminsäure.

Über die Stärke der Karbaminsäure liegen keine experimentellen Daten vor. Bei der Deutung der Gleichgewichts- und Geschwindigkeitsversuche war es von Wichtigkeit, die ungefähre Stärke dieser Säure zu kennen, es wurden daher einige diesbezügliche Versuche bei 0° angestellt. Die Untersuchungsmethode besteht erstens in einer kolorimetrischen Bestimmung des Verhältnisses $\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$ so schnell wie möglich nach Auflösung des Karbaminats, zweitens in der Bestimmung des Gehalts der Lösung an Karbonat, freiem Kohlendioxyd und Karbaminat + freier Karbaminsäure nach Verlauf desselben Zeitraums.

Zu den kolorimetrischen Bestimmungen wurden die in Tab. 80 angegebenen Vergleichsflüssigkeiten angewandt.

Die Vergleichsflüssigkeiten befanden sich in grossen Reagenzgläsern, 60 cm³ in jedem Glas. Als Indikator wurde Phenolphthalein benutzt. Es kam nun darauf an, das Karbaminat so schnell wie möglich zu lösen; 0,23 g fein pulverisiertes Ammoniumkarbaminat wurden zu 60 cm³ Wasser gefügt, (das sich in einem Erlenmeyerkolben befand), so dass die Lösung 0,05 mol. wurde. Das fein pulverisierte

¹ Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet 8 (1910) 28.

Tabelle 80.

Zusammensetzung der Vergleichsflüssigkeiten.

Molarität von		$\frac{\text{Mol NH}_3}{\text{Mol NH}_4^+}$
NH ₄ Cl	NH ₃	
0,05	0,009	0,18
0,05	0,008	0,16
0,05	0,007	0,14
0,05	0,006	0,12
0,05	0,005	0,10

Karbaminat löste sich fast momentan, worauf die Lösung in ein grosses Reagenzglas gegossen wurde; etwa $\frac{1}{2}$ Min. nachdem das Karbaminat in das Wasser getan worden war, konnte der Farbenvergleich beginnen. Etwa 10 Versuche ergaben, dass die rote Farbe der Karbaminatlösung, 1 Min. nachdem das Karbaminat in das Wasser geworfen wurde, den roten Farben der Vergleichsflüssigkeiten, in denen $\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 0,14$ und $0,16$ war, gleich war oder zwischen ihnen lag; der mittlere Wert ist $0,15$. Da der Unterschied der Ionenkonzentrationen der Vergleichsflüssigkeit und der Karbaminatlösung sehr gering ist, wird von dem Unterschied der Aktivitätskoeffizienten abgesehen, und $0,15$ ist somit auch der Wert von $\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$ in der Karbaminatlösung.

Nach der Hypothese von der Dissoziation des Ammoniumkarbaminats in Kohlendioxyd und Ammoniak war es wahrscheinlich, dass diese schwach ammoniakalische Lösung ausser Karbonat und Karbaminat + freier Karbaminsäure auch grössere Mengen von freiem Kohlendioxyd enthielt; um die Stärke der Karbaminsäure berechnen zu können, ist es notwendig, über alle Konzentrationen dieser Stoffe im klaren zu sein. Aus dem Abschnitt, der von dem

Verhalten des Kohlendioxyds gegenüber Ammoniak handelt, geht nun hervor, dass im Wasser gelöstes Kohlendioxyd bei Zusatz von konzentriertem Ammoniakwasser fast vollständig in Karbaminat umgewandelt wird; wenn die Reaktionsflüssigkeit mit Ammoniak stabilisiert wird, so wird man daher bei der Fällung mit Baryumchlorid nur das als solches vorhandene Karbonat gefällt erhalten, während das in Karbaminat umgewandelte sowie als Karbaminat + Karbaminsäure vorhandene Kohlendioxyd in der Lösung verbleibt. Wird die Lösung dagegen mit reichlichem Natriumhydroxyd stabilisiert, so wird wahrscheinlich — angesäuerten Karbaminatlösungen analog — das meiste Kohlendioxyd in Karbonat umgewandelt werden, und das Baryumkarbonat, das bei Zusatz von Baryumchlorid gefällt wird, wird daher ausser dem ursprünglich vorhandenen Karbonat auch den grössten Teil des Kohlendioxyds enthalten, und in der Lösung wird nur das wirkliche Karbaminat + Karbaminsäure (um eine geringe Menge von Kohlendioxyd vermehrt) zurückbleiben.

Bei den Versuchen wurde 0,01 Mol (0,780 ± 0,002 g) fein pulverisiertes Ammoniumkarbaminat in 200 cm³ Wasser gelöst, und 1 Min. nachdem das Karbaminat in das Wasser geworfen worden war, wurde die Lösung entweder mit 20 cm³ 15 n Ammoniak oder mit 20 cm³ 4 n Natriumhydroxyd stabilisiert. Zu 100 cm³ der stabilisierten Flüssigkeit wurde hierauf Baryumchlorid gefügt, wodurch die mit Ammoniak stabilisierte Flüssigkeit nur einen geringfügigen, flockigen Niederschlag ergab, während die mit Natriumhydroxyd stabilisierte Lösung einen bedeutend grösseren, flockigen Niederschlag ergab. Der Niederschlag wurde so schnell wie möglich abfiltriert, erst mit Ammoniakwasser und demnächst mit baryumchloridhaltigem Wasser gewaschen und dann titriert.

Frühere Kontrollversuche hatten gezeigt, dass bedeutend geringere Karbonatmengen, als die in den mit Ammoniak stabilisierten Lösungen vorhandenen, in ammoniakalischer Flüssigkeit quantitativ gefällt werden; die Bestimmungen werden sogar etwas zu hoch. Gleichfalls werden die in den mit Natriumhydroxyd stabilisierten Lösungen enthaltenen Karbonatmengen quantitativ gefällt. Zur absoluten Sicherstellung des grossen Unterschieds der Baryumkarbonatmenge, je nachdem mit Ammoniak oder mit Natriumhydroxyd stabilisiert wird, wurden einige neue Kontrollversuche ausgeführt.

Zu einer mit Ammoniak stabilisierten Lösung wurden noch 20 cm^3 Natriumhydroxyd und zu einer mit Natriumhydroxyd stabilisierten Lösung noch 20 cm^3 Ammoniak gefügt. Darauf wurde zu beiden Flüssigkeiten Baryumchlorid gesetzt; die mit Natriumhydroxyd stabilisierte Flüssigkeit ergab reichlichen, flockigen Niederschlag, während die mit Ammoniak stabilisierte vollständig klar blieb. Diese beiden Versuche zeigen, dass die mit Ammoniak stabilisierte Flüssigkeit viel weniger Karbonat enthält als die mit Natriumhydroxyd stabilisierte; etwas Karbonat muss selbstverständlich auch in ersterer Flüssigkeit anwesend sein, wenn aber die Karbonatmenge gering ist, so werden ja — wie bei der Analysenmethode besprochen — leicht übersättigte Lösungen in natriumhydroxydhaltigen Flüssigkeiten (die reichlich Elektrolyt enthalten) gebildet. In einem 3. Kontrollversuch wurde erst Baryumchlorid zu einer mit Ammoniak stabilisierten Flüssigkeit gesetzt, wodurch flockiges Baryumkarbonat gefällt wurde; darauf wurden 20 cm^3 Natriumhydroxyd zugesetzt; eine Titration des Niederschlages ergab dieselbe Baryumkarbonatmenge wie in den Versuchen, bei denen nur Ammoniak angewandt wurde.

Die 3 Versuche, bei denen zur Stabilisierung Ammoniak angewandt worden war, ergaben 2,45, 2,37 und 2,29 % Karbonat; diese Werte sind, wie oben erwähnt, ein wenig zu hoch, und man kommt der Wahrheit näher, wenn der Wert zu 2 % angesetzt wird, das heisst, dass die Lösung vor der Stabilisierung 2 % Ammoniumkarbonat und 98 % Karbaminat + Karbaminsäure + Kohlendioxyd enthalten hat.

Die 2 Versuche, bei denen zur Stabilisierung Natriumhydroxyd angewandt wurde, ergaben dagegen 7,27 und 7,08 % Karbonat, was aber etwa um 0,40 zu hoch ist; setzen wir den Wert = 7 %; werden hiervon 2 % abgezogen, die wirklich als Karbonat vorhanden waren, so erhält man, dass die 0,05 mol. Karbaminatlösung 1 Min. nach der Lösung 5 % freies Kohlendioxyd enthalten hat; dieser Wert muss wahrscheinlich korrigiert werden, da wir früher gesehen haben, dass, wenn zu einer angesäuerten Ammoniumkarbaminatlösung reichliches Natriumhydroxyd gesetzt wurde, 85 % des Kohlendioxyds in Karbonat und 15 % in Karbaminat umgewandelt wurden; wenn hier etwas Ähnliches geschieht, so wird dies besagen, dass in der Lösung tatsächlich $5/0,85 = 5,9$ % freies Kohlendioxyd vorhanden gewesen ist.

Wir haben also gefunden, dass eine 0,05 mol. Karbaminatlösung, 1 Min. nachdem das Karbaminat mit dem Wasser in Berührung kam, 2 % Ammoniumkarbonat, 5,9 % Kohlendioxyd und 92,1 % Karbaminat + Karbaminsäure enthält, und dass das Verhältnis $\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$ = 0,15 ist. Die Lösung ist also 0,00100 mol. inbezug auf Ammoniumkarbonat, 0,00295 mol. inbezug auf Kohlendioxyd und 0,04605 mol. inbezug auf Karbaminat + Karbaminsäure. Welche Mengen der in der Lösung vorhandenen Ammoniaks rühren nun von der Hydrolyse des Ammoniumkarbonats,

von der Dissoziation des Ammoniumkarbaminats und von der Hydrolyse des Ammoniumkarbaminats her?

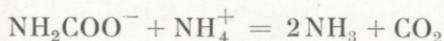
Man hat, wenn β den Hydrolysegrad des Ammoniumkarbonats bezeichnet,

$$\frac{[\text{NH}_3][\text{HCO}_3^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{CO}_3^{--}] \cdot f_a^2} = 0,15 \cdot \frac{\beta \cdot 0,001}{(1-\beta) \cdot 0,001 f_a^2}$$

$$= K_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3} = 10^{+0,57}.$$

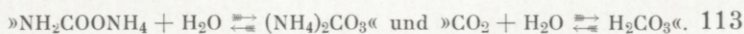
Indem $-\log f_a = 0,3 \sqrt[3]{0,05}$ gesetzt wird, wird β zu 0,94 berechnet. Das Ammoniumkarbonat macht also die Flüssigkeit 0,00094 mol. inbezug auf Ammoniak und 0,00106 mol. inbezug auf Ammoniumion.

Aus der Gleichung



sieht man, dass die Anzahl Mole Ammoniak, die von der Dissoziation des Karbaminats herrühren, doppelt so gross sein muss wie die Anzahl Mole Kohlendioxyd in der Flüssigkeit; das heisst, dass das von der Dissoziation des Karbaminats herrührende Ammoniak die Flüssigkeit $2 \cdot 0,00295 = 0,00590$ mol. inbezug auf Ammoniak macht.

Indem wir annehmen, dass in der Flüssigkeit fast keine freie Karbaminsäure vorhanden ist — was sich später als richtig herausstellen wird — bekommen wir in der Flüssigkeit die Ammoniumionenmolarität $0,04605 + 0,00106 = 0,04711$, und da das Verhältnis $\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$ = 0,15 ist, findet man, dass die gesamte Ammoniakmolarität der Flüssigkeit $= 0,15 \cdot 0,04711 = 0,00707$ beträgt. Oben sahen wir, dass das Ammoniumkarbonat Ammoniak liefert, das die Flüssigkeit 0,00094 mol. macht, und dass durch die Dissoziation des Ammoniumkarbaminats Ammoniak gebildet wird, das die Flüssigkeit 0,00590 mol. macht; diese beiden Umstände zusammen machen die Flüssigkeit 0,00684 mol. inbezug auf Ammo-



niak. Die Differenz zwischen dieser Ammoniakmolarität und der gesamten Ammoniakmolarität der Flüssigkeit ergibt dann die Molarität des von der Hydrolyse des Ammoniumkarbaminats herrührenden Ammoniaks. Die Differenz beträgt 0,00023; die freie Karbaminsäure der Flüssigkeit besitzt also dieselbe Molarität.

Hieraus wird die Stärke der Karbaminsäure berechnet:

$$\frac{[\text{NH}_3][\text{NH}_2\text{COOH}]}{[\text{NH}_4^+][\text{NH}_2\text{COO}^-]f_a^2} = 0,15 \cdot \frac{0,00023}{(0,04605 - 0,00023)f_a^2}$$

$$= \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_3} \cdot K_{\text{NH}_2\text{COOH}}}.$$

Setzen wir $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,4 \cdot 10^{-15}$ und $K_{\text{NH}_3} = 1,4 \cdot 10^{-5}$, so haben wir

$$K_{\text{NH}_2\text{COOH}} = 10^{-7,10} \text{ (bei } 0^\circ\text{)}.$$

Der Natur der Sache gemäss kann dieser Wert keinen hohen Genauigkeitsgrad beanspruchen. In Anbetracht der Ungenauigkeit der Versuche ist es nicht ausgeschlossen, dass $K_{\text{NH}_2\text{COOH}}$ bis zu 10 mal kleiner sein kann. Um wie viel grösser $K_{\text{NH}_2\text{COOH}}$ sein kann als $10^{-7,10}$, darüber kann man nach diesen Versuchen noch nicht urteilen.

Die Versuche zeigten, dass nach 1 Min. 2 % Karbonat und 5,9 % Kohlendioxyd in einer 0,05 mol. Karbaminatlösung vorhanden waren. Wie stimmt dieses Resultat mit der Theorie überein?

2 % im Laufe von 1 Min. zersetztes Karbaminat gibt $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ den Wert 0,528. Gilt auch in dieser nur schwach ammoniakalischen Flüssigkeit die Regel, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit des Karbaminats der Ammoniakmenge umgekehrt proportional ist, so wäre nach dem Vergleich mit den Geschwindigkeitsversuchen eine Geschwindigkeitskonstante von 0,40 zu erwarten — möglicherweise

eine etwas grössere, wenn man berücksichtigt, dass die Geschwindigkeitskonstanten bei den Versuchen mit derselben Ammoniakkonzentration geneigt sind, sich umso mehr zu erhöhen, je saurer die Lösung ist.

Auf S. 69 findet sich folgende Gleichung:

$$4x^3 - (Kf_a^2 - 4t)x^2 + (t^2 + 2aKf_a^2 + sKf_a^2)x + (a^2 + as)Kf_a^2 = 0$$

zur Berechnung der freien Kohlendioxydmenge in Karbaminatlösungen. K ist = $K_{\text{Diss.}} = 10^{-3,83}$. Mittels dieser Gleichungen kann man berechnen, dass eine 0,05 mol. Ammoniumkarbaminatlösung im Momente der Auflösung so viel Kohlendioxyd enthalten wird, dass die Lösung 0,0036 mol. inbezug auf Kohlendioxyd wird, was einer Dissoziation von 7,2 % des Karbaminats entspricht. Dies ist nun nicht die gesuchte Zahl, sie ist aber zum Vergleich mit dem Wert herangezogen worden, dessen man bedarf — nämlich des Wertes, der die Kohlendioxydmolarität angibt, wenn 2 % Karbaminat in Karbonat umgewandelt worden sind. Diesen Wert erhält man in der folgenden Weise.

Man wird später in den Berechnungen finden, dass $\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 0,16$ ist; man kann also auch hier den Hydrolysengrad des Ammoniumkarbonats = 0,94 setzen. Man hat dann, — indem die Lösung als eine 0,049 molare Ammoniumkarbaminatlösung betrachtet wird, bei der das Lösungsmittel nicht aus reinem Wasser, sondern aus einer Flüssigkeit besteht, die 0,00094 mol. inbezug auf Ammoniak und 0,00106 mol. inbezug auf Ammoniumion ist, — x (Kohlendioxydmolarität) = 0,0033; das heisst, dass 6,6 % der gesamten Kohlendioxydmenge als freies Kohlendioxyd vorhanden sind. Sieht man von dem von der Hydrolyse

des Ammoniumkarbaminats herrührenden Ammoniak ab, so ist

$$[\text{NH}_3] = 0,00094 + 2 \cdot 0,0033 = 0,00754,$$

$$[\text{NH}_4^+] = 0,049 + 0,00106 - 0,0033 = 0,04676$$

und $\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 0,16.$

Die Versuche ergaben 0,00707, 0,04711 und 0,15; Theorie und Versuche stimmen einigermaßen überein. Da angenommen werden darf, dass dem kolorimetrisch bestimmten Wert von $\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$ und dem experimentell gefundenen Wert des wirklich vorhandenen Karbonats nur sehr geringe Fehler anhaften, sieht man, dass der Theorie — wie den Versuchen — gemäss nur ein geringer Teil des in der Lösung vorhandenen Ammoniaks von der Hydrolyse des Ammoniumkarbaminats herrühren kann.

Ergebnisse.

1. Ammoniumkarbaminat wird durch Überschuss von Säure und durch Überschuss von Natriumhydroxyd vollständig zersetzt.

In reinen wässrigen Lösungen und in Flüssigkeiten, die Ammoniumchlorid und (oder) Ammoniak enthalten, stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Karbonat und Karbaminat ein, und der Karbaminatprozentsatz in Lösungen mit derselben gesamten Karbonat-Karbaminatmenge ist um so grösser, je mehr Ammoniumchlorid und (oder) Ammoniak die Lösung enthält. Gleichgewichtslösungen von der Karbonatseite weisen oft einen etwas geringeren Karbaminatprozentsatz auf als Gleichgewichtslösungen von der Karbaminatseite, was seine natürliche Erklärung in dem Umstand hat, dass die Ammoniumkarbonatlösungen, die aus

äquivalenten Mengen Natriumkarbonat und Ammoniumchlorid hergestellt sind, Natriumchlorid enthalten, das die Aktivität der Ionen herabsetzt. In analogen Lösungen ist der Karbaminatprozentsatz bei 18° nur wenig geringer als bei 0°. Die Gleichgewichtskonstante

$$\frac{[\text{NH}_3][\text{HCO}_3^-]}{[\text{NH}_2\text{COO}^-]}$$

ist bei 0° zu $10^{-0,48}$ berechnet worden; bei 18° ist sie um etwa 25 % grösser.

2. Mit überschüssiger Säure wird das Karbaminat im Laufe von weniger als 1 Sek. zersetzt; das Reaktionsprodukt ist Kohlendioxyd, nicht Kohlensäure.

In reinen wässrigen Lösungen und in Flüssigkeiten, die Ammoniumchlorid und (oder) Ammoniak enthalten, lässt sich die Zersetzungsgeschwindigkeit des Karbaminats annäherungsweise durch

$$\frac{d[\text{Karbaminat}]}{dt} = -k \frac{[\text{Karbaminat}]}{[\text{NH}_3]}$$

ausdrücken, wo $k = 0,0028$ bei 0°; bei 18° ist k um mindestens 20mal grösser. — Die Geschwindigkeit, mit welcher Karbonat in Karbaminat umgewandelt wird, lässt sich mit grober Annäherung durch

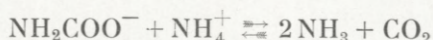
$$\frac{d[\text{Karbonat}]}{dt} = -k' \frac{[\text{Karbonat}][\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] \cdot K_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}}$$

ausdrücken, wo $k' = 0,027$ bei 0° ist; bei 18° ist k' um mehr als 20mal so gross.

In natriumhydroxydhaltiger Flüssigkeit hat die Zersetzung des Karbaminats einen monomolekularen Verlauf. Die Geschwindigkeitskonstante einer Lösung, deren Natriumhydroxydmolarität etwa 0,1 beträgt, ist bei 0° 0,001. Wenn die Natriumhydroxydmolarität 10mal grösser wird, wird

die Konstante über 10mal kleiner. Bei 18° sind die Konstanten um mindestens 20mal grösser als bei 0°.

3. Es ist wahrscheinlich gemacht worden, dass die 4 Komponenten in dem Prozess



sich momentan — oder praktisch gesprochen momentan — in Gleichgewicht miteinander einstellen, und dass die Kohlendioxydmolarität in einer Karbaminatlösung bei 0° durch

$$[\text{CO}_2] = 10^{-3,8} \frac{[\text{NH}_2\text{COO}^-] [\text{NH}_4^+] f_a^2}{[\text{NH}_3]^2}$$

ausgedrückt wird.

Bei der Zersetzung des Karbaminats mit Überschuss einer Säure wird dasselbe Gleichgewicht momentan ganz nach rechts verschoben.

Es wurde wahrscheinlich gemacht, dass die Zersetzung des Karbaminats in wässriger und in ammoniumchlorid-ammoniakhaltiger Lösung über Kohlendioxyd zur Kohlensäure verläuft, und dass es die Geschwindigkeit dieses Prozesses ist, welche die Zersetzungsgeschwindigkeit des Karbaminats bedingt. Die nach dieser Annahme berechneten Konstanten stimmen genügend mit den experimentell gefundenen überein. — Vieles deutet auch darauf, dass die Bildung des Karbaminats aus Karbonat über Kohlensäure nach Kohlendioxyd verläuft, und dass die Geschwindigkeit, mit welcher die Bildung vonstatten geht, durch die Anhydrierungsgeschwindigkeit der Kohlensäure bedingt ist.

Den Reaktionsweg in den natriumhydroxydhaltigen Flüssigkeiten gelang es nicht zu finden.

4. Die Ionisationskonstante der Karbaminsäure liegt bei 0° etwa bei 10⁻⁷.

5. In Lösungen, bei welchen p_H zwischen 10 und 12 liegt, geht die Hydratation des Kohlendioxyds nach folgendem Ausdruck

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = -k_{\text{CO}_2} \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{H}^+]}$$

vonstatten, wo k_{CO_2} $10^{-8,7}$ bei 0° ist; bei 18° wurde k_{CO_2} um 13mal grösser gefunden.

6. In salzsauren Lösungen wird die Kohlensäure im Laufe von weniger als 1 Sek. anhydriert. In Azetat-Essigsäure kann die Anhydrierung der Kohlensäure ungefähr 1 Min. beanspruchen, und diese Reaktion geht um so schneller vonstatten, je saurer die Lösung ist.

(Die Konstanten wurden mit der Stunde als Zeiteinheit berechnet).

Die obenstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Königl. tierärztlichen und landwirtschaftlichen Hochschule in Kopenhagen ausgeführt. Dem Vorstand des Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. phil. NIELS BJERRUM, möchte ich für die mannigfachen Anregungen und für sein stetes Interesse, die er mir bei dieser Arbeit zuteil werden liess, meinen besten Dank aussprechen.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Einleitung. Kurze Übersicht über frühere Arbeiten	3
Die Reinheit einiger der angewandten Stoffe	7
Die angewandte Analysenmethode	10
Versuche mit Ammoniumkarbaminat und -karbonat in alkalischer Flüssigkeit	20
Versuche in natriumhydroxydhaltiger Flüssigkeit	23
Versuche in reiner wässriger Lösung und in Flüssigkeiten, die Ammoniumchlorid und (oder) Ammoniak enthalten ..	25
Über das Verhalten des Kohlendioxyds gegenüber Ammoniakwasser und den Hydratationsgrad von Kohlendioxyd in wässriger Lösung	33
Gasförmiges Kohlendioxyd + Ammoniakwasser	33
Kohlendioxydhaltiges Wasser + Ammoniakwasser	35
Versuche mit Ammoniumkarbaminat und -karbonat in saurer Flüs- sigkeit	40
Erörterung der Gleichgewichtsversuche	47
Die Versuche bei 0°	48
Die Versuche bei 18°	56
Der Einfluss des Natriumchlorids auf das Gleichgewicht ...	58
Erörterung der Geschwindigkeitsversuche	60
Die Versuche in saurer Flüssigkeit	60
Die Versuche in reiner wässriger Lösung und in Ammonium- chlorid und (oder) Ammoniak enthaltenden Flüssigkeiten.	60
Von der Karbaminatseite	65
Von der Karbonatseite	75
Die Versuche in natriumhydroxydhaltiger Flüssigkeit	82
Von der Geschwindigkeit bei dem Prozess CO ₂ + H ₂ O = H ₂ CO ₃ ...	85
Von der Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds ...	85
Von der Anhydrierungsgeschwindigkeit der Kohlensäure ...	97
Von der Hydrolysenkonstante des Ammoniumkarbonats	100
Von der Stärke der Karbaminsäure	107
Ergebnisse	115

MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

1. BIND (Kr. 8,80):

Kr. Ø.

1. CHRISTIANSEN, C.: Experimentalundersøgelser over Gnidnings-elektricitetens Oprindelse. VI. 1917	0.25
2. KNUDSEN, MARTIN: Fordampning fra Krystaloverflader. 1917.	0.25
3. BRØNSTED, J. N., og PETERSEN, AGNES: Undersøgelser over Om-dannelsen af reciproke Saltpar, samt over Benzidin-Benzidinsulfat-Ligevægten. Affinitetsstudier XI. 1917	0.60
4. ANDERSEN, A. F.: Sur la multiplication de séries absolument convergentes par des séries sommables par la méthode de Cesàro. 1918	0.90
5. BRØNSTED, J. N.: En thermodynamisk Relation mellem Blandingsaffiniteterne i delvis mættede Opløsninger og dens Anven-delse til Affinitetsbestemmelse. Affinitetsstudier XII. 1918 ...	0.90
6. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les polynomes d'Hermite. 1918	1.75
7. PEDERSEN, P. O.: Om Townsends Teori for Stødionisation. 1918	0.30
8. KØHL, TORVALD: Stjernesked over Danmark og nærmeste Om-lande 1913—1917. 1918	0.30
9. TSCHERNING, M.: Moyens de contrôle de verres de lunettes et de systèmes optiques en général. 1918	0.45
10. TSCHERNING, M.: Une échelle de clarté, et remarques sur la vision à faible éclairage. 1918.....	0.70
11. PEDERSEN, P. O.: On the Lichtenberg Figures. Part I. A preli-minary investigation. 1919	1.75
12. KROGH, AUGUST: The Composition of the Atmosphere. An ac-count of preliminary investigations and a programme. 1919 ..	0.45
13. HARTMANN, JÜL.: Om en ny Metode til Frembringelse af Lyd-svingninger. 1919	1.25
14. CHRISTIANSEN, J. A.: On the Reaction between Hydrogen and Bromine. 1919	0.65
15. TSCHERNING, M.: La théorie de Gauss appliquée à la réfraction par incidence oblique. 1919	1.25

2. BIND (Kr. 12,95):

1. WINTHER, CHR.: The photochemical Decomposition of Hydrogen Peroxide. 1920.....	0.60
2. WINTHER, CHR.: The photochemical Oxidation af Hydriodic Acid. 1920	0.90
3. WINTHER, CHR.: The photochemical Efficiency of the absorbed Radiation. 1920.....	1.15
4. ZEUTHEN, H. G.: Sur l'origine de l'algèbre. 1919	2.25
5. MITTAG-LEFFLER, G.: Talet. Inledning till teorien för analytiska funktioner. 1920	2.00

	Kr. Ø.
6. CHRISTIANSEN, C. og CHRISTIANSEN, JOHANNE: Experimentalundersøgelser over Gnidningselektricitetens Oprindelse. VII. 1919	1.15
7. CHRISTIANSEN, C.: Experimentalundersøgelser over Gnidningselektricitetens Oprindelse. VIII. 1919	0.60
8. HARTMANN, JUL: Overfladespændingens Indflydelse ved Udstrømning af en Vædske i Straaleform. 1919	1.10
9. FAURHOLT, CARL: Über den Nachweis von Chlorid neben Bromid. 1919	0.50
10. BRØNSTED, J. N.: On the Solubility of Salts in Salt Solutions. Studies on Solubility I. 1919	1.50
11. HOLST, HELGE: Die kausale Relativitätsforderung und Einsteins Relativitätstheorie. 1919	2.00
12. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les Polynomes de Stirling. 1920	3.50

3. BIND:

1. THORKELSSON, THORKELL: Undersøgelse af nogle varme Kilder paa Nordisland. 1920	1.00
2. PÁL, JULIUS: Über ein elementares Variationsproblem. 1920	1.15
3. WEBER, SOPHUS: Et Metals Fordampningshastighed i en Luftart. 1920	0.50
4. WEBER, SOPHUS: Note om Kvægsølvets kritiske Konstanter. 1920	0.40
5. JUEL, C.: Note über die paaren Zweigen einer ebenen Elementarkurve vierter Ordnung. 1920	0.50
6. JUEL, C.: Die Elementarfläche dritter Ordnung mit vier konischen Doppelpunkten. 1920	0.50
7. RØRDAM, H. N. K.: Benzoe- og Toluylsyrernes absolute Affinitet overfor een og samme Base. 1920	1.00
8. MOLLERUP, JOHANNES: Une méthode de sommabilité par des moyennes éloignées. 1920	1.00
9. BRØNSTED, J. N.: On the Applicability of the Gas Laws to strong Electrolytes, II. 1920	0.75
10. NIELSEN, NIELS: Note sur une classe de séries trigonométriques. 1921	0.50
11. HANSEN, H. M. und JACOBSEN, J. C.: Ueber die magnetische Zerlegung der Feinstrukturkomponenten der Linien des Heliumfunktenspektrums. Mit 1 Tafel. 1921	1.40
12. HEVESY, G.: Über die Unterscheidung zwischen elektrolytischer und metallischer Stromleitung in festen und geschmolzenen Verbindungen. 1921	0.75
13. HEVESY, G.: Über den Zusammenhang zwischen Siedepunkt und Leitfähigkeit elektrolytisch leitender Flüssigkeiten. 1921	0.60
14. FOGH, I.: Über die Entdeckung des Aluminiums durch Oersted im Jahre 1825. 1921	0.60
15. FOGH, I.: Zur Kenntnis des Aluminiumamalgams. Mit 1 Tafel. 1921	0.75