

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

---

RADIOMETER  
PRESSURE AND COEFFICIENT OF  
ACCOMMODATION

BY

MARTIN KNUDSEN



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL  
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI A/S  
1930



### Abstract.

In the present paper radiometer forces have been investigated under such conditions that all the quantities on which the radiometer force may be conceived to depend have been measured, more especially the differences of temperature. The importance of the coefficient of accommodation for the radiometer pressure is shown, and from measurements at low pressures it is found that, in the case under investigation, the coefficient of accommodation for the internal energy (rotational energy) of a diatomic gas may be put equal to the coefficient of accommodation for the translation energy.

### Introduction.

On radiometer forces there exists a very extensive literature partly of a theoretical and partly of an experimental kind, but the experiments performed have frequently been carried out in such a way that very complicated phenomena were involved, while, in addition, some very essential quantity was not measured because it was impossible with the experimental arrangements employed.

In a previous work ("Ein absolutes Manometer"<sup>1</sup>) I have examined a particularly simple case under such conditions that the theory could be fully tested by experiments allowing of the measurement of both the temperature and pressure of the gas, and the forces with which it acted on a plate. The experimental arrangement was such that the coefficient of accommodation did not affect the results.

<sup>1</sup> Ann. d. Phys. Bd. 32, 1910, S. 809.

In the experiments to be described in the following, an investigation of the influence of the coefficient of accommodation for the radiometer pressure has been attempted, and here again an endeavour has been made to choose such a simple experimental arrangement that the theory could be tested by the experiments, all the quantities entering into the theoretical formulas being measured.

As is generally known, the specific heat of hydrogen decreases with decreasing temperature. The explanation given of this phenomenon is that as the temperature gradually decreases, the hydrogen molecules or some of them, tend less and less to change their internal energy, particularly their rotational energy, by collision. Now, when it is known that upon impact of hydrogen molecules with a bright metal surface, the exchange of energy will lack  $\frac{2}{3}$  of its value in being complete, it might be anticipated that, at low temperatures, the exchange of energy would be relatively greater for the translational than for the rotational energy. The experiments show that this anticipation is not justified, at any rate not at such high temperatures as those employed in the experiments. This result seems quite natural now, that it is known that two modifications of hydrogen exist.

### Summary of Experimental Results.

The experiments were performed with a thin, narrow plate or band of platinum, bright on one side and blackened on the other. It was placed in an extensive quantity of gas and heated electrically to a higher temperature  $T_1$  than the gas. Its temperature  $T_1$  was measured, and the temperature  $T_0$  and pressure  $p$  of the gas far from the band

were likewise measured. In addition the amount of heat  $q'$  given off each second from each square cm. of the blackened side, and the amount of heat  $q''$  similarly given off from the bright side, were measured. In these amounts the radiation is not included. Although the band has practically the same temperature on both sides, the pressures  $p'$  and  $p''$  of the gas on the two sides will nevertheless be different. Their difference  $p' - p''$  is termed the radiometer pressure, and this quantity is measured. It is shown that the radiometer pressure will in this case be the same as it would be if the surface had been exactly the same on the two sides of the band, but there had been a difference in temperature of a known magnitude determined by the measurements.

On a previous occasion I have shown, by measuring the molecular conduction of heat in gases, that an incomplete exchange of energy takes place when gas molecules impinge on a solid wall. In order to explain this phenomenon in more detail I introduced the term "coefficient of accommodation". That this quantity, or at any rate a quite analogous quantity, must also play a part in radiometer forces is quite simply a consequence of the kinetic theory.

The coefficient of accommodation  $a$ , which is of importance in the conduction of heat, I have defined as the ratio between two temperature differences

$$a = \frac{T_2 - T_0}{T_1 - T_0},$$

where  $T_0$  denotes the temperature of the gas molecules impinging on the surface of a solid body having the temperature  $T_1$ .  $T_2$  denotes the temperature of the gas mole-

cules after striking and again leaving the surface of the solid body (Fig. 1).

The investigations to be described in the following were carried out with helium as a representative of a monoatomic gas and with hydrogen as a representative of a diatomic gas.

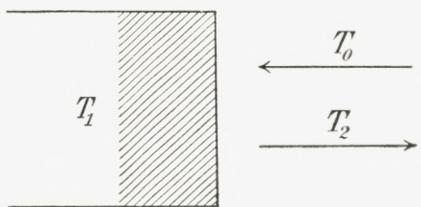


Fig. 1.

**Investigation at low Pressures.** At such low pressures that the breadth of the band is negligible compared with the mean free path of the surrounding gas we may, according to the kinetic theory, put

$$q = \frac{1}{2} p \bar{c}_0 \frac{T_1 - T_0}{T_0} a \quad \text{for a monatomic gas and}$$

$$q = \frac{1}{2} p \bar{c}_0 \frac{T_1 - T_0}{T_0} \left(1 + \frac{3}{4} f\right) a \quad \text{for a diatomic gas,}$$

where  $q$  is the amount of heat given off per sec. per square cm. in ergs,  $p$  the pressure of the gas in bars,  $\bar{c}_0$  is the mean velocity of its molecules far from the heated plate, i. e. in those places where the absolute temperature of the gas is  $T_0$ .  $T_1$  is the absolute temperature of the plate, and  $a$  is the coefficient of accommodation of the gas and surface under consideration.  $f$  is determined by the specific

heats  $c_p$  and  $c_v$  for the gas, since  $f = \frac{\frac{5}{2} - c_p}{c_p - 1} \frac{c_p}{c_v}$ , which is

zero for a monatomic gas. For a diatomic gas the formula for  $q$  only holds good on the supposition that the coefficient of accommodation  $a$  for the translational energy of

the gas may be put equal to the coefficient of accommodation for the internal energy of the gas molecules.

Substituting in the formulas  $\bar{c}_0 = 14550 \sqrt{\frac{T_0}{M}}$ , where  $M$  is the molecular weight of the gas, and putting for helium  $f = 0$ , and  $M = 4.000$ , and for hydrogen  $f = 0.6325$  and  $M = 2.016$ , the formulas for  $q$  will be

$$\text{for hydrogen } q = \frac{7555}{\sqrt{T_0}} (T_1 - T_0) pa,$$

$$\text{for helium } q = \frac{3637.5}{\sqrt{T_0}} (T_1 - T_0) pa.$$

Employing for the measurements a platinum band or strip blackened on one side and bright on the other  $T_1$ ,  $T_0$ ,  $p$  and  $q' + q''$  can be measured, from which is found by means of the above formulas,  $a' + a''$  the sum of the coefficients of accommodation for the two sides of the band. By corresponding measurements of a band bright on both sides,  $q''$  is obtained, and thence  $a''$  is determined.  $a' + a''$  and  $a''$  being known, we find from these  $a' - a''$ , which is the difference found by heat conduction experiments between the coefficients of accommodation for the blackened and bright sides of the plate.

For the corresponding difference between the coefficients of accommodation  $a'_t$  and  $a''_t$  which only concern the translational energy of the gas molecules and not their internal energy, the kinetic theory gives for small values of  $T_1 - T_0$

$$p' - p'' = p \frac{T_1 - T_0}{4 T_0} (a'_t - a''_t),$$

from which we find  $a'_t - a''_t$ , the radiometer pressure  $p' - p''$  and  $p$ ,  $T_1$  and  $T_0$  being measured directly.

The results of the measurements were

for hydrogen:

$$\begin{array}{lll} \text{heat conduction} & a' = 0.735 & a'' = 0.315 \\ \text{radiometer force} & & a'_t - a''_t = 0.420 \\ & & a'_t - a''_t = 0.415 \end{array}$$

for helium:

$$\begin{array}{lll} \text{heat conduction} & a' = 0.909 & a'' = 0.411 \\ \text{radiometer force} & & a'_t - a''_t = 0.498 \\ & & a'_t - a''_t = 0.512 \end{array}$$

The measurements having thus practically given  $a' - a'' = a'_t - a''_t$ , not only for helium but also for hydrogen, it may be inferred from the measurements for this latter gas that the translational energy and the internal energy have coefficients of accommodation which do not appreciably differ.

The term "coefficient of accommodation" may be extended to apply not only to such large quantities of gas molecules that a temperature may be ascribed to them, but also to single molecules impinging with constant velocity upon the surface of a solid body. If this be done, the measurements provide a means of calculating  $\frac{n'}{n''}$ , where  $n'$  denotes the average number of impacts of a molecule against a rough surface from the first time it impinges on a part of it till it again leaves the surface, and where  $n''$  stands for the same for a bright (smooth) surface. This consideration leads to

$$\frac{n'}{n''} = \frac{\log(1-a')}{\log(1-a'')}.$$

Substituting the values for  $a'$  and  $a''$  given above, we find

$$\text{for hydrogen } \frac{n'}{n''} = 3.5 \quad \text{and for helium } \frac{n'}{n''} = 4.5.$$

It might be anticipated that  $\frac{n'}{n''}$  must be independent of the gas employed for the determination. The values 4.5 and 3.5 found for helium and hydrogen differ considerably, so that the theory put forward is not particularly well supported by the measurements. It should, however, be borne in mind that, especially when  $a$  approximates to 1, the percentage error of  $1-a$  entering into the formula will be very considerable.

The agreement found for hydrogen between the value  $a'-a'' = 0.420$ , found by heat conduction experiments, and the value  $a_t'-a_t'' = 0.415$ , found by radiometer measurement, would seem to warrant the assumption that the internal energy of the hydrogen molecules is distributed according to Maxwell's law, but entirely independent of the distribution of the translational energy.

Investigations at high pressures. It is repeatedly stated in the literature (thus by W. H. WESTPHAL) that when the radiometer pressure  $p'-p''$  is plotted against the logarithm of the pressure  $p$  of the gas in a rectangular system of co-ordinates, a curve will be found which is very nearly symmetrical with respect to the ordinate through the maximum point of the curve. The formula  $p'-p'' = \frac{1}{\frac{1}{ap} + bp}$

has been set up to denote this dependency of pressure. My measurements, too, show that the symmetry in question applies with such good approximation that I have not found it necessary to set up an unsymmetrical formula which agrees better with the experimental results than a symmetrical one.

In the following symmetrical formula which agrees fairly well with the experimental results for helium and

hydrogen,  $p' - p''$  denotes the radiometer pressure,  $p$  the pressure of the gas itself, and  $T_1$  the absolute temperature of the plate,  $T_0$  that of the surroundings.  $a'_t - a''_t$  is the difference between the coefficients of accommodation of the two sides of the plate.

$$p' - p'' = \frac{\frac{1}{2}p\left(\sqrt{\frac{T_1}{T_0}} - 1\right)(a'_t - a''_t)}{1 + b_1p + c_1p^2},$$

where  $a'_t - a''_t$ ,  $b_1$  and  $c_1$  are almost independent on the temperature  $T_1$ . For small values of  $T_1 - T_0$  was found for helium  $a'_t - a''_t = 0.4898$  and for hydrogen 0.363, for helium  $b_1 = 0.00545$ ,  $\sqrt{c_1} = 0.005234$ , for hydrogen  $b_1 = 0.00819$  and  $\sqrt{c_1} = 0.00744$ . To extend the application of the equation to other gases and to a breadth  $B$  of the band other than  $B = 0.2484$  cm. as used in the experiment may be tried in the following way.

At high pressures  $p$  the radiometer force is known to be an edge effect and we must consequently have  $c_1$  proportional to  $B$ . If  $B$  be the only length characterising the dimensions of the apparatus, then the unit for this length must be some length characterising the gas f. i.  $\lambda_1$ , the mean free path at the pressure 1 Bar. In putting  $c_1 = c \frac{B}{\lambda_1}$ , the equation for small values of  $T_1 - T_0$  becomes

$$\frac{p' - p''}{T_1 - T_0} = \frac{1}{4T_0}(a'_t - a''_t) \frac{1}{\sqrt{c \frac{B}{\lambda_1}}} \cdot \frac{1}{\frac{1}{p \sqrt{\frac{cB}{\lambda_1}}} + p \sqrt{\frac{cB}{\lambda_1}} + \frac{b_1}{\sqrt{c \frac{B}{\lambda_1}}}},$$

where for helium  $\sqrt{c} = 0.0105$  and for hydrogen  $\sqrt{c} = 0.0149$ .

According to this equation the radiometer pressure at-

tains its maximum when  $p \sqrt{\frac{cB}{\lambda_1}} = 1$ , and the maximum value is determined by

$$\left( \frac{p' - p''}{T_1 - T_0} \right)_{\max} = \frac{1}{4 T_0} (a'_t - a''_t) \frac{1}{2 \sqrt{\frac{cB}{\lambda_1}} + b_1}.$$

By my experiments the quantities  $b_1$  and  $\sqrt{c_1}$  were found to be but little different. If we put  $b_1 = \sqrt{c_1} = \sqrt{\frac{cB}{\lambda_1}}$  the equations become

$$\frac{p' - p''}{T_1 - T_0} = \frac{1}{4 T_0} (a'_t - a''_t) \frac{1}{\sqrt{\frac{cB}{\lambda_1}}} \cdot \frac{1}{1 + p \sqrt{\frac{cB}{\lambda_1}} + \frac{1}{p \sqrt{\frac{cB}{\lambda_1}}}}$$

$$\text{and } \left( \frac{p' - p''}{T_1 - T_0} \right)_{\max} = \frac{1}{12 T_0} (a'_t - a''_t) \frac{1}{\sqrt{\frac{cB}{\lambda_1}}}.$$

Hence, to obtain the greatest radiometer force possible with a plate of a given area, it will be advantageous to divide the area into strips which are as narrow as possible.

### Calculation of the Loss of Heat at Low Pressures.

Let it be assumed that a platinum band many times longer than it is broad is stretched out in the axis of a hollow cylinder, the walls of which are absolutely rough, and the radius of which is large compared to the breadth of the band. The amount of heat measured in erg given off by conduction through the gas from each square cm. of one surface of the band is designated  $q'$ , and that given off from each square cm. of the other surface is termed  $q''$ .

$q$  is used as a common designation for both these quantities.

Further, the following terms are introduced

$p$  = the pressure in bars of the gas at the surrounding cylinder wall,

$N$  = the number of molecules in each ccm. in the places where the pressure is  $p$ ,

$dN$  = the number of the  $N$  molecules having velocities between  $c$  and  $c+dc$ . This number  $dN$  is assumed to be determined by Maxwell's law of the distribution of velocities.

According to the kinetic theory of gases the number of molecules  $d^2n$  impinging on each square cm. of the surface of the body each second, and having angles of incidence situated in the solid angle  $d\omega$  which forms the angle  $x$  with the surface normal, will be

$$d^2n = \frac{1}{4\pi} dN \cdot c \cdot \cos x \cdot d\omega.$$

Each of these molecules gives off the amount of energy  $\frac{1}{2} mc^2$ , when upon impact with the body, it loses its velocity  $c$ , the mass of each single molecule being designated  $m$ . Hence the  $d^2n$  molecules give the body a quantity of heat  $\frac{1}{4\pi} dN c \cos x d\omega \cdot \frac{1}{2} mc^2$ . Since  $d\omega = 2\pi \sin x dx$ , integration with respect to  $x$  gives the quantity of heat  $\frac{1}{8} dNm c \cdot c^2$ .

Integration with respect to  $N$  according to Maxwell's law of distribution will give  $\frac{1}{8} Nmc \bar{c}_0^3$  where  $\bar{c}_0^3$  denotes the mean value of  $c^3$ . According to Maxwell's law of distribution we have  $\bar{c}_0^3 = \frac{1}{2}\pi(\bar{c}_0)^3 = \frac{4}{3}\bar{c}_0 \bar{c}_0^2$ , where  $\bar{c}_0$  denotes the mean value of  $c_0$ , and  $\bar{c}_0^2$  denotes the mean value of  $c_0^2$ . Intro-

ducing this we get that the quantity of heat given off to each square cm. of the body each second by all the gas molecules impinging on it is  $q_{t,1} = \frac{1}{6} Nmc_0^- c_0^2$  the molecules losing their translational energy by the impact. According to the kinetic theory  $p = \frac{1}{3} Nmc_0^2$  hence

$$q_{t,1} = \frac{1}{2} pc_0^-.$$

According to the kinetic theory the number of impacts  $n$ , that is to say, the number of impacts experienced by each square cm. each second, is determined by  $n = \frac{1}{4} Nc_0^-$ . Each molecule impinging on the body will thus in mean give off a quantity of heat  $\frac{q_{t,1}}{n} = \frac{2}{3} mc_0^2$ . If the body has the same temperature as the surroundings, each molecule must carry away such an average quantity of energy from the body that the whole transfer of heat will be zero, hence the previously found amount of energy  $\frac{q_{t,1}}{n}$ .

From this it may be inferred that a quite similar expression only with other values for  $c^2$  must apply when the body has not the same temperature as the surroundings, if only it is assumed that the velocities of the molecules leaving the body are distributed according to the same law as that of the incident molecules, that is, according to Maxwell's law. If the velocities of the departing molecules are termed  $c_2$ , each of them will, consequently, carry away from the body an amount of energy whose mean value will be  $\frac{2}{3} mc_2^2$ . Hence at each fully accomplished molecule impact the body will lose in all the amount of energy  $\frac{2}{3} m(c_2^2 - c_0^2)$  and since the number of impacts is  $n = \frac{1}{4} Nc_0^-$ , the whole amount of heat  $q_t$  which the body gives off to

the surrounding gas from each square cm. and during each second will be

$$q_t = \frac{1}{6} N m c_0^- c_0^{\overline{2}} \left( \frac{c_2^{\overline{2}}}{c_0^{\overline{2}}} - 1 \right).$$

Our assumption that the same law of distribution of velocities holds good both for the incident and the departing molecules, may be expressed as follows. If there is, among the incident molecules, a fraction  $\frac{dN}{N}$  having velocities between  $c_0$  and  $c_0 + dc_0$ , there will, among the departing molecules, be found the same fraction having velocities between  $c_2$  and  $c_2 + dc_2$ , where  $\frac{c_2}{c_0} = \frac{dc_2}{dc_0} = k_t$ ,  $k_t$  being a constant. This does not by any means imply that the same molecules which impinge on the body with the velocity  $c_0$ , must also depart with the velocity  $k_t c_0$ . The molecules departing with this latter velocity may very well be quite a different group to the one impinging on the body with the velocity  $c_0$ . Thus putting  $c_2 = k_t c_0$  we have also  $c_2^- = k_t c_0^-$  and  $c_2^{\overline{2}} = k_t^2 c_0^{\overline{2}}$ . Substituting this in the expression for  $q_t$ , we get

$$q_t = \frac{1}{6} N m c_0^- c_0^{\overline{2}} (k_t^2 - 1)$$

or, since  $p = \frac{1}{3} N m c_0^{\overline{2}}$

$$q_t = \frac{1}{2} p c_0^- (k_t^2 - 1).$$

If a molecule, in addition to its translational energy  $e_t$ , also possesses an internal energy  $e_i$ , e. g. rotational energy, which may be lost or changed by impact with a solid body, this internal energy must also be taken into account.  $c_p$  and  $c_v$  denoting the specific heat of the gas at constant pressure and constant volume respectively, we have

$\frac{\bar{e}_t + \bar{e}_i}{\bar{e}_t} = \frac{\frac{2}{3}}{\frac{c_p}{c_v} - 1}$  from which  $\bar{e}_i = \frac{\frac{5}{3} - \frac{c_p}{c_v}}{\frac{c_p}{c_v} - 1} \cdot \bar{e}_t$ . If we put

$f = \frac{\frac{5}{3} - \frac{c_p}{c_v}}{\frac{c_p}{c_v} - 1}$  we get  $\bar{e}_i = f\bar{e}_t$ . We will now assume that  $e_i$  is

distributed according to Maxwell's law, but entirely independent of  $e_t$ . Hence, since we have  $\bar{e}_t = \frac{1}{2}mc_0^2$  each molecule impinging on the body will, in losing its internal energy, give off an amount of heat whose mean value will be  $\bar{e}_2 = \frac{1}{2}mc_0^2f$ , and the number of impacts being  $n = \frac{1}{4}N\bar{c}_0$ , the whole amount of heat given off by the gas as originating from internal energy will be

$$\frac{1}{8}Nm\bar{c}_0\bar{c}_0^2f = \frac{3}{8}p\bar{c}_0 \cdot f.$$

As the molecules leave the body and thus acquire internal energy, which we assume to be distributed according to Maxwell's law, each of them will in mean value carry with it an amount of energy proportional to  $e_i$ , and which may consequently be put equal to  $\frac{1}{2}mc_0^2k_i^2f$ . Multiplying by the number of impacts  $N = \frac{1}{4}N\bar{c}_0$ , we get for the energy thus carried away by the gas from each square cm. in each second  $\frac{1}{8}Nm\bar{c}_0\bar{c}_0^2k_i^2f = \frac{3}{8}p\bar{c}_0k_i^2f$ . Deducting from this the amount of energy given off by the molecules until they had lost their internal energy, we get that the change in the internal energy of the molecules caused by the impacts will involve a total loss of heat for the body which will be, for each square cm. and each second

$$q_i = \frac{1}{8} N m c_0^- c_0^2 f (k_i^2 - 1) = \frac{3}{8} p c_0^- f (k_i^2 - 1).$$

The sum  $q_t + q_i = q$  will be the total amount of heat carried away from each square cm. of the surface of the body in each second: accordingly it will be

$$q = \frac{1}{2} p c_0^- \left( k_t^2 - 1 + \frac{3}{4} f (k_i^2 - 1) \right).$$

If we can put  $k_t = k_i = k$  here, we get

$$q = \frac{1}{2} p c_0^- \left( 1 + \frac{3}{4} f \right) (k^2 - 1).$$

If we had assumed that  $e_i = f e_t$  for each separate molecule,  $f$  would have to be substituted for  $\frac{3}{4} f$  in this expression.

Imagining the possibility that  $k_t$  and  $k_i$  might be different, we attribute to the departing molecules a temperature  $T_t$ , taking only the translational energy into account, and another temperature  $T_i$ , taking only the internal energy into account. We put  $\frac{T_t}{T_0} = \frac{c_2^2}{c_0^2} = k_t^2$  and similarly  $\frac{T_i}{T_0} = k_i^2$ . This may also be expressed by assuming that different coefficients of accommodation  $a_t$  and  $a_i$  hold good for the translational energy. In accordance with the definition we have  $a_t = \frac{T_t - T_0}{T_1 - T_0}$  and  $a_i = \frac{T_i - T_0}{T_1 - T_0}$  which gives the following relations between  $k$  and  $a$

$$k_t^2 - 1 = a_t \frac{T_1 - T_0}{T_0} \quad \text{and} \quad k_i^2 - 1 = a_i \frac{T_1 - T_0}{T_0}.$$

Introducing this in the expression for  $q$ , we get

$$q = \frac{1}{2} p c_0^- \frac{T_1 - T_0}{T_0} \left( a_t + \frac{3}{4} f a_i \right).$$

Finally, introducing the value  $\bar{c}_0 = 14550 \sqrt{\frac{T_0}{M}}$  known from the kinetic theory, where  $M$  is the molecular weight of the gas, we get

$$q = 7275 \frac{P}{\sqrt{MT_0}} (T_1 - T_0) \left( a_t + \frac{3}{4} f a_i \right).$$

If we have  $a_t = a_i = a$ , we get

$$q = 7275 \frac{P}{\sqrt{MT_0}} (T_1 - T_0) \left( 1 + \frac{3}{4} f \right) a,$$

where for a monatomic gas like helium we have  $f = 0$ . The expression thus found agrees with the one previously found by me for the molecular conduction of heat. If  $a_t$  and  $a_i$  are different, the latter expression may be employed if it is kept in mind that  $a$  is defined by

$$a = \frac{a_t + \frac{3}{4} f a_i}{1 + \frac{3}{4} f}.$$

On fixing the value of  $f$  for hydrogen it should, strictly speaking, be taken into account that the specific heat of hydrogen, and with it  $f$ , increases with increasing temperature, since the temperature for which we introduce  $f$  is the one at which the molecules depart from the heated body. In my experiments this temperature lies between  $30^\circ$  and  $100^\circ$  Celsius, the very range within which I have not been able to find good measurements of the temperature coefficient of the specific heat. This latter, however, will hardly exceed 0.0002, and if we entirely neglect it, the error introduced in  $f$  will presumably be less than 2 p. c.

and the error in  $a$  less than 0.7 p. c. We will therefore regard  $f$  as a constant within the range of temperatures here employed.

$f$  might be found from values of  $C_v$ . Thus by M. TRAUTZ and K. HEBBEL<sup>1</sup> it has been found to be  $C_v = 4.810$  kal./mol. grad at 16° C. If we put the gas constant  $R = 1.986$ , and keep in mind that we must here have  $C_p - C_v = R$ , we get  $f = \frac{2}{3} \cdot \frac{C_v}{R} - 1$  and consequently  $\frac{C_p}{C_v} = 1.4130$  and  $f = 0.6146$ . At 16° SCHEEL and HEUSE<sup>2</sup> found  $C_v = 4.875$  from which  $\frac{C_p}{C_v} = 1.4074$  and  $f = 0.6364$ . LUMMER and PRINGSHEIM<sup>3</sup> found  $\frac{C_p}{C_v} = 1.4084$ , from which  $C_v = 4.863$  and  $f = 0.6325$ . This latter value will be employed as it is in good accord with the previous one. If, instead, we had employed  $f = 0.6146$ , the values for  $a$  would only have been increased by 1 p. c., while  $f = \frac{2}{3}$  would diminish the values found for  $a$  by 1.7 p. c. While thus the uncertainty of  $f$  does not essentially influence the determination of  $a$ , it would be different if we had reason to suppose that we must put  $e_i = fe_t$  for each single molecule in calculating the amount of heat given off. If this were done, all the values for the coefficient of accommodation  $a$  found for hydrogen in heat conduction experiments would have to be multiplied by 0.942 or reduced by 5.8 p. c. Such a change would reduce the agreement found for hydrogen between  $a' - a''$  and  $a'_t - a''_t$ , which would seem to indicate that we are justified in assuming that the internal energy  $e_i$  of the molecules is distributed quite independently of the distribution of the translational energy  $e_t$ .

<sup>1</sup> Ann. d. Phys. **74**, 1924, p. 320.

<sup>2</sup> Ann. d. Phys. **40**, 1913, p. 492.

<sup>3</sup> Wiedemann's Ann. **64**, 1898, p. 555.

If  $f = 0.6325$ , we get  $1 + \frac{3}{4}f = 1.4744$  and the expression for  $q$

$$q = 0.7372 p \bar{c}_0 (k^2 - 1)$$

$$q = 10726 p (T_1 - T_0) \frac{1}{\sqrt{MT_0}} a.$$

From this expression for  $q$  we find the molecular conduction of heat by dividing by  $p(T_1 - T_0)$ . Hence it will be  $10726 \frac{1}{\sqrt{MT_0}} a$  and with the stated definition of  $a$  must be anticipated to be independent of the temperature  $T_1$  of the plate. If, on the other hand, a coefficient of accommodation  $a$  had been defined by the equation

$$a_1 = \frac{\sqrt{T_2} - \sqrt{T_0}}{\sqrt{T_1} - \sqrt{T_0}} = \frac{\bar{c}_2 - \bar{c}_0}{\bar{c}_1 - \bar{c}_0} = \frac{\frac{k-1}{\bar{c}_0}}{\frac{\bar{c}_1}{\bar{c}_0} - 1} = \frac{k-1}{\sqrt{\frac{T_1}{T_0}}} - 1$$

the expression for  $q$  for small values  $T_1 - T_0$  becomes

$$q = 10726 p (T_1 - T_0) \frac{1}{\sqrt{MT_0}} a_1 \left( 1 - (1 - a_1) \frac{1}{4 T_0} (T_1 - T_0) \right).$$

Since  $a_1$  can neither become 0 or 1, it will be seen that with this definition of the coefficient of accommodation,  $q$  will be dependent on the temperature of the plate since the quantity  $(1 - a_1) \frac{1}{4 T_0}$  may be designated as a temperature coefficient.

For hydrogen we put  $M = 2.016$ , which gives

$$q = 7555 p (T_1 - T_0) \frac{1}{\sqrt{T_0}} a,$$

which for  $T = 293$  gives

$$q = 441.4 p (T_1 - T^0) a \text{ for hydrogen, and}$$

$$q = 212.5 p (T_1 - T_0) a \text{ for helium,}$$

since  $M = 4.00$ ,  $f = 0$  for this gas.

### Calculation of the Molecular Radiometer Force.

We will now calculate the pressure with which the gas acts on the band mentioned in the previous part, applying the suppositions and terms made use of in the above.

We shall first calculate that part of the pressure which originates from the fact that the molecules lose their velocity  $c_0$  upon impact with the band, and next the part originating from the fact that they leave the band with another velocity  $c_2$ .

A number of molecules  $d^2 n = \frac{1}{4\pi} dN \cdot c \cdot \cos x \cdot d\omega$  strikes each square cm. of the band each second coming from the solid angle  $d\omega$  with velocities between  $c$  and  $c + dc$ . Each of these molecules, before its velocity has become 0, gives off a quantity of motion by the impact whose component in the directions of the surface normal is  $mc \cdot \cos x$ . If we calculate  $d^2 n mc \cdot \cos x$ , and integrate with respect to  $x$  and  $N$ , we get  $\frac{1}{6} N m \bar{c}_0^2 = \frac{1}{2} p$ . This was only what we might have anticipated, for the part of the pressure here calculated must be quite independent of whether or not there is equilibrium of temperature, and if there is equilibrium of temperature, half the pressure, that is,  $\frac{p}{2}$ , must originate from the fact that the molecules lose their velocity, while the other half originates from the fact that they acquire a new velocity of equal mean value. Since the number of impacts  $n = \frac{1}{4} N \bar{c}_0$ , each of the molecules impinging on

the band will thus make a contribution to the pressure whose mean value is  $\frac{2}{3}m\frac{\bar{c}_0^2}{c_0}$ . This latter expression of course also holds good for the departing molecules if there is equilibrium of temperature, so if the velocities had been  $c_2$  instead of  $c_0$ , each molecule would have contributed  $\frac{2}{3}m\frac{\bar{c}_2^2}{c_2}$  at its departure. In the case under consideration, however, the number of impacts is not  $\frac{1}{4}N\bar{c}_2$  but  $\frac{1}{4}N\bar{c}_0$ , so for this part of the pressure we get  $\frac{1}{6}Nm\frac{\bar{c}_2^2}{c_2}\bar{c}_0$ . As in the calculation of the loss of heat we put  $c_2 = k_t c_0$ ,  $\bar{c}_2 = k_t \bar{c}_0$ ,  $\bar{c}_2^2 = k_t^2 \bar{c}_0^2$ , which gives  $\frac{1}{6}Nm\bar{c}_0^2 k_t = \frac{1}{2}pk_r$ . Adding this to the part of the pressure  $\frac{1}{2}p$  found above, we get that the entire pressure  $p'$ , with which the gas acts on the plate, is

$$p' = \frac{1}{2}p(k_t + 1).$$

The increase of pressure  $p' - p$  originating from heating will thus be  $p' - p = \frac{1}{2}p(k_t - 1)$ , and hence  $p'(p' - p) = \frac{1}{4}p^2(k_t^2 - 1)$ . For the loss of heat  $q$ , we found  $q = \frac{1}{2}pc_0\left(1 + \frac{3}{4}f\right)(k^2 - 1)$  so we have the following relation

$$\frac{q}{p'(p' - p)} = \frac{2\bar{c}_0}{p}\left(1 + \frac{3}{4}f\right)$$

which is anticipated to be valid independently of the nature of the surface of the band.

In the expression found for  $p'$  we introduce the coefficient of accommodation  $a_t$ , as previously putting  $k_t^2 - 1 = a'_t \frac{T_1 - T_0}{T_0}$  which gives

$$p' = \frac{1}{2} p \left( \sqrt{1 + a'_t \left( \frac{T_1 - 1}{T_0} \right)} + 1 \right).$$

Hence

$$p' - p = \frac{1}{2} p \left( \sqrt{1 + a'_t \left( \frac{T_1 - 1}{T_0} \right)} - 1 \right) \text{ and}$$

$$p' (p' - p) = \frac{1}{4} p^2 a'_t \frac{T_1 - T_0}{T_0}$$

and for small values of  $T_1 - T_0$

$$p' - p = \frac{1}{4} a'_t \frac{T_1 - T_0}{T_0} p.$$

In the preceding part the coefficient of accommodation  $a_t$  was defined as the ratio between two temperature differences. If it had been defined as the ratio between two differences of molecular velocity, putting

$$a_{1,t} = \frac{\sqrt{T_2} - \sqrt{T_0}}{\sqrt{T_1} - \sqrt{T_0}} = \frac{k_t - 1}{\sqrt{\frac{T_1}{T_0}} - 1}$$

we should find

$$p' = p \left( 1 + \frac{1}{2} a_{1,t} \left( \sqrt{\frac{T_1}{T_0}} - 1 \right) \right) = p \left( 1 + \frac{1}{2} a_{1,t} \frac{T_1 - T_0}{\sqrt{T_0} (\sqrt{T_1} + \sqrt{T_0})} \right).$$

I have not attempted to measure directly the pressure  $p'$ , but  $p' - p''$ , the difference of pressure between the two sides of the same band, one side of which was bright while the other was blackened, so that the two sides have different coefficients of accommodation  $a'_t$  and  $a''_t$ . The preceding equations give

$$p' - p'' = \frac{1}{2} p (k'_t - k''_t)$$

or

$$p' - p'' = \frac{1}{2} p \left( \sqrt{1 + a'_t \left( \frac{T_1}{T_0} - 1 \right)} - \sqrt{1 + a''_t \left( \frac{T_1}{T_0} - 1 \right)} \right)$$

which may also be written

$$p' - p'' = \frac{1}{2} p \frac{T_1 - T_0}{T_0} \frac{1}{\sqrt{1 + a'_t \left( \frac{T_1}{T_0} - 1 \right)} + \sqrt{1 + a''_t \left( \frac{T_1}{T_0} - 1 \right)}} (a'_t - a''_t).$$

The quantity  $p' - p''$  is designated as the radiometer pressure.

For small values of  $T_1 - T_0$  this will be approximately

$$p' - p'' = \frac{1}{4} p \frac{T_1 - T_0}{T_0} (a'_t - a''_t) \frac{1}{1 + \frac{1}{4} (a'_t + a''_t) \frac{T_1 - T_0}{T_0}}.$$

For  $a'_t + a''_t = 1$ , which holds good approximately in my experiments, and for  $T_0 = 293$  the expression will be

$$p' - p'' = \frac{1}{4} p \frac{T_1 - T_0}{T_0} (a'_t - a''_t) \frac{1}{1 + 0.000853 (T_1 - T_0)}.$$

If the second definition of the coefficient of accommodation had been applied and  $a_{1,t}$  introduced, we should find

$$p' - p'' = \frac{1}{2} p \frac{T_1 - T_0}{T_0} \frac{1}{\sqrt{\frac{T_1}{T_0} + 1}} (a'_{1,t} - a''_{1,t}).$$

This becomes approximately

$$p' - p'' + \frac{1}{4} p \frac{T_1 - T_0}{T_0} (a'_{1,t} - a''_{1,t}) \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \frac{T_1 - T_0}{T_0}}.$$

As will be seen, this is the same expression as we get from the above by putting  $a' + a'' = 1$ . It follows from

this that my radiometer experiments cannot be expected to show which of the two definitions of the coefficient of accommodation is the best.

The preceding considerations only hold good when we can disregard the mutual collision of the molecules. Hence, if we wish to find  $a$  in a series of experiments at different pressures, we must find, by extrapolation, the value towards which  $a$  converges when  $p$  approximates to 0.

In order to settle whether the coefficient of accommodation  $a_i$  for the internal energy for hydrogen is equal to the coefficient of accommodation  $a_t$  for the translational

$$\text{energy, we determine } a' = \frac{a'_t + \frac{3}{4}fa'_i}{1 + \frac{3}{4}f}$$

by the loss of heat

from the blackened side of the plate, and the corresponding quantity  $a''$  for the bright side of the plate. From this we find  $a' - a''$ . By measurement of the radiometer pressure we determine  $a'_t - a''_t$ , and if this equals  $a' - a''$ , we may anticipate that  $a'_t = a'_i$  and  $a''_t = a''_i$ .

We may remark that the theoretical consideration leading to the expression for  $p'$  and hence for  $p' - p''$ , would be quite the same if we had assumed

- 1) that both sides of the plate had a surface of the same nature
- 2) that both sides of the plate were quite rough so that  $a = 1$
- 3) that the two sides of the plate had different temperatures  $T'_1$  and  $T''_1$ .

From this it will appear that, even if we measured  $T'_1$  and  $T''_1$ , we should not arrive at any theoretical expression for  $p' - p''$ , if we had not  $a = 1$  on both sides. This is

not usually the case in the ordinary radiometers, in which the wings are double and one side is bright, the other blackened. By radiation we then get a difference in temperature between the two sides and in addition a difference between the coefficients of accommodation of the two sides. In this way the radiometer pressure becomes large, but it is a very complex phenomenon as temperature differences in the surrounding glass walls must also be taken into account.

In my experiments a simple calculation shows that the difference in temperature between the sides of the plate is so small that the radiometer pressure originating therefrom is smaller than the pressure originating from the emission of heat radiation, and this pressure is quite negligible compared with the radiometer pressures measured.

### The Coefficient of Accommodation for single Impacts.

When a gas molecule impinges on the surface of a solid body, it is conceivable that the roughness of the surface will cause the gas molecule to enter in between the molecules of the solid body and rebound a number of times from them before again leaving the surface. It has been thus explained that a kind of adsorption takes place before the molecule is again released. As the exchange of energy between gas molecules, especially hydrogen molecules, and solid platinum has proved to be very imperfect, it must be presumed that the time during which the gas molecule remains in the adsorbed state is so short that it has only time to collide a few times with the platinum atoms. In other words, it is hardly in this case an adsorption effect, more probably we must suppose that some

of the gas molecules get into the depressions in the surface of the platinum and rebound there some few times before leaving the surface.

Let us suppose that a platinum plate has a temperature such that the molecules of the surrounding gas would have the mean velocity  $\bar{c}_1$  if there were equilibrium of temperature between the gas and the platinum. Let us suppose that a group of gas molecules which all have the velocity  $c_0$  strike the platinum and rebound  $n$  times from the platinum surface before flying off with a velocity whose mean value will be denoted by  $c_n$ . If  $c_0 \leq \bar{c}_1$  we must also have  $c_n \leq \bar{c}_1$ , and we must have that the greater  $n$  becomes the more will  $c_n$  approximate to  $\bar{c}_1$ . It will be simplest to assume that for each addition impact of the molecules their velocities  $c_n$  will be augmented by a quantity  $dc_n$  which is proportional to the amount  $(\bar{c}_1 - c_n)$  lacking in the final velocities  $\bar{c}_1$  reached by the molecules. This gives the equation

$$\frac{dc_n}{dn} = (\bar{c}_1 - c_n) k,$$

where  $k$  is a constant valid for the gas and the solid body and independent of the roughness of the surface.

Integration from  $n = 0$  to  $n = n$  gives

$$\bar{c}_1 - c_n = (\bar{c}_1 - c_0) e^{-kn} \text{ from which } c_n - c_0 = (\bar{c}_1 - c_0)(1 - e^{-kn}).$$

If the energy of the molecules had been introduced into the differential equation, the squares of the velocities being substituted for the velocities, the last equation would become

$$c_n^2 - c_0^2 = (\bar{c}_1^2 - c_0^2)(1 - e^{-kn}).$$

Summing over all the velocities  $c_0$ , we get

$$\bar{c_n^2} - \bar{c^2} = (\bar{c_1^2} - \bar{c^2}) (1 - e^{-kn}).$$

We have, however,  $\frac{\bar{c_n^2} - \bar{c_0^2}}{\bar{c_1^2} - \bar{c_0^2}} = \frac{T_n - T_0}{T_1 - T_0}$  and according to the definition, this quantity equals the coefficient of accommodation  $a$ , hence we have  $a = 1 - e^{-kn}$  and  $kn = -\log_e(1-a)$ . Consequently, if for a bright surface we have  $a = a''$  and  $n = n''$  and for a rough surface  $a = a'$  and  $n = n'$  we get

$$a' - a'' = e^{-kn''} - e^{-kn'} \quad \text{and} \quad \frac{n'}{n''} = \frac{\log(1-a')}{\log(1-a'')}.$$

This consideration thus gives the ratio  $\frac{n'}{n''}$  determined by the coefficients of accommodation measured, but it gives us no direct information of the quantity  $n''$ ,  $k$  being an unknown.

If, for a diatomic gas, we denote the coefficient of accommodation for the translational energy by  $a_t$  and that for the internal energy by  $a_i$ , and the corresponding values for  $k$  by  $k_t$  and  $k_i$ , and we have two surfaces of different degrees of roughness, the coefficients of accommodation  $a'$  and  $a''$  determined by the conduction of heat from each of the surfaces will be given by

$$a' = \frac{a'_t + \frac{3}{4}fa'_i}{1 + \frac{3}{4}f} \quad \text{and} \quad a'' = \frac{a''_t + \frac{3}{4}fa''_i}{1 + \frac{3}{4}f}.$$

If, for a diatomic gas, we put  $f = \frac{2}{3}$ , the equations will be

$$a' = \frac{1}{3} (2a'_t + a'_i) \quad a'' = \frac{1}{3} (2a''_t + a''_i).$$

If  $a'$  and  $a''$  have been determined by heat conduction experiments, we have the four unknowns  $a'_t$ ,  $a''_t$ ,  $a'_i$  and  $a''_i$  in the two equations. A third equation may be arrived at by determining  $a'_t - a''_t$  by radiometer experiments, and, finally, a fourth equation expresses the fact that  $\frac{n'}{n''}$  must have the same value for the translational and the internal energy, both these forms of energy being exchanged with the platinum at the same impacts. The fourth equation will be

$$\frac{\log (1-a'_t)}{\log (1-a''_t)} = \frac{\log (1-a'_i)}{\log (1-a''_i)}.$$

This latter equation will for the most part only be applicable in practice when all values of  $a$  differ so much from 1 that  $1-a$  may be determined with a reasonable percentage of accuracy, and this was not the case in my experiments.

### Apparatus.

The platinum bands employed in making the measurements, five in all, were enclosed in two glass vessels which communicated with each other by means of a glass tube. From the latter a tube communicated with a pipette system and a pump. The tube was further provided with a trap kept cool in liquid air. Of the five platinum plates the two formed the sides of a torsion balance which was placed in one of the glass vessels. This consisted of a glass cylinder  $C$  (fig. 2) 26 cm. high and with an internal diameter of 23 cm. The edge of the cylinder was ground level and covered with a sheet of plate glass  $G$  (2 cm. thick) and fastened with picein to the cylinder so as to be air-tight. A hole was bored in the middle of the glass plate

over which was placed a tube  $R_1$  25 cm. high and 3 cm. wide furnished with a plane-parallel window for the reading of the torsion balance. In other holes in the glass lid

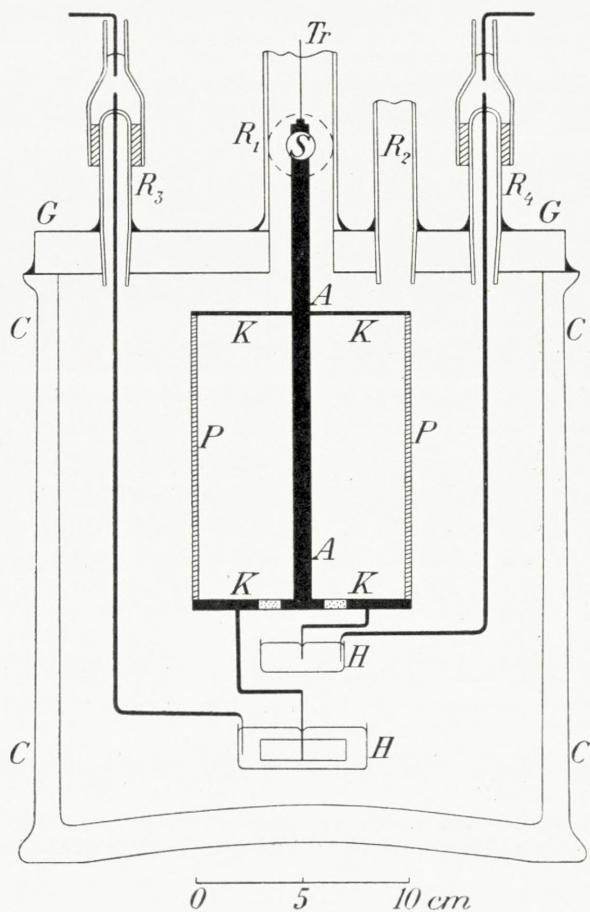


Fig. 2.

ground glass tubes could be inserted, one of which  $R_2$  served to communicate with the other parts of the system, while two others  $R_3$  and  $R_4$  served as communication for the electric current to be sent through the platinum bands. The arrangement of the torsion balance will appear from fig. 2. The suspension wire  $Tr$  was of Wolfram. Its length

was 11.97 cm. and its thickness was stated by the manufacturers to be  $50\ \mu$ . The mirror  $S_1$  was placed on a rod of aluminium  $A$  carrying two transverse rods of copper  $K$ . The lower transverse rod was, however, in isolated connection with the aluminium rod by intermediate pieces of mica. The platinum bands  $P$  were soldered to the ends of the copper rods. As shown in the figure, the conduction of the current takes place through two vessels with mercury  $H$  placed below, the current passing up through one band and down through the other. On account, amongst other things, of the rigidity of the mercury surfaces the torsion balance was made rather large. Thus the length of the platinum bands was c. 13.6 cm., their distance c. 10 cm. All dimensions were accurately measured, thus the length of one band was found to be 13.60 cm., its breadth 0.2488 cm., while the length of the other was 13.61 cm., its breadth 0.2569 cm. Hence the sum of the areas of the two plates ( $\text{length} \times \text{breadth}$ ) will be  $6.88 \pm 0.01\ \text{cm}^2$ , so that a force of 1 dyn/cm<sup>2</sup> at right angles to the plates will give a torsion moment about the axis of  $34.61 \pm 0.07\ \text{dyn/cm}$ . The platinum bands were of physically pure platinum from Heräus, their thickness was determined by weighing to be 0.00261 mm. A series of measurements of the electrical resistance of a band cut out of the same larger sheet as those mentioned here, gave the following temperature dependency  $r_t = r_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$  where  $\alpha = 0.0039791$  and  $\beta = -92.10^{-8}$ . These constants for the temperature dependence of the resistance also apply to the other bands employed.

Before the apparatus was put together, the torsion moment of the suspension wire was determined without the aid of the two vessels of mercury. The period of oscil-

lation was determined partly for the naked system, partly for the system with a convenient load so that its moment of inertia received a known increase. From this the moment of inertia of the naked system was found to be  $I = 80.06 \pm 0.34$  g. cm.<sup>2</sup> with the period of oscillation  $\tau = 9.505 \pm 0.003$  seconds, and the moment of torsion  $D$  for the angle  $l$ , determined by  $D = \pi^2 \frac{I}{\tau^2}$  was found to be  $D = 8.246 \pm 0.047$  dyn cm/angle.

In the actual measurements of the radiometer pressure the deflection of the torsion balance was measured by a reading telescope with a scale distance of 100.0 cm. A radiometer pressure of  $P$  dyn/cm.<sup>2</sup> acting on the plates would thus cause a deflection of  $\alpha$  cm. on the scale (reduced to angular measure where  $P$  and  $\alpha$  are connected by the equation  $P \cdot 34.61 = \frac{\alpha}{200} \cdot 8.246$  from which

$$P = \alpha \cdot (0.001264 \pm 0.000009),$$

where the uncertainty in the constant is thus c. 0.7 p. c.

The platinum bands of this apparatus were bright on one side and blackened with platinum black on the other. The layer of black was not very thick, lest the outer layer should have another temperature than the plate itself. Hence further blackening, e. g. with lamp black, was dispensed with. The bands were quite black to look at, and were of course placed in the torsion balance in such a way that increased pressure on the blackened sides would give torsion moments in the same direction for both plates.

With the apparatus here described, which we shall term the swinging apparatus in the following, the difference in pressure between the bright and the blackened sides of the bands, may, as will appear from the preceding

part, be measured by deflection. This difference in pressure  $p' - p$  will in the following be termed the radiometer pressure. Further, by measuring the electrical resistance of the bands, their mean temperature may be found, and by measuring in addition the fall of potential the amount of electrical energy transformed to heat in the bands per second may be found, and this is again used to find the amount of heat given off to the surrounding gas per second from each  $\text{cm}^2$  of the bands.

The remaining three of the five platinum bands were placed in a special glass container (fig. 3) consisting of a glass cylinder  $G$  closed at the bottom, 28 cm. long, and with an internal diameter of c. 6.5 cm. At the top the cylinder was closed so as to be airtight with a ground top-piece  $Sc$  with some narrower tubes. One of them  $R_1$  communicated with the rest of the apparatus the other four (in the figure are only shown two of them  $R_2$  and  $R_3$ ) served to conduct an electrical current to the bands as shown in the figure. The bands  $P$  were extended in a frame of copper wire 5 mm. thick, and were all three soldered to the lower short side of the frame. At the top the bands were soldered to small pieces of metal which were isolated and carried

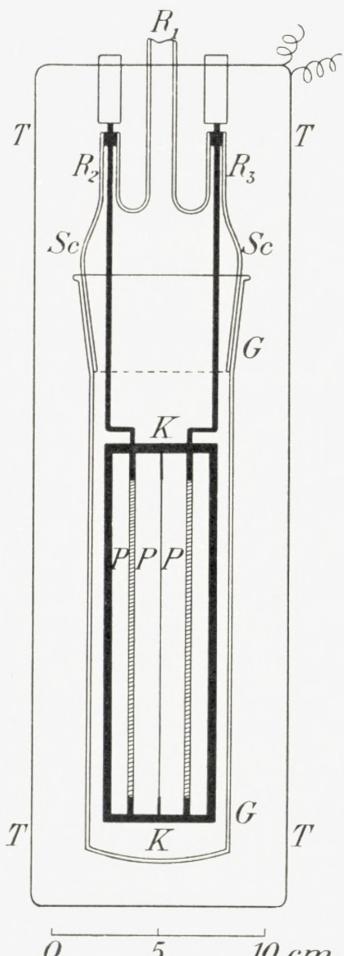


Fig. 3.

conduct an electrical current to the bands as shown in the figure. The bands  $P$  were extended in a frame of copper wire 5 mm. thick, and were all three soldered to the lower short side of the frame. At the top the bands were soldered to small pieces of metal which were isolated and carried

through the upper short side of the frame. From these three pieces of metal and from the frame itself conducting wire was carried out through the apparatus so that measurements could be made for the band considered. The glass cylinder was placed in a somewhat larger glass vessel containing water, so that the temperature of the surroundings could be conveniently measured.

The band nearest one of the long sides of the frame had the surface turned forward, and was blackened with platinum black on both sides. The band nearest the other long side of the frame had also the surface turned forward and was bright on both sides. The band in the middle, had the edge turned forward and was blackened on one side and bright on the other. The object of turning the two other bands in the way described was as much as possible to prevent any action on the middle band as it is this band only which will serve to measure the radiometer pressure. If an electric current is passed through the band and the current is increased until the electrical resistance, and with it the mean temperature of the band, has reached the value  $r$  which is desired, and the current  $i_1$  is measured, the temperature of the band and the heat it gives off may be found. The pressure on its blackened side being greater than that on its bright side, it will curve out, and if a microscope is focussed on the edge of the band near its middle, a deflection will be observed. The size of this deflection is not determined by the amount of the radiometer pressure only, but also by the tightening of the band and the increase of its length caused by heating. Hence measurement of the deflection is no good method of finding the radiometer pressure. Since, however, an electric current passes through the band, the strength of

which may be accurately measured, a magnetic field is a well-suited means to restore the band to the position of equilibrium, and it is only necessary to know the requisite magnetic field in order to find the radiometer pressure. The magnetic field was produced by an electric current in a coil of wire consisting of 36 turns placed close together in two layers. Each turn approximated to a rectangle 40 cm. in height and 12 cm. in breadth, so that the turns could be just placed round the apparatus with the plane of the turns passing approximately through the platinum bands. By measuring the period of oscillation of a small magnet, and by calculation by means of the dimensions of the coil of wire, it was found with good agreement that the magnetic field produced by a current of 1 amp. in that place in the coil where the middle of the middle band is found, was 2.400 gauss. If the current in the band be  $i_1$  and the current passed through the coil of wire  $i_2$ , in order to restore the band to the position of equilibrium, each cm. of the length of the band will be acted upon by the radiometer force  $0.2400 i_1 i_2 \sin \alpha$ , where  $\alpha$  is the angle between the axis of the microscope, which coincides with the plane of the band, and the plane of the coil of wire. This angle was found to be  $88.7^\circ$ . If  $B$  is the breadth of the band, which was found by measurement to be  $0.2484 \pm 0.0003$  cm., the radiometer pressure will be  $P = \frac{0.2400}{B} \sin \alpha i_1 i_2$  or substituting the numerical values  $P = 0.9659 i_1 i_2$ . The length of this band was 15.31 cm., the thickness 0.0002638. The constants for the bright band were: length 15.40 cm., breadth 0.2495 cm., thickness 0.2611, and for the band blackened on both sides: length 15.20 cm., breadth 0.2444 cm., thickness 0.0002632 cm.

**Electrical Measurements.** The conducting wires both in the fixed and the swinging systems were connected with cups of mercury outside the glass apparatus in order to enable the convenient changing of the measuring apparatus from one band to another. The band formed one side of a Thomson resistance bridge. Before the current was put on, the bridge was set to the resistance which the plate was to have, the resistance of the connecting wire being taken into account, and the strength of the current was now changed until the bridge galvanometer showed no deflection. In this way the current will not pass through the band any longer than necessary, and it will only be necessary to operate with some few, previously determined, temperatures of the band. The fall of potential in the platinum band was measured on a potentiometer, and was thus compared with a Weston standard cell kept at a constant temperature. For in spite of the small temperature coefficient of this cell, it had proved rather sensitive to variations in temperature. Although much care was thus taken and the usual precautions were observed with regard to thermo-forces etc., it turned out that the accuracy in the measurement of the heat given off by the band was only just what must be strictly required. This is due to the fact that the radiation of heat from the band in many cases constitutes by far the greater part of the loss of heat. Current reversers were placed in the system, so that measurement was always made with currents in opposite directions. This is of special importance in measuring the radiometer force in order to eliminate the effect of the earth's magnetic field which, though it was in great part compensated for by a permanent magnet, will still act on the current in the band. The strength of

the current  $i_2$  passed through the coil to compensate for the radiometer force in the central band was measured by a precision ammeter.

The object in using two different methods of measuring the radiometer pressure was partly to ensure verification, and partly to employ two different degrees of sensitivity. For the swinging system is much more sensitive than the fixed band, but on the other hand it is unsuited for measuring such large radiometer pressures that the scale passes outside the field of vision in the telescope. A fairly high degree of sensitivity was chosen for the swinging system precisely with the object of rendering possible measurement at low pressures, and a change of sensitivity by the insertion of a thicker suspension wire was out of question as, owing to the giving off of adsorbed gas, the whole apparatus must be left for some months with vacuum before it could be worked at such low pressures as a few bars. Within the range in which the radiometer pressure approaches its maximum, heating of the bands of the oscillating system to c.  $5^\circ$  will bring the scale out of the field of vision. Hence the range of measurement of the swinging system was increased in the following way.

Two large coils of wire were placed close by the large glass cylinder with their ends directed towards the oscillating system. An electric current  $i_2$  which could be measured by a precision ammeter could be passed through the coils. The current produces a magnetic field proportional to  $i_2$ , and if  $i_1$  is the current in the band, this will be influenced by a force proportional to  $i_1 i_2$ . The measuring was done as follows. First the position of equilibrium with  $i_1 = 0$  and  $i_2 = 0$  was determined. A current was then passed through the bands which were thus heated and

influenced by the radiometer force. The current is increased to  $i'_1$ , which is so large that the deflection  $a$  just does not exceed the scale. A current  $i'_2$  was then passed through the coil by which the swinging system is influenced by a moment  $ki'_1 i'_2$ , and  $i'_2$  is so adjusted as to produce a deflection  $b$ , in the opposite direction of the deflection  $a$ , and likewise as large as possible. The turning moment originating from the magnetic force, which is proportional to  $i'_1 i'_2$  has thus produced the deflection  $a + b$ , and as might be anticipated, a constant ratio  $k$  between  $a + b$  and  $i'_1 i'_2$  has been found. If now the current  $i_1$  required to obtain the desired temperature is passed through the bands, the magnetising current  $i_2$  will be thus adjusted that a suitable small deflection  $c$  will be obtained. The turning moment produced by the radiometer force with the current  $i_1$  will thus be determined by the fact that it would have given a deflection  $c + ki_1 i_2$  if  $i_2$  had been 0.

The period of oscillation for the swinging system was c. 20 seconds. Suitable damping had been provided, one platinum wire, the end of which was immersed in mercury, being furnished with a wing of platinum. This wing was completely immersed in the mercury. Thus through the surfaces of the mercury there passed only the 2 mm. thick platinum wires which were well centred in the system so as to break the surface as little as possible when swinging. That the surface of the mercury would possess a certain rigidity was to be anticipated, hence no position of equilibrium or deflection was ever determined with the system at rest, but only while it was performing oscillations of which averages were taken in a suitable way. It turned out that the adjustment was more accurate when the experimenter tapped the plank on which the swinging ap-

paratus was placed. This will generate waves in the mercury surfaces so that the solid crust is broken.

The platinum bands in the swinging system had a total resistance which at  $0^\circ$  was  $r_0 = 4.0508$  ohms. The resistance in the connecting wires (mainly inside the glass cylinder) was measured to be 0.026 ohms. Account was taken of this latter resistance in the adjustment to Thomson's bridge, so that if, for instance, a mean temperature of the platinum bands of  $101.6^\circ$  C. is desired, the adjustment to Thomson's bridge, should be  $r = 5.676$  ohms. Consequently the development of heat per second in both platinum bands will be  $\left(\frac{V}{r}\right)^2 (r - 0.026)$  where  $V$  is the fall of potential over the resistance  $r$  read on the potentiometer.

As an example of a measurement made with the swinging system at the pressure  $p = 0$ , that is to say after the mercury diffusion pump had been at work for a long time, we quote the following figures from the journal

Hour	$r$	$t_1$	$t_0$	$i_1$	$V$	$U$	$H$
$14^h\ 55$	5.676	101.6	17.50	0.317	1.7770	23.15	29.30
$15^h\ 00$	5.676	101.6	17.52	-0.317	1.7763	40.50	29.00

The measurements at the hours  $14^h\ 55$  and  $15^h\ 00$  were made with the same strength of current in opposite directions. The temperature of the bands was to be  $t_1 = 101.6^\circ$  so Thomson's bridge was adjusted to 5.676.  $t_0$  is the temperature of the glass vessel in which the swinging system was placed.  $i_1$  is the current through the bands measured by a precision ammeter, but this quantity is only used for verification as it is not accurate enough. On account of the insertion of the ammeter in the system the figures given under  $i_1$  must be multiplied by  $100/101$  to

give the current through the bands. Thus in the case given the current determined by the ammeter is 0.314, while the mean value of  $\frac{V}{r}$  is 0.31301, which is used. Under  $V$  the potentiometer readings are tabulated and under  $U$  the magnitude of the deflection readings is given. The deflections themselves must be reckoned from the positions of rest given under  $H$ . It will at once be apparent that currents in opposite directions do not give equal deflections in opposite directions. One is  $-6.15$ , the other  $11.50$ , mean value  $2.68$ , which gives a radiometer pressure  $P$  of  $0.0034$  bars. This shows that the apparatus is not quite exhausted, for the radiation pressure alone can only cause a deflection which is about 200 times smaller. Even if liquid air is placed somewhere on the apparatus, this cannot remove the mercury vapours from the container since the two mercury-cups are inside it. This is of course a disadvantage, but I have not been able to avoid it. The pressure is such that the deflection would be produced by a hydrogen pressure of 0.12 bars. It will immediately be seen that the apparatus may be used for the measurement of pressures, but that such a type requires adjusting. From  $r$  and  $V$  the electric development of heat in the bands is found to be  $0.5536$  watt, part of which is lost by heat conduction through the ends of the bands. This part is calculated from a formula which I have previously given<sup>1</sup> and is stated to be  $0.0361$  watt. If this is divided by the area of the bands ( $\text{length} \times \text{breadth}$ ), we get that the amount of heat given off per second from each  $\text{cm}^2$  of one side of the bands plus that given off from each  $\text{cm}^2$  of the other side is  $0.07522 \text{ watt/cm}^2 = 752200 \text{ erg}/(\text{sec. cm}^2)$ .

<sup>1</sup> Ann. d. Phys. Bd. 34, 1911, S. 628.

In the great majority of measurements made with the swinging system magnetic compensation was utilised and converted into deflections in the way mentioned. For each of the pressures  $p$  used, given in bars, and for each of the temperatures of the bands used, the radiometer pressure  $p' - p''$  is given also in bars, and likewise, the loss of heat given in Ergs/cm<sup>2</sup> sec. From the latter is subtracted the amount of heat  $Q_{p=0}$  given off through the sides of the bands in vacuum (lowest pressure obtainable) and the remainder will be the amount of heat  $q' + q''$  lost by conduction through the gas per second from 1 cm<sup>2</sup> of the one side of the band plus 1 cm<sup>2</sup> of the other side of the band.

In a similar way we find the amounts of heat given off to the surrounding gas from the fixed bands, among which the measurements for the band which is bright on both sides are of special interest, since we may take it for granted that the molecular conduction of heat from this band is the same as that from the bright side of the bands blackened on one side only.

### Measurements at low Pressures.

Within a range of 0 to 20 bars three series of experiments with hydrogen, I, II, and III, were carried out. In one of these series, at each of the pressures employed, measurements with various temperatures of the bands were made immediately after one another. The lowest temperature of the band, was taken first, then the higher ones, whereupon the series was repeated in the reverse order. In this way each result becomes the mean of two repetitions. The temperature of the surroundings was about 20°.

In this series of experiments the loss of heat from the bands of the swinging system was determined, further the

loss of heat from the band blackened on both sides, and from the band which was bright on both sides. In addition the radiometer force of the swinging system was measured.

The losses of heat were corrected for loss by conduction through the ends, and for radiation by means of the measurements made in vacuum. The result was then divided by the difference in temperature  $T_1 - T_0$  between the band and its surroundings, and by the hydrogen pressure  $p$ , further by the areas of the surfaces of the bands. The quantity thus found is an approximate value of the molecular heat conducting power of the hydrogen and is designated  $\frac{1}{p} \frac{q'}{T_1 - T_0}$  for the blackened side of the bands of the swinging system, and  $\frac{1}{p} \frac{q''}{T_1 - T_0}$  for the bright side. The molecular conductivity for hydrogen-band is defined as the value towards which  $\frac{q}{p(T_1 - T_0)}$  converges when  $p$  and  $T_1 - T_0$  approximate to 0.

Thus for the swinging system  $\frac{q' + q''}{p(T_1 - T_0)}$  is determined by measuring the loss of heat from the bands. On the supposition that the surface of the band which is bright on both sides is of the same nature as that of the bright sides of the bands in the swinging system,  $\frac{q''}{p(T_1 - T_0)}$  will be determined by the loss of heat from the bright band. From the values thus found for  $\frac{q' + q''}{p(T_1 - T_0)}$  and for  $\frac{q''}{p(T_1 - T_0)}$ ,  $\frac{q'}{p(T_1 - T_0)}$  and  $\frac{q' - q''}{p(T_1 - T_0)}$  may be found. These quantities are given in the table below (series I, hydrogen), while the loss of heat from the band blackened on both sides has been tabulated but not used in the calculation. The measurements with this band have only been employed to check results. As a matter of fact, it turned out that for this band  $\frac{q'}{p(T_1 - T_0)}$  was but little different from  $\frac{q'}{p(T_1 - T_0)}$ .

for the blackened sides of the bands of the swinging system.

The results of the measurements of the radiometer force with the swinging system were divided by the area of the bands, only one side being included in the area. This results in a quantity  $p' - p''$  which may naturally be designated as the radiometer pressure and is conceived as the difference between the pressure  $p'$  of the hydrogen on the blackened sides of the bands and its pressure  $p''$  on the bright sides. If the radiometer pressure be divided by  $p(T_1 - T_0)$ , an almost constant value will appear. With decreasing values of  $p$  and  $T_1 - T_0$  this quantity will converge towards a value characteristic of the gas and the band which may be termed the "molecular radiometer pressure". In the table below the values of  $\frac{p' - p''}{p(T_1 - T_0)}$  calculated from the observations are given. Since the values for  $\frac{q' + q''}{p(T_1 - T_0)}$ , for  $\frac{q''}{p(T_1 - T_0)}$  and for  $\frac{p' - p''}{p(T_1 - T_0)}$  found from the observations vary but slightly with the temperature difference  $T_1 - T_0$ , only the approximate values for this quantity are given in the table. In the tabulated values the unit erg has been used to give the amount of heat, and the unit bar for pressure.

The measurements with helium were treated in essentially the same way.

**Tables.****Series I (Hydrogen).**

$p$	$T_1 - T_0$	$\frac{q' + q''}{p(T_1 - T_0)}$	$\frac{q'}{p(T_1 - T_0)}$	$\frac{q''}{p(T_1 - T_0)}$	$\frac{(p' - p'')10^6}{p(T_1 - T_0)}$	$a' + a''$	$a' - a''$	$a'_t - a''_t$
3.035	20	453	330	136	—	1.036	0.408	—
	40	453	327	132	—	1.039	0.423	—
	60	431	322	134	—	0.992	0.365	—
	80	444	307	135	—	1.024	0.391	—
5.041	20	470	—	—	299	1.085	—	0.379
	40	458	—	—	310	1.059	—	0.395
	60	457	—	—	306	1.060	—	0.392
	80	460	—	—	307	1.071	—	0.396
8.327	20	451	—	—	329	1.048	—	0.432
	40	446	—	—	331	1.039	—	0.437
	60	449	—	—	327	1.051	—	0.435
	80	455	—	—	327	1.077	—	0.437
10.80	20	459	299	134	314	1.077	0.424	0.428
	40	450	297	132	321	1.060	0.415	0.440
	60	467	297	132	308	1.104	0.458	0.425
	80	444	297	131	302	1.053	0.407	0.419
15.93	20	418	293	123	292	0.998	0.384	0.423
	40	435	292	121	298	1.041	0.434	0.434
	60	448	285	120	292	1.074	0.465	0.417
	80	423	276	120	285	1.026	0.414	0.420
20.29	20	436	292	124	261	1.057	0.417	0.398
	40	432	289	123	267	1.048	0.413	0.410
	60	430	287	122	261	1.047	0.410	0.402
	80	426	283	122	259	1.041	0.403	0.401

## Series II (Hydrogen).

$p$	$\frac{a' + a''}{p(T_1 - T_0)}$	$\frac{(p' - p'') 10^6}{p(T_1 - T_0)}$	$a' + a''$	$a'_t - a''_t$
5.105	449	321	1.046	0.413
10.19	443	308	1.052	0.423
15.25	435	285	1.051	0.416
20.29	425	269	1.046	0.416
	Mean values . . .	1.049		0.417

## Series III (Hydrogen).

$p$	$\frac{a' + a''}{p(T_1 - T_0)}$	$\frac{(p' - p'') 10^6}{p(T_1 - T_0)}$	$a' + a''$	$a'_t - a''_t$
0.925	451	324	1.035	0.394
1.846	459	321	1.055	0.396
2.736	468	322	1.077	0.401
3.677	461	322	1.064	0.404
4.587	461	317	1.066	0.403
5.493	459	311	1.063	0.400
6.396	456	306	1.057	0.396
7.295	455	302	1.056	0.395
	Mean values . . .	1.059		0.399

## Series I (Helium).

$p$	$T_1 - T_0$	$\frac{q' + q''}{p(T_1 - T_0)}$	$\frac{q'}{p(T_1 - T_0)}$	$\frac{q''}{p(T_1 - T_0)}$	$\frac{(p' - p'')10^7}{p(T_1 - T_0)}$	$a' + a''$	$a' - a''$	$a'_t - a''_t$
5.205	30	284.5	189.9	85.3	4050	1.408	0.564	0.519
	60	254.8	183.7	82.1	3839	1.285	0.456	0.510
	80	256.5	181.8	81.0	3768	1.310	0.482	0.512
	110	254.0	182.8	79.7	3618	1.322	0.491	0.510
	130	251.2	182.1	78.8	3549	1.323	0.490	0.511
10.355	30	262.2	184.2	80.7	3894	1.336	0.516	0.5219
	60	251.1	178.4	77.9	3713	1.304	0.496	0.5164
	80	253.5	176.2	76.7	3609	1.333	0.526	0.5139
	110	246.1	175.3	75.9	3502	1.318	0.504	0.5163
	130	244.0	174.4	75.3	3420	1.323	0.505	0.5158
15.403	30	244.8	180.5	78.7	3578	1.282	0.460	0.5005
	60	240.0	174.9	76.3	3476	1.281	0.468	0.5046
	80	237.8	172.5	75.5	3408	1.285	0.471	0.5065
	110	237.6	170.6	74.5	3292	1.308	0.489	0.5066
	130	236.8	170.1	73.9	3224	1.320	0.496	0.5076
20.304	30	241.4	177.7	77.8	3487	1.298	0.466	0.5076
	60	235.5	172.4	74.8	3378	1.290	0.473	0.5105
	80	234.4	169.9	73.8	3312	1.300	0.484	0.5123
	110	233.7	168.3	72.8	3206	1.320	0.498	0.5134
	130	233.0	167.3	72.3	3131	1.333	0.506	0.5140
25.103	30	246.1	174.3	75.8	3420	1.356	0.526	0.5167
	60	235.3	169.1	73.2	3283	1.321	0.503	0.5146
	80	232.4	167.0	71.5	3200	1.321	0.511	0.5136
	110	231.6	165.4	71.3	3089	1.341	0.518	0.5133
	130	230.2	164.8	71.1	3030	1.349	0.517	0.5150

Series II (Helium).  $T_1 - T_0 = 80^\circ$ .

$p$	$\frac{q' + q''}{p(T_1 - T_0)}$	$\frac{q'}{p(T_1 - T_0)}$	$\frac{q''}{p(T_1 - T_0)}$	$\frac{(p' - p'')10^7}{p(T_1 - T_0)}$	$a' + a''$	$a' - a''$	$a'_t - a''_t$
5.303	250.8	177.2	73.5	3765	1.265	0.533	0.5128
10.584	247.9	175.3	73.8	3610	1.273	0.537	0.5152
15.843	240.8	173.1	74.1	3477	1.257	0.510	0.5190
21.080	238.5	170.5	73.6	3313	1.265	0.538	0.5159
26.296	234.9	168.1	73.3	3180	1.267	0.532	0.5157
31.491	232.2	165.6	73.0	3047	1.272	0.539	0.5136

Series III (Helium).  $T_1 - T_0 = 80^\circ$ .

$p$	$\frac{q' + q''}{p(T_1 - T_0)}$	$\frac{q'}{p(T_1 - T_0)}$	$\frac{q''}{p(T_1 - T_0)}$	$\frac{(p' - p'')10^7}{p(T_1 - T_0)}$	$a' + a''$	$a' - a''$	$a'_t - a''_t$
1.016	209.7	181.0	73.3	3534	—	—	—
2.027	235.3	180.1	74.7	3847	—	—	—
3.034	240.6	179.7	75.2	3785	1.193	0.445	0.5048
4.038	241.0	182.4	76.8	3793	1.194	0.431	0.5109
5.037	247.8	181.5	76.6	3834	1.228	0.466	0.5208
6.032	247.2	179.7	76.6	3756	1.225	0.464	0.5146
7.023	246.9	181.0	76.8	3739	1.224	0.461	0.5169
8.011	246.5	179.2	76.6	3708	1.222	0.461	0.5170
8.995	245.5	179.1	76.6	3682	1.216	0.454	0.5180
9.976	246.1	180.7	76.7	3636	1.219	0.457	0.5159

From the observed values for  $\frac{q' + q''}{p(T_1 - T_0)}$ ,  $a' + a''$  has been calculated, and  $q''$  has likewise been employed for the calculation of  $a''$ , and from the values thus found for  $a' + a''$  and for  $a''$ ,  $a' - a''$  has been calculated and tabulated. Thus from the two columns  $a' + a''$  and,  $a' - a''$  the coefficients of accommodation  $a'$  for the blackened side and  $a''$  for the bright side determined in each separate

experiment, can be found. From the observed values for  $\frac{p' - p''}{p(T_1 - T_0)}$ ,  $a'_t - a''_t$  was calculated, that is to say, the difference between the coefficients of accommodation for the translational energy of the molecules for the two sides of the plates. In the calculations the following interpolation formulas have been employed, the constants being found by the method of least squares.

**Hydrogen:** For the bright band

$$\begin{aligned} a'' &= \\ \frac{\sqrt{T_0}}{7555} (1 - 0.000274 (T_1 - T_0))^{-1} (1 - 0.00577 p)^{-1} \cdot \frac{q''}{p(T_1 - T_0)} \\ &= 0.315. \end{aligned}$$

For the swinging system

$$\begin{aligned} a' + a'' &= \\ \frac{\sqrt{T_0}}{7555} (1 - 0.000150 (T_1 - T_0))^{-1} (1 - 0.00306 p)^{-1} \cdot \frac{q' + q''}{p(T_1 - T_0)} \\ &= 1.050. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a'_t - a''_t &= \\ 4 T_0 (1 + 0.000358 (T_1 - T_0)) (1 + 0.01445 p) \frac{p' - p''}{p(T_1 - T_0)} \\ &= 0.415. \end{aligned}$$

**Helium:** For the bright band

$$\begin{aligned} a'' &= \\ \frac{\sqrt{T_0}}{3637.5} (1 + 0.000701 (T_1 - T_0)) (1 + 0.00558 p) \frac{q''}{p(T_1 - T_0)} \\ &= 0.411. \end{aligned}$$

For the swinging system

$$\begin{aligned} a' + a'' &= \\ \frac{\sqrt{T_0}}{3637.5} (1 + 0.000652 (T_1 - T_0)) (1 + 0.00587 p) \frac{q' + q''}{p(T_1 - T_0)} \\ &= 1.320. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a'_t - a''_t &= \\ 4 T_0 (1 + 0.001300 (T_1 - T_0)) (1 + 0.009523 p) \frac{p' - p''}{p(T_1 - T_0)} \\ &= 0.5120. \end{aligned}$$

That a slight formal difference in the formulas for hydrogen and helium has been used is of no importance. Thus the values extrapolated for  $p = 0$  and  $T - T_0 = 0$  will be for hydrogen  $a' + a'' = 0.420$  and  $a'' = 0.315$  from which we find  $a' = 0.735$  and  $a' - a'' = 0.420$  while the radiometer force gives  $a'_t - a''_t = 0.415$ .

These two differences in the coefficients of accommodation differ so little that they must be regarded as equal. The difference found is so small that it would disappear entirely if instead of 0.315 we had found  $a'' = 0.318$ , and we cannot expect an accuracy of 1 p. c. in this and the other quantities. From the table we find that the mean deviation between the values for  $a' - a''$  and  $a'_t - a''_t$  calculated separately from the observations is 0.024, which gives a mean deviation of the means amounting to 0.007.

In a similar way was found for helium  $a' + a'' = 1.320$  and  $a'' = 0.411$  from which we find  $a' = 0.909$  and  $a' - a'' = 0.498$  while the radiometer force gives  $a'_t - a''_t = 0.512$ .

In the experimental series II and III, measurements were only made at a single temperature of the bands, viz. c.  $373^\circ$  Kelvin. The observed values of  $\frac{q' + q''}{p(T_1 - T_0)}$  and  $\frac{p' - p''}{p(T_1 - T_0)}$  and the values for  $a' + a''$  and  $a'_t + a''_t$  calculated from them are given in the tables. In this calculation the temperature coefficients given in the interpolation formulas were employed.

These series exhibit satisfactory agreement and show

that even with such small variations in pressure as 0.9 bars, which have been employed in series III, rather exact measurements of the coefficients of accommodation can be made, both by the heat loss method and the radiometer method. This could not be known at the outset when we consider that a more or less constant evaporation takes place from the mercury in the oscillating system.

If we compare the separate values in each series of coefficients of accommodation, we shall observe that the variations in  $a' - a''$  are greater than in the series for  $a'_t - a''_t$ . Thus the radiometer force measurements can be executed with considerably greater percentage accuracy than the heat loss measurements. This is due to the fact that, in the latter measurements, we have a vacuum correction mainly from radiation which is many times larger than the difference to be measured. Thus the error caused in this way is not outweighed by the fact than in measuring the heat loss we have the exact electrical methods of measurement at disposal. That the values for  $a' - a''$  have been found so very nearly equal to  $a'_t - a''_t$  for helium would seem to indicate that the theoretical considerations applied are correct, and that measurements of this kind may be made with sufficient accuracy. This affords a certain guarantee that, from the agreement between  $a' - a''$  and  $a'_t - a''_t$  for hydrogen, we may infer that the coefficient of accommodation for the internal energy of the molecules is of the same magnitude as the coefficient for the translational energy.

### Radiometer Force at Higher Pressures.

The radiometer force at high pressures has recently been subjected to investigation by several authors, partly

theoretically and partly experimentally. Thus we may mention W. H. WESTPHAL, E. EINSTEIN, A. EINSTEIN, H. E. MARSH, E. CONDON, L. B. LOEB, G. HETTNER, J. MATTAUCh, A. STERNTHAL, P. S. EPSTEIN, M. CzERNY, IRMA BLEIBAUM, TH. SEXL, E. BRÜCKE and W. LITTwIN. A fairly full list of the literature is found e. g. in a work by THEODOR SEXL<sup>1</sup>.

From the above mentioned works it appears that at high pressures the radiometer force must be regarded as a edge effect on the plate or band, and that it may be put proportional to  $p\lambda^2 \Delta T/T$  where  $p$  is the pressure,  $\lambda$  the mean free path of the surrounding gas,  $T$  its absolute temperature, and  $\Delta T$  the difference in temperature between the two sides of the radiometer plate. Since  $p\lambda = \lambda_1$ , where  $\lambda_1$ , denotes the mean free path at a pressure of 1 bar, the expression may also be written  $\lambda_1^2 \frac{\Delta T}{T} \cdot \frac{1}{p}$ , that is to say that, with the same pressure, the radiometer force increases with  $\lambda_1^2$  for different gases, while for the same gas it varies inversely as the pressure. Since, in addition, it is known that at low pressures the radiometer force varies directly as the pressure, these demands have been combined in a single expression, in which the radiometer force is made proportional to  $\frac{ap}{1+bp^2}$ . If the radiometer force is plotted against  $\log p$  a symmetrical curve will appear, as shown by Westphal. That this agrees with the observations with fairly good approximation will appear from various works.

The results thus found by others have been confirmed in my experiments, hence I have applied them in calculating the results of my experiments. It would seem, however, that there is some deviation, if but slight, from the above-mentioned symmetry, and moreover it proved neces-

<sup>1</sup> Zeitschrift für Physik. Bd. 52, p. 249, 1928.

sary to assume a more complex dependency of temperature than that assumed by merely putting the radiometer pressure  $p' - p''$  proportional to the temperature difference  $T_1 - T_0$  between the plate and its surroundings.

Fig. 4 is typical of all the measurements made;  $\log_{10} p$  is given as the abscissa. As ordinates are given the quan-

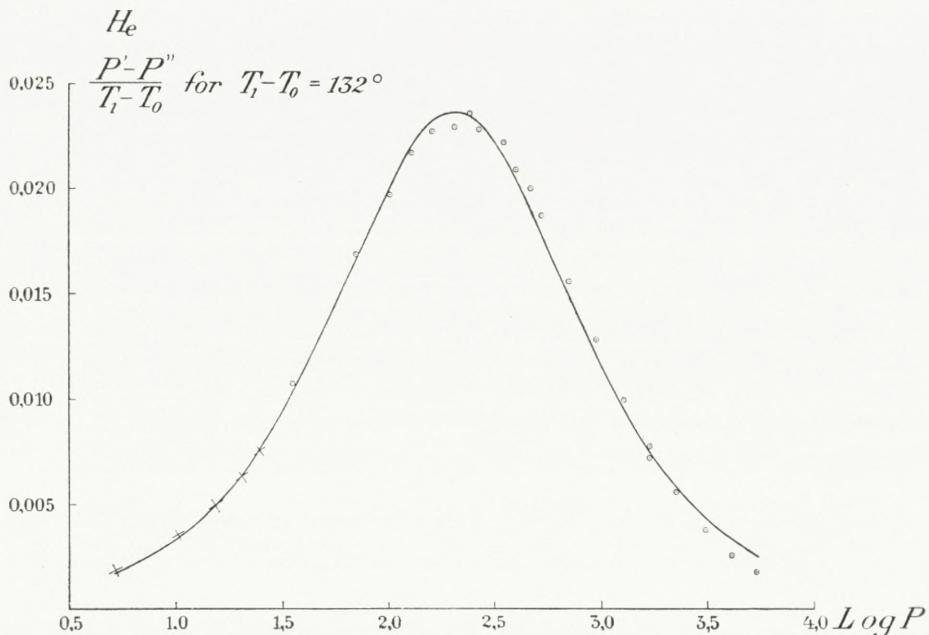


Fig. 4.

ntity  $\frac{p' - p''}{T_1 - T_0}$  for helium,  $T_1 - T_0$  having the value  $132^\circ$  ( $T_0 = 293^\circ$  abs.). The ordinates marked with dots originate from measurements with the central band in the fixed system, the ordinates marked with crosses from measurements with the swinging system. The curve represents a symmetrical function which pretty nearly satisfies all the observations. The constants of the function have been determined by the method of least squarest with the exclusive use of measurements made with the central band.

Despite this it will be seen that the crosses marking the observations from the swinging system very nearly lie on the curve. At rather high pressures, however, systematic differences between the observations and the above-mentioned calculated function-values occur, and at the highest pressures the forces measured are decidedly smaller than those calculated.

The formula applied is as follows

$$p' - p'' = \frac{\frac{1}{2} p \left( \sqrt{\frac{T_1}{T_0}} - 1 \right) (a'_t - a''_t)}{1 + b_1 p + c_1 p^2}$$

or

$$\frac{p' - p''}{T_1 - T_0} = \frac{a'_t - a''_t}{2 T_0 \left( \sqrt{\frac{T_1}{T_0}} + 1 \right)} \cdot \frac{p}{1 + b_1 p + c_1 p^2}$$

with the following values of the constants

for helium	$a'_t - a''_t = 0.4898$	$b_1 = 0.005450$	$\sqrt{c_1} = 0.005234$
for hydrogen	0.363	0.00819	0.00744.

These constants vary very slightly only with the temperature difference  $T_1 - T_0$ . They decrease somewhat when  $T_1 - T_0$  increases, and thus we may put  $a'_t - a''_t = 0.4898 (1 - 0.0005 (T_1 - T_0))$  for helium and use the very same temperature-dependency for hydrogen and for the two other constants  $b_1$  and  $\sqrt{c_1}$ .

The table below gives the values of the radiometer pressure per degree  $\frac{p' - p''}{T_1 - T_0}$  observed at various pressures  $p$  and temperature differences  $T_1 - T_0$ . It further gives the quantity  $\lambda$  to be added to the observed value in order to obtain the value determined by the formula.

## Helium.

Observed values for  $10^4 \frac{p' - p''}{T_1 - T_0}$  and for  $10^4 \mathcal{A}$ .

$p =$	35.7	68.9	99.7	128.2	163.5	204.1	245	271
$T_1 - T_0 = 32^\circ$	133	205	221	250	259	261	268	253
$10^4 \mathcal{A}$	-16	-20	+1	-8	-6	-6	-17	-5
$62^\circ$	117	185	218	227	244	245	250	239
	-4	-7	-3	+9	+3	+5	-4	+3
$82^\circ$	115	180	211	227	238	239	247	235
	-5	-5	0	+5	+5	+7	-4	+4
$112^\circ$	111	174	204	224	232	234	241	231
	-4	-4	+1	+2	+6	+7	-3	+3
$132^\circ$	108	169	199	219	228	231	237	228
	-3	-3	+3	+3	+6	+7	-2	+3
$p =$	357	395	463	530	712	956	1283	1701
$T_1 - T_0 = 32^\circ$	244	223	218	194	160	132	97	85
$10^4 \mathcal{A}$	-17	-5	-16	-6	-4	-6	+3	-7
$62^\circ$	230	212	205	186	152	122	93	72
	-7	+2	-6	-1	+2	+2	+6	+5
$82^\circ$	227	211	203	186	153	123	95	72
	-7	+1	-6	-2	0	0	+3	+5
$112^\circ$	225	207	202	186	155	127	96	74
	-7	+2	-8	-5	-4	-5	+1	+2
$132^\circ$	223	210	202	188	156	129	101	77
	-8	-4	-9	-9	-7	-8	-4	-1

## Helium.

Observed values for  $10^4 \frac{p' - p''}{T_1 - T_0}$  and for  $10^4 A$ .

	$p = 1722$	$2283$	$3064$	$4113$	$5521$
$T_1 - T_0 = 32^\circ$	75	65	53	41	32
$10^4 A$	+ 3	- 5	- 7	- 6	- 5
$62^\circ$	70	53	37	26	19
	+ 7	+ 7	+ 8	+ 9	+ 8
$82^\circ$	71	52	37	25	18
	+ 5	+ 7	+ 8	+ 10	+ 8
$112^\circ$	73	53	37	25	17
	+ 3	+ 6	+ 8	+ 9	+ 9
$132^\circ$	74	57	38	26	18
	+ 2	+ 2	+ 7	+ 8	+ 8

## Hydrogen.

Observed values for  $10^4 \frac{p' - p''}{T_1 - T_0}$  and for  $10^4 A$ .

	$p = 30.67$	$55.29$	$99.68$	$179.7$	$323.9$	$583.9$
$T_1 - T_0 = 30^\circ$	72.9	98.3	131.8	122.6	99.3	61.1
$10^4 A$	- 2.6	+ 3.9	- 4.9	+ 5.3	+ 5.0	+ 11.3
$60^\circ$	70.2	100.2	126.1	125.3	101.8	65.8
	- 2.2	- 1.1	- 2.5	0.0	+ 0.9	+ 5.7
$80^\circ$	67.8	98.0	122.5	125.0	101.9	67.2
	- 1.3	- 0.9	- 0.9	- 1.3	- 0.2	+ 3.8
$130^\circ$	62.4	91.6	116.8	122.7	103.2	66.8
	+ 0.6	+ 1.0	+ 0.1	- 2.7	- 3.6	+ 3.1

For small values of  $T_1 - T_0$  the equation becomes

$$\frac{p' - p''}{T_1 - T_0} = \frac{1}{4 T_0} (a'_t - a''_t) \frac{p}{1 + b_1 p + c_1 p^2}$$

but it must be remarked that with the values given above for  $b_1$  and  $c_1$  the equation is valid only for the breadth of band  $B = 0.2484$  cm. used by my experiments, and the measurements do not permit to decide with certainty how  $B$  enters into the constant  $b_1$ .

When the pressure  $p$  decreases the formula converges against the theoretical expression. The radiometer force is a surface effect and the quantity  $\frac{p' - p''}{T_1 - T_0}$  is independent of  $B$ .

For very great values of  $p$  the equation gives

$$\frac{p' - p''}{T_1 - T_0} = \frac{1}{4 T_0} (a'_t - a''_t) \frac{1}{c_1 p}.$$

As A. EINSTEIN and others have shown and as I have been able to verify the radiometer force at high pressures is an edge-effect. The force  $(p' - p'')B$  acting of each unit of length of the band must consequently be independent of  $B$ . From this follows that  $c_1$  must be proportional to  $B$ . If the thickness of the band could be considered infinite small against its breadth  $B$  and this again infinite small against the length of the band and its distance from the walls of the vessel, then  $B$  would be the only length characterising the apparatus and the unit for this length could be taken only from the property of the gas. As a length characterising the gas could be taken  $\lambda_1 = p\lambda$  the mean free path at the pressure 1 Bar. Putting  $\lambda_1 = 19.76$  for helium and  $\lambda_1 = 12.42$  for hydrogen and putting  $c_1 = cB/\lambda_1$  we get for helium  $\sqrt{c} = 0.0467$  and for hydrogen  $\sqrt{c} = 0.0526$

$$\frac{p' - p''}{T_1 - T_0} = \frac{1}{4 T_0} (a'_t - a''_t) \frac{p}{1 + b_1 p + c \frac{B}{\lambda_1} p^2} = \\ \frac{1}{4 T_0} (a'_t - a''_t) \frac{1}{\sqrt{c \frac{B}{\lambda_1}} \frac{1}{p \sqrt{\frac{c B}{\lambda_1}}} + p \sqrt{\frac{c B}{\lambda_1}} + \frac{b_1}{\sqrt{\frac{c B}{\lambda_1}}}}.$$

From this expression the symmetrical shape is seen at once and also that the radiometer pressure becomes maximum when  $p = p_m$  where  $p_m \sqrt{\frac{c B}{\lambda_1}} = 1$  or when the mean free path  $\lambda = \lambda_m$  where  $\lambda_m = \sqrt{c B \lambda_1}$ . Thus by inserting the experimental values for  $c_1$  we find for helium  $p_m = 191$  Bar,  $\lambda_m = 0.1034$  cm. and for hydrogen  $p_m = 134$  Bar and  $\lambda_m = 0.0924$  cm. From this may be expected that the maximum value of the radiometer force occurs at a pressure inverse proportional to the square root of the breadth of the band and at a mean free path direct proportional to the same quantity.

The maximum value of the radiometer force is determined by

$$\left( \frac{p' - p''}{T_1 - T_0} \right)_{\max} = \frac{1}{4 T_0} (a'_t - a''_t) \frac{1}{2 \sqrt{c \frac{B}{\lambda_1}} + b_1}.$$

With the experimental values for  $\sqrt{c}$  and  $b_1$  we find  $2 \sqrt{c \frac{B}{\lambda_1}} + b_1$  equal to 0.01592 for helium and to 0.02307 for hydrogen giving for  $\left( \frac{p' - p''}{T_1 - T_0} \right)_{\max}$  equal to 0.02625 for helium and to 0.01342 for hydrogen. This latter gas gives thus only half the radiometer pressure of that found in helium.

It was found by my experiments with fairly good approximation that  $b_1 = \sqrt{c_1} = \sqrt{\frac{cB}{\lambda_1}}$  what gives

$$\frac{p' - p''}{T_1 - T_0} = \frac{1}{4T_0} (a'_t - a''_t) \frac{1}{\sqrt{\frac{cB}{\lambda_1}}} \frac{1}{1 + \frac{1}{p \sqrt{\frac{cB}{\lambda_1}}} + p \sqrt{\frac{cB}{\lambda_1}}}$$

and

$$\left( \frac{p' - p''}{T_1 - T_0} \right)_{\max} = \frac{1}{12T_0} \frac{a'_t - a''_t}{\sqrt{\frac{cB}{\lambda_1}}}.$$

That the maximum radiometer pressure should be inverse proportional to  $\sqrt{B}$  and that the maximum radiometer force on the unit of length of the band should be directly proportional to  $\sqrt{B}$  has been tried by some experiments to be mentioned later on. The trial has not been fully in favour of these theoretical considerations. It must be confessed that the experiments are unsufficient to form an equation which should be able to hold good for all values of  $B$  and  $\lambda_1$ .

It must also be born in mind that the breadth of band by my experiments cannot be regarded as vanishing in comparison to the distance from the walls of the surrounding vessel. This distance ought also to appear in an equation demanding completeness. I have not investigated how it enters but the following consideration might perhaps give some guidance.

Let  $A'A''$  (fig. 5) be a diameter of the glass cylinder surrounding the plate  $B$  which is blackened on the side turned towards  $A'$ . The blackening on one side has the same effect as if the plate had a surface of the same kind on both sides, but a higher temperature on the blackened

than on the bright side. This difference in temperature gives rise to horizontal currents in the gas, the gas being drawn from the cold side of the plate round the edge to the warm side. The plate acts with a certain force on the gas, and the gas reacts on the plate with a reactionary force which is, precisely, the radiometer force (at high pressures). The radiometer force may also be explained by

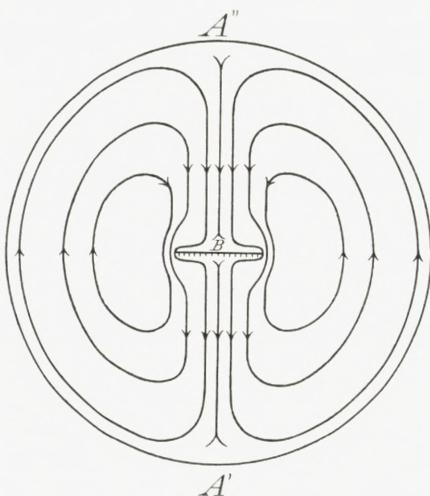


Fig. 5.

the fact that the gas on the blackened side of the plate has a higher temperature and therefore a higher pressure than on the bright side. This difference in pressure, which is the radiometer pressure, is very small since the gas from the blackened side escapes along the glass wall to the bright side of the plate. The greater the resistance to this gaseous current, the greater will be the radiometer force which must be anticipated when all other conditions are equal.

The smaller the radius chosen for the glass cylinder, the greater must be the resistance to the gaseous currents to be anticipated, and consequently also the greater the radiometer force. Hence it is to be anticipated that with a formula of the type here applied, the radius of the glass cylinder must be introduced into the denominator.

It may be anticipated that there must be a certain relation between the radiometer pressure  $p' - p''$  and the losses of heat  $q'$  and  $q''$  per  $\text{cm}^2$  per second from the two sides of the band. The loss of heat from all three bands

has therefore been measured at the pressures and differences of temperature at which measurements of  $p' - p''$  have been made.

The results of these measurements are contained in the following tables. For the sake of convenience the quantities

$$Q'' = \frac{1}{100} \cdot \frac{q''}{T_1 - T_0} \text{ Erg/Grad for the bright band}$$

$$Q' = \frac{1}{100} \cdot \frac{q'}{T_1 - T_0} \text{ Erg/Grad for the black band}$$

$$Q''' = \frac{1}{100} \cdot \frac{q'''}{T_1 - T_0} \text{ Erg/Grad for both sides of the middle}$$

band have been tabulated:

### Hydrogen.

$T_1 - T_0$	$p$	30.7	55.3	99.7	179.7	324	584	1290	3670	7190	14390
30°	$Q''$	33.6	58.4	94.5	154.4	234.2	326.1	464	573	619	644
	$Q'$	78.0	127.9	202.0	300.8	404.9	490.6	598	648	666	673
	$Q'''$	111.1	185.5	307.7	450.5	626	789		1129	1189	1225
60°	$Q''$	33.2	56.4	93.2	151.4	230.8	322.3		581		
	$Q'$	76.8	126.9	200.4	298.5	408.6	496.2		674		
	$Q'''$	107.6	180.6	295.8	441.2	618	783		1152		
80°	$Q''$	33.1	56.1	92.5	150.2	228.9	319.3	463			
	$Q'$	76.1	125.3	198.8	297.9	406.2	500.6	621			
	$Q'''$	107.1	178.1	293.2	439.4	616	785	1005			
130°	$Q''$	32.6	56.9	91.3	148.0	226.0	318.5				
	$Q'$	71.4	123.9	197.1		408.6	506.7				
	$Q'''$	104.6	176.7	288.6	435.0	614	792				

## Helium.

$T_1 - T_0$	$p = 35.7$	68.9	99.7	128.2	163.5	204.1	271
$30^\circ$	$Q''$	25.5	47.2	66.6	82.7	101.6	121.3
	$Q'$	58.9	105.9	142.9	170.4	202.0	232.9
	$Q'''$	79.2	146.7	200.1	243.1	291.3	337.9
$60^\circ$	$Q''$	25.1	46.2	65.5	81.5	100.1	119.6
	$Q'$	57.8	103.0	139.6	167.5	199.4	229.2
	$Q'''$	78.0	144.3	197.0	240.1	287.2	333.2
$80^\circ$	$Q''$	25.0	46.4	65.2	81.2	99.8	119.2
	$Q'$	56.8	102.2	138.1	165.7	197.2	227.3
	$Q'''$	77.4	144.4	195.8	238.5	286.2	332.1
$110^\circ$	$Q''$	25.0	46.4	65.1	80.9	99.3	118.6
	$Q'$	56.4	101.5	137.0	165.1	196.4	226.5
	$Q'''$	75.7	142.5	194.3	237.3	283.0	328.1
$130^\circ$	$Q''$	25.0	46.3	65.0	80.7	99.1	118.4
	$Q'$	56.4	101.0	136.5	164.3	195.7	226.3
	$Q'''$	76.8	142.3	193.6	236.4	281.6	328.9
$T_1 - T_0$	$p = 245$	357	463	395	530	712	956
$30^\circ$	$Q''$	143.7	187.9	223.6	191.8	232.2	274.8
	$Q'$	262.3	320.7	358.7		372.1	415.3
	$Q'''$	391.8	475.5	543.3	500.7	572.7	643.0
$60^\circ$	$Q''$	139.5	183.3	218.5	191.0	231.1	274.4
	$Q'$	257.2	315.4	355.4		372.6	417.9
	$Q'''$	377.1	473.3	539.9	493.0	571.7	646.7
$80^\circ$	$Q''$	138.2	181.0	215.9	190.1	232.1	274.5
	$Q'$	256.0	314.5	355.1		373.1	419.5
	$Q'''$	375.2	471.8	539.0	492.2	572.3	649.9

## Helium.

$T_1 - T_0$	$p = 245$	357	463	395	530	712	956	
110°	$Q''$	136.6	179.8	213.9	190.2	230.7	274.8	318.3
	$Q'$	255.0	313.2	355.9		375.4	423.5	464.0
	$Q'''$	372.2	469.6	537.3	491.2	573.3	651.8	734.4
130°	$Q''$	135.7	178.2	212.8	189.9	230.8	275.1	319.0
	$Q'$	254.3	313.5	356.5		376.2	424.0	463.5
	$Q'''$	369.8	467.0	536.9	489.9	574.3	655.3	738.7
$T_1 - T_0$	$p = 1283$	1722	1701	2283	3064	4113	5521	
30°	$Q''$	358.2	400.3	406.9	439	472	495	511
	$Q'$	482.5	520.5	511.0	533	549	563	575
	$Q'''$	787.4	863.1	834.8	885	923	952	983
60°	$Q''$	358.7	402.9	405.8	441	477	501	523
	$Q'$	492.5	528.5	520.0	545	563	577	604
	$Q'''$	790.4	855.3	845.3	898	939	975	1005
80°	$Q''$	360.3	403.3	406.1	444	479	507	528
	$Q'$	495.0	530.0	525.0	552	570	589	597
	$Q'''$	794.9	861.3	851.4	903	950	986	1017
110°	$Q''$	362.6	405.3	407.0	447	484	511	537
	$Q'$	504.5	539.5	534.5	561	582	598	611
	$Q'''$	798.1	870.4	862.9	918	965	1004	1039
130°	$Q''$	364.0	408.9	408.3	449	489	516	542
	$Q'$	504.5	543.0	541.5	568	590	605	623
	$Q'''$	805.9	876.8	868.8	925	979	1019	1054

A comparison between the observed values of the radiometer forces and the heat losses did not lead to any simple

result so we shall not discuss this matter further. We shall merely mention that the loss of heat for each of the bands may be expressed approximately by the formula

$$q = q_0 \frac{a + cp}{1 + cp} \frac{p}{1 + bp} (T_1 - T_0).$$

For very small values of  $p$  this formula gives  $\frac{q}{p(T_1 - T_0)} = q_0 a$  which is the molecular conductivity of heat,  $a$  denoting the coefficient of accomodation. As is well known, at high pressures the loss of heat is independent of  $a$ . This does, in fact, agree with the measurements and is expressed in the formula by the factor  $\frac{a + cp}{1 + cp}$  which approaches 1 with increasing  $p$  whatever be the value of  $a$ . For large values of  $p$  the formula gives

$$q = \frac{q_0}{b} (T_1 - T_0)$$

where the quantity  $\frac{q_0}{b}$  is determined by the dimensions of the apparatus and the heat conductivity  $\alpha$  of the gas. The measurements with hydrogen gave  $\alpha = 0.000429$  cal./(Grad. cm. Sek.) which agrees well with previous determinations of this quantity.

### Radiometer force produced by Radiation.

In order to enable the experimental results to be treated with greater facility and certainty the experimental series hitherto mentioned have been carried out in such a way that the experiments of each separate series were performed at a constant temperature difference  $T_1 - T_0$  between the band and its surroundings. In the usual radiometer measurements it is not, however, this quantity which is

kept constant, but the amount of heat supplied to the band per second, the band being usually heated by radiation. In that case the amount of heat  $S$  supplied to the band by radiation per square cm. per second in the stationary state equals the sum  $S_0 + q$  of the amount of heat  $S_0$  given off from the band by radiation and the amount  $q$  lost by conduction through the gas, both quantities reckoned per  $\text{cm.}^2$  and per second. Both  $S_0$  and  $q$  have been measured in the experiments, hence at any pressure at which measurements have been made we can find the value of  $T_1 - T_0$  with a given value of  $S_0 + q = S$ . Loss of heat by conduction through the ends is here neglected.

By way of example we may assume that the value of  $S$  is so small that  $S$  may be put proportional to  $T_1 - T_0$  as a sufficient approximation to the law of radiation. The measurements with the central band then show that we may put

$$S_0 = 5800 (T_1 - T_0) \text{ erg/}(\text{sec. cm}^2).$$

If by way of example we put  $S = S_0 = 100000$ , we get that  $T_1 - T_0 = 17.2^\circ$  in vacuum, where  $q = 0$ . From the measurements with helium we find, for instance with  $p = 35.7$  bars, that  $q = 7680 (T_1 - T_0)$ , so that, consequently, we have

$$S - (5800 + 7680) (T_1 - T_0), \text{ from which we find}$$

$$T_1 - T_0 = \frac{S}{13480}.$$

If again  $S = 100000$ , we get  $T_1 - T_0 = 7.4^\circ$ . It will thus be seen that even a very small helium pressure will reduce the temperature of the band from  $T_1 - T_0 = 17.2^\circ$  in vacuum to  $7.4^\circ$ . In the table below  $T_1 - T_0$  has thus been

calculated for various helium pressures  $p$ , and in the third line the radiometer force  $p' - p''$  corresponding to  $T_1 - T_0$  has been tabulated. The supply of heat  $S = 100000$  erg (sec. cm<sup>2</sup>) in helium

$p =$	0	10.4	35.7	68.9	128.2	357	712	5521
$T_1 - T_0 =$	17.2	11.8	7.4	5.0	3.4	1.9	1.4	0.9
$p' - p'' =$	0	0.0415	0.0796	0.0843	0.0742	0.0424	0.0219	0.0016

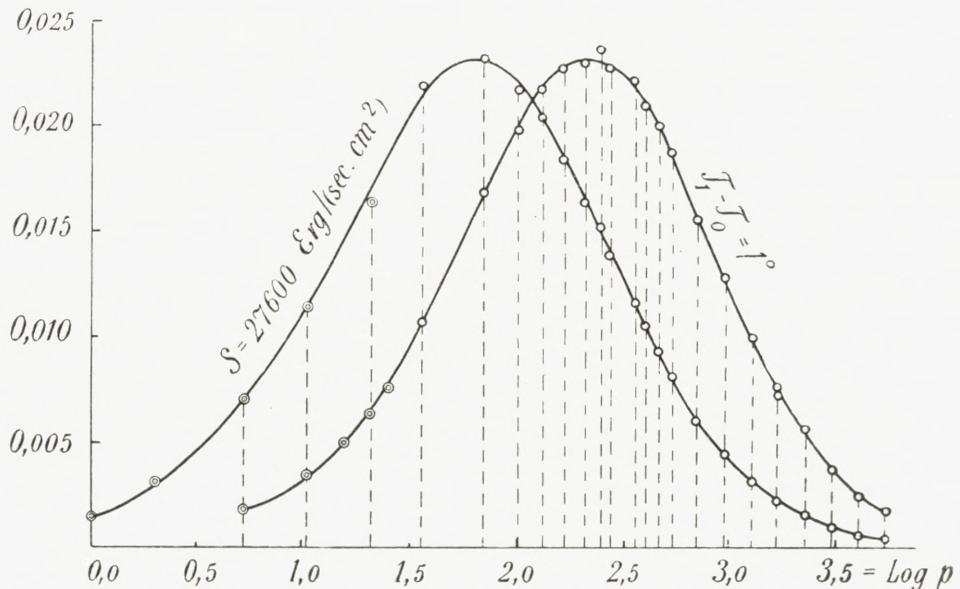


Fig. 6.

From this table it will be seen what a great influence the heat conductivity of the gas has on the temperature of the band and thus on the radiometer pressure. The table gives only a brief extract of the measurements, whereas the results of the measurements at all pressures are given in fig. 6. In the figure  $\log p$  is plotted against the radiometer force  $p' - p''$  given in bars. The curve on the right applies to the difference in temperature  $T_1 - T_0 = 1^\circ$  calculated from the observations, in which  $T_1 - T_0$  was c.  $130^\circ$ ,

by dividing the radiometer forces observed by the observed difference in temperature. The observed values are thus identical with those marked in fig. 4, but the curve drawn has been determined by graphical smoothing and is thus somewhat different from the curve in fig. 4 which shows the course of the symmetrical function. By measurement one may easily convince oneself that the graphically smoothed curve is not quite symmetrical.

For each point of observation of the curve for  $T_1 - T_0 = 1^\circ$ , a value for  $p' - p''$  has been calculated on the supposition that the heat supply  $S$  had had the constant value 27600 ergs/(cm<sup>2</sup> sec.). This value has been chosen such that the two curves get the same maximum value for  $p' - p''$  and a common scale of ordinates. Corresponding points have been connected by dotted ordinates. It will be seen that the curve for  $S = 27600$  ergs/(cm<sup>2</sup> sec.) determined by graphical smoothing has also a fairly symmetrical course, though the symmetry is less pronounced than in the curve for  $T_1 - T_0 = 1^\circ$ . It will especially be observed that while the radiometer force for  $T_1 - T_0 = \text{constant}$  has its maximum at  $p = \text{c. } 200$  bars, this maximum is attained at  $p = \text{c. } 60$  bars, i. e. at a much lower pressure, when the supply of heat is kept constant.

In all measurements hitherto mentioned the radiometer force is exclusively due to the fact that the band has a different coefficient of accommodation on its two sides, since we may take it for granted that the two sides have the same temperature. If a large radiometer force is desired, however, it will be of advantage to arrange the experiment in such a way that the blackened side of the plate will get a higher temperature than the bright side. In order to examine how much the radiometer force might

be increased in this way the following experiments were made.

A torsion balance (fig. 7) was made and suspended by a wolfram wire in a cylindrical glass tube. To the vertical rod were attached two horizontal bars between which the two platinum bands  $Pt$  were extended. One band was

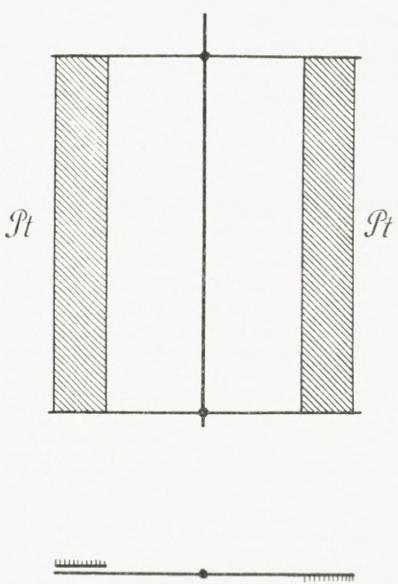


Fig. 7.

single, the other double, the latter consisting of two sheets, one covering the other, arranged in such a way that they were kept a slight distance apart by thin glass threads. One of these sheets was bright on both sides, the other was blackened with platinum black on the side turning outward. The single band was blackened, on one side, bright on the other. Each of the sides of the bands could be heated by radiation

from an incandescent lamp and the deflection of the torsion balance was measured by a microscope with ocular scale. It is obvious that when the single band is heated by radiation, its two sides will get practically the same temperature, so that the radiometer force of this band will be due exclusively to the difference in the coefficient of accommodation on the two sides. If, however, the double band is heated by radiation, the side which is heated will get a higher temperature than the opposite side.

The length of the bands was c. 4.5 cm., their breadth

c. 3 mm., their thickness 0.0026 mm., and the distance between their outer edges c. 3.5 cm.

A series of measurements were made in which each side of one band was irradiated by a 10 candle power lamp at a distance of 30 cm. from the band. The measurements were made at a series of different pressures  $p$ , the magnitude of which was not measured, but which approximate roughly to a quotient series. In the figures below the deflections measured, and thus the radiometer force, are plotted against  $\log p$ . The ordinates and hence the radiometer forces in all the curves are directly comparable. On the extreme left of the figures is marked the radiometer force at the lowest pressure obtainable. This is marked on the axis of the abscissa with  $p = 0$ , though the radiometer force shows that there has been a very appreciable quantity of gas left in the apparatus, during these measurements. The apparatus had not been left with vacuum for any very long time, and liquid gas was not employed.

From fig. 8, illustrating measurements in hydrogen, it will be seen that the lower curve, resulting from radiation on the blackened side of the single band, is almost symmetrical and takes the same course as the curve in fig. 6 which applies to helium  $S = 27600 \text{ ergs}/(\text{sec. } \text{cm}^2)$ , and against which the numerical values for  $p$  and  $p' - p''$  are marked. This might be expected at the outset. From the upper curve, resulting from the radiation on the blackened sides of the double band it will be seen that, at low pressures, the radiometer force is about 4 times as great as by radiation on the single band. This is chiefly due to the fact that there is a very appreciable difference in temperature between the two parts of the double band owing to the small conduction of heat between the bands at low

pressures. Hence the effect is as if the bright side of the double band had a coefficient of accommodation which was nearly zero. We might also say that there is a difference in temperature between the two sides of the double band which likewise produces a radiometer force which is added to that originating from the difference in the coeffici-

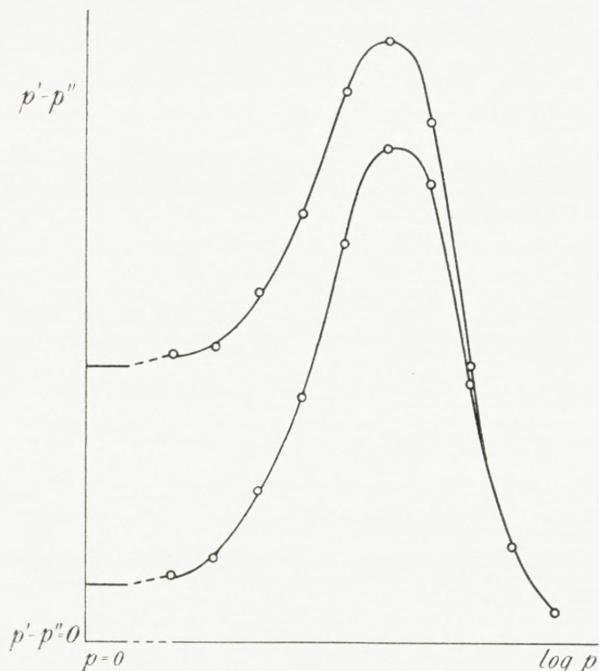


Fig. 8. Radiometer force in hydrogen due to radiation on the black side of the double band gives upper curve of the single band gives lower curve.

ents of accommodation on the two sides of the single band. To this must be added that it must be anticipated that the part of the double band, one side of which has been blackened will get a somewhat higher temperature than the single band, the loss of heat by radiation being somewhat less from the double than from the single band. It will appear from the figures that the difference between

the radiometer force  $p' - p''$  of the double and the single band decreases with increasing pressure  $p$ . The ratio between the maximum values is 1.23, and at the highest pressures  $p$  the radiometer force on the single band is as great as that of the double band. In this and the following figures the positive ordinates denote that the radiometer force has the same direction as the rays of light.

The lower curve in fig. 9 shows the radiometer force with radiation on the bright side of the single band. The

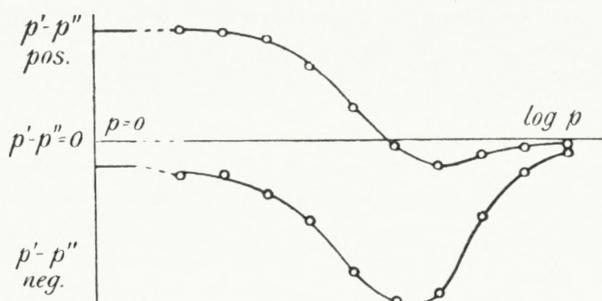


Fig. 9. Radiometer force in hydrogen due to radiation on the bright side of the double band gives upper curve of the single band gives lower curve.

radiometer force is negative at all pressures caused by the absence of any appreciable difference in temperature between the sides of the band, and by the fact that the radiometer force is only due to the difference in the coefficients of accommodation of the two sides of the band. Hence the radiometer force takes the same direction with radiation on the bright and on the black side. In the former case the difference in temperature between the band and its surroundings, and with it the radiometer force, will be 3 times as low at any pressure as in the latter case.

The upper curve in fig. 9 shows the radiometer force with radiation on the bright side of the double band. In

this case, too, the radiometer force is 3 times as low at low pressures as with radiation on the black side. But with increasing pressure the radiometer force diminishes and becomes negative at high pressures, despite the fact that the bright side of the band of course at any pressure has a higher temperature than the black side. This is

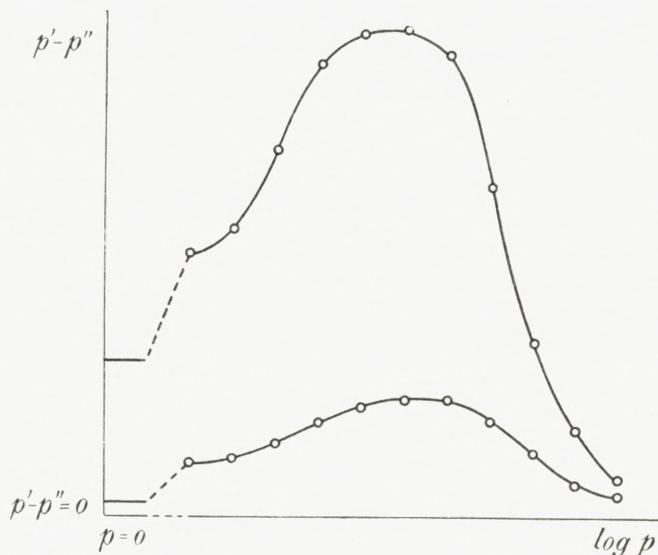


Fig. 10. Radiometer force in atmospheric air due to radiation on the black side  
of the double band gives upper curve  
of the single band gives lower curve.

simply explained by the great heat conductivity of hydrogen at high pressures, which will cause the temperature of the black band to become so much higher than that of the gas that the radiometer pressure will be greater on the black than on the bright side.

In order to compare the radiometer force in atmospheric air with that in hydrogen the measurements shown in figs. 10 and 11 were made. From fig. 10 it will be seen that with radiation on the black side the radiometer force

on the double band is about 5 times as great at low pressures as with the same radiation on the single band. The maximum value of the radiometer force is about 4 times as great for the double as for the single band, and the maximum value for the double band in atmospheric air is about equal to the maximum value for the single band in hydrogen. In the case of the double band the maximum radiometer force is only increased by about 25 p. c. on changing from atmospheric air to hydrogen.

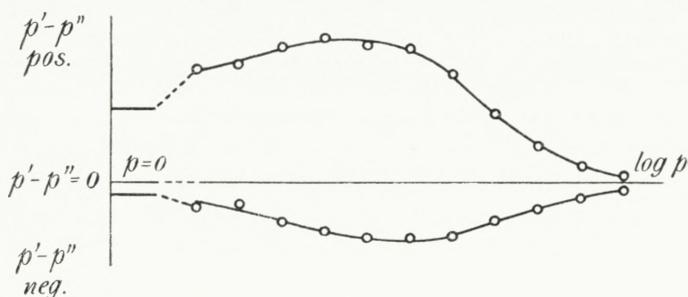


Fig. 11. Radiometer force in atmospheric air due to radiation on the bright side  
of the double band gives upper curve  
of the single band gives lower curve.

On comparing the upper curves in figs. 9 and 11 it will be seen that they take very different courses. In atmospheric air the radiometer force will not become negative for any value of  $p$  with radiation on the bright side of the double band.

In order to obtain some information as to the influence of the breadth of the band on the radiometer force, some preliminary experiments were made with the torsion balance shown in fig. 7. The double band was removed and replaced by a single one, which was bright on one side and

blackened on the other. This new band was half the breadth of the other band of the torsion balance.

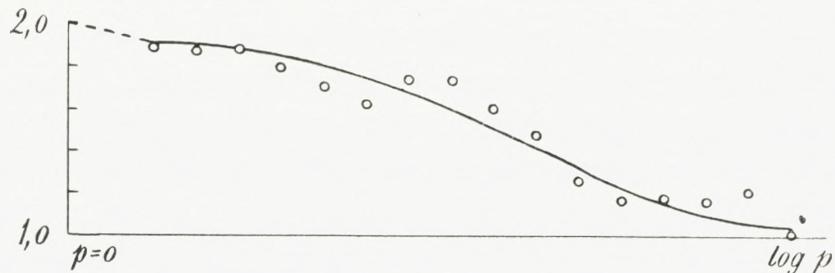
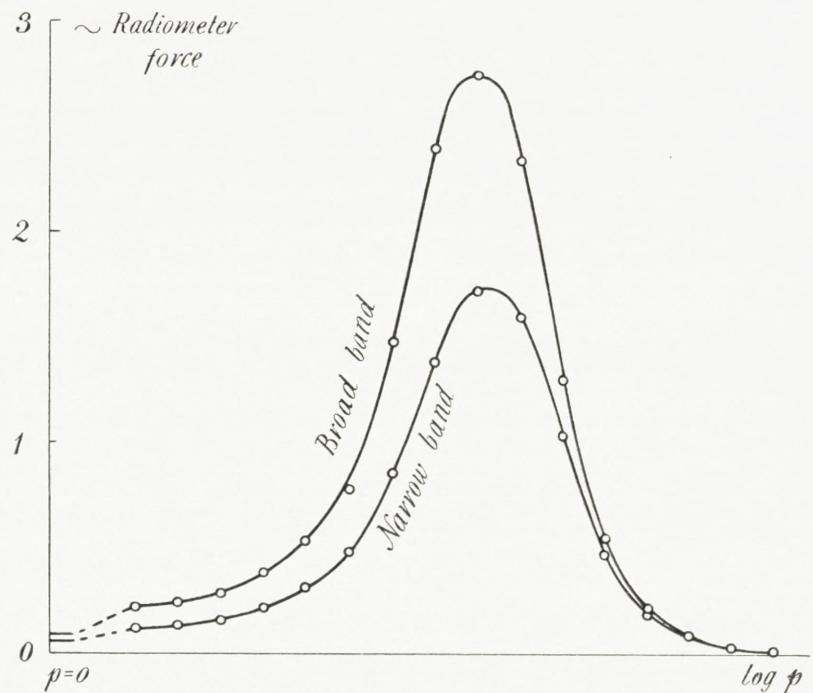


Fig. 12.

Some experiments with hydrogen were made. The experimental results have been shown in the usual way in the upper part of fig. 12. The initial pressure, shown to

the right in the figure, was 33.5 mm. mercury pressure, and between two successive measurements the pressure was reduced to c.  $\frac{1}{2.6}$  of its value.

As will appear from the figure, the effect is the same on the narrow and the broad band at high pressures. Hence the radiometer force is independent of the breadth of the band, the effect being an edge effect. With diminishing pressures the radiometer force becomes greater on the broad than on the narrow band, and at very low pressures the ratio converges towards 2. The force is a surface effect, the radiometer force being directly proportional to the breadth of the band.

It seems to judge from the figure that the maximum value of the radiometer force occurs at a pressure which is between 1.4 and 1.6 times as high for the narrow as for the broad band.

In the lower part of the figure the ratio between the radiometer force on the broad and on the narrow band is indicated. At very high pressures, on the extreme right in the figure, this ratio is very uncertain, but measurements other than those given here show that, with increasing pressure, the ratio converges towards 1, and that, on the whole, the ratio increases with decreasing pressure. In the vicinity of the pressures at which the radiometer force attains its maximum the ratio seems to increase most. To judge from the figure, it seems to be 1.6 rather than  $\sqrt{2} = 1.41$ .

A somewhat more detailed investigation of the radiometer forces near the maximum values was made, the pressure being reduced at small intervals. The pressure was reduced each time to  $\frac{1}{1.19}$  of its value. The results of

the measurements are given in fig. 13 in the same way as in fig. 12. From the figure the maximum value of the

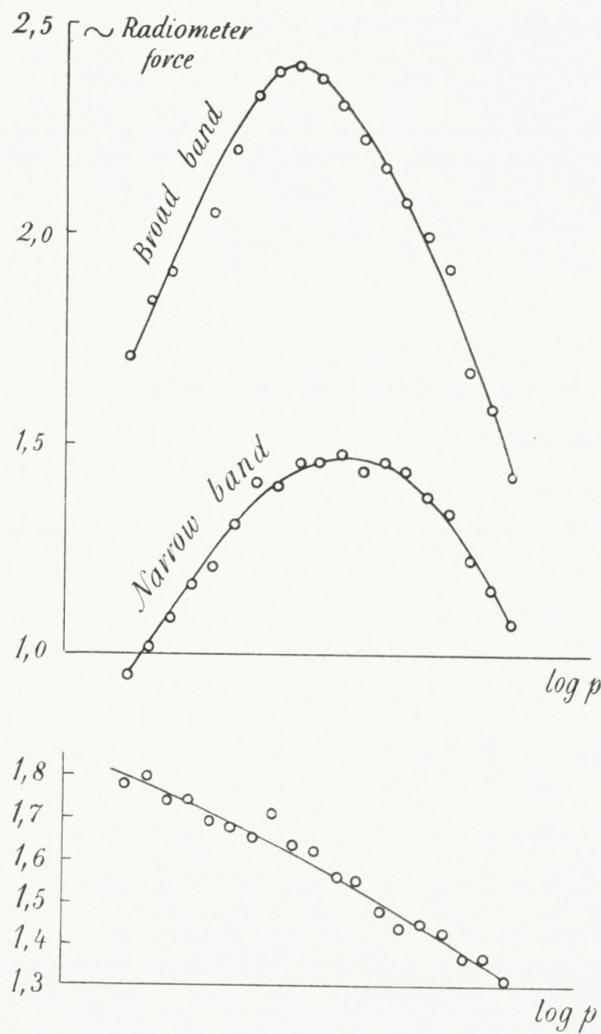


Fig. 13.

radiometer force is found to lie at a pressure, which is 1.55 times as high for the narrow as for the broad band, and the ratio between the maximum values of the radiometer forces is found to be 1.62, which again exceeds  $\sqrt{2}$ .

In the particulars given above, the radiometer force

has been taken as proportional to the deflection of the torsion balance. This is of course only correct when the arms on which the radiometer forces exert their moments are equal. With the experimental arrangement employed, this was not quite the case. The moment of the areas of the two bands with respect to the axis of rotation was 2.127 times as large for the broad band as for the narrow band, so this must be the ratio towards which the radiometer forces converge at very low pressures. The moment of the edges of the two bands with respect to the axis of rotation was 1.028 times as large for the broad as for the narrow band, so this must be the ratio towards which the radiometer forces converge at very high pressures. The mean value of the two ratios is 1.58, which shows fairly good agreement with the value found experimentally.

The measurements with the torsion balance just mentioned have not, however, been carried out with such accuracy that they can be regarded as very reliable. These experiments must be considered to be of a preliminary kind only.

In carrying out the work Mr. RASMUS E. H. RASMUSSEN has rendered excellent assistance for which I tender him my best thanks. My acknowledgements are also due to the Trustess of the Carlsberg Foundation for the grants without which I should not have been able to carry through this work.

---



Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.  
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **XI**, 2.

---

# MANOMÈTRE

## A CONTACT OPTIQUE ET SON EMPLOI POUR LA DÉTERMINATION DU TRIPLE POINT DE L'EAU

PAR

K. PRYTZ



KØBENHAVN

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

1931



## AVANT-PROPOS

Le traité<sup>1</sup> décrit un manomètre à mercure, fondé sur l'ajustage par contact optique. Ce contact est établi à l'aide de microscopes d'une construction spéciale dans lesquels il a été placé dans le plan d'image de l'oculaire une face luisante avec des traits noirs. La mise au point à l'image reflétée de ces traits dans la surface de mercure forme le »contact optique« et peut s'effectuer avec une exactitude d'une fraction de  $\mu$  (Sur l'exactitude du manomètre, voir page 26 et 31).

Le manomètre est employé pour la détermination de la pression de la vapeur au triple point de l'eau. Cette pression est trouvée égale à 4,5867 mm de mercure. L'auteur

<sup>1</sup> Le manuscrit de ce traité a été découvert parmi les papiers de K. PRYTZ après sa mort le 4 mars 1929. C'est le compte rendu d'une conférence, faite dans la »Kongelige Danske Videnskabernes Selskab« (L'Académie royale des Sciences et des Lettres de Danemark) le 11 Mai 1928. Quant à une seule partie, la partie numéro 8, elle a été complétée par un autre manuscrit, élaboré pour une conférence qui a été faite dans la »Fysisk Forening« (La Société de physique) le 21 mai 1928. L'idée d'employer le triple point de l'eau comme un point fixe dans les mesures de la température a été proférée récemment par MM. A. MICHELS et F. COETERIER (Proc. Amsterdam 30, 1017—1020, 1927, et par M. HELMUTH MOSER (Ann. d. Phys. (5) 1, 341—360, 1929).

Il ressort nettement des dates indiquées ci-dessus, ainsi que des méthodes toutes différentes dont on s'est servi, que les expériences de K. PRYTZ sont effectuées tout à fait indépendamment de ces ouvrages.

La publication a été faite par E. S. JOHANSEN.

propose de prendre le triple point comme un point fixe absolu dans les mesures de la température au lieu de partir, comme on le fait actuellement, du zéro à la pression de l'atmosphère méthode qui est entachée de divers défauts, entre autres l'abaissement, démontré antérieurement par l'auteur, à cause d'absorption d'air par l'eau.

---

LE TRAITÉ SE  
DIVISE DANS LES PARTIES SUIVANTES

	Page
1. Description de l'appareil . . . . .	7
2. Ajustage de la surface de mercure à contact optique avec le microscope. Emploi du manomètre . . . . .	11
3. Formation d'images dans un microscope à contact optique avec variation de la hauteur de l'oculaire . . . . .	18
4. Application de la correction pour les hauteurs d'oculaires inexactes . . . . .	22
5. Détermination de la hauteur de pressions égales, exactitude de la mesure . . . . .	24
6. Mesure de petites variations de pression seulement par changements des hauteurs des oculaires . . . . .	28
7. Mesure de pressions assez élevées . . . . .	31
8. Le triple point de l'eau, pris comme point fixe de température. Mesure de la pression du triple point . . . . .	34
9. Comparaison du manomètre à contact optique avec d'autres manomètres sensibles . . . . .	45

---



## 1. Description de l'appareil.

**L**e manomètre se compose, comme le démontre la figure 1, de deux microscopes verticaux *F* et *B*, portant chacun un des deux tubes de manomètre *f* et *b* avec lesquels ils sont invariablement réunis.

Chacun des microscopes dont la distance mutuelle des axes est de 7,3 cm, est porté par son soutien de laiton qui s'élève sur un plateau de laiton, reposant à son tour sur trois vis calantes. Le microscope *F* est invariablement réuni avec son soutien, tandis que le microscope *B* est placé dans un support de microscope ordinaire Zeiss, de sorte qu'on puisse varier sa hauteur à l'aide de deux tambours dont l'un donne un ajustage très exact.

Chacun des deux tubes de verre *f* et *b* est mastiqué dans un tube de laiton, qui est fixé par des vis au tube de son microscope.

Chaque microscope est construit, comme il est mentionné avec plus de détails ci-dessous, de façon à constater quand il y a une certaine distance entre la face inférieure de l'objectif et le niveau de mercure dans le tube de manomètre. Il va donc sans dire qu'une mesure de la différence entre deux pressions dont l'une, la plus élevée, est exercée dans *f*, l'autre dans *b*, doit se faire en levant le microscope *B*, jusqu'à ce qu'on ait obtenu ladite distance dans les tubes. Pour permettre que cette distance se produise simultané-

ment dans les deux tubes, il peut être nécessaire d'introduire dans les tubes ou d'en extraire du mercure.

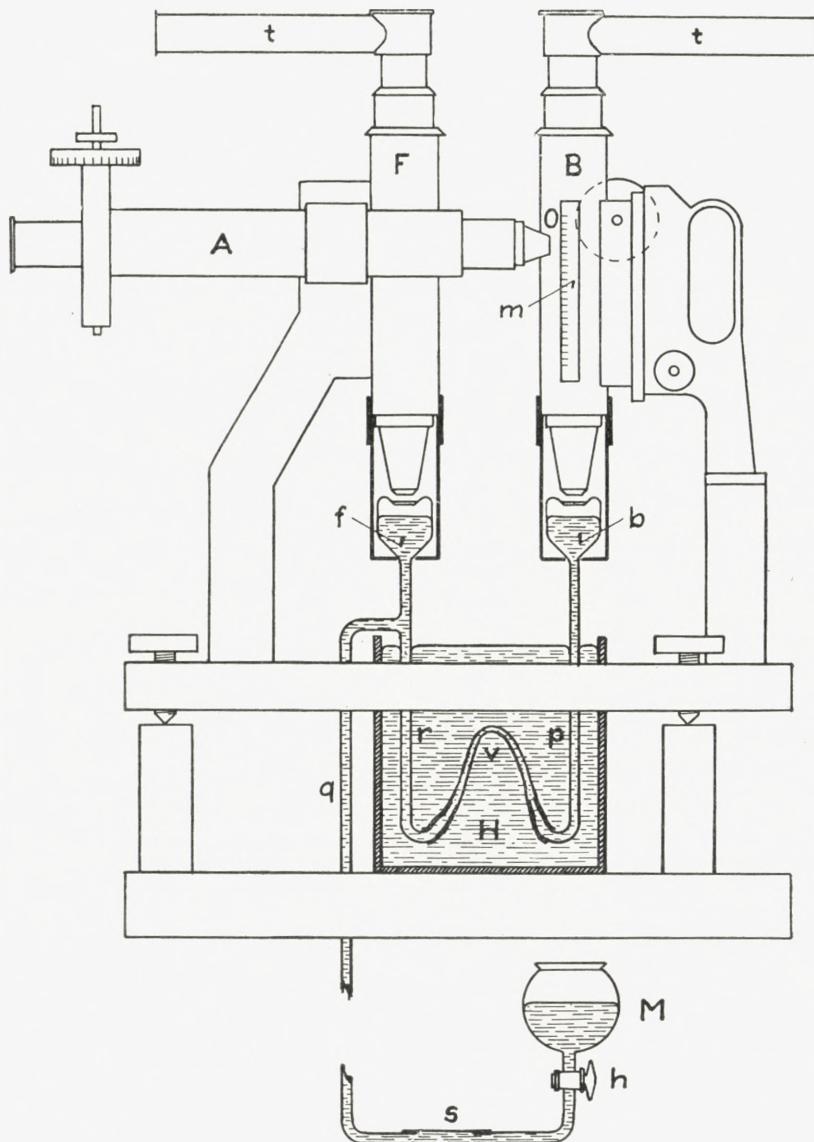


Fig. 1.

La différence de hauteur entre les deux niveaux de mercure peut être mesurée de la manière qu'on place sur le microscope mobile une règle verticale dont on observe

les traits par un microscope-viseur *A* qui est invariablement réuni avec le microscope *F*.

Cette disposition présente divers avantages. 1. L'ajustage à la distance constante de l'objectif au niveau de mercure peut s'opérer avec une exactitude d'une fraction de  $\mu$ . 2. Comme il n'est pas nécessaire que les surfaces soient vues de côté, le manomètre entier peut être protégé efficacement contre les variations de température, éventuellement en le plongeant dans un bain. 3. Quand l'ajustage est terminé il se trouve des espaces d'air constants dans les tubes.

Conformément à ce qui précède, les deux tubes de manomètre ont été construits de la manière suivante. Il faut un conduit souple entre *f* et *b* pour permettre d'élever *b* jusqu'à une hauteur de 4 cm au-dessus de *f*, ce qui correspond à la différence de pression la plus élevée à laquelle j'ai construit le manomètre. Pour n'être pas obligé d'employer pour cette raison un long tube de verre ou de métal, étroit et à parois minces, dont l'emploi entraîne divers inconvénients, j'ai établi la communication par un petit tube de caoutchouc *v*, dont le diamètre intérieur est de 1,6 mm environ, et le diamètre extérieur de 6 mm environ, lequel, pour parer à la porosité du caoutchouc, est tout à fait plongé dans le mercure dans un étroit récipient de verre *H* d'une hauteur de 9,3 cm.

Les tubes de manomètre ont un diamètre de 3 cm environ et sont cylindriques jusqu'à une hauteur de 2 cm environ. Ils se prolongent en descente en tubes de 1,3 mm de diamètre. *q*, qui est la prolongation de *f*, a une longueur de 83 cm environ. Il traverse un trou, percé dans la console de pierre qui porte le manomètre, et communique en bas par un tube de caoutchouc *s*, à parois épaisses, avec un réservoir de mercure *M*, muni d'un robinet *h*.

Un peu au-dessus du bord du récipient de verre  $H$  le tube  $q$  est muni d'un tube  $r$  qui descend presque jusqu'au fond de  $H$ . Le tube  $p$  qui prolonge le tube de manomètre  $b$  atteint également presque le fond de  $H$ . Les extrémités inférieures des tubes  $r$  et  $p$  se courbent en haut de sorte que le tube de caoutchouc, qui les réunit, forme un arc dans le mercure.

Au sommet les parois des tubes de manomètre se terminent en fermetures concaves ayant chacune au milieu un trou de 7 mm environ de diamètre. Ce trou est taillé en cône pour qu'on puisse le fermer par le masticage d'une petite lame de verre, plane et également taillée en cône. Des tubes d'un diamètre de 3,2 mm partent en arrière des espaces au-dessus du mercure dans  $f$  et  $b$  (c'est pourquoi ils ne sont pas figurés). Le tube partant de  $b$  se prolonge par un tube de métal d'une longueur de 50 cm qui doit être souple pour permettre la mobilité de  $b$ .

Le remplissage de mercure du réservoir  $M$  dans les tubes de manomètre se fait comme il suit: on fait le vide dans les deux tubes de manomètre; quand on est presque sûr que le tube de caoutchouc  $v$  est tout à fait évacué d'air on remonte  $M$  jusqu'à ce qu'une quantité convenable de mercure ait coulé dans les tubes  $f$  et  $b$ , après quoi l'on tourne le robinet  $h$ . On obtient une adaptation plus exacte de la quantité de mercure en serrant plus ou moins le tube de caoutchouc  $s$ . L'opération est pratiquée au moyen d'une tige, levée au niveau du bord de la console et manipulée par l'observateur qui applique l'œil à l'un ou l'autre des microscopes.

La règle  $m$  est divisée en intervalles de  $\frac{1}{5}$  mm; les millimètres entiers sont vérifiés d'après le principe des

interférences, la longueur d'onde de la ligne de mercure verte ayant servie d'unité<sup>1</sup>.

La règle est en bronze, et les traits sont tracés sur une bande d'argent incrustée. Elle est fournie par la Société Genevoise d'Instruments de Physique. Le microscope-viseur *A* est muni d'un objectif Zeiss *B* et d'un micromètre avec un fil double et mobile. Le tambour est divisé en 100 intervalles et un tour est à peu près égal à  $1/10$  mm sur la règle. La règle est éclairée par une petite lampe à incandescence, placée derrière le manomètre, et dont la lumière est réfléchie par une lame de verre, placée derrière l'objectif et formant un angle de  $45^\circ$  avec le microscope.

## 2. Ajustage de la surface de mercure à contact optique avec le microscope. Emploi du manomètre.

Chacun des tubes oculaires des deux microscopes verticaux est muni d'un tube latéral *t* renfermant une petite lampe à incandescence dont la lumière est dirigée par une pointe de verre conique argentée vers la cathète verticale d'un prisme rectangulaire (*p* dans la figure 2), coupé d'une plaque de verre d'une épaisseur de 1 mm, et placé au-dessous de la lentille oculaire. L'hypoténuse du prisme, d'une longueur de 3 mm et tournée en haut vers l'oculaire, est argentée, et sur l'argent ont été tracés trois traits fins, parallèles à l'arête du prisme, après quoi la surface a été enduite de laque noire.

Si la lumière, réfléchie d'aplomb par le prisme, tombait

<sup>1</sup> K. PRYTZ: Millimètre étalonné par des interférences. Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab. Mathematisk-fysiske Meddelelser IV, 6, 1922 (L'Academie royale des Sciences et des Lettres de Danemark. Publications mathématiques et physiques IV, 6, 1922).

sans obstacles sur l'objectif, celui-ci reproduirait une très petite image réelle de l'hypoténuse avec les trois traits, et si la surface de mercure coïncidait avec l'image, la lumière retournerait simplement par le même chemin après réfléchissement et aboutirait à la source de lumière; on ne verrait rien par l'oculaire.

Sans doute on pourrait déjà fonder sur ce fait une mise

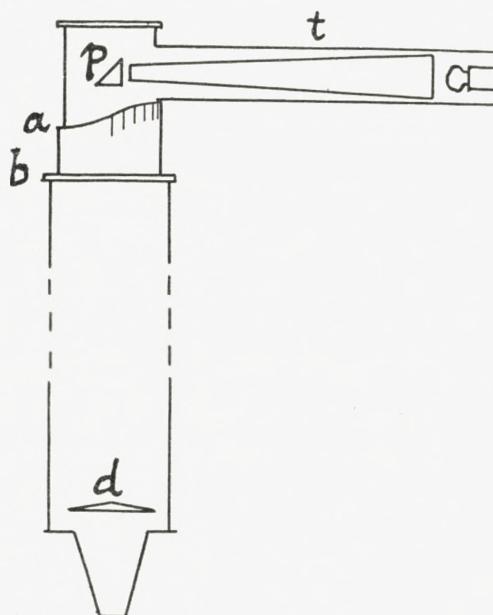


Fig. 2.

au point »à l'obscurité« de la surface de mercure, étant donné qu'une déviation de la hauteur exacte donnerait de la lumière par l'oculaire à côté du prisme, mais on comprend facilement que cette méthode ne serait pas satisfaisante.

Pour pouvoir voir l'image que reproduit l'objectif par la lumière réfléchie, je place au-dessus de l'objectif une plaque de verre  $d$ , taillée en double prisme dont l'arête réfringente est perpendiculaire sur l'arête du prisme  $p$  ( $d$

fait dans la figure un angle de  $90^\circ$  avec cette position pour être plus visible). Par ce fait on obtient la reproduction de deux images de l'hypoténuse luisante de  $p$ , et comme elles sont reproduites chacune de son côté de  $p$  ces images sont visibles par l'oculaire; les traits se dessinent noirs sur le fond clair. L'angle réfringent de  $d$  est choisi assez petit pour que les deux images se trouvent tout près de  $p$ . Si, à l'avance, l'oculaire est ajusté à une vision nette du milieu de l'hypoténuse de  $p$  où se trouvent les traits, les images de ceux-ci ne se montrent nettement que quand les deux images, reproduites les premières par l'objectif, coïncident avec la surface de mercure. C'est par conséquent sur ce fait qu'est fondé l'ajustage de la surface de mercure à contact optique.

Il faut remarquer que dans le cas où la hauteur de la surface de mercure fait une déviation de la hauteur de la vision nette, cette déviation donnera une déviation deux fois plus grande de la distance de l'image reflétée à l'objectif. L'exactitude de l'ajustage est donc deux fois plus grande que celle qu'on obtiendrait par observation d'un objet matériel, par exemple un grain de poussière sur le mercure.

L'adaptation exacte de la hauteur de la surface de mercure est constatée, tant en observant les contours des traits qu'en évaluant leur degré d'obscurité. Mais dans le cas présent comme dans beaucoup de cas similaires, il est d'une importance décisive pour obtenir un ajustage exact qu'on puisse produire très vite des déviations de la surface de mercure des deux côtés de la position exacte. Mais on ne peut pas obtenir un bon résultat en élevant et abaissant le niveau de mercure parce que l'établissement de l'équilibre exige trop de temps; il faut se rappeler que

les positions réciproques des tubes du microscope et du manomètre sont invariables. J'ai par conséquent construit l'appareil de telle sorte qu'on puisse éléver ou abaisser l'oculaire par rapport à sa position normale, la position de zéro, par un mouvement micrométrique et observer ces modifications de hauteur avec une exactitude de  $\frac{1}{50}$  mm. De cette manière on peut constater avec une grande exactitude la mise au point à vision nette. Comme il est mentionné plus bas (page 17) cette disposition contribue beaucoup à faciliter l'emploi du manomètre. Le déplacement susdit de l'oculaire se fait de la manière suivante. Le tube, portant l'oculaire avec son prisme *p* et le tube d'éclairage (fig. 2), est enveloppé d'un tube très court *ab* dont le bord inférieur repose sur le rebord formant le sommet du tube du microscope. Le sommet de ce tube *ab*, contre lequel repose le tube d'éclairage, est taillé en hélice avec un pas de vis de 1 cm. Le long de l'hélice sont tracés des traits dont les intervalles sont égaux à un pas de vis de  $\frac{1}{5}$  mm, et une division correspondante est faite sur le tube de l'oculaire. On tourne le tube *ab* jusqu'à ce qu'on obtienne une vision nette dans le microscope, et puis on cherche le meilleur pointé par de petits mouvements rotatoires d'un côté à l'autre du tube de l'oculaire en se servant du tube d'éclairage à titre de manivelle.

Cette disposition qui fut improvisée après la mise en usage du manomètre doit être remplacée par un mécanisme plus pratique.

[PRYTZ a plus tard réalisé le perfectionnement susmentionné de l'ajustage de l'oculaire de la manière suivante:

Le tube d'oculaire *R<sub>1</sub>*, portant le tube d'éclairage *t*, est muni de deux crémaillères *T<sub>1</sub>* et *T<sub>2</sub>*. Les roues dentées, y

correspondantes, se tournent autour d'axes, reposant dans un manchon en laiton  $K$  qui est fixé sur le tube  $R_2$ , dans lequel glisse le tube d'oculaire  $R_1$ . Il faut naturellement établir des fentes aussi bien dans  $K$  que dans  $R_2$  pour permettre le déplacement de  $T_1$  et de  $T_2$ ; c'est pourquoi  $R_2$  ne se voit pas beaucoup dans la coupe ci-dessous.  $D_1$

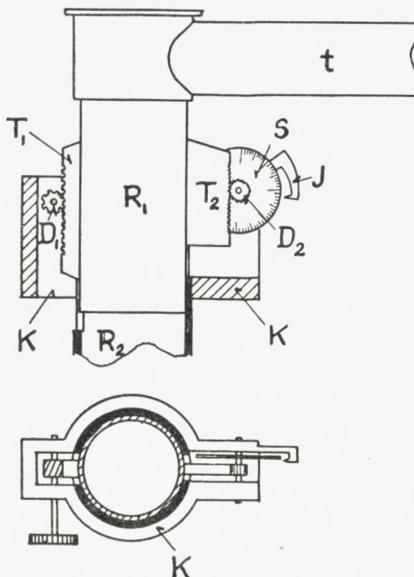


Fig. 2 a.

est un pignon solide, coupé en biais, qui sert à faire monter et descendre le tube d'oculaire.  $D_2$  est un pignon mince n'ayant pour but que de commander la plaque d'aluminium divisée  $S$ . A l'aide de l'index  $J$ , fixé au manchon  $K$ , on peut de cette manière vérifier la hauteur de l'oculaire avec une exactitude de  $1/100$  mm.]

Aucune des petites lampes à incandescence, employées pour l'éclairage des microscopes, n'est allumée que pendant le laps de temps qui est nécessaire pour faire les diverses observations. Leur influence sur la température du manomètre est par conséquent minime.

### Emploi du manomètre.

Lorsqu'on a terminé la mesure d'une différence de pression exercée dans le manomètre, les deux niveaux de mercure sont ajustés à contact optique avec les microscopes, et l'on a observé une hauteur  $a$  sur la règle  $m$  dans la figure 1. Comme les deux niveaux de mercure, après l'achèvement d'une mesure, se trouvent toujours à la même distance au-dessous des objectifs de leur microscopes, les oculaires étant placés dans leurs positions de zéro, la colonne de mercure qui détermine la différence de pression sera  $= a - b$ , où  $b$  est la hauteur sur la règle, observée quand la même pression réside dans les deux tubes de manomètre. La première tâche sera donc de déterminer  $b$ , représentant la hauteur de pressions égales, ce qui se fait de la manière suivante: On a pratiqué des ouvertures opposées dans les tubes de laiton qui portent les tubes de manomètre, pour permettre d'observer les surfaces de mercure quand il est nécessaire. On établit une communication entre les espaces, remplis d'air, des deux tubes de manomètre et les évacue ensuite complètement. Puis on varie la hauteur du microscope mobile jusqu'à ce qu'on puisse juger, en regardant les ménisques par les ouvertures, qu'ils ont à peu près la même distance de leurs objectifs. Les deux oculaires sont placés dans leurs positions de zéro. Alors on peut obtenir assez vite, tant en manipulant le système de pression sur le tube de caoutchouc  $s$  qu'en modifiant la hauteur du microscope  $B$  par un mouvement micrométrique, une vision approximativement nette dans les deux microscopes. Tout l'appareil est presque complètement protégé contre les variations de la température par du papier-nickel. Maintenant on achève la protection en couvrant aussi les ouvertures susdites, et lorsqu'on est

presque sûr que les différences éventuelles de température sont égalisées, on termine le travail en rendant les images aussi nettes que possible.

Pourtant on ne doit pas perdre son temps en tâchant de faire coïncider les images nettes avec les oculaires placés exactement dans leurs positions de zéro. Lorsque les images sont approximativement nettes on termine le travail en modifiant la hauteur de l'oculaire; on commence par trouver des limites restreintes de la position exacte en élevant et en abaissant alternativement l'oculaire et l'on finit par un abaissement, parce que j'ai trouvé qu'un mouvement dans cette direction donne le passage le plus rapide à la vision nette. Comme il est démontré plus bas on peut calculer sur la base de la hauteur visée de l'oculaire un terme de correction qui, ajouté à la hauteur visée sur la règle, donne la hauteur de pression qu'on cherche correspondant aux positions de zéro des oculaires. (J'ai donné à la désignation »vision nette« une marge correspondant à peu près à une modification de la hauteur du niveau de mercure de  $1\mu$ ). Le réservoir d'un thermomètre est placé à proximité des tubes de manomètre.

Si l'on veut mesurer la pression d'un gaz, on fait le vide dans les deux tubes de manomètre, conserve la communication entre le tube mobile et la pompe et laisse ensuite passer lentement le gaz dans le tube fixe tout en remontant le tube mobile et en observant les deux niveaux de mercure par les ouvertures. L'équilibre établi le procédé est le même que pour la détermination de la hauteur de pressions égales: on observe la hauteur de la règle et des deux oculaires ainsi que la température.

### 3. Formation d'images dans un microscope à contact optique avec variation de la hauteur de l'oculaire.

Fig. 3a et 3b représentent toutes les deux le même microscope: 3a montre l'oculaire dans sa position de zéro,

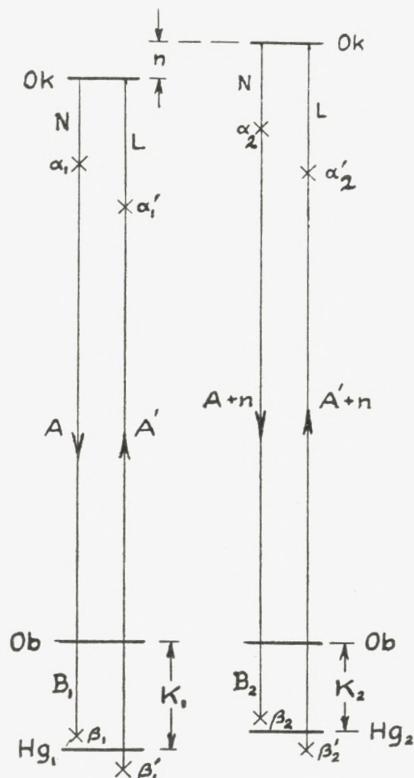


Fig. 3a et 3b.

tandis que dans 3b l'oculaire est levé. Les signes *Ob* représentent les deux plans principaux de l'objectif qui sont considérés comme coïncidents. *Ok* a la même signification pour l'oculaire. *Hg*<sub>1</sub> représente le niveau de mercure dans le tube de manomètre appartenant au microscope.  $\alpha_1$  est un des trois traits du prisme luisant *p* dans la figure 2. Abstraction faite ici de la présence du double prisme *d* dans la figure 2, n'ayant pour but que d'écartier l'image,

l'image  $\beta_1$ , que reproduit l'objectif de  $\alpha_1$ , se trouve dans l'axe du microscope  $A$  où l'on suppose aussi que se trouve  $\alpha_1$ .

La surface de mercure forme l'image  $\beta'_1$  qui, dans la figure, est tirée à côté de sa place symétrique afin d'être plus visible. L'objectif forme de  $\beta'_1$  l'image  $\alpha'_1$  qui est observée par l'oculaire.  $Hg_1$  est supposé se trouver à une distance  $K_1$  de l'objectif qui donne la vision nette de l'image  $\alpha'_1$ . On remonte alors l'oculaire à une hauteur quelconque  $n$  et le niveau de mercure est approché assez près de l'objectif pour que l'image de  $\alpha_2$  se représente nettement dans l'oculaire, ce qui a pour conséquence que la distance  $L$  de  $\alpha'_2$  à  $Ok$  reste la même. Il en est de même pour la distance  $N$  de  $\alpha_2$ , étant donné que  $\alpha_2$  est invariablement réuni avec  $Ok$ .

La formule de la lentille donne dans les deux cas avec les désignations indiquées dans la figure et  $P$  étant la distance focale de l'objectif

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{A} + \frac{1}{B_1} &= \frac{1}{P} = \frac{1}{A'} + \frac{1}{2K_1 - B_1} \\ \frac{1}{A+n} + \frac{1}{B_2} &= \frac{1}{P} = \frac{1}{A'+n} + \frac{1}{2K_2 - B_2} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Ayant éliminé  $B_1$  et  $B_2$  de ces équations on a déterminé  $K_1$  et  $K_2$ , et par conséquent la modification de hauteur du niveau de mercure.

$$r = K_1 - K_2 = \frac{n}{2} \left[ \left( \frac{P}{A-P} \right)^2 \frac{1}{1 + \frac{n}{A-P}} + \left( \frac{P}{A'-P} \right)^2 \frac{1}{1 + \frac{n}{A'-P}} \right].$$

Si l'image  $\beta_1$  coïncide avec la surface de mercure, ce qui est le but et ce qu'on peut presque obtenir en pointant l'oculaire sur le milieu de l'hypoténuse de  $p$ ,  $N$  sera égal à  $L$  et l'on aura

$$r = r_0 = \left( \frac{P}{A-P} \right)^2 \frac{n}{1 + \frac{n}{A-P}} \quad (2)$$

ce qui résulte aussi directement des deux premières équations en posant  $B_1 = K_1$  et  $B_2 = K_2$ . Si  $\beta_1$  coïncide avec  $Hg_1$ ,  $\beta_2$  coïncidera aussi avec  $Hg_2$ , étant donné que  $N$  et  $L$  restent réciproquement de la même longueur.

S'il y a une petite différence entre  $L$  et  $N$ ,  $\lambda = L - N$ , on trouve avec l'approximation nécessaire

$$r - r_0 = \frac{\lambda}{A - P} r_0,$$

quantité qui dans les circonstances données ne peut s'élever qu'à  $1/10 \mu$  au plus.

La quantité  $r_0$ , tirée de l'équation (2) quand on a observé la hauteur de l'oculaire  $n$ , nous donne le terme de correction, mentionné à la page 17, dont on se sert lorsque, dans la mesure d'une pression, les oculaires n'ont pas été dans leurs positions de zéro comme il est ordinairement le cas. Par soustraction de la quantité  $r$  à la distance normale  $K$  on trouve la position réelle de cette surface entre l'objectif et le niveau de mercure.

Dans les deux microscopes verticaux du manomètre sont employées, à titre d'objectifs, des achromatiques  $B$  Zeiss dont la distance focale est indiquée à 12 mm. La distance d'objet est de 3 mm. Les oculaires sont des oculaires de compensation Zeiss 18. Pour tirer  $r$  de l'équation (2) il faut connaître la distance  $A$  de l'objectif à l'oculaire.  $A$  est de 18,5 cm environ.

En introduisant dans l'équation (2)  $P = 1,2$  cm et  $A = 18,5$  cm on a

$$r_0 = 0,00481 \frac{n}{1 + 0,0578 n} \text{ cm.}$$

Dans l'observation de  $n$  dans l'appareil l'unité employée est de  $1/50$  cm, et en introduisant cette unité pour  $n$  dans l'équation et remplaçant  $r_0$  par  $s$  et  $n$  par  $m$  on a

$$\left. \begin{aligned} s &= 0,0000962 \frac{m}{1 + 0,001156 m} \text{ cm} = \\ 0,962 \frac{m}{1 + 0,00116 m} \mu &= c \cdot m \mu \end{aligned} \right\} \quad (3).$$

On voit par là que le facteur  $c$  auquel on peut attribuer une valeur de 0,962 ( $1 - 0,00116 m$ ) accuse un faible décroissement avec une hauteur d'oculaire croissante.  $m$  peut varier entre  $-20$  et  $+20$  mais ne dépassera que rarement 10. L'équation (3) donne

$$c_{-20} = 0,984, c_{-10} = 0,973, c_0 = 0,962, c_{10} = 0,951, c_{20} = 0,940.$$

Dans l'emploi, les deux premières décimales seules ont de l'importance. La valeur  $P = 12$  mm peut être admise comme une valeur assez exacte pour le calcul de  $c$ , tandis que la valeur  $A = 18,5$  cm est moins exacte parce qu'elle est trouvée par une mesure estimative à l'extérieur des microscopes. C'est pourquoi j'ai calculé, comme contrôle,  $c_0$  sur la base d'une série d'observations, mentionnées plus bas, dans lesquelles  $m$  a été varié entre des limites assez larges. Par cela j'ai trouvé en me servant de  $\mu$  à titre d'unité de longueur

$$c = 0,986 (1 - 0,00116 m).$$

On obtiendrait aussi cette valeur si, dans l'équation (2), on posait  $A = 18,3$  cm au lieu de 18,5 cm, différence qui ne dépasse pas les limites des erreurs dans la mesure de  $A$ . En posant  $c_0 = 0,986$  on a

$$c_{-20} = 1,009, c_{-10} = 0,997, c_0 = 0,986, c_{10} = 0,975, c_{20} = 0,963. \quad (3')$$

#### 4. Application de la correction pour les hauteurs d'oculaires inexactes.

La figure 4 démontre les conditions d'une détermination de la hauteur de pressions égales. La même pression est exercée dans les deux tubes de manomètre, et l'on suppose provisoirement que le contact optique a été établi

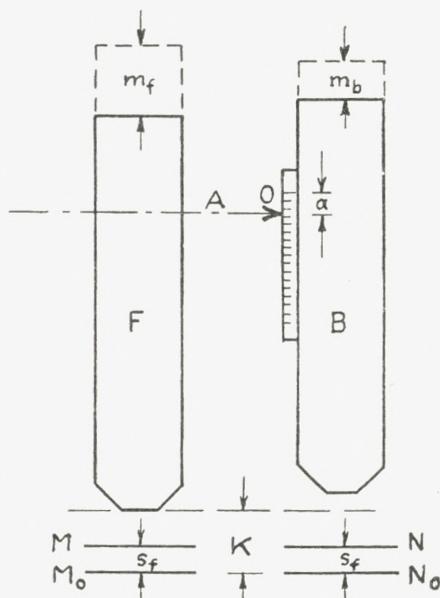


Fig. 4.

entre les microscopes  $F$  et  $B$  et les surfaces de mercure  $M_0$  et  $N_0$ , les oculaires étant dans leurs positions de zéro. Le microscope  $B$  se trouve alors dans sa hauteur pressions égales.  $O$  est le point sur la règle, réunie avec  $B$ , qui se rencontre avec l'axe  $A$  du microscope-viseur, réuni avec  $F$ . Les objectifs se trouvent dans leur distance normale  $K$  des surfaces.

On monte alors les deux oculaires aux hauteurs  $m_f$  et  $m_b$ . En se souvenant que  $F$  est fixe, la question est de savoir, comment il sera possible de rétablir le contact

optique. D'abord il faut remonter les niveaux de mercure à une telle hauteur  $s_f = c_f m_f$  que, suivant l'équation (3), le contact est établi avec  $F$ , tout en remontant en même temps  $B$  à une telle hauteur  $a$  que le contact y est aussi établi; on cherche une expression pour  $a$ .

Si l'oculaire de  $B$  avait été remonté autant que celui de  $F$ ,  $B$  conserverait sa hauteur, la hauteur de pressions égales; mais la surface  $N$  s'est cependant trop approchée de l'objectif de  $B$ , il faut par conséquent remonter  $B$  d'une hauteur correspondant à la différence  $m_f - m_b$  entre les hauteurs des oculaires, et alors on a

$$a = c_f m_f - c_b m_b \mu. \quad (4)$$

Ce changement de hauteur rend en effet la distance de l'objectif au niveau de mercure égale à l'expression  $K - c_b m_b$  qui, d'après l'équation (3), donne le contact.

Si l'on a établi contact optique par les hauteurs des oculaires  $m_f$  et  $m_b$  et observé la hauteur de la règle, on trouve la hauteur de pressions égales par une soustraction de  $a = c_f m_f - c_b m_b \mu$  à la hauteur observée.

Si la condition de pressions égales, montrée dans la figure 4, est remplacée par un excédent de pression, égal à la pression d'une colonne de mercure  $h$  dans le tube de manomètre au-dessous de  $F$ , et si l'on remonte  $B$ , tout en conservant les hauteurs des oculaires  $m_f$  et  $m_b$ , à une hauteur  $h$  au-dessus de sa position dans la figure 4, on aura établi équilibre conjointement avec le contact optique. La hauteur visée sur la règle est alors  $H = h + l + a$  où  $l$  représente la hauteur de pressions égales, et puis on trouve la différence de hauteur demandée par l'équation

$$h = H - l - (c_f m_f - c_b m_b) \mu. \quad (5)$$

Si la même pression est exercée dans les deux tubes de manomètre,  $h = 0$ , on aura, comme il est montré plus haut,

$$l = H - (c_f m_f - c_b m_b). \quad (6)$$

### 5. Détermination de la hauteur de pressions égales, l'exactitude de la mesure.

La hauteur de pressions égales pourrait être déterminée avec une précision d'une petite fraction de  $\mu$ , si l'on pouvait, sans risquer de petites modifications dans la construction de l'appareil, remplacer provisoirement les tubes de manomètre par un vase avec une grande surface de mercure, placé au-dessous des deux microscopes à une distance presque égale à la distance normale  $K$  des objectifs, et établir ensuite le contact optique et observer  $H$ ,  $m_f$  et  $m_b$  dans l'équation 6. Cependant comme il est presque impossible d'éviter de telles modifications, on est obligé de se servir des surfaces de mercure dans les tubes de manomètre, et l'on s'assure alors de l'égalité des pressions en établissant une communication entre les tubes et en les évacuant, tout en s'assurant aussi qu'il n'y a pas de différences de température de quelque importance dans les diverses parties de l'appareil. Après avoir fait le vide on rompt la communication avec la pompe. Par ce procédé la capillarité dans les tubes de manomètre, dont les diamètres sont de 30 mm, pourra exercer son influence.

J'ai fait de cette manière 22 déterminations qui donnent la valeur de la hauteur de pressions égales et son erreur moyenne et nous font savoir en même temps l'exactitude qu'on peut s'attendre à obtenir par une mesure de pressions.

Chaque jour d'expérience j'ai fait 5 ou 6 déterminations

avec variation des valeurs de  $m_f$  et  $m_b$ . Le tableau ci-après donne des exemples des observations et de leurs valeurs calculées.

La température du manomètre est observée sur un thermomètre divisé en  $1/10^\circ$ . La hauteur d'un trait de millimètre, choisi pour trait de zéro, est déterminée par la distance de l'image de ce trait dans le microscope-viseur (A fig. 1) au fil fixe du microscope, mesurée sur le tambour qui indique la hauteur, prenant  $\mu$  comme unité.  $m_f$  et  $m_b$  sont les hauteurs observées des oculaires,  $cm_f$  et  $cm_b$  sont les niveaux de mercure  $s$  (voir l'équation (3) à la page 21), y correspondants. La hauteur corrigée  $l$  du trait indiquant la hauteur de pressions égales et correspondant à  $m_f = m_b = 0$ , peut être tirée de l'équation 6 (page 24).

	Le 25 avril 1927.				
Température du manomètre	18,60	18,55	18,60	18,65	18,70
La hauteur $H$ du trait-zéro,					
indiquée en $\mu$ .....	—72,7	—66,9	—60,9	—66,3	—72,9
$m_f$ .....	2,3	4,1	9,0	8,4	6,4
$m_b$ .....	13,1	12,4	10,0	13,4	18,9
$cm_f$ .....	2,3	4,0	8,7	8,2	6,3
$cm_b$ .....	12,7	12,1	9,8	13,0	18,3
La hauteur corrigée $l$ du trait-zéro, indiquée en $\mu$ ..					
	—62,3	—58,8	—59,8	—61,5	—60,9

Les 22 observations ont donné des valeurs pour la hauteur de pressions égales dont les écarts de la moyenne — 61,7  $\mu$  — figurent dans le tableau suivant:

+ 0,6	-- 0,6	+ 0,4	+ 0,1
— 2,9	+ 2,4	— 1,1	— 1,0
— 1,9	+ 3,3	— 0,8	— 0,3
— 0,2	+ 0,8	+ 0,2	+ 0,4
+ 0,2	+ 1,5	— 0,2	+ 1,3
		— 0,6	+ 0,9

La moyenne susdite —  $61,7 \mu$  — est trouvée par emploi de la méthode des moindres carrés en introduisant les observations dans l'équation (6) où  $c = c_0 (1 - km)$ . On cherche des valeurs égalées pour  $l$  et  $c_0$ , tandis que la valeur 0,00116 pour  $k$ , calculée à la page 21, peut être conservée parce qu'elle doit être admise comme une approximation suffisante. Comme mentionné à la page 21,  $c_0$  est trouvé égal à 0,986. L'erreur moyenne dans une mesure de  $l$  est calculée à  $1,3 \mu$ .

Chacune des quatre colonnes dans le tableau ci-dessus comprend les observations d'une journée. Si l'on regarde les signes des colonnes on devrait croire qu'une erreur systématique se fût glissée dans chaque colonne, et cette présomption serait confirmée si l'on faisait une comparaison de l'erreur moyenne avec les erreurs possibles des observations et des ajustages. En observant la règle deux ou trois fois on peut obtenir une exactitude de  $1/2 \mu$ , et l'exactitude qu'on peut obtenir dans les ajustages par déplacement des oculaires ainsi que par observation de la hauteur de l'oculaire, est beaucoup plus grande. L'erreur moyenne de la hauteur de pressions égales étant ainsi trois fois plus grande que l'erreur de l'observation il faut donc chercher une autre source d'erreur, et il n'y a pas de doute qu'elle ne doive être imputée à la capillarité. Une autre source d'erreur pourrait provenir des différences de température dans les deux soutiens qui portent les deux tubes de manomètre et dans les deux colonnes de mercure qui se font réciproquement équilibre. Les conditions favorables de température dans le local (un sous-sol avec des murs épais et sans chauffage artificiel), la construction symétrique de l'instrument, la protection presque complète de celui-ci par des surfaces polies de métal, le laps de temps très court

pendant lequel l'observateur doit être à proximité de l'appareil, et sa position symétrique par rapport à celui-ci, le tout devait probablement exclure des erreurs sensibles, provenant de différences de température. L'instrument est placé sur une forte console de pierre qui est fixée à un gros mur en brique.

En ce qui concerne les colonnes de mercure, il faut se rappeler que 10 cm de celles-ci sont plongés dans un bain de mercure, de sorte qu'il n'en reste que 7 cm qui sont entourés d'air.

Vu l'influence de la capillarité les expériences, dont les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessus, ont été variées de telle sorte qu'on pût aussi s'attendre à des variations de la grandeur de cette influence. Ces variations furent produites par élévations ou abaissements du tube mobile du manomètre, ce qui avait pour résultat que l'un des ménisques s'abaisse tandis que l'autre monta par rapport aux parois des tubes, et les courbes des ménisques furent par là modifiées. Dans d'autres cas les deux niveaux ont été remontés ou abaissés par variations de la quantité de mercure à l'aide du système de pression, désigné par  $s$  dans la figure 1. Enfin on pourrait produire des modifications plus accidentnelles en levant ou en abaissant le tube jusqu'à un millimètre entier et, au bout de quelques minutes, le remettre à sa hauteur primitive. La différence des signes des quatre jours d'expérience doit provenir de modifications de la forme des ménisques qui se sont produites les jours intermédiaires pendant lesquels l'appareil n'a pas été en usage.

Dans les 22 observations de la hauteur de pressions égales on a donc constaté qu'en se servant d'un manomètre à mercure avec des tubes de diamètres de 3 cm environ

on doit compter avec l'influence de la capillarité dont l'importance sera un peu supérieure à  $1 \mu$ . Dans des cas extraordinairement défavorables l'erreur peut s'élever à  $3 \mu$  dans une seule observation. Pour obtenir une utilisation complète de la méthode il sera donc nécessaire d'employer des tubes un peu plus larges. Cette théorie est en conformité avec ce qui résulte des mesures de la pression de vapeur d'eau à zéro qu'ont faites SCHEEL et HEUSE<sup>1</sup> par emploi d'un manomètre RAYLEIGH<sup>2</sup> modifié, avec des tubes de 25 mm de diamètre. Pendant cinq jours différents la pression a été mesurée au total 15 fois. La moyenne de quatre mesures, exercées un de ces jours, montre un écart de  $1,6 \mu$  de la moyenne de toutes les mesures, différence qui est due vraisemblablement pour la plus grande partie à la capillarité.

## 6. Mesure de petites variations de pression seulement par changements des hauteurs des oculaires.

Le tube fixe du manomètre, *F* dans la figure 5, communique par des tubes de verre de 3,2 mm de diamètre avec un réservoir *V* d'une capacité de  $353 \text{ cm}^3$ . *F* peut d'ailleurs par l'intermédiaire du réservoir *G* entrer en communication avec l'autre tube de manomètre *B* et avec la pompe à air ou avec le gaz qu'on veut étudier.

*G* communique en bas par un conduit d'une longueur supérieure à 76 cm avec le réservoir de mercure *H*.

Si l'on veut entreprendre une mesure de pressions, on abaisse *H* et fait le vide dans tout l'appareil, et puis on introduit le gaz à étudier jusqu'à ce qu'on ait obtenu la

<sup>1</sup> SCHEEL et HEUSE: Zeitschrift für Instrumentenkunde, tome 29, page 344, 1909 et tome 30, page 45, 1910.

<sup>2</sup> Lord RAYLEIGH: Phil. Trans. tome 196, page 190—205, 1901.

pression désirée. En remontant *H* on enferme le gaz dans *V*, et on fait le vide dans le tube mobile du manomètre tout en le soulevant en même temps, après quoi la mesure

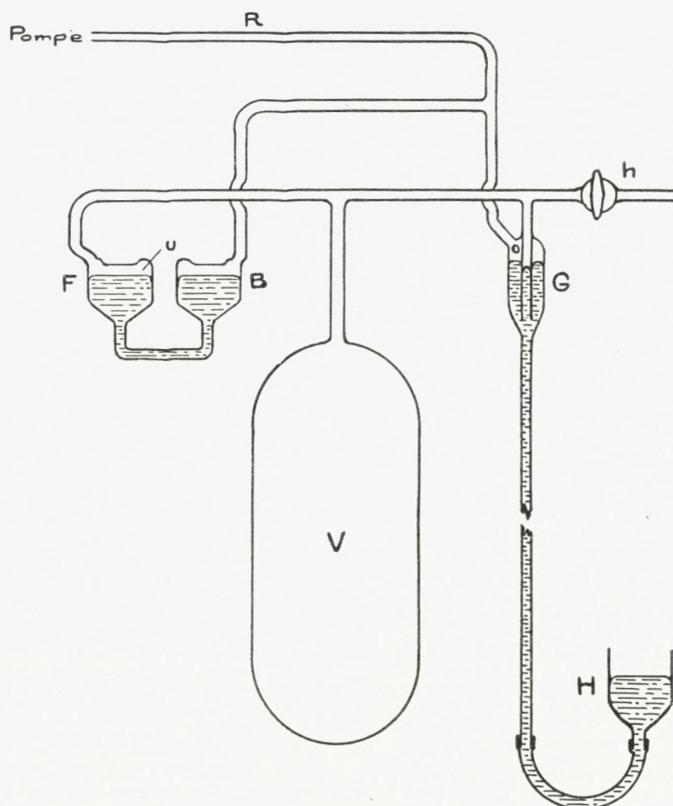


Fig. 5.

de pression peut être effectuée comme il a été expliqué à la page 23.

L'évacuation de *B* par la pompe rotative à mercure GAEDE se poursuit pendant toute l'expérience, et le vide est constaté à l'aide d'un tube à vide.

Pour produire d'assez faibles modifications connues de pression le réservoir *V* fut rempli d'hydrogène, exerçant une pression de quelques millimètres de mercure. Un vase DEWAR, enveloppant *V*, fut rempli d'eau sur laquelle nageait

une couche de glace finement pilée. L'eau fut agitée par un courant d'air. Un thermomètre, divisé en  $1/100^\circ$  et ayant été secoué avant l'observation, y était plongé. Les observations de la mesure de pression étant terminées, on ajouta à l'eau une telle quantité d'une solution de chlorure de sodium que l'abaissement de température, causé par cette solution, a donné à l'hydrogène dans  $V$  une diminution de pression égale à la pression d'une colonne de mercure de quelques  $\mu$ .

Avant que la modification de pression se produisît les deux microscopes verticaux étaient en contact optique avec leurs surfaces de mercure, et la mesure de la modification de pression fut alors effectuée de la manière que le contact fut rétabli par un déplacement des deux oculaires, tandis que le tout restait d'ailleurs sans être déplacé. La modification de pression fut donc mesurée indépendamment de la règle et du microscope-viseur et par conséquent avec une exactitude absolue qui est beaucoup plus grande que dans les mesures de pressions plus élevées. Les résultats de 6 de ces mesures sont indiqués dans le tableau suivant où les diminutions de pression visées sont comparées à celles calculées sur la base de l'abaissement de la température d'après la formule suivante

$$P \left( \frac{V}{273} + \frac{u}{T_1} \right) = (P - p) \left( \frac{V(1-\gamma\vartheta)}{273-\vartheta} + \frac{u}{T_2} \right)$$

où  $P$  est la pression de l'hydrogène à  $0^\circ$ ,  $p$  la modification de pression,  $\vartheta$  l'abaissement de la température exprimé en degrés Celcius,  $T_1$  et  $T_2$  sont les températures absolues du volume  $u$  (le volume du tube de manomètre  $F$  et des tubes d'alimentation),  $\gamma$  représente le coefficient de dilatation du réservoir  $V$  qui est posé à  $27,3 \cdot 10^{-6}$ . Le volume  $u$  est

connu par les mesures qui sont mentionnées ci-après et qui ont donné  $\frac{u}{V} = 0,0186$ .

$P$ exprimé en millimètres...	3,8443		3,3118	3,0764	7,7206	
${}^{\circ}\text{ Celcius}$ .....	0,583	0,473	0,429	0,516	0,109	0,417
$p$ exprimé en $\mu$ { calculé observé	7,9 8,3	6,4 6,3	5,9 5,2	5,7 6,2	3,0 2,4	11,2 9,6
différence...	- 0,4	+ 0,1	- 0,2	- 0,5	+ 0,6	+ 1,6

Dans la dernière expérience, la différence relativement grande de  $1,6 \mu$  est certainement pour la plus grande partie due à la capillarité, causée par la modification de pression de  $11,2 \mu$  qui est aussi relativement grande. D'ailleurs les expériences montrent la possibilité de mesurer, seulement au moyen de l'ajustage des oculaires, de petites pressions ou des modifications de pression avec une exactitude d'une fraction de  $\mu$  si l'on se sert de tubes assez larges pour parer aux erreurs provenant de la capillarité.

### 7. Mesure de pressions assez élevées.

En vue d'un emploi projeté de l'appareil, montré dans la figure 5, comme partie d'un thermomètre à air, permettant l'emploi d'un petit réservoir de thermomètre (d'une capacité de  $12 \text{ cm}^3$  environ), j'ai fait des expériences pour déterminer la quantité  $u$  représentant la capacité de l'espace au-dessus du mercure dans le tube de manomètre  $F$  et des espaces dans les conduits, assez étroits, établissant la communication entre ce tube et  $V$ ,  $h$  et  $G$ . Les expériences sont mentionnées ici à titre d'exemples de l'emploi du manomètre pour des mesures de pressions, exercées par une colonne de mercure d'une hauteur de 30 mm environ.

La détermination dudit espace nuisible  $u$  a été faite

de la manière suivante: Ayant établi la communication par l'intermédiaire de  $G$  entre les deux tubes de manomètre, je fis le vide dans tout l'appareil et j'introduisis ensuite une quantité d'hydrogène, exerçant une pression égale à une colonne de mercure de 20 à 30 mm. Le réservoir  $V$  était plongé dans un vase de Dewar avec de l'eau à la température de l'air, agitée par un faible courant d'air. Après interruption de la communication entre  $F$  et  $B$  le tube de manomètre  $B$  fut évacué tout en étant levé jusqu'à établir approximativement le contact optique dans les deux tubes de manomètre. La hauteur fut observée sur la règle réunie avec  $B$ , de même qu'on visa les températures du manomètre et de l'eau dans le vase de Dewar sur des thermomètres divisés en  $1/10^\circ$ . Puis le contact optique fut établi par un déplacement des oculaires et l'on observa les hauteurs des oculaires. Tandis que la hauteur observée sur la règle ne fut pas variée, les autres observations furent réitérées plusieurs fois. Ces observations étant terminées, l'eau dans le vase DEWAR fut remplacée par de la glace finement pilée, et l'on ajouta de l'eau distillée. Par ce moyen la pression d'hydrogène fut réduite, et la réduction fut mesurée par une série d'observations analogues à celles que je viens d'expliquer plus haut, omission faite pourtant ici de l'observation de la température dans le vase de DEWAR.

J'ai exercé trois déterminations du volume  $u$ . Dans le tableau suivant les observations, appartenant à une des déterminations, sont indiquées.

$T_1$  et  $T_2$  sont respectivement les températures du réservoir  $V$  et du manomètre,  $H-l$  représente la hauteur de la règle au-dessus de la hauteur de pressions égales,  $m_f$  et  $m_b$  sont les hauteurs des oculaires,  $c$  est le facteur de réduction, tiré de l'équation (3) et représentant ici la diffé-

	l'eau dans le vase de Dewar	la glace dans le vase de Dewar
$T_1 - 273^\circ$ . . . . .	19,46°	0,00°
$T_2 - 273^\circ$ . . . . .	19,95°	20,00°
$H - l \text{ mm}$ . . . . .	28,2666	26,4250
$m_b$ . . . . .	+ 5,6	+ 10,4
$m_f$ . . . . .	+ 5,2	+ 5,1
$(cm_b - cm_f) 10^{-3}$ . . . . .	0,0004	+ 0,0051
$h = H - l + (cm_b - cm_f) 10^{-3} \dots$	28,2670	26,4301

rence de hauteur entre les deux niveaux de mercure dans les tubes de manomètre, calculée d'après l'équation (5).

On peut déterminer le volume  $u$  sur la base des deux valeurs pour  $h$  dans l'équation suivante:

$$u = \frac{T_2}{T_1} \left( \frac{h_1(T_1 - 273)}{(h_2 - h_1) 273} - \frac{h_2}{h_2 - h_1} (T_1 - 273) \gamma - 1 \right) V,$$

où  $h_1$  et  $h_2$  sont les colonnes de mercure qui correspondent respectivement aux températures  $273^\circ$  et  $T_1$  du réservoir  $V$ , et  $\gamma$  représente le coefficient de dilatation de celui-ci et est posé égal à  $27,3 \cdot 10^{-6}$ .

Les trois déterminations ont donné pour  $u$  les valeurs suivantes

$$6,7 \quad 7,0 \quad 6,0 \text{ cm}^3.$$

Les températures  $T_2$  et  $T_1$  ont été presque égales dans chacune des déterminations et tout près de  $293^\circ$ . La plus grande erreur qui puisse se produire dans la détermination de  $u$  dépend de l'erreur dans  $h_2 - h_1$ . Si l'on pose  $h_2 - h_1 = p$  et fait abstraction ici du petit terme au milieu de la formule de  $u$ , et étant donné que  $V = 353 \text{ cm}^3$ , on aura

$$\delta u = \frac{h_1}{p} \cdot \frac{20}{273} \cdot 353 \frac{\delta p}{p}.$$

Comme  $\frac{h_1}{p}$  est en moyenne égal à 14 et  $p$  égal à 1600  $\mu$ , on a, si l'erreur moyenne est posée égale à 2  $\mu$ ,

$$\delta u = 0,5 \text{ cm}^3,$$

ce qui correspond aux déviations des trois déterminations de la moyenne 6,6 et à l'exactitude à laquelle on peut s'attendre dans chacune des deux mesures de pression d'où résulte  $p$ .

Le volume  $u$  est déterminé par la hauteur du niveau de mercure dans le tube de manomètre fixe  $F$  quand son microscope, avec une hauteur d'oculaire normale, est en contact optique avec la surface. Or, dans une mesure de pression, cette hauteur s'écarte ordinairement de la hauteur normale. La variation de  $u$ , causée par cela, ne s'élève pourtant qu'à  $^{1/100} \text{ cm}^3$ . Les différents angles de raccordement de la surface de mercure avec les parois du tube ont certainement une plus grande importance.

## 8. Le triple point de l'eau pris comme point fixe de température. Mesure de la pression du triple point.

Le triple point signifie, comme on le sait, l'état d'un corps où, en équilibre de température, le corps existe ou peut exister simultanément à l'état solide, liquide et gazeux. S'il s'agit d'un corps pur, la température, commune aux trois états, est fixe et par ce fait aussi la pression, car il est question de vapeur saturée.

Jusqu'en 1926 on trouva dans les cours de physique l'indication que la température du triple point de l'eau est de  $0,0074^\circ \text{ C.}$  supérieure au zéro thermométrique, étant donné que la formule de Clapeyron indique cette différence

comme effet de l'augmentation de la pression de 4,6 mm à 760 mm de mercure.

Cependant on n'avait pas pensé à une circonstance qu'il faut aussi prendre en considération dans le calcul de cette différence de température, à savoir: la circonstance que l'eau qui entoure chaque morceau de la glace finement pilée, employée pour la détermination du zéro thermométrique, est une solution d'oxygène et d'azote, de sorte que le point de fusion baisse aussi pour cette raison.

En 1893 j'ai publié un ouvrage, intitulé »Point de fusion de la glace au contact de corps gazeux«,<sup>1</sup> dans lequel j'ai étudié le point de fusion de la glace lorsqu'elle est au contact de divers corps gazeux.

Dans le même ouvrage j'ai démontré comment on pouvait calculer sur la base du coefficient d'absorption d'un gaz et de la chaleur d'absorption, la dépression du point de congélation.

La formule donne pour l'air atmosphérique

$$\Delta T = 0,0099 \infty^{1/100} \text{°},$$

qui est donc la différence entre la température du triple point et le zéro thermométrique.

Mon traité a été complètement négligé bien qu'il fût amplement rapporté dans les »Beiblätter« et bien qu'à la Conférence générale des Poids et Mesures en 1895<sup>2</sup>, à laquelle assistaient plusieurs experts de thermomètre, j'aie donné une explication de mes résultats.

<sup>1</sup> Videnskabernes Selskabs Oversigter (Bulletins de l'Académie royale des Sciences et des Lettres de Danemark) 1893, p. 151—166 et p. 274, et Journal de Physique. 3. Série, tome 2, 1893, p. 353—364.

<sup>2</sup> Travaux et Mémoires du Bureau international des Poids et Mesures, Tome XII. Deuxième Conférence Générale, page 56 et 63.

Il y a deux ans seulement, en 1926, mon traité a été remarqué en Amérique, grâce au rapport dans les »Beiblätter«, par FOOTE et LEOPOLD, et mentionné par ceux-ci dans le »Sillimans Journal« (5), tome 11, page 42, 1926.

Ce traité a été publié au sujet d'un recueil de points de congélation exactement connus pour »The international Critical Tables«. On fait observer qu'on a ordinairement omis jusqu'ici dans les déterminations des points de solidification de prendre en considération l'erreur qui est due à la présence d'air atmosphérique dissous.

Dans le même ordre d'idées les auteurs citent mon ouvrage comme celui qui a traité le premier la question, et dans un nouveau calcul de la température du triple point ils ont trouvé le chiffre  $+0,0098^\circ$  qui ne diffère donc que de  $1/10000^\circ$  du chiffre que j'ai trouvé.

Il n'est question ici que de petites différences de température, mais il faut se rappeler qu'on se sert souvent de thermomètres, gradués en  $1/100^\circ$ , avec lesquels on peut donc apprécier  $1/1000^\circ$ . Même si alors la capillarité et la variabilité du verre peuvent donner aux observations de  $1/1000^\circ$ , effectuées à l'aide du thermomètre à mercure, une exactitude douteuse, le thermomètre à platine n'est certainement pas soumis à l'influence de défauts correspondants, et la sensibilité de celui-ci égale sans doute celle du thermomètre à mercure.

Mais cette question est difficile à étudier parce que la détermination du zéro thermométrique est entachée d'une erreur qui est plus grande qu'on ne s'en est ordinairement rendu compte. Elle est due à la difficulté de se procurer de la glace d'une pureté suffisante. F. HENNING qui est un des experts les plus grands en ce qui concerne les mesures

de température, affirme dans le »Handbuch der Physik«<sup>1</sup> que même en prenant les mesures ordinaires de précaution on doit compter avec une erreur de 3 ou 4 millièmes de degré dans les déterminations du zéro, ce qui résulte aussi de ce qu'on est conseillé de préférer la glace naturelle à la glace fabriquée avec de l'eau distillée.

Cette circonstance entraîne naturellement une erreur correspondante dans le calcul de la température du triple point, et c'est pourquoi l'on se pose la question si l'on ne doit pas procéder inversement, à savoir: se servir de la température du triple point comme point de départ et déterminer sur cette base le zéro thermométrique.

Pour pouvoir répondre à cette question il faut savoir si la température du triple point se produit avec une plus grande exactitude que le zéro thermométrique.

Dans un récipient complètement isolé et ne contenant que de la glace, de l'eau et de la vapeur d'eau, les trois phases se produiront spontanément; malheureusement il est impossible de construire un tel récipient.

Toutefois j'ai pensé pouvoir produire les trois phases dans une partie limitée d'un récipient et durant un temps limité mais assez long pourtant pour qu'on puisse effectuer les mesures nécessaires avec une exactitude suffisante. L'appareil que j'ai construit dans ce but est démontré dans la figure 6.

L'orifice du ballon *A* fut fermé par une lame de verre, fixée avec de la cire à cacheter, pour qu'on pût observer par cette lame le contenu de *A* dans le cas où il serait nécessaire. De l'eau bouillie distillée qu'on avait fait entrer dans le ballon *B* fut par une distillation dans le vide in-

<sup>1</sup> Handbuch der Physik, tome IX, page 595.

troduite dans *A* où elle monta presqu'à demi vers le centre du ballon. Après cette distillation l'eau fut transversée dans *B* par une inclinaison de tout l'appareil, et les parois de *A* reçurent par là encore un rinçage, après quoi la quantité d'eau dans *B* fut augmentée par une introduction supplémentaire et de nouveau introduite dans *A* par une nouvelle distillation. Ensuite, par l'entremise de deux tubes avec les

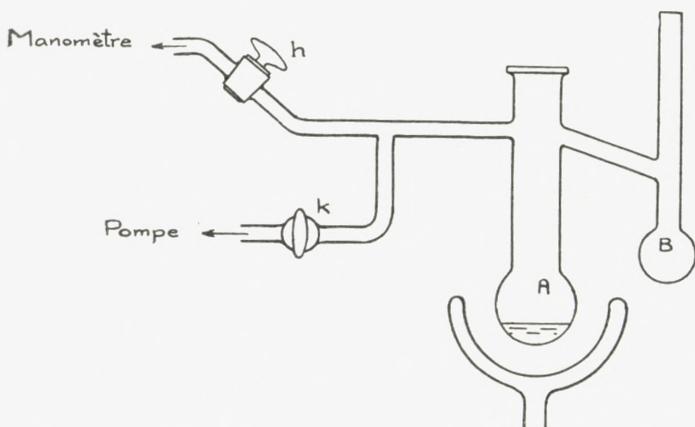


Fig. 6.

robinets *h* et *k*, l'appareil fut mis en communication respectivement avec le manomètre et avec une pompe de GAEDE, et puis le tube d'alimentation du ballon *B* fut bouché. Le manomètre était monté avec les communications démontrées dans la figure 5 (page 29), mais le réservoir *V* avait été enlevé et son tube d'alimentation fut fermé.

L'appareil est construit d'une espèce de verre qui, d'après les examens faits par le »Physikalisch-Technische Reichsanstalt« à Charlottenburg, est indiquée comme appartenant aux meilleures espèces de verre en ce qui concerne la force de résistance contre les dissolvants. Avant ledit remplissage le vase *A* était resté pendant plus de 6 heures rempli d'eau à 100°.

Le ballon *A* fut entouré de glace et, le robinet *h* fermé, tout l'appareil fut bien évacué d'air. Entre le robinet *k* et la pompe était intercalé, pour absorber la vapeur d'eau de *A*, un tube à chlorure de calcium en forme de *U* d'une longueur de 50 cm environ et de 2 cm de diamètre.

Au moyen de neige carbonique, humectée d'alcool, toute la quantité d'eau fut transformée en glace pendant que l'évacuation se poursuivait, et après la fermeture du robinet *k* un vase de DEWAR avec de la glace finement pilée fut placé sous *A*. Comme elle avait été fortement refroidie la glace dans *A* gardait longtemps une surface sèche, mais pour produire dans un laps de temps raisonnable la naissance d'eau sur la surface de la glace, le tube fut chauffé avec la main.

Lorsqu'on aperçut par une observation à travers les parois du ballon (la glace extérieure était presque au niveau du bord de la glace intérieure) que la surface de la glace devint humide, le robinet *h* fut ouvert de sorte que la chambre de la vapeur d'eau entrât en communication avec le manomètre dont le tube était évacué depuis longtemps par une pompe de GAEDE. Avant l'ouverture du robinet on avait coupé la communication entre les deux tubes de manomètre par la colonne de mercure dans le tube *G* (fig. 5), de sorte que le manomètre fût prêt à mesurer la pression de la vapeur. L'évacuation du tube mobile du manomètre se poursuivait pendant toute la durée de l'expérience; la pompe était en communication avec un tube à vide par lequel on pouvait constater, après une mesure préalable avec une jauge de Mc.LEOD, que la pression de l'air restant ne s'élevait qu'à une fraction de 1  $\mu$ .

La situation dans le ballon peut alors être caractérisée comme suit: La glace extérieure empêchant la glace dans A de se fondre du fond il n'y a sur la glace dans A qu'une couche d'eau très mince, produite par le rayonnement thermique des parois au-dessus de la glace. Comme cette couche d'eau est à la face inférieure au contact de glace et à la face supérieure au contact de vapeur pure, et comme son épaisseur minime exclut une différence sensible de température entre la face supérieure et la face inférieure, je crois avoir obtenu les conditions les plus favorables pour que l'eau ait la température du triple point, ce qui se confirme aussi par la grande stabilité de la pression de vapeur qu'ont montrée les expériences. Le diamètre de la surface de la glace était de 4 cm.

Lorsque, dans une mesure réitérée de la pression, la fusion s'augmentait peu à peu et que la couche d'eau était sur le point de devenir trop épaisse, il fut établi communication avec la pompe par le robinet *k* pendant une ou deux minutes, et on obtint par là bien vite une nouvelle congélation de l'eau. Pendant cette évacuation le robinet *h* restait ouvert, ce qui causa une diminution de pression dans le manomètre égale à la température de la nouvelle couche de glace. Si le robinet *k* était fermé et que l'on aperçût de nouveau une naissance d'eau sur la surface de la glace, la pression montait vivement à la même hauteur qu'avant les évacuations. Dans le tableau suivant où on a donné aux lettres les mêmes significations que dans le tableau figurant à la page 33, sont données les observations dans la première mesure de la pression de vapeur avec indication des heures des observations.

Le 28. novembre 1927.

Heures	$H-l$	Millimètres $(cm_b - cm_f) 10^{-3}$
3 h . 18		+ 0,0010
— 45		04
4 h . 05		15
— 10		21
-- 11	4,5922	évacuation faite de A
— 25		17
— 30		évacuation faite de A
— 45		12
<hr/>		
La moyenne = + 0,0013		
La hauteur de pression du mercure = 4,5935		
La hauteur réduite = 4,5843		

Le chiffre placé sous la rubrique  $H-l$  indique la hauteur à laquelle fut levé le tube mobile du manomètre avec son microscope et la règle y attachée, après introduction de la vapeur dans le tube fixe du manomètre. Cette hauteur restait stationnaire pendant toute l'expérience, chacun des 6 résultats de mesures de pression provenant de  $H-l$  par addition des termes de correction figurant dans la dernière colonne et trouvés au moyen de la mise au point des oculaires à la vision nette, comme il a été déjà mentionné; la température du manomètre a varié entre 16,0° et 16,1°.

Les 6 valeurs pour la différence de hauteur dans le manomètre varient de 4,5926 à 4,5943, l'écart le plus grand étant de 0,9  $\mu$  de la moyenne. L'augmentation de la pression, qui semble avoir eu lieu au cours des premières cinq minutes, peut être due à une fusion trop étendue de la glace, car les deux évacuations consécutives et les formations de glace résultant de ces évacuations, ont réduit la pression à la valeur initiale. Le chiffre le plus bas dans le

tableau est la hauteur de mercure corrigée de la température et du degré de latitude.

Trois jours après cette expérience il en a été effectué deux nouvelles dont la première a donné trois déterminations, évacuation du ballon étant faite entre la première et la deuxième et entre la deuxième et la troisième. La hauteur de pression a été trouvée égale à  $H-l+0,5\mu$ ,  $H-l+0,3\mu$  et  $H-l+0,4\mu$  où  $H-l=4,5912$  mm. La température du manomètre était de  $15,6^\circ$  C. Pour varier les conditions dans le manomètre, le tube mobile du manomètre a été abaissé de  $5\mu$  environ avant la deuxième expérience. Il a été effectué deux mesures avec évacuation du ballon après la première; elles ont donné à la hauteur de pression les valeurs  $H-l+5,5\mu$  et  $H-l+5,8\mu$  où  $H-l=4,5865$  mm. La température du manomètre était de  $15,7^\circ$  C.

Les corrections des divisions de la règle étant ajoutées, les trois expériences donnent les valeurs moyennes suivantes pour la pression de la vapeur d'eau, mesurée en mm de mercure réduits:

$$4,5875 \quad 4,5861 \quad 4,5865 \text{ mm.}$$

$$\text{La moyenne} = 4,5867 \text{ mm.}$$

SCHEEL et HEUSE ont trouvé pour l'eau, à la température du point de fusion de la glace à la pression de l'atmosphère et humectée d'eau saturée d'air atmosphérique, la pression de vapeur de 4,5788 mm,<sup>1</sup> donc  $7,9\mu$  inférieure à la susdite pression de vapeur à la température du triple point, trouvée par moi. La différence est de  $3\mu$  plus grande que celle à laquelle on pouvait s'attendre. Cependant je ne considère pas la valeur que j'ai trouvée comme une valeur définitive, et c'est pourquoi j'ai l'intention de reprendre les

<sup>1</sup> SCHEEL et HEUSE Annalen der Physik, tome 29, page 729, 1909.

recherches quand j'aurai perfectionné le manomètre; mais j'attache une grande importance à l'invariabilité des résultats des trois expériences et à la netteté avec laquelle la même pression s'est rétablie, après qu'on l'avait provisoirement abaissée par une congélation de l'eau.

Pour avoir la certitude que les trois phases se produisent, il sera rassurant d'avoir équilibre de température dans le ballon *A*. Après la dernière des expériences susmentionnées j'ai entouré tout le ballon de glace, ce qui a causé un abaissement de pression de  $3 \mu$ . Cependant on peut craindre par cette disposition que la pression ne soit trop faible par suite de ce que la température de la glace extérieure est inférieure — seulement de  $1/100^\circ$  il est vrai — à celle du triple point. Pourtant on pourra certainement écarter cette inexactitude en remplaçant le ballon *A* par un vase de DEWAR.

Il n'existe guère une température constante qu'on puisse s'attendre à produire plus exactement que celle qui réside dans un espace où l'on a rempli les conditions nécessaires pour que l'eau se trouve à son triple point. La pression est constante et l'on possède les meilleures conditions pour avoir de l'eau pure parce que l'eau n'est au contact avec d'autres corps étrangers que les parois du réservoir<sup>1</sup>. Dans une détermination du zéro d'un thermomètre il peut se former des doutes sur la pureté de la glace et par là sur son point de fusion. Au moyen du triple point on peut examiner la glace à cet égard de la manière suivante: L'un des tubes d'un manomètre sensible est alternativement mis en communication avec l'un ou l'autre de deux réservoirs, contenant tous les deux de l'eau

<sup>1</sup> Selon M. L. DUNOYER l'eau qui se congèle dans le vide dégage la totalité de gaz dissous. L. Dunoyer: Journal de Physique et le Radium, tome 9, pages 1—12, 1928.

pure. L'un des réservoirs est entouré de la glace qu'on veut étudier, et l'on produit dans l'autre la pression du triple point. En changeant les communications avec les deux réservoirs et en observant la modification de pression on pourra déterminer la position du point de fusion de la glace examinée par rapport au triple point.

Pour une telle recherche on pourrait réunir les deux

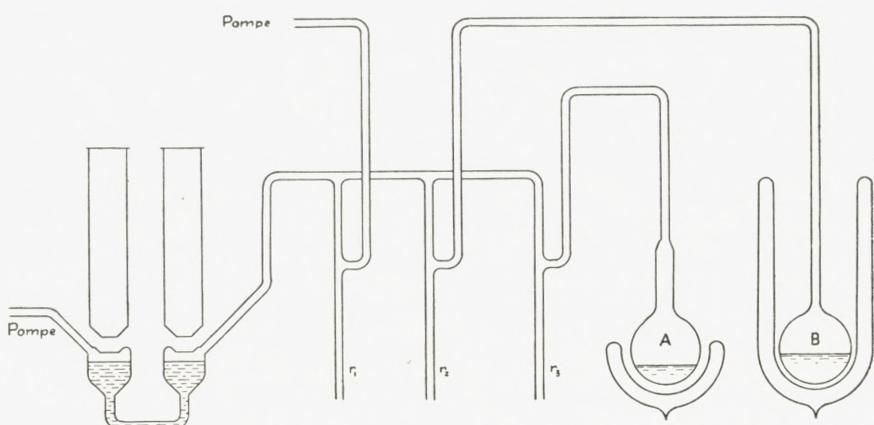


Fig. 7.

réservoirs d'eau *A* et *B* et la pompe avec le manomètre de la manière démontrée dans la figure 7, où chacun des trois tubes *r* communique avec son réservoir de mercure mobile, par lesquels on peut établir les barrages et les communications nécessaires. Si l'on emploie un manomètre à contact optique, les deux microscopes peuvent être fixes, de sorte que seulement les oculaires sont mobiles. Les petites modifications de pression qu'on aura à observer, se trouvent seulement par des déplacements mesurables des oculaires, et l'on peut alors trouver la différence de pression dans *A* et *B* indépendamment de la capillarité avec une exactitude d'une fraction de  $1\mu$  qui donnera la différence de température avec une exactitude de  $1/1000^\circ$ .

## 9. Comparaison du manomètre à contact optique avec d'autres manomètres sensibles.

Lord RAYLEIGH<sup>1</sup> a construit, comme on le sait, un manomètre à inclinaison, formé de deux tubes communiquants dans lesquels il a été fondu des pointes de verre, visant vers les surfaces de mercure. Le montage du manomètre peut tourner autour d'un axe horizontal, et au moyen d'un miroir, fixé sur le manomètre, on peut observer l'inclinaison du plan, parallèle à l'axe de rotation et passant par les extrémités des pointes. Il faut prendre soin dans chaque mesure que les pointes touchent presque les surfaces (RAYLEIGH) ou qu'elles soient toutes les deux à la même distance minime de celles-ci (SCHEEL et HEUSE<sup>2</sup>). A des pressions égales le plan en question est horizontal. Une différence de pression peut être trouvée sur la base de la distance mutuelle connue des pointes et d'une mesure de l'inclinaison qui place les pointes dans leurs positions normales par rapport aux surfaces. SCHEEL et HEUSE ont modifié l'instrument primitif de RAYLEIGH de façon à l'employer dans les mesures de la pression maximum de la vapeur d'eau à 0° C. Avec cet instrument on peut mesurer les pressions d'une colonne de mercure jusqu'à 5 mm de hauteur.

A côté de ce manomètre je citerai, à titre d'avantages du manomètre à contact optique, la mesure directe de la hauteur de la colonne de mercure, la grande exactitude dans la mise au point sur les surfaces de mercure, la possibilité d'une protection presque complète contre le rayonnement ou d'un placement des tubes de manomètre

<sup>1</sup> Lord RAYLEIGH: Phil. Trans, tome 196, page 190 et 205, 1901.

<sup>2</sup> SCHEEL et HEUSE: Zeitschrift für Instrm.kunde, tome 29, page 344, 1909 et tome 30, page 45, 1910.

dans un bain. Dans le manomètre de RAYLEIGH il faut trouver avec une très grande exactitude la distance mutuelle des deux pointes, détermination qui est rendue encore plus difficile par la réfraction que produisent les parois du manomètre.

Pour la mesure de pressions un peu plus élevées, jusqu'à la pression de 24 mm de mercure, SCHEEL et HEUSE ont construit un manomètre dont l'un des tubes est fixe tandis que l'autre peut être déplacé le long d'une glissière. Pour permettre le déplacement mutuel des tubes du manomètre ils communiquent par l'intermédiaire d'un tube de verre flexible d'une longueur de 1 m, et on trouve la modification de hauteur du tube en mesurant l'inclinaison qui est donnée, par suite du déplacement du tube mobile, à une plaque, munie d'un miroir, et reposant sur la prolongation des extrémités supérieures des tubes du manomètre. De cette manière on peut mesurer directement une pression jusqu'à 5 mm de mercure. Pour qu'il soit possible de mesurer des pressions aussi élevées que le permet la flexibilité du susdit conduit, il est placé une plaque de verre d'une épaisseur connue au-dessous de l'un des bouts de la plaque susmentionnée, et l'épaisseur choisie doit être telle que l'inclinaison de la plaque soit assez petite pour pouvoir se mesurer à l'aide du miroir et de la règle. J'ai obvié aux inconvénients du long conduit entre les tubes de manomètre en le remplaçant par un tube de caoutchouc, plongé dans le mercure et permettant un domaine de pression de 40 mm de mercure.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

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

---

# EXTRÉMA LIÉS

PAR

T. BONNESEN



KØBENHAVN

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

1931



Dans mon livre »Les problèmes des isopérimètres et des isépiphanes« (Paris, 1929) j'ai traité le problème d'extrémum lié qui consiste à rechercher le minimum de la fonction  $f(x, y)$  de deux variables réelles assujetties à la condition de donner à une autre fonction  $f^1(x, y)$  une valeur fixée, en introduisant la notion de l'inégalité extrémale entre les deux fonctions. Pour indiquer une condition suffisante de minimum il est nécessaire de considérer les termes du second ordre du développement des fonctions en puissances de  $(x - x_0, y - y_0)$  au voisinage du point  $(x_0, y_0)$  où a lieu le minimum. La condition prend dans ce cas une forme assez simple qui permet en particulier d'indiquer les circonstances dans lesquelles on peut parvenir à une inégalité extrémale améliorée.

Dans ce mémoire je vais reprendre la question sous la forme plus générale: minimer une fonction de  $n$  variables assujetties à donner à  $p$  autres fonctions des valeurs fixées. Il est clair que dans ce cas le terme du second ordre sera bien plus compliqué. Cependant, grâce au langage vectoriel il est possible d'attribuer à la condition suffisante de minimum une signification géométrique simple qui peut servir à comparer le problème de l'extrémum lié au problème libre associé. Pour cela je commence par donner au No. 1 les notions vectorielles nécessaires. — Pour

les extréma liés du calcul des variations, c. à d. pour les problèmes isopérimétriques on peut obtenir un résultat analogue (No. 12).

1. Dans un espace à  $n$  dimensions nous considérerons des vecteurs  $x = (x^1, x^2, \dots, x^n)$  aux composantes cartésiennes contravariantes  $x^i$ . A l'aide d'une forme quadratique donnée

$$(1) \quad \varphi(x^1, x^2, \dots, x^n) = (g_{ij} x^i x^j) \quad (i, j = 1, 2, \dots, n)$$

on introduit les composantes covariantes  $(x_1, x_2, \dots, x_n)$  de  $x$  en posant

$$(2) \quad x_i = (g_{ij} x^j). \quad (j = 1, 2, \dots, n)$$

Ici  $(g_{ij} x^j)$  signifiera la somme des  $n$  termes de cette forme qu'on obtient en donnant aux index superieures et inférieures  $j$  toutes les valeurs  $1, 2, \dots, n$ . L'expression  $(g_{ij} x^i x^j)$  a la signification analogue.

La forme  $\varphi$  peut être définie ou non. Si elle est indéfinie, l'équation  $\varphi(x^1, x^2, \dots, x^n) = 0$  définira un cône, dont le sommet peut être choisi arbitrairement. L'espace sera divisé par ce cône en deux parties, une partie positive et une partie négative selon le signe de  $\varphi$ .

A un vecteur  $x$  on attribue une mesure, dont le carré sera définie par la formule

$$(3) \quad x^2 = (g_{ij} x^i x^j).$$

De cette manière la mesure de  $x$  peut bien être imaginaire, mais le carré en est toujours réel et dans ce qui suit c'est ce carré du vecteur seulement qui interviendra. Dans le cas où  $\varphi$  est indéfinie il existe des vecteurs de mesure nulle dont les composantes ne sont pas toutes égales

à zéro. Ce sont les vecteurs parallèles à une directrice du cône  $\varphi = 0$ .

Le produit scalaire de deux vecteurs  $x$  et  $y$  est définie par la formule

$$(4) \quad xy = (g_{ij} x^i y^j) = (x^i y_i) = (x_i y^i).$$

Deux vecteurs  $x$  et  $y$  seront dits orthogonaux si leur produit scalaire est nul:  $xy = 0$ , c. à d. si l'un des vecteurs est situé dans le plan polaire de l'autre par rapport au cône fondamental. Dans ce cas on aura en posant  $z = x + y$  la relation de Pythagore

$$(5) \quad z^2 = x^2 + y^2.$$

**Multivecteurs.** Soient  $(\alpha, \beta, \dots, z)$   $p$  vecteurs linéairement indépendants partants d'un même point aux coordonnées  $\xi = (\xi^1, \xi^2, \dots, \xi^n)$ . Pris dans un ordre donné les vecteurs constituent par définition un  $p$ -vecteur situé dans un  $p$ -plan (plan à  $p$  dimensions), dont les points sont déterminés par les vecteurs

$$(6) \quad y = \xi + a\alpha + b\beta + \dots + kz,$$

ou  $y$  et  $\xi$  partent de l'origine des coordonnées.  $a, b, \dots, k$  sont des nombres réels quelconques.

Au  $p$ -vecteur orienté on attribue une mesure  $\mathcal{A}$ , dont nous considérons seulement le carré défini par le déterminant

$$(7) \quad \mathcal{A}^2 = \begin{vmatrix} \alpha^2 & \alpha\beta & \dots & \alpha z \\ \beta\alpha & \beta^2 & \dots & \beta z \\ \vdots & & & \\ z\alpha & z\beta & \dots & z^2 \end{vmatrix},$$

dont la valeur est indépendant de l'ordre des vecteurs. Cette définition n'est que la généralisation de la mesure d'un bivecteur  $(\alpha, \beta)$  dans l'espace ordinaire en posant  $\varphi(x^1, x^2, x^3) = (x^1)^2 + (x^2)^2 + (x^3)^2$ . Dans ce cas la mesure  $\mathcal{A}$  de  $(\alpha, \beta)$  est égal à l'aire du parallélogramme déterminé par  $\alpha$  et  $\beta$ . Ainsi que la mesure d'un trivecteur  $(\alpha, \beta, \gamma)$  est égal au volume du parallélépipède détermine par  $\alpha, \beta$  et  $\gamma$ .

On aura  $\mathcal{A}^2 = 0$ , si les  $p$  vecteurs  $\alpha, \beta, \dots, z$  sont linéairement dépendants ou bien s'il existe un vecteur  $\omega = a\alpha + b\beta + \dots + kz$  qui est perpendiculaire à ces vecteurs. Dans le dernier cas on aura  $\omega^2 = 0$ .

En effet, si  $\mathcal{A}^2 = 0$  il existent  $p$  nombres  $a, b, \dots, k$  non tous nuls tels que

$$a\alpha^2 + b\alpha\beta + \dots + k\alpha z = 0,$$

$$a\alpha\beta + b\beta^2 + \dots + k\beta z = 0,$$

$$\dots$$

$$a\alpha z + b\beta z + \dots + kz^2 = 0.$$

Ces équations montrent que le vecteur  $\omega = a\alpha + b\beta + \dots + kz$  est perpendiculaire à  $\alpha, \beta, \dots, z$ , et on en deduit que  $\omega^2 = 0$ , en multipliant les équations respectivement par  $a, b, \dots, k$ . Inversement, s'il existent  $p$  nombres  $a, b, \dots, k$  pour lesquels les  $p$  équations sont vraies, on aura  $\mathcal{A}^2 = 0$ . En particulier on peut avoir  $\omega = 0$ , c. à d. que  $\alpha, \beta, \dots, z$  sont linéairement dépendants. Si la forme quadratique  $\varphi$  est définie c'est le dernier cas seul qui peut avoir lieu. Si  $\varphi$  est indéfinie et  $\omega \neq 0$ , le vecteur  $\omega$  sera situé à une génératrice du cône fondamental, et le  $p$ -plan  $(\alpha, \beta, \dots, z)$  sera situé dans le  $(n-1)$ -plan tangent du cône le long de cette génératrice; ce plan contient en effet tous les vecteurs perpendiculaires à  $\omega$ .

Ajoutons aux vecteurs  $\alpha, \beta, \dots, z$  un vecteur nouveau  $(x - \xi)$  partant du sommet  $\xi$  du  $p$ -vecteur à un point  $x$ . Le carré de la mesure du  $(p+1)$ -vecteur  $((x - \xi), \alpha, \beta, \dots, z)$  est

$$(8) \quad D^2 = \begin{vmatrix} (x - \xi)^2 & \alpha(x - \xi) & \beta(x - \xi) & \dots & z(x - \xi) \\ (x - \xi)\alpha & \alpha^2 & \alpha\beta & \dots & \alpha z \\ (x - \xi)\beta & \alpha\beta & \beta^2 & \dots & \beta z \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ (x - \xi)z & \alpha z & \beta z & \dots & z^2 \end{vmatrix}.$$

Abaissions du point  $x = (x^1, x^2, \dots, x^n)$  la »perpendiculaire« au plan du vecteur  $(\alpha, \beta, \dots, z)$ . Soit  $(y^1, y^2, \dots, y^n)$  le pied de la perpendiculaire et cherchons une expression pour la valeur de  $(x - y)^2$ . Pour déterminer les paramètres  $a, b, \dots, k$  de (6) correspondants au point  $y$  on n'a qu'exprimer que  $(x - y)$  est perpendiculaire aux  $p$  vecteurs, ce que donne:

$$(x - y)\alpha = 0, (x - y)\beta = 0, \dots, (x - y)z = 0.$$

En posant  $x - y = (x - \xi) - (y - \xi)$  on a à l'aide de (6) les équations:

$$(9) \quad \begin{aligned} (x - \xi)\alpha &= a\alpha^2 + b\alpha\beta + \dots + k\alpha z, \\ (x - \xi)\beta &= a\alpha\beta + b\beta^2 + \dots + k\beta z, \\ &\vdots \\ (x - \xi)z &= a\alpha z + b\beta z + \dots + k z^2, \end{aligned}$$

dont le déterminant est égal à  $A^2$ , qui sera supposé différent de zéro.

Ceci posé on a (5)

$$(x-y)^2 = (x-\xi)^2 - (y-\xi)^2,$$

$$(x-y)^2 = (y-\xi)^2 - (a\alpha + b\beta + \dots + k\zeta)^2.$$

La multiplication des équations (9) par  $a, b, \dots, k$  respectivement et l'addition suivante donne:

$$(x-y)^2 = (x-\xi)^2 - (a\alpha(x-\xi) + b\beta(x-\xi) + \dots + k\zeta(x-\xi)).$$

Ici  $a, b, \dots, k$  seront remplacés par les valeurs tirées des équations (9), et on vérifiera sans difficulté qu'on a:

$$(10) \quad (x-y)^2 = \frac{D^2}{J^2}.$$

Dans l'espace ordinaire où  $\varphi(x^1, x^2, x^3) = (x^1)^2 + (x^2)^2 + (x^3)^2$  cette formule signifie simplement que la hauteur d'un parallélépipède est égale au volume de ce parallélépipède divisé par l'aire de la base.

Ajoutons que la mesure du vecteur  $(y-\xi)$ , projection de  $(x-\xi)$  sur le  $p$ -plan  $(\alpha, \beta, \dots, \zeta)$ , est déterminée par

$$(y-\xi)^2 = -\frac{D_1^2}{J^2},$$

où  $D_1^2$  signifie le déterminant qui provient de  $D^2$  en remplaçant le premier élément  $(x-\xi)^2$  par 0.

## 2. Soient

$$(1) \quad \begin{aligned} f(x) &\equiv f(x^1, x^2, \dots, x^n) \\ f^1(x) &\equiv f^1(x^1, x^2, \dots, x^n) \\ &\quad \vdots \\ f^p(x) &\equiv f^p(x^1, x^2, \dots, x^n) \end{aligned}$$

$p+1$  fonctions réelles des variables réelles  $x^1, x^2, \dots, x^n$ , où  $p < n$ . Nous nous poserons le problème d'extrémum lié suivant:

Trouver la valeur minima de la fonction  $f(x)$  pour des valeurs de  $(x^1, x^2, \dots, x^n)$  assujetties à donner aux fonctions  $f^1(x), \dots, f^p(x)$  des valeurs fixées.

Pour fixer les idées nous supposerons les  $p+1$  fonctions définies dans un domaine fermé  $D$  de l'espace des  $x = (x^1, x^2, \dots, x^n)$ , dans lequel les fonctions  $f^1(x), \dots, f^p(x)$  sont continues. Quand le point  $x$  parcourt le domaine  $D$ , les systèmes de valeurs  $(m^1, m^2, \dots, m^p)$  que peuvent prendre les fonctions  $f^1(x), \dots, f^p(x)$  formeront un ensemble fermé  $M$ . Pour que le problème de minimum posé ait un sens, le système des valeurs fixées de ces  $p$  fonctions doit être choisi dans l'ensemble  $M$ . Ceci posé, l'ensemble des valeurs de  $x$  pour lesquelles  $f^1(x) = m^1, \dots, f^p(x) = m^p$  sera aussi fermé. Et si la fonction  $f(x)$  est semi-continue inférieurement dans  $D$ ,  $f(x)$  atteindra une valeur minima absolue sur cet ensemble. Cette valeur minima est donc une fonction bien définie de  $(m^1, \dots, m^p)$ , soit  $\Phi(m^1, \dots, m^p)$ , de sorte que l'inégalité

$$(2) \quad f(x) - \Phi\{f^1(x), \dots, f^p(x)\} \geq 0$$

a lieu dans tout le domaine  $D$ .

Si  $f(x)$  est supérieurement continue on aura une inégalité analogue exprimant les maxima liés de  $f(x)$ . Les inégalités de cette nature seront dites inégalités extrémales entre  $f(x)$  et  $f^1(x), \dots, f^p(x)$ .

On peut démontrer que si  $f(x)$  est semi-continue inférieurement dans  $D$ ,  $\Phi(m^1, \dots, m^p)$  sera semi-continue in-

ferieurement dans  $M$ , tandis que la continuité de  $f(x)$  n'en-trainera pas nécessairement la continuité de  $\Phi$ .<sup>1</sup>

Le problème des extréma liés peut donc être ainsi posé:

Étant données les  $p+1$  fonctions (1), détermi-ner une fonction  $\Phi\{f^1, \dots, f^p\}$  telle que la fonc-tion

$$(3) \quad z(x) = f(x) - \Phi\{f^1(x), \dots, f^p(x)\}$$

ait pour minimum zéro pour tout système de va-lueurs que peut prendre les fonctions  $f^1(x), \dots, f^p(x)$ .

Ajoutons qu'il ne suffit pas d'exiger de la fonction  $\Phi$  que la différence  $f - \Phi$  ait pour minimum zéro dans le do-maine  $D$ . Il faut exiger de plus que l'ensemble de points de  $D$  où  $f - \Phi = 0$  soit le plus grand possible. L'inégalité extrémale entre les fonctions  $x+y$  et  $\sqrt{xy}$  ( $x \geq 0, y \geq 0$ ) par exemple n'est pas:  $x+y-\sqrt{xy} \geq 0$ , bien que le mini-mum du premier membre soit égal à zéro pour  $x=0, y=0$ . L'inégalité extrémale est:  $x+y-2\sqrt{xy} \geq 0$ , où le signe d'égalité est valable pour  $x=y$ .

3. Jusqu'ici nous avons parlé du minimum absolu. Dans ce que suit nous allons trouver des minima relatifs, c'est à dire que nous exigerons seulement que l'inégalité extrémale (2) soit valable dans un certain voisinage des points  $x$  des minimas, et il ne sera question que de points  $x$  intérieurs au domaine en question.

Supposons pour cela que les dérivées partielles des trois premiers ordres de  $f(x), f^1(x), \dots, f^p(x)$  existent et posons

$$\frac{\partial f(x)}{\partial x^i} = f_i(x), \quad \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^i \partial x^j} = f_{ij}(x), \quad \text{etc.}$$

<sup>1</sup> La condition de la continuité de  $\Phi$  à été indiqué par M. G. SCORZA-DRAGONI (Rend. dei Lincei 1929, p. 579-83 et plus particulièremet 1930, p. 865-72).

Quant à la fonction inconnue  $\Phi\{f^1, \dots, f^p\}$  nous supposerons pour commencer l'existence de ses dérivées partielles des trois premiers ordres:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial f^i} = \Phi_i \{f^1, \dots, f^p\}, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial f^i \partial f^j} = \Phi_{ij} \{f^1, \dots, f^p\} \text{ etc.}$$

Pour les valeurs extrêmes de

$$(3) \quad z(x) = f(x) - \Phi \{ f^1(x), \dots, f^p(x) \}$$

seront alors satisfaites les  $n$  conditions nécessaires

$$(4) \quad f_1 - (\Phi_1 f_1^1 + \cdots + \Phi_p f_1^p) = 0$$

$$f_n - (\Phi_1 f_n^1 + \cdots + \Phi_p f_n^p) = 0.$$

Ces équations sont une conséquence de la forme que nous avons donné au problème. En effet, on peut donner aux coordonnées du minimum cherché des accroissements quelconques, en faisant varier éventuellement les valeurs de  $f^1(x), \dots, f^p(x)$ . Si, au contraire, le problème est posé sous la forme cité au début du no. 2, c. à d. que les valeurs  $f^1(x) = m^1, \dots, f^p(x) = m^p$  sont fixées d'avance, les accroissements  $h$  de  $x$  seront assujettis aux conditions  $f^1(x+h) = m^1$  etc., ce qui amènera certaines difficultés.

Dans les équations (4) entrent outre les  $n$  coordonnées inconnues  $(x^1, \dots, x^n)$  les  $p$  fonctions inconnues  $\Phi_1, \dots, \Phi_p$ . Mais comme les équations doivent être satisfaites sur l'ensemble des  $x$  le plus grand on peut chercher à donner aux coefficients  $\Phi_1, \dots, \Phi_p$  des valeurs quelconques. En posant

$$\varPhi_1 = \lambda_1, \dots, \varPhi_p = \lambda_p,$$

il s'agit de résoudre les équations

$$(5) \quad \begin{aligned} f_1(x) - (\lambda_1 f_1^1(x) + \dots + \lambda_p f_1^p(x)) &= 0 \\ \dots & \\ f_n(x) - (\lambda_1 f_n^1(x) + \dots + \lambda_p f_n^p(x)) &= 0 \end{aligned}$$

pour des valeurs réelles des  $x$ .

On voit que les coefficients  $\lambda$  sont précisément les multiplicateurs introduits par LAGRANGE pour résoudre le problème d'extrémum lié, et que les conditions (5) sont celles qui interviennent dans le problème d'extrémum libre, qui consiste à minimiser la fonction

$$(6) \quad g(x) = f(x) - (\lambda_1 f^1(x) + \dots + \lambda_p f^p(x))$$

pour des valeurs données de  $\lambda_1, \dots, \lambda_p$ .

Nous avons donc affaire à deux problèmes associés : le problème lié et le problème libre, dont les conditions de minimum du premier ordre sont les mêmes. Mais nous verrons qu'il n'est plus du même pour les conditions du second ordre.

4. Si l'on considère  $\lambda_1, \dots, \lambda_p$  comme des coordonnées variables les équations (5) représenteront dans l'espace  $(x^1, \dots, x^n, \lambda_1, \dots, \lambda_p)$  de  $n+p$  dimensions des hypersurfaces qui auront en général des multiplicités de dimension  $p$  en commun. Sur une telle multiplicité les  $n+p$  coordonnées peuvent être exprimées en fonctions de  $p$  paramètres appropriées. Nous nous occuperons dans ce mémoire du cas où  $(x^1, \dots, x^n)$ , peuvent être exprimés en fonctions de  $(\lambda_1, \dots, \lambda_p)$ . Mais il faut remarquer que ceci

n'est pas toujours possible. Si p. ex. les fonctions  $f, f^1, \dots, f^n$  sont des polynomes homogènes du même degré, les équations (5) seront satisfaites par  $x^1 = x^2 = \dots = x^n = 0$  quelles que soient les valeurs des  $\lambda$ .

Citons ici le problème important qui consiste à minimiser une forme quadratique

$$f(x) = (a_{ij} x^i x^j) \quad (a_{ij} = a_{ji})$$

pour des valeurs  $(x^1, \dots, x^n)$  assujettis à la condition de donner à la forme quadratique

$$f^1(x) = \Sigma (x^i)^2$$

une valeur donnée.

Puisque les détails de la solution de ce problème sont bien connus nous pouvons nous borner à ces quelques remarques: Il suit du raisonnement du no. 2 que  $f(x)$  atteint une valeur minima pour toute valeur (positive ou nulle) de  $f^1(x)$ . Pour trouver l'inégalité extrémale il faut résoudre les équations

$$(7) \quad (a_{ij} x^j) - \lambda x^i = 0, \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

qui représentent dans l'espace  $(x^1, \dots, x^n, \lambda)$   $n$  surfaces du second ordre qui ont  $n+1$  droites en commun, dont la première est simplement:

$$x^1 = x^2 = \dots = x^n = 0.$$

Les autres  $n$  droites sont déterminées à l'aide de l'équation séculaire:

$$\begin{vmatrix} a_{11} - \lambda & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} - \lambda & \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} - \lambda \end{vmatrix} = 0,$$

qui a  $n$  racines réelles  $\lambda = l_1, \dots, l_n$ . Pour chacune de ces racines,  $\lambda = l_i$  p. ex., on aura une droite d'intersection, dont les équations peuvent être écrites:

$$x^1 = k^1 t, \quad x^2 = k^2 t, \quad \dots, \quad x^n = k^n t, \quad \lambda = l_i,$$

où  $k^1, \dots, k^n$  sont des constantes,  $t$  un paramètre variable. Le long de cette droite on a

$$f(x) - l_i f^1(x) = 0.$$

En effet, cette équation résulte de la multiplication de (7) par  $x^i$  et de l'addition suivante des  $n$  équations. Si  $l_1$  est la plus petite des racines, l'inégalité extrémale cherchée est

$$f(x) - l_1 f^1(x) \geq 0.$$

5. Dans ce qui suit on supposera que les équations (5) peuvent être satisfaites par  $n$  fonctions de  $\lambda_1, \dots, \lambda_p$ :

$$(8) \quad \begin{aligned} x^1 &= \xi^1(\lambda_1, \dots, \lambda_p) \\ &\dots \\ x^n &= \xi^n(\lambda_1, \dots, \lambda_p) \end{aligned}$$

dont les dérivées partielles existent pour toutes les valeurs d'un certain intervalle:  $l_i < \lambda < L_i$ .

Introduisons  $p$  vecteurs  $(\alpha, \beta, \dots, z)$  partants du point  $\xi$ :

$$(9) \quad \begin{aligned} \alpha &= (\alpha^1, \dots, \alpha^n) = \left( \frac{\partial \xi^1}{\partial \lambda_1}, \frac{\partial \xi^2}{\partial \lambda_1}, \dots, \frac{\partial \xi^n}{\partial \lambda_1} \right) \\ \beta &= (\beta^1, \dots, \beta^n) = \left( \frac{\partial \xi^1}{\partial \lambda_2}, \frac{\partial \xi^2}{\partial \lambda_2}, \dots, \frac{\partial \xi^n}{\partial \lambda_2} \right) \\ &\dots \\ z &= (z^1, \dots, z^n) = \left( \frac{\partial \xi^1}{\partial \lambda_p}, \frac{\partial \xi^2}{\partial \lambda_p}, \dots, \frac{\partial \xi^n}{\partial \lambda_p} \right) \end{aligned}$$

Si ces vecteurs sont linéairement indépendantes (nous indiquerons plus tard une condition suffisante pour que cela ait lieu (no. 8)) ils constitueront un  $p$ -vecteur de l'espace  $(x^1, \dots, x^n)$  par lequel un  $p$ -plan est déterminé: le plan tangent de la multiplicité (8). Cette multiplicité qui a alors  $p$  dimensions sera dite la multiplicité stationnaire  $\Xi$ .

Introduisons les valeurs (8) dans les fonctions  $f(x)$ ,  $f^1(x), \dots, f^p(x)$  et posons

$$\begin{aligned}f(\lambda) &= f\{\xi^1(\lambda), \dots, \xi^n(\lambda)\}, \\f^1(\lambda) &= f^1\{\xi^1(\lambda), \dots, \xi^n(\lambda)\}, \\f^p(\lambda) &= f^p\{\xi^1(\lambda), \dots, \xi^n(\lambda)\},\end{aligned}$$

Pour les valeurs considérées de  $\lambda = (\lambda_1, \dots, \lambda_p)$  les valeurs de  $f^1, \dots, f^p$  formeront un continu dans lequel nous supposerons qu'il est possible d'exprimer inversement  $\lambda_1, \dots, \lambda_p$  en fonctions de  $f^1, \dots, f^p$ . Alors  $f(\lambda)$  peut être exprimée en fonction de  $f^1, \dots, f^p$ :

$$(10) \quad \Phi\left\{f^1\{\xi^1(\lambda), \dots, \xi^n(\lambda)\}, \dots, f^p\{\xi^1(\lambda), \dots, \xi^n(\lambda)\}\right\} =$$

En somme nous avons obtenu une fonction  $\Phi\{f^1, \dots, f^p\}$  telle que la différence  $f - \Phi\{f^1, \dots, f^p\}$  s'annule identiquement sur  $\Xi$ .

De plus on a sur  $\Xi$ , comme nous l'avions supposé d'avance:

$$\Phi_1 = \frac{\partial \Phi}{\partial f^1} = \lambda_1, \text{ etc.}$$

En effet, si l'on multiplie les équations (5) par  $\frac{\partial \xi^1}{\partial \lambda_i}, \dots, \frac{\partial \xi^n}{\partial \lambda_i}$  respectivement on aura par addition des équations nouvelles:

$$\frac{\partial f(\lambda)}{\partial \lambda_i} - \left\{ \lambda_1 \frac{\partial f^1(\lambda)}{\partial \lambda_i} + \cdots + \lambda_p \frac{\partial f^p(\lambda)}{\partial \lambda_i} \right\} = 0.$$

La comparaison de ces  $p$  équations aux équations (10) montre que  $\Phi_1 = \lambda_1, \dots, \Phi_p = \lambda_p$ .

## 6. Introduisons de nouveau la fonction

$$(6) \quad g(x) = f(x) - (\lambda_1 f^1(x) + \cdots + \lambda_p f^p(x)),$$

où les coefficients sont des constantes. Les dérivées partielles du premier ordre  $g_i(x)$  s'annulent sur  $\Xi$  à cause des équations (5). A l'aide des dérivées du second ordre  $g_{ij}(x)$  nous introduirons pour tout point  $\xi$  de  $\Xi$  une forme quadratique

$$\varphi(x) = g_{ij}(\xi) x^i x^j,$$

qui peut définir une métrique vectorielle.

La différentiation de l'identité

$$(5) \quad f_i(\xi) - \left\{ \lambda_1 f_i^1(\xi) + \cdots + \lambda_p f_i^p(\xi) \right\} = 0$$

par rapport à  $\lambda_1$  donne

$$(11) \quad g_{i1}(\xi) \frac{\partial \xi^1}{\partial \lambda_1} + g_{i2}(\xi) \frac{\partial \xi^2}{\partial \lambda_1} + \cdots + g_{in}(\xi) \frac{\partial \xi^n}{\partial \lambda_1} = f_i^1(\xi),$$

ou bien selon (9)

$$(11 \text{ bis}) \quad g_{i1}(\xi) \alpha^1 + g_{i2}(\xi) \alpha^2 + \cdots + g_{in}(\xi) \alpha^n = f_i^1(\xi)$$

c'est à dire que  $f_i^1(\xi)$  est le composant covariant  $\alpha_i$  de  $\alpha$ . Par la multiplication de (11) avec  $\frac{\partial \xi^i}{\partial \lambda_1}$  et la sommation sur  $i$  on a

$$(12) \quad \alpha^2 = \frac{\partial f_1(\xi)}{\partial \lambda_1}.$$

En multipliant (11) par  $\frac{\partial \xi^i}{\partial \lambda_2}$  on trouve

$$(13) \quad \alpha\beta = \frac{\partial f^1(\xi)}{\partial \lambda_2}.$$

Ces expressions des produits scalaires des vecteurs  $(\alpha, \beta, \dots, z)$  deux à deux nous seront utiles pour le calcul des dérivées partielles  $\Phi_{ij}$ .

## 7. De l'identité

$$\Phi_1 \{ f^1(\lambda), \dots, f^p(\lambda) \} = \lambda_1$$

on déduit par différentiation par rapport à  $\lambda_1, \dots, \lambda_p$  respectivement:

$$\Phi_{11} \frac{\partial f^1}{\partial \lambda_1} + \Phi_{12} \frac{\partial f^2}{\partial \lambda_1} + \dots + \Phi_{1p} \frac{\partial f^p}{\partial \lambda_1} = 1,$$

$$\Phi_{11} \frac{\partial f^1}{\partial \lambda_2} + \Phi_{12} \frac{\partial f^2}{\partial \lambda_2} + \dots + \Phi_{1p} \frac{\partial f^p}{\partial \lambda_2} = 0,$$

$$\Phi_{11} \frac{\partial f^1}{\partial \lambda_p} + \Phi_{12} \frac{\partial f^2}{\partial \lambda_p} + \dots + \Phi_{1p} \frac{\partial f^p}{\partial \lambda_p} = 0,$$

ou bien en tenant compte de (12), (13) et des expressions analogues:

$$(14) \quad \begin{aligned} \Phi_{11} \alpha^2 + \Phi_{12} \alpha\beta + \dots + \Phi_{1p} \alpha z &= 1 \\ \Phi_{11} \alpha\beta + \Phi_{12} \beta^2 + \dots + \Phi_{1p} \beta z &= 1 \\ \Phi_{11} \alpha z + \Phi_{12} \beta z + \dots + \Phi_{1p} z^2 &= 0. \end{aligned}$$

Le déterminant de ces équations est égal au carré de la mesure  $\mathcal{A}$  du  $p$ -vecteur  $(\alpha, \beta, \dots, \zeta)$ . Supposé que  $\mathcal{A}^2 \neq 0$ , les dérivées  $\Phi_{11}, \Phi_{12}, \dots, \Phi_{1p}$  sont déterminées par ces équations, et les autres dérivées  $\Phi_{21}, \Phi_{22}, \dots, \Phi_{2p}$  etc. peuvent être calculées par des procédés analogues. En particulier il faut supposer que les vecteurs  $\alpha, \beta, \dots, \zeta$  soient linéairement indépendantes (voir la fin du no. 1).

8. Intercalons ici une remarque sur l'indépendance linéaire des vecteurs  $(\alpha, \beta, \dots, \zeta)$ . Supposons qu'il existe une relation de la forme

$$a\alpha + b\beta + \dots + k\zeta = 0,$$

ou bien

$$a\alpha^i + b\beta^i + \dots + k\zeta^i = 0. \quad (i = 1, 2, \dots, n).$$

Multiplions les équations (11 bis)

$$g_{i1}(\xi) \alpha^1 + g_{i2}(\xi) \alpha^2 + \dots + g_{in}(\xi) \alpha^n = f_i^1(\xi)$$

$$g_{i1}(\xi) \beta^1 + g_{i2}(\xi) \beta^2 + \dots + g_{in}(\xi) \beta^n = f_i^2(\xi)$$

.....

par  $a, b, \dots, k$  respectivement. L'addition suivante donnera alors

$$0 = af_i^1(\xi) + bf_i^2(\xi) + \dots + kf_i^p(\xi). \quad (i = 1, 2, \dots, n).$$

Pour que ces  $n$  équations soient vraies quand les coefficients  $a, b, \dots, k$  ne sont pas tous égaux à zéro il faut que tous les déterminants d'ordre  $p$  de la matrice

$$\begin{vmatrix} f_1^1 & f_1^2 & \dots & f_1^p \\ f_2^1 & f_2^2 & \dots & f_2^p \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ f_n^1 & f_n^2 & \dots & f_n^p \end{vmatrix}$$

soient égaux à zéro. Or, les vecteurs  $\alpha, \beta, \dots, \gamma$  seront linéairement indépendantes si l'un de ces déterminants n'est pas égal à zéro, c'est à dire que les fonctions  $f^1, f^2, \dots, f^p$  ne sont liés par aucune relation indépendante des  $x$ . Et dans ces circonstances on verra de la même manière que le déterminant  $\|g_{ij}(\xi)\|$  est différent de zéro.

D'où il suit l'existence supposé des dérivées partielles  $\alpha^1, \dots, \alpha^n, \beta^1, \dots, \beta^n$  etc.

9. Nous pouvons maintenant trouver une condition suffisante pour que la fonction

$$z(x) = f(x) - \Phi\{f^1(x), \dots, f^p(x)\}$$

soit minimum sur la multiplicité  $\Xi$ . Développons pour cela  $z(x)$  suivant les puissances de  $x - \xi$  au voisinage du point  $\xi(\lambda)$ . Puisque  $z(x)$  et ses dérivées partielles  $z_i(x)$  s'annulent pour  $x = \xi(\lambda)$ , nous n'avons qu'à considérer les termes du second ordre. On a

$$z_{ij} = f_{ij} - \sum \Phi_l f_{ij}^l - \sum \Phi_{mn} f_i^m f_j^n, \quad (l, m, n = 1, 2, \dots, p)$$

ou en posant  $\Phi_l = \lambda_l$

$$z_{ij} = g_{ij} - \sum \Phi_{mn} f_i^m f_j^n.$$

En multipliant avec  $(x^i - \xi^i)(x^j - \xi^j)$  et sommant sur  $i, j = 1, \dots, n$  on trouve

$$\begin{aligned} z(x) &= f(x) - \Phi\{f^1(x), \dots, f^p(x)\} \\ &= \frac{1}{2} \sum g_{ij} (x^i - \xi^i) (x^j - \xi^j) \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{mn} \Phi_{mn} \cdot \sum f_i^m (x^i - \xi^i) \cdot \sum f_j^n (x^j - \xi^j) + ( ), \end{aligned}$$

ce qui peut s'écrire

$$(15) \quad z(x) = \frac{1}{2}(x - \xi)^2 - \frac{1}{2} \left\{ \Phi_{11} (\alpha(x - \xi))^2 + 2\Phi_{12} (\alpha(x - \xi)) (\beta(x - \xi)) + \dots \right\} + ( ),$$

où ( ) indique les termes du troisième ordre. Si l'on introduit ici les valeurs de  $\Phi_{11}$ ,  $\Phi_{12}$ , etc. tirées de (14) et des équations analogues on aura

$$(16) \quad f(x) - \Phi \{ f^1(x), \dots, f^p(x) \} = \frac{1}{2} \frac{D^2}{A^2} + ( ),$$

où  $A^2$  et  $D^2$  sont les déterminants (7) et (8) du no. 1. Pour le voir il suffit de considérer le développement de  $D^2$  par rapport à sa première colonne et de conférer les mineurs avec les équations (14).

Le résultat est donc que le terme du second ordre du développement de  $z(x)$  est égal à la moitié du carré du vecteur que représente la distance du point  $x$  au  $p$ -plan tangent au point  $\xi$  de la multiplicité  $\Xi$ .

Il est intéressant de comparer le développement (16) de la fonction  $z(x)$  à celui dont on ferait usage pour le problème libre associé savoir de minimiser la fonction

$$g(x) = f(x) - \{ \lambda_1 f^1(x) + \dots + \lambda_p f^p(x) \}$$

pour des valeurs données des  $\lambda$ . Soit de nouveau  $x = \xi(\lambda)$  la solution des équations (5). Alors on a

$$(17) \quad g(x) - g(\xi) = \frac{1}{2} \sum g_{ij} (x^i - \xi^i) (x^j - \xi^j) + ( )$$

ou bien

$$(18) \quad g(x) - g(\xi) = \frac{1}{2} (x - \xi)^2 + ( ).$$

Le terme du second ordre est égal au premier membre du développement (15).

10. Quant à la formule (16) il faut remarquer que le terme de second ordre  $\frac{1}{2}D^2:\mathcal{A}^2$  s'annule non seulement pour  $x = \xi$ , où la fonction  $f - \Phi$  s'annule elle-même, mais dans le cas aussi où le point  $x$  est situé sur le plan tangent de  $\Xi$  au point  $\xi$ . On pourrait craindre qu'il ne soit alors impossible de juger du signe de  $f - \Phi$  à l'aide du terme de second ordre. Mais il n'en est pas ainsi.

En effet, au voisinage du point  $\xi$  il existe certainement sur  $\Xi$  des points  $\xi'$  tels que le plan tangent à  $\xi'$  ne passe pas par le point  $x$  en question. En développant  $z(x)$  en des puissances de  $x - \xi'$  on obtiendra alors un terme du second ordre qui n'e sera pas égal à zéro.

L'étude de la condition de minimum sera divisé en deux cas selon que la forme quadratique  $\varphi(x) = (g_{ij}x^i x^j)$  est définie ou non.

1°. Rappelons nous que les coefficients  $g_{ij}$  sont fonctions du point  $\xi$  sur  $\Xi$  et supposons que  $\varphi(x)$  soit positivement définie en tout point de  $\Xi$ . La formule (17) montre alors qu'il existe un voisinage de  $\Xi$ , dans lequel  $g(x) - g(\xi) \geq 0$  de manière qu'il existe un minimum pour le problème libre pour toutes les valeurs de  $(\lambda_1, \dots, \lambda_p)$  en question. On peut aussi dire que le carré du vecteur  $(x - \xi)$  est positif au voisinage du point  $\xi$  quelque soit la direction du vecteur (18), ce qui permet de constater que le minimum existe aussi pour le problème lié. En effet, le terme du second ordre de (16) est égal à la moitié du carré du vecteur qui mesure la distance »perpendiculaire«

du point  $x$  au plan tangent de  $\Xi$  au point  $\xi$ , quantité positive ou nulle comme tout carré de vecteur. En d'autres termes, il existe un voisinage de la multiplicité stationnaire  $\Xi$  dans lequel on a

$$f(x) - \varPhi \{ f^1(x), \dots, f^p(x) \} \geq 0,$$

le signe égal étant valable aux points de  $\Xi$ .

Le résultat est donc que si le problème de minimum libre a une solution, il en sera de même pour le problème lié. Ce qui était d'ailleurs évident d'avance. En effet, dire que le problème libre a une solution au point  $\xi$  pour des valeurs données de  $\lambda_1, \dots, \lambda_p$ , c'est dire que l'inégalité

$$\begin{aligned} & f(x) - \{ \lambda_1 f^1(x) + \dots + \lambda_p f^p(x) \} \\ & \geq f(\xi) - \{ \lambda_1 f^1(\xi) + \dots + \lambda_p f^p(\xi) \} \end{aligned}$$

est vrai au voisinage de  $\xi$ . En particulier elle est aussi vraie pour des valeurs de  $x$  telles que  $f^1(x) = f^1(\xi), \dots, f^p(x) = f^p(\xi)$ , si elles existent. Et alors on a  $f(x) \geq f(\xi)$ , et cette inégalité résout le problème lié.

2°. Si la forme  $\varphi(x) = (g_{ij} x^i x^j)$  est indéfinie en tout point de  $\Xi$ , le problème libre n'a pas de solution, mais néanmoins il peut bien exister un minimum pour le problème lié. Considérons en effet les vecteurs qui satisfont à l'équation  $\varphi(x - \xi) = 0$ ; ils définissent un cône à  $n-1$  dimensions, de sommet  $\xi$ . L'espace est divisé par ce cône en deux parties, une partie positive où  $\varphi(x - \xi) > 0$  et une partie négative où  $\varphi(x - \xi) < 0$ . Les »normales« de  $\Xi$  au point  $\xi$  remplissent un  $(n-p)$ -plan »perpendiculaire« au  $p$ -plan tangent. Le terme du second degré du développement (16) sera positif, si ce plan normal est situé au côté positif

du cône. Et si ceci a lieu à tout point de  $\Xi$ , on peut indiquer un voisinage de  $\Xi$  où

$$f(x) - \varPhi\{f^1(x), \dots, f^p(x)\} \geq 0.$$

On peut p. ex. se figurer qu'il existe sur  $\Xi$  un domaine où  $\varphi(x)$  est définie de manière que le problème libre et le problème lié aient de solution tous les deux. Sur la frontière de ce domaine,  $\varphi$  peut être semidefinie, et au delà de la frontière elle peut être indéfinie, mais le problème lié peut encore avoir de solution dans un domaine nouveau. Ce domaine peut être limitée par une frontière, sur laquelle  $A^2 = 0$ , ce qui aura lieu quand le  $p$ -plan tangent de  $\Xi$  est tangent au cône. Sur cette frontière le problème lié n'a pas de solution.

11. Considérons en particulier le cas  $p = 1$ . Dans ce cas la multiplicité  $\Xi$  se réduit à une courbe, le  $p$ -plan tangente est la tangente de la courbe, le plan normal a  $n-1$  dimensions. Supposons que le problème libre n'a pas de solution, c. à d. que  $\varphi(x)$  est indéfinie. Pour que le minimum existe il faut alors que le plan normal soit situé du côté positif du cône  $\varphi(x-\xi) = 0$ , et la tangente sera alors située du côté négatif. Soit  $y = (y^1, \dots, y^n)$  le pied de la »perpendiculaire« abaissé du point  $x$  à la tangente. Ceci posé le développement (16) peut être écrite sous la forme

$$f(x) - \varPhi\{f^1(x) = \frac{1}{2}\{(x-\xi)^2 - (y-\xi)^2\} + (\ ),$$

où  $(y-\xi)^2 \leq 0$ . Quand le point  $x$  est choisi au voisinage de la courbe  $\Xi$  indiqué ci-dessus il est possible de choisir

le point  $\xi$  sur  $\Xi$  de manière que  $(x - \xi)^2 > 0$ , c. à. d. que  $x$  sera situé du côté positif du cône au sommet  $\xi$ , est alors on a l'inégalité

$$f(x) - \Phi\{f^1(x)\} \geq -\frac{1}{2}(y - \xi)^2 \geq 0,$$

ou bien

$$f(x) - \Phi\{f^1(x)\} \geq -\frac{1}{2} \frac{(\alpha(x - \xi))^2}{\alpha^2}$$

dite inégalité extrémale améliorée, le second membre de l'inégalité ordinaire, zéro, étant remplacé par une quantité positive.

Dans les cas où  $p > 1$  aussi on peut obtenir des inégalités améliorées, mais nous n'entrerons pas dans les détails de cette question.

12. Les extréma liés du calcul des variations c. à d. les problèmes isopérimétriques peuvent être traités d'une manière analogue. Soient deux points donnés 1 et 2 de coordonnées  $(x_1, y_1)$  et  $(x_2, y_2)$  respectivement et les  $p + 1$  intégrales

$$(1) \quad \begin{aligned} f &= \int_1^2 F(x, y, y') dx \\ f^i &= \int_1^2 F^i(x, y, y') dx. \end{aligned} \quad (i = 1, 2, \dots, p).$$

Nous nous proposons de déterminer une courbe  $y = y(x)$  joignant les points 1 et 2, minimant l'intégrale  $f$  et assujettie à donner aux intégrales  $f^i$  des valeurs fixées. Ou bien nous nous proposons de déterminer une fonctionnelle  $\Phi(f^1, f^2, \dots, f^p)$  telle que la fonctionnelle

$$z = f - \Phi(f^1, f^2, \dots, f^p)$$

ait pour minimum zéro pour tout système de valeurs que peuvent prendre les intégrales  $f^1, f^2, \dots, f^p$ .

Nous supposerons dans ce que suit que les courbes minimantes cherchées se trouvent à l'intérieur du champ des  $(x, y)$  en question de manière qu'on peut faire subir aux fonctions  $y = y(x)$  des variations bilatérales. Soient  $y = y(x)$  la courbe minimante et  $y = y(x) + \varepsilon \eta(x)$  une courbe voisine, où  $\eta(x)$  est une fonction arbitraire telle que  $\eta(x_1) = 0$ ,  $\eta(x_2) = 0$ , et  $\varepsilon$  un paramètre variable. L'existence des dérivées partielles

$$\frac{\partial \Phi}{\partial f^i} = \Phi_i, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial f^i \partial f^j} = \Phi_{ij}$$

étant supposée, la variation première  $\delta z$  de  $z$  est donnée par

$$\frac{\delta z}{\varepsilon} = \int_1^2 (F_y \eta + F_{y'} \eta') dx - \Phi_i \int_1^2 (F_y^i \eta + F_{y'}^i \eta') dx,$$

et la variation seconde  $\delta^2 z$  par

$$\begin{aligned} \frac{2 \delta^2 z}{\varepsilon^2} &= \int_1^2 (F_{yy} \eta^2 + 2 F_{yy'} \eta \eta' + F_{y'y'} \eta'^2) dx \\ &\quad - \Phi_i \int_1^2 (F_{yy}^i \eta^2 + 2 F_{yy'}^i \eta \eta' + F_{y'y'}^i \eta'^2) dx \\ &\quad - \Phi_{ij} \int_1^2 (F_y^i \eta + F_{y'}^i \eta') dx \int_1^2 (F_y^j \eta + F_{y'}^j \eta') dx. \end{aligned}$$

La condition de minimum de premier ordre:  $\delta z = 0$ , conduit, comme il est bien connu, à l'équation différentielle d'Euler-Lagrange:

$$F_y - \frac{d}{dx} F_{y'} - \Phi_i \left( F_y^i - \frac{d}{dx} F_{y'}^i \right) = 0,$$

où nous essayerons de donner aux fonctionnelles inconnues  $\Phi_i$  des valeurs arbitraires  $\lambda_i$ :

$$(2) \quad F_y - \frac{d}{dx} F_{y'} - \lambda_i \left( F_y^i - \frac{d}{dx} F_{y'}^i \right) = 0.$$

Cette équation présente aussi la condition de minimum pour le problème libre qui consiste à déterminer le minimum de la fonctionnelle

$$g = f - \lambda_i f^i$$

pour des valeurs données des  $\lambda_i$ .

Soit

$$y = \varphi(x, \alpha, \beta, \lambda_1, \dots, \lambda_p)$$

l'intégrale générale de l'équation différentielle (1) dépendant de deux paramètres  $\alpha$  et  $\beta$ , et supposons qu'il est possible pour toutes les valeurs de  $(\lambda_1, \dots, \lambda_p)$  d'un certain intervalle de déterminer  $\alpha$  et  $\beta$  de manière que la courbe intégrale passe par les points 1 et 2. Soit

$$y = \xi(x, \lambda_1, \dots, \lambda_p)$$

l'équation de cette courbe intégrale de sorte qu'on a

$$y_1 = \xi(x_1, \lambda_1, \dots, \lambda_p), \quad y_2 = \xi(x_2, \lambda_1, \dots, \lambda_p).$$

pour tout  $(\lambda_1, \dots, \lambda_p)$ .

Remarquons qu'on a

$$\frac{\partial \xi(x_1, \lambda_1, \dots, \lambda_p)}{\partial \lambda_k} = 0, \quad \frac{\partial \xi(x_2, \lambda_2, \dots, \lambda_p)}{\partial \lambda_k} = 0,$$

c'est à dire que

$$\eta(x) = \xi_k(x, \lambda_1, \dots, \lambda_p)$$

est une variation admissible, d'où suivent les identités

$$(3) \quad \int_1^2 (F_y \xi_k + F_{y'} \xi'_k) - \lambda_i \int_1^2 (F_y^i \xi_k + F_{y'}^i \xi'_k) = 0 \quad (k=1,2,\dots,p)$$

pour  $y = \xi$ ,  $\eta = \xi_k$ .

Quand on introduit  $y = \xi(x, \lambda_1, \dots, \lambda_p)$  dans les fonctionnelles  $f, f^1, \dots, f^p$ , elles deviendront des fonctions de  $(\lambda_1, \dots, \lambda_p)$  et nous supposerons qu'il est possible de résoudre les  $p$  équations  $f^i = f^i(\lambda_1, \dots, \lambda_p)$  par rapport aux  $\lambda$ . En substituant les valeurs trouvées dans  $f$  on aura une équation de la forme

$$f - \Phi(f^1, \dots, f^p) = 0,$$

valable pour les valeurs que peuvent prendre  $f, f^1, \dots, f^p$  pour  $y = \xi(x, \lambda_1, \dots, \lambda_p)$ .

Les équations (3) qui peuvent être écrites sous la forme

$$\frac{\partial f}{\partial \lambda_k} - \lambda_i \frac{\partial f^i}{\partial \lambda_k} = 0 \quad (k=1, 2, \dots, p)$$

montrent qu'on a

$$\lambda_i = \Phi_i(f^1, f^2, \dots, f^p),$$

comme nous l'avions supposé d'avance. De ces identités on peut tirer les dérivées partielles  $\Phi_{ij}$ . Les différentiations successives par rapport à  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_p$  de

$$\lambda_1 = \Phi_1(f^1, \dots, f^p)$$

par exemple, donnent les équations

$$\begin{aligned}
 1 &= \Phi_{11} \frac{\partial f^1}{\partial \lambda_1} + \Phi_{12} \frac{\partial f^2}{\partial \lambda_1} + \cdots + \Phi_{1p} \frac{\partial f^p}{\partial \lambda_1}, \\
 0 &= \Phi_{11} \frac{\partial f^1}{\partial \lambda_2} + \Phi_{12} \frac{\partial f^2}{\partial \lambda_2} + \cdots + \Phi_{1p} \frac{\partial f^p}{\partial \lambda_2}, \\
 &\dots \\
 0 &= \Phi_{11} \frac{\partial f^1}{\partial \lambda_p} + \Phi_{12} \frac{\partial f^2}{\partial \lambda_p} + \cdots + \Phi_{1p} \frac{\partial f^p}{\partial \lambda_p},
 \end{aligned}$$

qui permettent de trouver les valeurs de  $\Phi_{11}, \Phi_{12}, \dots, \Phi_{1p}$  pourvu que le déterminant de ces équations ne soit pas égal à zéro.

Posons maintenant

$$G(x, y, y') = F(x, y, y') - \lambda_i F^i(x, y, y')$$

$$P = G_{yy} = F_{yy} - \lambda_i F^i_{yy}, \quad Q = G_{yy'}, \quad R = G_{y'y'},$$

où  $P, Q, R$  pour  $y = \xi(x, \lambda_1, \dots, \lambda_p)$  sont des fonctions de  $x$  et de  $(\lambda_1, \dots, \lambda_p)$ . Pour l'étude de la variation seconde nous aurons affaire de l'intégrale

$$(5) \quad \int_1^2 (P\eta^2 + 2Q\eta\eta' + R\eta'^2) dx,$$

où  $\eta$  signifie une fonction de  $x$ ,  $\eta(x)$ , telle que  $\eta(x_1) = 0$ ,  $\eta(x_2) = 0$ . On peut appeler  $\eta(x)$  une fonction vecteur, et regarder l'intégrale (5) comme la mesure de ce vecteur, ou bien comme le carré du vecteur. Nous introduirons pour cela le symbole  $(\eta)^2$ :

$$(6) \quad (\eta)^2 = \int_1^2 (P\eta^2 + 2Q\eta\eta' + R\eta'^2) dx.$$

De plus on peut définir le produit  $(\eta\zeta)$  des deux fonctions  $\eta$  et  $\zeta$  ( $\zeta(x_1) = 0, \zeta(x_2) = 0$ ) par la formule

$$(7) \quad (\eta \zeta) = \int_1^2 (P \eta \zeta + Q (\eta' \zeta + \eta \zeta') + R \eta' \zeta') dx,$$

$\eta$  et  $\zeta$  seront dites orthogonales quand  $(\eta \zeta) = 0$ .

Ceci posé, la différentiation de l'identité ( $\delta z = 0$ )

$$\int_1^2 ((F_y \eta + F_{y'} \eta') - \lambda_i (F_y^i \eta + F_{y'}^i \eta')) dx = 0$$

par rapport à  $\lambda_i$  donnera la formule

$$(\xi_i, \eta) = \int_1^2 (F_y^i \eta + F_{y'}^i \eta') dx,$$

où  $\xi_i = \frac{\partial}{\partial \lambda_i} \xi(x, \lambda_1, \dots, \lambda_p)$ . Dans cette formule on peut en particulier poser  $\eta = \xi_j$ , d'où

$$(\xi_i, \xi_j) = \int (F_y^i \xi_j + F_{y'}^i \xi_j') dx = \frac{\partial f^i}{\partial \xi_j} = \frac{\partial f^i}{\partial \xi_i}.$$

Les équations (5) peuvent maintenant être écrites sous la forme

$$(8) \quad \begin{aligned} 1 &= (\xi_1)^2 \Phi_{11} + (\xi_1 \xi_2) \Phi_{12} + \dots + (\xi_1 \xi_p) \Phi_{1p} \\ 0 &= (\xi_1 \xi_2) \Phi_{11} + (\xi_2)^2 \Phi_{12} + \dots + (\xi_2 \xi_p) \Phi_{1p} \\ &\dots \\ 0 &= (\xi_1 \xi_p) \Phi_{11} + (\xi_2 \xi_p) \Phi_{12} + \dots + (\xi_p)^2 \Phi_{1p}. \end{aligned}$$

Nous supposerons que le déterminant

$$\mathcal{A}^2 = \begin{vmatrix} (\xi_1)^2 (\xi_1 \xi_2) \dots (\xi_1 \xi_p) \\ \dots \\ (\xi_1 \xi_p) (\xi_2 \xi_p) \dots (\xi_p)^2 \end{vmatrix}$$

de ces équations est différent de zéro.  $\mathcal{A}^2$  peut être appelé le carré du  $p$ -vecteur  $(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_p)$ . En ajoutant le vecteur arbitraire  $\eta$ , on aura un  $(p+1)$ -vecteur dont le carré est

$$D^2 = \begin{vmatrix} (\eta^2) & (\eta\xi_1) & (\eta\xi_2) & \dots & (\eta\xi_p) \\ (\eta\xi_1) & (\xi_1)^2 & (\xi_1\xi_2) & \dots & (\xi_1\xi_p) \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ (\eta\xi_p) & (\xi_1\xi_p) & (\xi_2\xi_p) & \dots & (\xi_p)^2 \end{vmatrix}.$$

Maintenant la variation seconde  $\delta^2 z$  du problème isopérimétrique peut être écrite sous la forme

$$\frac{2}{\varepsilon^2} \delta^2 z = \int_1^2 (P\eta^2 + 2Q\eta\eta' + R\eta'^2) dx - (\xi_i\eta)(\xi_j\eta) \Phi_{ij}$$

la sommation étendue à  $i, j = 1, 2, \dots, p$ . Et on peut alors constater à l'aide des équations (8) et des équations analogues que

$$\frac{\delta^2 z}{\varepsilon^2} = \frac{1}{2} \frac{D^2}{\mathcal{A}^2}.$$

Pour faire l'analogie avec la recherche antérieure complète l'on peut considérer l'ensemble des vecteurs  $\alpha_1\xi_1 + \alpha_2\xi_2 + \dots + \alpha_p\xi_p$ , où  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_p$  sont des nombres arbitraires, comme le plan du  $p$ -vecteur  $(\xi_1, \dots, \xi_p)$ . Alors on peut déterminer un vecteur  $\xi = \eta - (\alpha_1\xi_1 + \dots + \alpha_p\xi_p)$  qui est orthogonal à  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_p$ , pourvu que le déterminant  $\mathcal{A}^2$  soit différent de zéro. Et on peut constater, comme nous l'avons fait auparavant que

$$(\xi)^2 = \frac{D^2}{\mathcal{A}^2}.$$

Tandis que la condition de minimum dans le problème libre est que le carré du vecteur de variation

$$(\eta)^2 = \int_1^2 (P\eta^2 + 2Q\eta\eta' + R\eta'^2) dx$$

soit positif pour toute variation  $\eta$  admissible, il suffit pour le problème isopérimétrique que  $(\eta)^2$  soit positif pour des variations qui sont orthogonales au plan du  $p$ -vecteur  $(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_p)$ . Quand cette condition est satisfaite le problème est résolu par l'inégalité isopérimétrique

$$f - \Phi(f^1, f^2, \dots, f^p) \geq 0.$$

Dans le chapitre III de mon livre cité j'ai montré comment on peut dans certains cas parvenir à une inégalité améliorée.

---



Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **XI**, 4.

---

BEITRÄGE  
ZUR LEBENSBESCHREIBUNG VON  
GEORG MOHR (1640—1697)

HERAUSGEGEBEN VON

JOHANNES HJELMSLEV

MIT 1 TAFEL



KØBENHAVN

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

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI A/S

1931



In 1928 wurde von der dänischen Akademie der Wissenschaften eine mit deutscher Übersetzung versehene Faksimileausgabe des *Euclides Danicus* veranstaltet, eines bis dann unbeachtet gebliebenen Werkes des dänischen Mathematikers Georg Mohr, welches in zwei Ausgaben, einer dänischen und einer holländischen, im Jahre 1672 in Amsterdam herausgegeben wurde. Die interessante Schrift enthält eine im Euklidischen Rahmen vollständige und elegante Behandlung geometrischer Konstruktionen mit alleiniger Benutzung des Zirkels, 125 Jahre vor dem Erscheinen des bekannten Werkes Mascheronis: *Geometria del compasso*.

Bei der Verfassung des die Neuausgabe begleitenden Vorworts wusste ich sonst von Georg Mohr nur wenig: Er war von Leibniz in einem 12. Mai 1676 datierten, an Oldenburg gerichteten Brief gelegentlich erwähnt worden als »*Georgius Mohr Danus, in Geometria et Analysis versatissimus*«; wie Leibniz hier mitteilt, hatte er durch Georg Mohr erfahren, dass Collins in England im Besitz von Reihenentwicklungen für  $\sin x$  und  $\arcsin x$  war, und er ersucht Oldenburg um Auskunft über die Beweise, da er selbst mit ähnlichen Fragen sich beschäftigt<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Leibnizens math. Schriften herausgeg. v. Gerhardt I Berlin 1849, S. 88.  
Vgl. M. Cantor, Vorl. ü. Gesch. d. Math. III, S. 172.

Von biographischen Daten wusste ich sonst nur festzustellen, dass Georg Mohr am 1. April 1640 zu Kopenhagen geboren wurde, wie im Lexikon von J. Worm 1773 und in Murhard, *Bibliotheca mathematica*, Leipzig 1797—1805 angegeben.

Nachdem der Name Georg Mohrs durch die Neuausgabe seiner Schrift bekannt worden ist, sind aber neue Beiträge zur Aufklärung seines Lebens eingelaufen; zunächst einige Bemerkungen von F. CAJORI, aber vor allem sehr wertvolle Mitteilungen von Herrn Prof. Dr. C. REINHARDT in Freiberg (Sachsen), über welche im folgenden berichtet werden soll. Es sind Früchte seiner Arbeiten für eine wissenschaftliche Biographie von E. W. v. Tschirnhaus.

Durch eine Notiz von F. CAJORI aus 1929<sup>1</sup> wurde ich auf zwei Notizen von G. ENESTRÖM<sup>2</sup> aus 1909—10 und 1911—12 aufmerksam gemacht, woraus hervorgeht, dass der Name Georg Mohrs in Briefen an und von Leibniz mehrmals vorkommt. Erstens wird er in zwei Briefen vom 30. Sept. und 20. Dez. 1675 von OLDENBURG an LEIBNIZ erwähnt als »Belga quidam Georgius Moor vocatus« oder »Georgius Morus Belga«. Oldenburg erwähnt hier eine Abhandlung von Mohr über Wurzelausziehen von  $A + \sqrt[B]{}$  (wahrscheinlich den casus irreducibilis der Gleichung dritten Grades betreffend), welche Oldenburg gleichzeitig an Leibniz übersendet. Aus der Antwort Leibnizens vom 28. Dez. 1675 ist indessen nicht zu ersehen, ob diese Schrift irgend welche Bedeutung gehabt habe, oder was daraus geblieben sei.

Aus der anderen Notiz Eneströms geht hervor, dass Georg Mohr im Jahre 1682 in Dänemark gewesen ist. In

<sup>1</sup> The American Math. Monthly, 36, p. 364—65.

<sup>2</sup> *Bibliotheca mathematica* (3), vol. 10, pp. 71—72, vol. 12, p. 77.

einem Brief vom 27. Mai 1682 schreibt Tschirnhaus nämlich folgendes an Leibniz: »Solches (das Geld) gedencke auff gelehrte leute zu spendiren und habe inwillens Hr. Mohr (ietzo in denemarck) bey mir zu haben«. Der hier in Rede stehende Brief ist nicht in der Gerhardt'schen Ausgabe der math. Schriften von Leibniz enthalten. Durch die Notiz von Eneström erhielt ich aber den Aufschluss, dass der Brief in der Schrift von C. REINHARDT: Beiträge zur Lebensgeschichte von E. W. v. Tschirnhaus, Meissen 1903, zu finden war. Diese Schrift war mir aber zur Zeit nicht zugänglich.

Kurz nachher fand ich in der Gerhardt'schen Ausgabe wieder eine Bemerkung über Georg Mohr, indem Leibniz einen an Tschirnhaus gerichteten Brief mit den folgenden Worten schliesst: »Bitte, mir Herrn Mohrs zu Coppenhagen adresse zu schreiben, wenn ich etwa einmahl an ihn etwas schreiben wolte.<sup>1</sup> Hiernach also war Georg Mohr im Jahre 1681, und nach der zweiten Notiz Eneströms auch im Jahre 1682 in Kopenhagen.

Zu der Zeit, wo ich schon auf die obenerwähnte Schrift von C. Reinhardt durch die Notizen von F. Cajori und Eneström aufmerksam gemacht wurde, ist an die dänische Akademie der Wissenschaften ein Brief vom Verfasser dieser selben Schrift, dem Herrn Professor Dr. C. Reinhardt in Freiberg (Sachsen) eingegangen, wo er, durch einen Bericht des Herrn Max Zacharias, »Ein neuentdeckter Vorgänger Mascheronis« (Jahresbericht d. deutschen Mathematikervereinigung, 39) auf die Neuausgabe und Neuverwertung des Euclides Danicus aufmerksam gemacht, die Mitteilung übersandte, dass er im Besit wäre von weiteren Kenntnissen betreffend Georg Mohr, wie bereits aus einer

<sup>1</sup> Gerhardt IV S. 486.

schon veröffentlichten und 1911 herausgegebenen Schrift<sup>1</sup> des Herrn Reinhardt hervorgeht.

Kurz nachher hatte Herr Reinhardt die Güte, auf meinen Wunsch eine Zusammenstellung seiner Kenntnisse über Georg Mohrs Leben und Wirken zu geben, und der hierdurch entstandene Bericht wird unten wiedergegeben. Auch Photogramme der noch erhaltenen 4 Briefe von Mohr an Tschirnhaus hat mir Herr Reinhardt geschickt. Diese Briefe enthalten nichts von wissenschaftlicher Bedeutung. Als Probe habe ich eine Wiedergabe desjenigen Briefes beigefügt, welcher in dem Bericht des Herrn Reinhardt unten zitiert wird.

Nachstehend folgen nun zunächst die Beiträge des Herrn Reinhardt und dann die wesentlichsten Zitate aus den bisher entdeckten Briefen, in welchen Georg Mohr erwähnt wird.

---

I. Aus der Schrift: Briefe an Ehrenfried Walther von Tschirnhaus von Pieter van Gent herausgeg. v. Rektor Prof. Dr. Curt Reinhardt, Freiberg 1911 (Programme des Realgymn. zu Freiberg) S. 9 Fussnote 30:

Mohr, eigentlich Georg Mohrendal oder Mohrenthal, wird in Gents und Bloecks Briefen und in dem Briefwechsel zwischen Leibniz und Tschirnhaus öfter erwähnt. Briefe von ihm an Tschirnhaus sind in dem Görlitzer Autographenband erhalten. Mohr stand auch direkt mit Leibniz in schriftlichem Verkehr. Beide, Tschirnhaus und Leibniz, haben Mohr wahrscheinlich in Paris kennen gelernt. Mohr

<sup>1</sup> Briefe an Ehrenfried Walther von Tschirnhaus von Pieter van Gent. Herausgegeben von Rektor Prof. Dr. Curt Reinhardt (Wissenschaftliche Beilage zu dem Programm des Realgymnasiums zu Freiberg Ostern 1911) Freiberg 1911.

war zu Kopenhagen im Jahre 1640 geboren. Er zeigte von Jugend auf solche Neigung zur Mathematik, dass er England, Frankreich und Holland bereiste, um sich bei Meistern seiner Lieblingswissenschaft auszubilden. Er hielt sich später zumeist in Holland auf. In seiner Vaterstadt Kopenhagen litt es ihn nicht, weil er wie Tschirnhaus der Übernahme von Ämtern abhold war und lieber wissenschaftlich frei sich betätigen wollte. Als Tschirnhaus 1684 in Holland war, überredete er Mohr, zu ihm nach Kieslingswalde zu kommen, um ihm bei der Ausarbeitung seiner mathematischen Studien behilflich zu sein. Mohr kam 1694 wirklich dorthin mit Weib und Kind und wurde auf dem Herrenhof gastlich aufgenommen. Er starb aber schon am 26. Januar 1697 und wurde im herrschaftlichen Begräbnis beigesetzt. »War ein exemplarisch frommer Mann« sagt der Pfarrer Neunherz von ihm. Seine Witwe heiratete Tschirnhaus' chemischen Gehilfen Johann Friedrich Schmied, den späteren Inspektor der Polier- und Schleifmühle in Dresden. Mohrs Sohn Peter Georg, der sich wieder Mohrenthal nannte, gründete in Dresden auf der Frauengasse einen Buchladen. Er ist der Herausgeber der Curiosa Saxonica (Sächsisches Curiositäten Cabinet) — Georg Mohr, der Vater, hat mehrere mathematische Werke verfasst, u. a. einen Euclides Danicus. Den Hauptteil seiner Manuskripte hatte er 1672 in Holland bei seiner Gefangennahme und Plünderung durch die Franzosen verloren.

## II. Beiträge zur Lebensbeschreibung von Georg Mohr des Verfassers des Euclides Danicus. Von Prof. Dr. Curt Reinhardt, Freiberg i Sachsen. Im März 1930.

GEORG MOHR ist am 1. April 1640 zu Kopenhagen geboren. Sein eigentlicher Name ist Mohrendal, wie seine

Unterschrift G. Mohrendal in Briefen aus den Jahren 1693 und 1695 bezeugt. Sein Vater war Aufseher des Hospitals und Handelsmann in Kopenhagen DAVID MOHRENDAL, die Mutter ist unbekannt. Als Grossvater wird genannt ABRAHAM MOHRENDAL, ein Mann von adeligem Stande und Herkommen aus Schottland.

Georg Mohrendals Eltern unterrichteten ihn anfangs selbst in Religion, Sprachen, Schreiben und Rechnen. Frühzeitig zeigte er eine besondere Liebe zur Mathematik, von deren »Studium ihn Niemand in seinem Vaterlande abbringen konnte«. Da er aber sah, dass er in Dänemark, nicht in die Tiefen der mathematischen Wissenschaft einzudringen vermöge, so verliess er Kopenhagen und begab sich in seinem 22. Lebensjahr, also 1662, nach Holland, wo die Schüler des DESCARTES, insbesondere der grosse HUYGENS lehrten, dessen Unterweisung Mohr vielleicht genossen hat. Er scheint in Amsterdam auch in den Kreis der Freunde von SPINOZA eingetreten zu sein. Denn er hatte noch 1683, als er bereits wieder in Kopenhagen war, brieflichen Verkehr mit PIETER VAN GENT und Ameldonck Bloeck in Amsterdam<sup>1</sup>, die zur Umgebung Spinozas gehört hatten. Dort oder vielleicht früher schon in Leyden lernte er auch den Mathematiker und Philosophen EHRENFRIED WALTHER VON TSCHIRNHAUS (geb. 10. April 1651 in Kieslingswalde bei Görlitz, gest. 11. Oktober 1708 in Dresden, begr. in Kieslingswalde) kennen. Tschirnhaus hat sich von 1668 bis 1675 mit einer kurzen Unterbrechung in Holland aufgehalten. Mit ihm war Georg Mohr in enger Freundschaft verbunden, bis der Tod das Verhältnis löste.

Elf Jahre brachte Mohr lernend und vielleicht auch

<sup>1</sup> Eigenhändiger Brief Mohrs an Tschirnhaus, Kopenhagen am 30. Januar 1683.

lehrend in fremden Landen zu<sup>1</sup>. Nach Angaben aus seinem Familienkreis ist er zweimal in England, dreimal in Frankreich und etliche Male in Holland gewesen und hat auf seinen Reisen viel Ungemach erdulden müssen. In der Zeit der Eroberungskriege Ludwig XIV von Frankreich gegen die spanischen Niederlande (1667—68) und gegen Holland (1672—78) war das Reisen in diesen Gegenden mit grossen Gefahren verbunden. »Sehr oft«, so sagt ein Berichterstatter über sein Leben, »hat er dabei die göttliche Vorsorge verspüret, dass er nicht von Hunden zerrissen, aus der Höhe den Hals gebrochen, von Pulver in der Luft gesprengt, von Mörfern erwürgt, von Eisen durchstochen und in französischer Gefangenschaft sein Leben elendiglich beschliessen müssen«. Diese Bemerkungen scheinen auf wirkliche Ereignisse hinzudeuten, über die nichts näheres berichtet wird. Wahrscheinlich hat sich Mohr, wie viele der in Holland studierenden Ausländer, unterandern auch Tschirnhaus, an den Freiheitskriegen der Holländer beteiligt. Fest steht als Tatsache, dass er einst von den Franzosen gefangen und misshandelt worden ist, ihnen aber unter Zurücklassung seiner Habseligkeiten, seiner Bücher, ja sogar seiner Kleidung wieder entkam und dabei in rauher Jahreszeit ein gut Teil seiner Gesundheit einbüsst.

Der Aufenthalt im Ausland umfasste aber nicht nur seine Lehrjahre, sondern auch die Zeit seiner Meisterschaft. Denn 1672 veröffentlichte Georg Mohr in Amsterdam sein Erstlingswerk, den *EUCLIDES DANICUS*, in dänischer und

<sup>1</sup> Diese aus seinem Familienkreis stammende Angabe kann nur so verstanden werden, dass er zusammen gerechnet 11 Jahre im Ausland zugebracht hat. Denn er ging 1662 nach Holland, war 1672 sicher in Amsterdam, kam 1676 von England nach Paris, befand sich von 1681 an mehrere Jahre in Kopenhagen und wohnte von 1691—95 zu Zwolle in Holland.

holländischer Sprache, das jetzt erst in seiner wissenschaftlichen Bedeutung gewürdigt worden ist. Mohrs Sohn, über den unten berichtet werden soll, sagt aber »dass er drei Bücher von der Mathematik und der Weltweisheit verfertigt habe, die bei den Gelehrten grossen Beifall fanden«. Es ist bis jetzt noch nicht gelungen andere als das genannte mathematische Werk aufzufinden.

Wie schon aus der Würdigung Mohrs durch Leibniz in dem Briefe von 12. Mai 1676 an Oldenburg hervorgeht, schätzten ihn und sein Wissen die Gelehrten hoch. Er kam 1676 von England aus zu Leibniz und Tschirnhaus nach Paris, erneuerte die Bekanntschaft mit letzterem und befreundete sich mit Leibniz, der ihn auch später in seinen Briefen oft erwähnt. Da Leibniz einmal Tschirnhaus nach der Adresse von Mohr fragt, falls er ihm einmal schreiben wollte, so können Briefe von ihm vielleicht im Leibniz-Archiv zu Hannover verwahrt sein. Mohr ging im Frühjahr 1677 von Paris nach Holland und von da am Anfang des Jahres 1681 zurück in seine Vaterstadt Kopenhagen. Dort lebte er längere Zeit als freier Gelehrter und liess sich nicht verleiten öffentliche Dienste anzunehmen, obwohl ihm die Stelle des Oberaufsehers des Königlichen Schiffbaus angeboten worden war. Er wollte, wie sein Freund Tschirnhaus, unabhängig seinen Studien leben und sich nicht durch Annahme eines Amtes die Hände binden lassen, ja er blieb deshalb aus Grundsatz sogar unbeweibt — zunächst! Wie er am 30. Januar 1683 von Kopenhagen aus an Tschirnhaus schreibt, wunderte er sich nicht wenig, dass dieser sein Freund, wie er gehört, eine adelige Dame geheiratet habe. Er habe dies von einem wahren Philosophen nicht glauben können, wenn nicht Leibniz ihm die Tatsache bestätigt und hinzugefügt hätte, dass er (Tschirnhaus) seine *Studia curiosa* fortsetzen wolle.

Aus eben dem Grunde, aus dem Drang nach Unabhängigkeit in der wissenschaftlichen Forschung, hat Mohr höchst wahrscheinlich sich auch dem Wunsch seines Freundes Tschirnhaus versagt, dass er ihm auf sein Gut Kieslingswalde folgen solle, um dort als freier Mann seine Studien fortzusetzen. Er fürchtete sicherlich und nicht mit Unrecht eine Einengung seiner geistigen Bewegungsfreiheit. Denn Tschirnhaus hatte, wie er an Huygens den 30. Oktober 1683 schreibt den Plan seine Besitzung zu einem »Musäum« zu machen, eine Gesellschaft der Wissenschaften im Kleinen zu gründen und sich mit Männern verschiedener Studienrichtung zu umgeben, die mit wissenschaftlicher Methode seine und ihre Ideen zur Ausführung bringen sollten. Mohr konnte sich zunächst nicht entschliessen seine Freiheit zum Opfer zu bringen.

In anderer Hinsicht liess Mohr aber doch von seinen Grundsätzen ab. Er verlobte sich mit ELISABETH WINTERBERGER (oder Winterberg), einer Tochter des Kauf- und Seehandelsmanns Wolf Petersøn und seiner Gattin Elisabeth geb. VON DER LINDE zu Kopenhagen<sup>1</sup> und wurde am 19. Juli 1687 zu Roskilde mit ihr getraut. Bald darauf begab er sich abermals ins Ausland, weil er die Regierungsmaßnahmen des Königs Christian V mit seinen freiheitlichen Ideen nicht vereinbaren konnte. Mohr ging wieder nach Holland. Dort wurde ihm am 14. April 1692 zu Zwolle sein Sohn PETER GEORG geboren. Wiederum bot ihm einige Jahre darauf Tschirnhaus auf seinem Gute Kies-

<sup>1</sup> Wenn Mohrs Gattin in den Kirchenakten von Kieslingswalde Elisabeth geb. Winterberg in den Nachrichten aus der Familie Mohrenthal aber eine Tochter Wolf Petersøns genannt wird, so ist dies wohl nur ein scheinbarer Widerspruch. Nach deutschem Brauch ist für kirchliche Akte der Familienname wichtig; nach nordischer Sitte wurden die Vornamen Wolf Peter an Stelle des eigentlichen Familiennamens gebraucht.

lingswalde eine Freistätte an. Und diesmal willigte er in das jetzt sicher uneigennützige Anerbieten des Freundes ein, zumal er »wegen des schweren Zufalls an den Füssen« hilfsbedürftig gewesen zu sein scheint. Im Sommer des Jahres 1695 zog er mit Weib und Kind nach Kieslingswalde und lebte hier auf dem herrschaftlichen Gute friedlich bis zu seinem Tode am 26. Jan. 1697. Sein hochherziger Freund Tschirnhaus liess ihn nach adeliger Sitte mit einer Leichenpredigt und Abdankungsrede am 1. Februar 1697 zur Erde bestatten. Dort schläft er in der herrschaftlichen Gruft neben seinem Freunde den ewigen Schlaf. »War ein exemplarisch frommer Mann« hat der Pfarrer von Kieslingswalde dem Eintrag in das Totenbuch der Gemeinde zugefügt.

Georg Mohr oder Mohrendal, wie er selbst sich in den letzten Lebensjahren nannte, hinterliess eine Witwe Elisabeth geborene Winterberger (Winterberg) und nur ein Kind, seinen noch nicht ganz fünfjährigen Sohn Peter Georg. Dies wurde mit dem nicht viel älteren Sohn GEORG FRIEDRICH des Gutsherrn (geb. 5. Okt. 1691) durch adelige Informatoren erzogen.

Nach Ablauf des Trauerjahres verheiratete sich Mohrendals Witwe mit dem in Tschirnhaus' Diensten stehenden Chemiker JOHANN FRIEDRICH SCHMIED, der ebenfalls seit Jahren schon in Kieslingswalde tätig war.

.....

Mit Joh. Fr. Schmied, seinem chemischen Berater und Vorsteher des Laboratoriums zu Kieslingswalde, stand Tschirnhaus ebenso wie mit Mohr in engem freundschaftlichen Verhältnis.

Bei Tschirnhaus' unerwarteten Tode am 11. Oktober 1708 in Dresden, der ihn mitten in den Arbeiten zur

Gründung der Manufaktur des von ihm erfundenen sächsischen Porzellans traf, war sein Freund Johann Friedrich Schmied zugegen. Er wurde nachmals 1709 zum Leiter der mit der Porzellanfabrik in Verbindung stehenden und ebenfalls von Tschirnhaus bereits 1697 gegründeten Schleif- und Poliermühle zu Dresden berufen, starb aber bald darauf im Jahre 1715. Seine Witwe Elisabeth geb. Winterberger überlebte ihn noch bis zum Jahre 1730.

Georg Mohrendals Sohn, Peter Georg, der sich mit deutscher Rechtschreibung MOHRENTHAL nannte, fühlte keinen inneren Trieb zum Studium, wozu er erzogen war. Aber mit Büchern hat er es doch zeitlebens zu tun gehabt. Er trat 1707 in die Buchdruckerei von Jakob Rohrlach und Martin Hübner in dem nahen Görlitz ein und erlernte dort Buchhandlung und Buchbinderei. 1712 ging er nach Handwerksbrauch auf die Wanderschaft, die ihn nach Ungarn, Siebenbürgen, Breslau, Wien und anderen Reichsstädten führte. Um sich sesshaft zu machen, kehrte er 1717 zu seiner Mutter zurück, die als Witwe in Dresden lebte. Er erwarb dort das Bürgerrecht und erhielt 1717 die kurfürstliche Konzession zum Buchhandel, nicht ohne Schwierigkeiten und Beschränkungen seiner Handlungsfreiheiten. Im folgenden Jahre 1718 wurde der Buchladen eröffnet auf demjenigen Teil der alten Frauengasse, der jetzt Galeriestrasse heisst, im Merbitzischen Hause. Mohrenthals geschäftliche Tätigkeit, die der verstorbene Rathsarchivar Dr. A. Richter in den Dresdner Geschichtsblättern eingehend geschildert hat, war erstaunlich vielseitig. Besonders wichtig wurde dieser betriebsame Buchhändler als Herausgeber und Verleger der »Privilegirten Dresdner Merkwürdigkeiten« und des »Historischen Curiositäten-Cabinets (Curiosa Saxonica)«, die seit 1729 halbmonatlich erschienen

und noch jetzt jedem Bearbeiter der sächsischen und Dresdener Geschichte unentbehrlich sind.

\* \* \*

Die vorstehenden Angaben über Georg Mohr sind zum Teil Briefen von Leibniz und Tschirnhaus entnommen. Über ihn und seine Familie berichten aber auch die Kirchenbücher von Kieslingswalde. Aus der Feder von Peter Georg Mohrenthal selbst stammt der Artikel »Denkwürdigste Lebensbeschreibung des weltberühmten Ehrenfried Walther von Tschirnhaus auf Kieslingswaldan und Stolzenberg« in dem von Mohrenthal herausgegebenen »Sächsischen Curiositäten-Cabinet (Curiosa Saxonica)« vom Jahre 1732. Darin sind viele Nachrichten von Tschirnhaus' Freund Georg Mohr oder Mohrenthal enthalten. Von Vater und Sohn Mohrenthal handelt ein Artikel derselben periodischen Zeitschrift vom Jahre 1754 und endlich vom Enkel Johann August Ferdinand Mohrenthal der Jahrgang 1755. Für den oben erwähnten Aufsatz »Peter Georg Mohrenthal, ein Dresdner Buchhändler im 18. Jahrhundert« in den »Dresdner Geschichtsblättern« des Jahres 1899 hat der Verfasser Dr. A. Richter ausser den genannten Bänden des Sächsischen Curiositäten-Cabinets auch die Akten des Ratsarchivs zu Dresden benutzen können.

\* \* \*

Von PETER GEORG MOHRENTHAL stammt die Notiz über seinen Vater (Sächsisches Curiositäten-Cabinet [Curiosa Saxonica] Dresden 1732, 38. u. 39. Probe aus dem Jahre 1731):

»Allein, da er bey damaligen Krieges-Läuffen das Unglück gehabt, von denen Frantzosen gefangen zu werden, und bey schon rauher Jahreszeit sowohl seine Habselig-

keiten verlorenen, als auch Bücher und Kleidung im Stiche lassen müssen, so war dieses ein doppeltes Unglück vor ihm, indem er nicht allein seinen Bücher-Schatz, sondern auch ein gutes Stück seiner Gesundheit einbüßte.«

---

Die wesentlichsten bisher entdeckten  
Zitate aus den Briefen an und von Leibniz,  
welche den Namen GEORG MOHRS berühren.

I. Oldenburg an Leibniz, London 30. Sept. 1675.

Scriptum quoddam lingua Belgica concinnatum Belga quidam Georgius Moor vocatus, Algebrae et Mechanics probe peritus, et Parisios nuper profectus apud Collinium nostrum reliquit, cuius Apographum hic insertum Tibi communicare libuit; eam quidem ob causam, quod dictus Moor, Collinio teste, affirmaverit, scriptum hoc bene intellectum Cardani regulas, ubi illae deficiunt, perficere, et ejusmodi Aequationum radices, quae per surdos exprimuntur, quando sc. non mentiuntur quadraticas, supplere. — — —

(Gerhard I S. 81).

II. Oldenburg an Leibniz, London 20. Dez. 1675.

Hae lineolae hoc tantum volunt, ut inquiram, num epistola mea 30. Sept. novissimi ad te data, redditia tibi fuerit, cui et Georgii Mori Belgae scriptum aliquod Algebraicum, et Wallisii nostri epistolam a Te desideratam inserueram.

— — — (Gerhard I S. 83).

III. Leibniz an Oldenburg, Parisiis 12. Maii 1676 (Commercium epistolicum, Num. XLIV).

Cum Georgius Mohr Danus, in Geometria et Analysis versatissimus, nobis attulerit communicatam sibi a doctis-

simo Collinsio vestro expressionem Relationis inter Arcum et Sinum per infinitas Series sequentes:

Posito Sin  $u = x$ , Arc  $u = z$ , Radio = 1,

$$z = x + \frac{1}{6}x^3 + \frac{3}{40}x^5 + \frac{5}{112}x^7 + \frac{35}{1152}x^9 \text{ etc.}$$

$$x = z - \frac{1}{6}z^3 + \frac{1}{120}z^5 - \frac{1}{5040}z^7 + \frac{1}{362880}z^9 \text{ etc.}$$

Haec, inquam, cum nobis attulerit ille, quae mihi valde ingeniosa videntur, et posterior imprimis Series elegantiam quandam singularem habeat, ideo rem gratam feceris, Vir clarissime, si Demonstrationem transmiseris. — — —

(Gerhardt I S. 88).

IV. Leibniz an Tschirnhaus, ohnweit Northausen, 13. Mai 1681.

— — — Bitte mir Herrn Mohrs zu Coppenhagen adresse zu schreiben, wenn ich etwa einmahl an ihn etwas schreiben wolte.

(Gerhardt IV S. 486).

V. Tschirnhaus an Leibniz, Paris 27. Maj 1682.

— — — Mein Hr. giebet durch Seinen Brief zu verstehen dass Er in gedancken dass so eine pension erhielte vielleicht würde hier verbleiben; welches meine gedancken nicht; Und Sie sind auch hier dessentwegen content; den gedacht dass vor erst gleichen progressus hier mit 100 Thalern nicht thun kann die bei unss mit 20 thun wiil; vors anders so achte dass geld nicht so Sie mir geben wollen; den solches gedencke auff gelehrte leute zu spendiren und habe inwillens Hr. Mohr (so ietzo in denemarck) bey mir zu haben; noch einen andern, der in Algebraicis versiret; einen Chymicum, Medicum und Mechanicum, die alle von Mir dependiren und meine inventa exsequiren;

übrigens wihl Mir kleine Factores halten zu Amsterdam, London, Paris, Rom und Venedig die Mir pertinent antworten auff dies was verlange; den gottlob so viel mittel, dass en prince nach Meinen Humeur leben kan. Und den so wolte alle 3 od. 4 Jahre nach Paris und 3 od. 4 monath da verbleiben dass Sie sehen was gethan; Ich verlange nicht mehr als 500 Rth. oder aufs höchste 1000; mehr gelder wen Sie mir gleich solche geben wolten verlange nicht — — —

VI. Tschirnhaus an Leibniz, Paris 27. Juli 1682 (6. Aug.).

— — — Ich bin nuhmero fast bey 3 wochen in die Academie recipiret, und habe obscure promessen (wie alle sind die man von Hoffeleuten hatt) eine jährliche pension von 1000 Thlr. zu haben; Ich hoffe aber dass zu praestiren dass Sie in Kurtzen sehen sollen dass solches wohl meritire; den nicht inwillens wie andere solches auf Meinen profit anzuwenden; sond(er)n dieweil Gottlob habe dass wohl leben kan; so werde es wohl meistens auff Correspondenz anwenden und gute experimentien zu machen; absond(er)lich wen dessen mehr versichert sein werde; vorietzo ist Mein vorhaben Hr. Mohr zu mir zunehmen, ob observationes Astronomicas et calculum Algebraicum dirigendum et revidendum, — — —

VII. Tschirnhaus an Leibniz, Kiesslingswalde 20. Nov. 1682.

— — — Von Amsterdam auss habe gar keine nachricht meiner Bücher wegen, welches Mich wund(er)t, und also auch nicht die geringste wissenschaft, ob Hr. Mohr dessen resolviret wie von Ihm verlanget oder nicht — — —

## VIII. Leibniz an Tschirnhaus, Hannover 2. Okt. (Sept.) 1694.

— Es würde wohl vielleicht guth seyn, dass ich wüste, wenn Hr. Mohrenthal hier durch passiren wird. Solte es sobald noch nicht geschehen; so stünde dahin, ob solche abrede zu nehmen, und ob nicht guth seine adresse zu Zwoll oder wo er sonst zu haben, dass man sich wegen der Zeit darnach richten köndte. Wenn er das MS. Cartesii bey sich hat, möchte ich es alsdann wohl sehn. Die Epistolam Cartesii ineditam, wie man die Aequationes pares ad proximé inferiores impares generaliter reduciren solle, will ich auch aufsuchen. Wie mich aber bedüncket, so gehet es also nicht an. Doch sie werden besser davon urtheilen. — — —

(C. Reinhardt, Beiträge S. 34; auch  
Gerhardt IV S. 528, mit dem Datum 20. Okt.)

---

Der Text des hier abgedruckten Briefes von Georg Mohr an Tschirnhaus<sup>1</sup>.

Monsieur Tschirnhaus Salut!

Mijn Wel Edle Heer sijn Laeste Schrijfven van Paris (sonder dato) is mijn behandiget den 12. Augusti 1682, ende daerop naer VE begehren cito den 15. Aug. weder beantwortet, en an Mons.r Block gesonden; als (meede) een geschrefven den 28. 8tbr. en tot paris geschickt; maer tot dato (nog) geen antwort van VE bekoomen, soe hebbe noch an Ms.r Block w(eder)ons geschrefven den 11 9br. ende oock begeert soo ick een Exemplar van dat Tractatie koste bekomen, daer VE van schreef, als meede te weten of VE mijne briefven bekomen hadde; soo heet Mons.r Gent Ms.r Block sijn brief beantwoordet den 22. Xbr en heeft berechtet

<sup>1</sup> Bei dem Lesen des Textes war mir mein Kollege, Professor für germanische Philologie, Dr. L. L. Hammerich, behilflich.

dat selvige Tract. maer getranslateret is voor de vrienden als meede dat VE al voor langer tijdt t'hûijs is geweest, en alreeds een adelijcke Dame getraut t'welck mijn in het Eerst niet gelof lijck scheen van een wahre Philisoph: soo Mons.r Leibnitz het selvige niet hadde befestiget (door een schryfven an mij) ende dat VE niet te min noch gesint is de Studia Curiosa vort te setten Daezom wensch ick mijn Wel Edle Heer tot dit goede progressi als te wooren: soo melde veel glücks, ick kan niet mehr seggen als dat het mag gaen altijdt naer selfs Eigen wensch, en wel begehren in den tegenwordigen Echten-staedt. Wat mijn angaet ick hadde oock haest gebonden weest; doch niet weetend wat Glück of onglück het verhinderte, patientie. Ondertûschen schicke ick mij in de tijdt, godt geliefsve ons man tegeefven goede gesondheit. Midler-tijdt verlang ick te hebben een kleine Letterke van VE, om te weeten ofte de voorgesegde Briefven ter stelle sijn gekomen, en of het spreeckwort waer is, dat men verandert wort in de Bruijdt bedde: soo dickwils geschiedt, t'welck niet geloof van VE (in de mening als ick het verstaet) maer het tegendeel: het selvige mag UE oock van mijn gelofven, dat ick sal blijfven soo lang ick lefve

Copenhagen 30. Januarij 1683.

Mijn Wel Edle Herr  
son tres humble et  
tres-fidelle amy et  
Serviteur  
G. Mohr.

Die übrigen 3 noch vorhandenen Briefe (alle holländisch) von Georg Mohr an Tschirnhaus, sind datiert:

Kopenhagen den 1. Januar 1684, Unterschrift G. Mohr.  
Zwolle den <sup>20/30</sup> Sept. 1693, Unterschrift G. Mohrendal.  
Kieslingswalde den 14. Dez. 1695, Unterschrift G. Mohrendal.

### Schlussbemerkungen des Herausgebers.

1. Der Name MOHRENDAL tritt erst spät auf. In den hier vorgelegten schriftlichen Aktstücken nur in den beiden letzten Briefen von Mohr an Tschirnhaus aus 1693 und 1697, und in dem Brief von Leibniz an Tschirnhaus vom 2. Okt. 1694 (in der deutschen Form »Mohrenthal«). Es scheint also, dass Georg Mohr den Namen Mohrendal bei der Übersiedelung von Kopenhagen nach Zwolle angenommen habe.

2. Hier in Kopenhagen ist es leider bis jetzt nur in geringem Grade gelungen, Spuren von Georg Mohr zu finden. Eine Stammtafel von DAVID MOHR, welche von Lengnick in 1841 herausgegeben wurde, enthält folgende hier einschlägige Data:

David Mohr, Viinhandler † 1669 \* Susanne † 1709 som Jørgen Bøfkes Kone, efterlod 4 Sønner, nemlig:

- A. David Mohr f. 1656, om ham vides intet.
- B. Diderik Mohr f. 1661, Klædekræmmer paa Kjøbmagergade.
- C. Johan Mohr, f. 1662, † 1698, Urtekræmmer.
- D. Abraham Mohr, f. 1669, † 1737, Klædekræmmer i Løvstræde.

Diese Stammtafel enthält also nicht den Namen Georg Mohr.

In einem an Leibniz gerichteten Brief vom 26. Jan. 1686 gibt Georg Mohr seine Adresse als JÜRGEN BÖEFCHE an (vgl. unten). Dieser Jürgen Böefcke darf wohl mit dem in der Stammtafel genannten Jørgen Bøfke als identisch angesehen werden. Dass dessen Frau Susanne, die frühere Gemahlin David Mohrs, die Mutter Georg Mohrs sein sollte,

ist zwar nicht unmöglich, aber doch unwahrscheinlich: Sie starb 1709 und Georg Mohr wurde 1640 geboren.

3. Durch Vermittelung des Reichsarchivs zu Kopenhagen habe ich zu 5 im Leibniz-Archiv zu Hannover noch erhaltenen holländisch geschriebenen Briefen von Georg Mohr an Leibniz Kenntnis genommen. Diese Briefe sind datiert:

1. Paris <sup>23/13</sup> febr. 1677 (Antwort auf Brief von Leibniz vom 20. Dez. 1676).
2. Copenhagen 16. Julij 1682.
3. Copenhagen 19. Maj 1683, (auf der Rückseite Antwort von Leibniz).
4. Copenhagen 31. Aug. 1683.
5. Copenhagen 26. Jan. 1686 (Adresse an H. Jürgen Böefcke).

Von wissenschaftlicher Bedeutung enthalten diese Briefe nichts.

4. Schliesslich soll nur noch angegeben werden, dass man hier bisher nicht einmal das Geburtsdatum Georg Mohrs (1. April 1640) direkt hat bestätigen können, weil die Kirchenbücher des betreffenden Zeitraums durch Feuersbrunst zu Grunde gegangen sind, aber nach Angabe von stud. math. V. Beck, dem glücklichen Finder des Euclides Danicus, ist das Datum schon im Katalog von P. RESEN<sup>1</sup> zu finden, und es darf angenommen werden, dass hier die ursprüngliche Quelle der Angaben der späteren Verfasserlexika (J. Worm, Murhard) entdeckt ist.

---

<sup>1</sup> Petri Johannis Resenii Bibliotheca Regiae Academiae Hafniensis, Hafniæ 1685; im Katalog: Georgius Mohr Euclides, Danicè et Belgicè Amstel. 1672; im Index: Georgius Mohr (natus Hafn. 1640 d. 1. April).

Zum Schluss wünsche ich hier hervorzuheben, dass ich bei den archivalischen Nachforschungen, die hier in Kopenhagen angestellt worden sind, durch die sehr wertwolle Hilfe des Herrn Dr. Eiler Nystrøm unterstützt wurde. Die Nachforschungen haben bisher keine wesentlichen Resultate gebracht. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass das gesammelte Material, das (mit Einschluss der Photogramme der sämtlichen oben erwähnten Briefe von Georg Mohr) in der kgl. Bibliothek zu Kopenhagen aufbewahrt werden wird, für weitere Nachforschungen Bedeutung haben könnte.

I.

Opponent Johannaes Falck

Alma Ord Edle Haer son Læste Schriften van paris fonder datij is  
mijn behouding den 15 Agt 1682 ende daerop naer M<sup>r</sup> Begehaen (dat)  
den 15 Agt weder beantwortet, en in d' 2<sup>de</sup> Block gesonden; also  
een jaehr later den 28. 8t<sup>de</sup> dat paris geschrift. Inde tot dat  
jeda antwoort van ut behouwer, so hette noch an d' 2<sup>de</sup> Block in  
om geschriften den 15 Agt, ende begeert soich een exemplar van  
dat tractat<sup>e</sup> Læste te kouen. Den 28. van schreft. is made te  
weten of M<sup>r</sup> mij brief van behouwer hede; so heeft M<sup>r</sup> Gent  
gje Block in handt geant werbet den 25 Xbr en haft verkelet  
dat selvyng tract. naer getrouwstaet in voor de vrienden. alij  
waret dat ut al later Colleg<sup>t</sup> Tyst & huys is gewest, en alredt  
een delijke daer getrouwte; welch myn en het leit niet  
gelooyt schan van den wahre philosop. so Mont Leibnitz  
het alwey niet hadde befeget (door an schrifven omij), ende  
dat ut niet temin nach bestint in de Historia Curiosa Vlghesettas.  
D' daerom wensch ich myn Ord Edle Haer tot dat goede project  
al te dochten; so mede Vel glacie, ich han niet mehr ffagen  
al dat het mag gien alsdit naer sels Eigen wegs en welke schran  
inden bekennerdigen Echters stadt. Mat myn angst en  
helle Coch heft gebonden hout, doch niet wantent vnd Glück  
of ongeluck het verschindende patientie. Onderstaechen schick  
waret in d' tyst. Gott geliefer ons man te geven goede  
gefordheit. Sonderder tyst Verlang ich te hettan van d' 2<sup>de</sup>  
Letterke van M<sup>r</sup> om te weeten alle de voorgezegde Brooper  
ter delle by gekomen, en of het spreeckevert waerden,  
dat nich veranderd wort in de Brooper ditta. soodickwile  
geliest. Welch niet gelooh van ut (inde mening, wi' ich heb  
verstaet) meer het beginnet sel' Polvise mai M<sup>r</sup> noch  
van myn geschenk, tot ic sal hoffen jas lach u te gaue

Oppentogen 30 Januarij 1683.

Mijn Vel Edle Haer  
Son Trophimus tyst  
Loyf fidette amij ge

Scribent  
Oppentogen



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

---

UNTERSUCHUNGEN ÜBER  
KUPFERAMMONIAKVERBINDUNGEN I.

BESTIMMUNG DER KOMPLEXITÄTSKONSTANTEN DER  
AMMINKUPRIIONEN DURCH AMMONIAKTENSIONS-  
MESSUNGEN UND DURCH LÖSLICHKEITSBESTIM-  
MUNGEN MIT BASISCHEM KUPRINITRAT  
(GERHARDTIT)

von

JANNIK BJERRUM



KØBENHAVN

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

1931



MITTEILUNG AUS DEM CHEMISCHEN LABORATORIUM DER  
KÖNIGLICHEN TIERÄRZTLICHEN UND LANDWIRTSCHAFT-  
LICHEN HOCHSCHULE IN KOPENHAGEN

---

## 1. Einleitung.

Der tiefblaue Tetramminkomplex des Kupfers ist der Gegenstand vieler Untersuchungen in wässriger Lösung gewesen.

KONOWALOFF<sup>1</sup>, GAUS<sup>2</sup> und LOCKE und FORSSALL<sup>3</sup> haben die Ammoniaktension über ammoniakalischen Kupfersulfatlösungen bestimmt. DAWSON und MC. CRAE<sup>4</sup> haben Verteilungsversuche mit Ammoniak zwischen Chloroform und ammoniakalischen Kupfersalzlösungen ausgeführt, und weiterhin wurden von REYCHLER<sup>5</sup> Gefrierpunktmessungen gemacht.

Diese verschiedenen Methoden führen alle zu dem Ergebnis, dass ammoniakalische Kupfersalzlösungen in der Hauptsache einen Tetramminkomplex enthalten. Die vorliegenden Messungen sind nur im Stande rein stöchiometrische Aufschlüsse über das komplex gebundene Ammoniak zu geben. Aus den Messungen geht hervor, dass neben den Tetramminionen andere Komplexionen vorhanden sein

<sup>1</sup> KONOWALOFF, Journ. Russ. phys. chem. Ges. **31** (1899) 910.

<sup>2</sup> GAUS, Ztschr. anorg. Chem. **25** (1900) 259.

<sup>3</sup> LOCKE u. FORSSALL, Amer. chem. Journ. **31** (1904) 268.

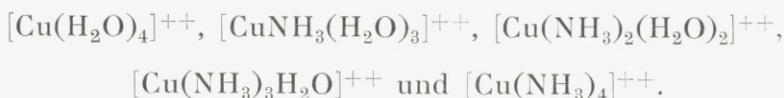
<sup>4</sup> DAWSON u. MC. CRAE, Journ. chem. Soc. **77** (1900) 1243.

<sup>5</sup> REYCHLER, Ber. deutsch. chem. Ges. **28** (1895) 556.

müssen; auf Grund des vorliegenden Materials lassen sich jedoch nur schwer Schlüsse auf die Zusammensetzung dieser anderen Ionen und auf ihr gegenseitiges Gleichgewicht ziehen. Die Messungen sind teils nicht genügend genau, teils wurden sie über ein so eng begrenztes Konzentrationsgebiet hin ausgeführt, dass das komplex gebundene Ammoniak nur von ungefähr 3,5 bis 4 Mol. pro Kupferatom variiert.

Dass keine Lösungen mit weniger als ungefähr 3,5 Mol. komplex gebundenen Ammoniaks untersucht worden sind, liegt sicher daran, dass Lösungen mit einer geringen Ammoniakkonzentration in wässriger Lösung nicht haltbar sind, indem sich basische Niederschläge bilden. Drängt man aber die Hydroxylionenkonzentration mit einem Ammoniumsalz zurück, so ist es möglich, haltbare Lösungen mit willkürlichen Verhältnissen zwischen Kupfer und Ammoniak herzustellen. Auf solche Weise ist es in dieser Arbeit gelungen Lösungen mit ammoniakarmen Komplexen zu untersuchen.

Nach WERNER hat man Grund zu erwarten, dass die Bildung des Tetramminkomplexes über folgende Aquoamminionen vor sich geht:



Man weiss, dass sich das Gleichgewicht zwischen diesen Ionen augenblicklich einstellt. Setzt man einer Kupfersulfatlösung Ammoniak zu, so nimmt die Lösung ja augenblicklich die charakteristische tiefblaue Farbe an. Diese Gleichgewichte sind einer Untersuchung in einem ammoniumhaltigen Medium, in dem die Ammoniakkonzentration sich unbegrenzt variieren lässt, zugänglich. Die Verhältnisse

wurden in einem konstanten Medium, das aus einer 2-molaren Ammoniumnitratlösung bestand, untersucht, indem ständig mit geringer Kupfer- und Ammoniakkonzentration gearbeitet wurde.

Es liegt kein Grund zu der Annahme vor, dass die grosse Salzkonzentration das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Amminkomplexen besonders verschieben kann. Da die Komplexe alle die gleiche elektrische Ladung besitzen und alle gleich gebaut sind, muss der Einfluss auf sie alle ungefähr gleich stark sein.

Als Ammoniumsalz wurde Ammoniumnitrat vor anderen Ammoniumsalzen gewählt, weil bei ihm nur eine geringe Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Nitratokomplexen besteht. Das Ammoniumperchlorat hat in dieser Richtung noch bessere Eigenschaften, ist aber nicht genügend leichtlöslich. Die Verwendung von Ammoniumchlorid wäre ein Fehlgriff, da in 2-molarer Ammoniumchloridlösung bereits Chlorokomplexe in gewissem Umfang gebildet sind. Das zeigt sich darin, dass die Farbe der Lösungen schwach grünlich wird, wenn die Ammoniakkonzentration nicht gross ist.

Die Farbe in 2-molarem Ammoniumnitrat ändert sich mit steigender Ammoniakkonzentration verhältnismässig gleichmässig von der hellblauen Farbe des Kupriions nach der intensiv dunkelblauen des Tetramminions.

In dieser Arbeit wurden Bestimmungen der Ammoniaktension über Lösungen, in denen das Verhältnis zwischen Ammoniak und Kupfer von 0,5 bis über 4 variiert, ausgeführt. Auf Grund dieser Messungen wurden die Gleichgewichtskonstanten für die Bildung der Aquoamminkupriionen bestimmt. Weiterhin wurden einige Löslichkeitsbestimmungen mit basischem Kuprinitrat (Gerhardtit) aus-

geführt, die eine wertvolle Bestätigung für die gefundenen Gleichgewichtskonstanten geben. Endlich wurden die gefundenen Gleichgewichtskonstanten noch auf verdünnte Salzlösungen umgerechnet, worauf es möglich war sie mit den durch die Litteratur bekannten Messungen zu vergleichen.

## 2. Bestimmung der Ammoniaktension über Kupriammoniaklösungen in 2-molarem Ammoniumnitrat.

### a. Die Methode.

Bei der Messung der Ammoniaktensionen wurde in der Hauptsache die gleiche Methode benutzt, die KONOWALOFF, GAUS, sowie LOCKE u. FORSSALL benutzt haben. Man schickt eine bekannte Luftmenge mit solcher Geschwindigkeit durch die komplexe Salzlösung, dass ein Gleichgewicht in Bezug auf das Ammoniak zwischen der Luft und der Lösung eintritt. Indem man die Luft durch titrierte Säure leitet, absorbiert man das Ammoniak und bestimmt es durch Titration.

Die Methode erwies sich als ausgezeichnet geeignet zur Messung der sehr geringen Ammoniaktensionen, die über Lösungen vorhanden sind, in denen das Verhältnis zwischen Ammoniak und Kupfer sehr klein ist. So ist z. B. die Ammoniaktension über einer Lösung mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Ammoniak pro Kupferatom nur ca.  $\frac{1}{2} \cdot 10^{-6}$  Atm., d. h. es handelt sich darum ungefähr 250 Liter Luft durch die Lösung zu schicken, um  $2-3 \text{ cm}^3$  0,002-n Säure titrieren zu können.

In Fig. 1 ist eine schematische Zeichnung des benutzten Apparats gegeben.

Zur Messung der grossen Luftmengen wurde ein Spirometer von 150 Liter verwandt. Der notwendige Überdruck,

um die Luft durch die Lösungen zu schicken, wurde durch Gewichte erzeugt. Zur Justierung der Skala am Spirometer wurde die Spirometerluft in Anteilen von 5 Litern über Wasser aufgefangen. Das Spirometer hatte eine kleine Undichtigkeit, die bei der angewandten Versuchsbelastung recht konstant 0,2 Liter in 24 Stunden betrug, und für die eine Korrektur angebracht wurde. Bei den Messungen der kleinsten Ammoniaktensionen war der Spirometerinhalt nicht gross ge-

*zum Spirometer*

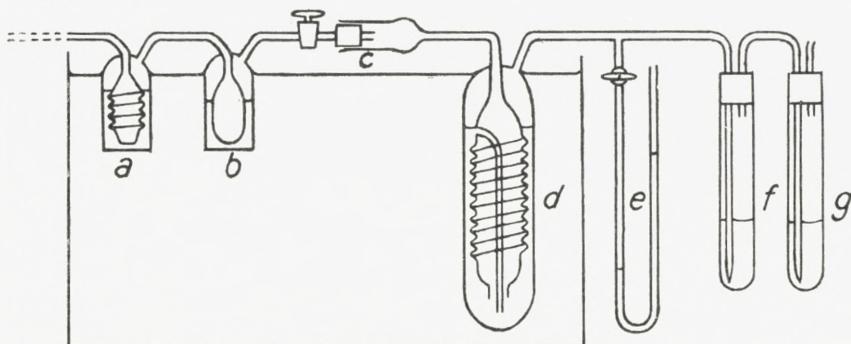


Fig. 1.

nug. Das Spirometer musste von neuem gefüllt, und es mussten noch 150 Liter durch die Kupferammoniaklösung geschickt werden, um die Neutralisation von so viel Säure zu erreichen, dass eine gute Titration ausgeführt werden konnte.

In der mit starker Natriumhydroxydlösung beschickten Friedrich'schen Waschflasche (a) wurde die Luft vom Kohlendioxyd befreit. Die Entfernung des Kohlendioxyds ist wichtig, da es sonst im Stande ist, einen Teil des Ammoniaks in der komplexen Kupferlösung zu neutralisieren. Weniger wichtig ist der Absorptionsapparat (b), der eine 0,1-n salzaure, 2-molare Ammoniumnitratlösung enthält, um eventuelles Ammoniak in der Spirometerluft zu entfernen und der Luft die Wasserdampftension der Komplex-

lösung zu geben. Nachdem die Luft einen Wattepfropfen (*c*) passiert hat, wird sie endlich durch eine grosse Friedrich'sche Waschflasche (*d*) mit der Kupferlösung geleitet. Die Friedrich'sche Waschflasche, in der die Luft in innigen Kontakt mit der Lösung kommt, fasst 75 cm<sup>3</sup> und ist in einem Thermostaten angebracht, der auf 0,01 Grad reguliert. Die Versuchstemperatur betrug stets 17,84°.<sup>1</sup> Wo die Luft die Friedrich'sche Waschflasche verlässt ist ein Wasser- manometer (*e*) angebracht, um den Druck, bei dem die Luft ins Gleichgewicht mit der Lösung gekommen ist, genau zu kennen.

In den kleinen Waschflaschen (*f*) und (*g*), die paraffiniert sind und eine titrierte Menge Salzsäure enthalten, wird das mitgeführte Ammoniak aufgenommen. Die Salzsäure ist je nach der Grösse der Tension 0,01- oder 0,002-n. Es ist erlaubt zur Absorption des Ammoniaks Salzsäure zu nehmen, da die Tension des Chlorwasserstoffs über 0,002-n Salzsäure mindestens 500 Mal geringer<sup>2</sup> als die kleinste Ammoniaktension, die ich gemessen habe (ca. 0,0005 mm Hg), wahrscheinlich jedoch noch weit geringer ist. Das Ammoniak wird immer vollständig in (*f*) aufgenommen. Bei der Titration der Salzsäure in (*g*) zeigte es sich stets, dass diese völlig unverändert war.

### b. Die Lösungen.

Die Kupferammoniaklösungen wurden aus Stammlösungen von Kupfernitrat, Ammoniakwasser und 10-molarem Ammoniumnitrat mit Hilfe von Pipetten und Messkolben, die durch Auswägen mit Wasser justiert waren, hergestellt.

<sup>1</sup> Infolge eines zu spät entdeckten Fehlers am Thermometer war die Temperatur nicht genau 18°.

<sup>2</sup> Aus dem Chlorwasserstoffdruck über 2-molarer Salzsäure, der nach LANDOLT-BÖRNSTEIN 0.00117 mm Hg bei 25° beträgt, berechnet.

Zur Herstellung der Lösungen wurde immer ausgekochtes Wasser genommen.

Das Kupfernitrat stammte von Kahlbaum.

In den Stammlösungen des Kupfernitrats wurde das Kupfer durch elektrolytische Ausfällung in ammoniakalischer Lösung bestimmt.<sup>1</sup> Das Kupfer wurde auf einer Platinschale oder auf einem Platinnetz ausgeschieden. Die Analysengenauigkeit betrug ungefähr 0,2 %.

Das benutzte Ammoniakwasser war eine Handelsware, die sich bei der Prüfung mit Kalkwasser als kohlensäurefrei erwies.

Das Ammoniumnitrat stammte von Merck oder Kahlbaum. Durch Abwiegen wurde eine 10-molare Lösung hergestellt. Aus dieser starken Lösung konnten durch Abpiettieren mit hinreichender Genauigkeit Lösungen hergestellt werden, die 2-molar in Bezug auf Ammoniumnitrat waren. Stichproben zeigten, dass der Fehler kleiner als 0,5 % war. Besonders wichtig war, dass das angewandte Ammoniumnitrat vollständig neutral war. Die Gültigkeit des HENRY'schen Gesetzes für Ammoniak in 2-molarem Ammoniumnitrat ganz herunter bis zu einer Konzentration von 0,005 (s. Tab. 2) zeigt, dass die Neutralität völlig ausreichend ist, da die kleinste Ammoniakkonzentration, die bei den Komplexlösungen in Anwendung kam, nicht viel kleiner als 0,01 war.

### c. Die Titration.

Die Titration der sehr kleinen, mit der Spirometerluft übergeführten Ammoniakmengen wurde mit grosser Sorgfalt ausgeführt. Es wurden justierte Mikrobüretten mit paraffiniertem Vorratsgefäß benutzt. Die Titerlösung war gegen

<sup>1</sup> A. CLASSEN, Methoden der analytischen Chemie, 1901, I, S. 79.

Kohlendioxydeinwirkung aus der Luft durch Röhren mit angefeuchtetem Calciumhydroxyd geschützt. Die Titration selbst erfolgte in einem kleinen konischen Kolben in einem Strom von kohlensäurefreier Luft. Als Indikator wurde anfangs Methylrot benutzt, später ausschliesslich Bromkresolpurpur, dessen Umschlagsintervall (5,2—6,8) für den gewünschten Zweck besser geeignet ist. Da der Umschlag bei der Titration mit 0,002-n Titrierflüssigkeiten sich über mehrere Tropfen erstreckt, wurde auf die Farbe titriert, die der Indikator in einer Pufferlösung mit  $p_H = 6,1$ , die der Reaktion in einer 0,001-n Ammoniumchloridlösung entspricht, besass. Mit 0,01-n Titrierflüssigkeiten war der Umschlag so scharf, dass die Titration bis zum theoretischen  $p_H$ -Wert 5,6 nicht nötig war. Es wurde nicht mehr Indikator als notwendig zugesetzt und zwar immer die gleiche Menge (1 Tropfen 0,04 %-iger Bromkresolpururlösung auf 10 cm<sup>3</sup>), da der eigene Säureverbrauch des Indikators in den sehr verdünnten Lösungen nicht ganz belanglos ist.

Die Titerlösungen wurden unter Anwendung von Leitfähigkeitswasser hergestellt und in paraffinierten Flaschen aufbewahrt. Die Natriumhydroxydflasche war mit einem Heber versehen und gut gegen die Kohlensäure der Luft geschützt. Durch häufige Nachprüfung wurde festgestellt, dass die Säure- und Basenlösungen sich unverändert hielten.

#### **d. Die Tensionsmessungen.**

Bei den Tensionsmessungen zeigte es sich, dass die Luft, die durch die Kupferlösungen geschickt wurde, in Beziehung auf das Ammoniak sehr leicht ins Gleichgewicht kommt. Bei einem Luftstrom von 20 Litern in der Stunde kann das Gleichgewicht seine Einstellung noch erreichen. In Tab. 1, Lösung 3, wurde die Tension 0,0348 Mol. Ammoniak in 1 Million Liter mit einem Luftstrom von 20

Litern in der Stunde, die Tension 0,0344 Mol. Ammoniak mit 10 Litern in der Stunde erreicht. Bei den meisten Messungen, die ausgeführt wurden, wurde ein Luftstrom von ungefähr 10 Litern in der Stunde angewandt.

Bei der Berechnung der Versuche wurde berücksichtigt, dass sich die Ammoniakkonzentration unter einer Messung verändert, da die durch die Lösung geleitete Luft eine Ammoniakmenge mit sich führt. Mit Hilfe des bekannten Volumens der Komplexlösung wird die Änderung in der Ammoniakkonzentration berechnet. Als die der Tension entsprechende Ammoniakkonzentration wurde die Mittelkonzentration genommen. Die Korrektur beträgt gewöhnlich weniger als 1 %.

Das Volumen der durchgeleiteten Luftmasse wurde von der Temperatur und dem Druck des Spirometers beim Beginn und Schluss des Versuchs auf die Temperatur des Thermostaten und auf den Gleichgewichtsdruck umgerechnet. Unter dem Gleichgewichtsdruck ist der Druck zu verstehen, den die Luft beim Verlassen der Kupferammoniaklösung besitzt. Dieser Druck ist nicht ganz konstant, da der Barometerstand während eines Versuchs, der beinahe 24 Stunden dauern kann, deutlich variiert. Für die Berechnungen wurde der Mittelwert des Barometerstandes bei Versuchsanfang und Versuchsende genommen. Dies gibt eine hinreichende Genauigkeit.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 angeführt. Die Ammoniaktension ist durch Mol. Ammoniak in 1 Million Liter angegeben.  $C_{\text{Cu}}$  und  $C_{\text{NH}_3}$  bezeichnen die totalen Kupfer- und Ammoniakkonzentrationen in Mol. pro Liter. Aus der Tabelle geht hervor, wie gut die Messungen reproduzierbar sind. Selbst bei den kleinsten Ammoniaktensionen kann die Messung mit einer Genauigkeit von ungefähr 1 % wiederholt werden.

Tabelle 1.

Die Ammoniaktension über den gemessenen Kupferammoniaklösungen in 2-molarem Ammoniumnitrat bei 17,84°.

Nr.	C <sub>Cu</sub>	C <sub>NH<sub>3</sub></sub>	C <sub>NH<sub>3</sub></sub> /C <sub>Cu</sub>	Ammoniaktension Mol. NH <sub>3</sub> in 1 Million Liter			Mittlere NH <sub>3</sub> - Tension
1	0,02136	0,01147	0,5370	0,01912	0,01892	..	0,01902
2	0,01068	0,08608	0,8058	0,0344	..	..	0,0344
3	0,02135	0,01725	0,8078	0,0348	0,0344	..	0,0346
4	0,01069	0,01145	1,071	0,0545	0,0556	..	0,0551
5	0,01069	0,01713	1,603	0,1258	0,1241	0,1249	0,1249
6	0,01069	0,02289	2,141	0,2830	0,2759	..	0,2795
7	0,02136	0,04598	2,153	0,2955	0,2918	..	0,2936
8	0,02136	0,05754	2,694	0,6375	0,6315	..	0,6345
9	0,02136	0,06790	3,179	1,383	..	..	1,383
10	0,02136	0,06911	3,236	1,493	1,496	..	1,495
11	0,02136	0,08030	3,759	3,348	3,378	..	3,363
12	0,02145	0,08245	3,844	3,747	3,739	..	3,743
13	0,05365	0,2735	5,098	32,93	32,94	..	32,94

Um nun die Konzentration des nicht komplex gebundenen Ammoniaks in den Kupferlösungen zu berechnen, muss man die Konstante im Henry'schen Gesetz kennen, wenn das Lösungsmittel 2-molares Ammoniumnitrat ist.

Zur Messung der Tension über Ammoniaklösungen in 2-molarem Ammoniumnitrat wurde ein Apparat (Fig. 2) benutzt, bei dem kleinere Luftmengen mit grösserer Genauigkeit gemessen werden konnten. Anstelle des Spirometers wurde hinter den Säurelösungen eine Saugflasche eingeschaltet, so dass die Luft jetzt nicht mehr durch die Lösungen gedrückt, sondern gesaugt wird. Die Saugflasche (a), die ungefähr 7 Liter fasst, ist mit Thermometer und Wassermanometer versehen. Vor einem Versuch ist die Saugflasche mit Wasser gefüllt. Öffnet man den Hahnen (b), so läuft das Wasser durch einen Wasserverschluss (c)

in die Flasche (d), wodurch eine entsprechende Menge Luft durch die Lösungen gesaugt wird. Die Wassermenge wird durch Wägung bestimmt. Mit Hilfe der Manometer- und Temperaturablesungen wird die der Wassermenge entsprechende Luftpumpe auf die Thermostatentemperatur und auf den Gleichgewichtsdruck umgerechnet. Bei der Messung der Ammoniaklösung ohne Zusatz von Kupfersalz bewirkt die mitgeführte Ammoniakmenge eine ziemlich bedeutende Konzentrationsänderung, wenn der Rauminhalt der Lösung nicht sehr gross ist. Es wurde eine Friedrich'sche Waschfläche, die  $180 \text{ cm}^3$  Flüssigkeit hielt, benutzt. Es wurden ca. 6 Liter Luft durch die Lösung geschickt, wodurch die Ammoniakkonzentration um ca. 2 % verändert wurde. Da die mittlere Konzentration als die der Tension entsprechende Ammoniakkonzentration genommen wurde, betrug die Korrektur ca. 1 %. Die übergeführte Ammoniakmenge wurde mit 0,01- und 0,002-n Salzsäure titriert.

Die Tabelle 2 gibt die Ergebnisse der Ammoniaktensionsmessungen in 2-molarem Ammoniumnitrat ohne Zusatz von Kupfersalz wieder. In der 3. Spalte bedeutet  $h$  das Verhältnis zwischen der Ammoniakkonzentration der Lösung und der Ammoniaktension, die in Mol. Ammoniak

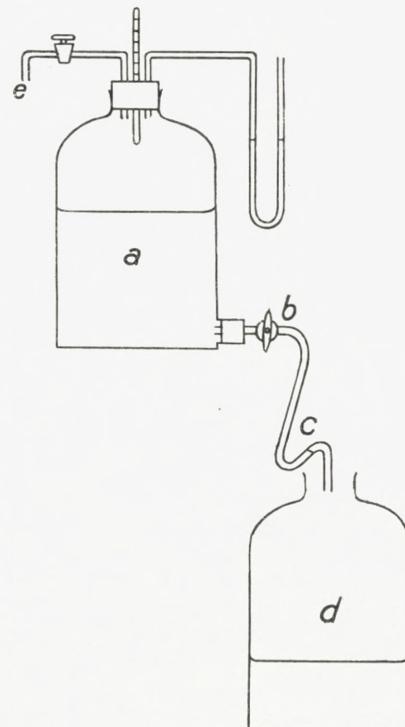


Fig. 2.

(e) ist mit (g) in Fig. 1 zu verbinden,

Tabelle 2.

Die Ammoniaktension über den gemessenen Ammoniaklösungen in 2-molarem Ammoniumnitrat bei 17,84°.

$C_{NH_3}$	Ammoniaktension Mol. $NH_3$ in 1 Mil- lion Liter	h
0,05428	28,50	0,001904
0,05432	28,47	0,001906
0,005429	2,840	0,001911
0,005431	2,853	0,001903
Mittel . . .		0,001906

in 1 Million Liter angegeben ist. Die Konstanz von h zeigt, dass das HENRY'sche Gesetz innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Versuche seine Gültigkeit hat, selbst wenn die Ammoniakkonzentration um das 10-fache wechselt. Bezeichnet P die Ammoniaktension in mm Hg, so gilt die Formel  $P = 9,53 \cdot C_{NH_3}$  für 2-molares Ammoniumnitrat bei 17,84°.

Die beiden letzten Bestimmungen in Tab. 1, Nr. 12 und 13 sind ebenfalls nach der letztgenannten Methode gemessen. Die Messungen mit dieser Anordnung lassen sich mit einer Genauigkeit von 0,2—0,3 % ausführen.

### 3. Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten.

Aus der Konstante im HENRY'schen Gesetz berechnet man nun die Konzentration des freien Ammoniaks. Diese ist gleich dem in Tab. 2 gefundenen h-Wert, multipliziert mit der Ammoniaktension der Lösung und wird im folgenden mit  $[NH_3]$  bezeichnet. In Tab. 3 stehen die Konzentrationen des freien Ammoniaks in der 4. Spalte. In der nächsten

Tabelle 3.

Berechnung der freien und der komplex gebundenen Ammoniakkonzentration in den gemessenen Kupferammoniaklösungen.

Nr.	$C_{Cu}$	$C_{NH_3}$	[NH <sub>3</sub> ]	$C_{NH_3} - [NH_3]$	N	log [NH <sub>3</sub> ]
1	0,02136	0,01147	0,0000362	0,01143	0,5351	0,5587 — 5
2	0,01068	0,008608	0,0000655	0,008543	0,7998	0,8162 — 5
3	0,02135	0,01725	0,0000660	0,01718	0,8046	0,8195 — 5
4	0,01069	0,01145	0,0001049	0,01135	1,062	0,0208 — 4
5	0,01069	0,01713	0,0002380	0,01689	1,580	0,3766 — 4
6	0,01069	0,02289	0,000533	0,02236	2,092	0,7267 — 4
7	0,02136	0,04598	0,000559	0,04542	2,126	0,7474 — 4
8	0,02136	0,05754	0,001208	0,05633	2,637	0,0820 — 3
9	0,02136	0,06790	0,002635	0,06526	3,055	0,4208 — 3
10	0,02136	0,06911	0,002848	0,06626	3,102	0,4545 — 3
11	0,02136	0,08030	0,00641	0,07389	3,459	0,8069 — 3
12	0,02145	0,08245	0,00714	0,07531	3,511	0,8537 — 3
13	0,05365	0,2735	0,06275	0,2107	3,926	0,7976 — 2

Spalte 5 ist die Konzentration des komplex gebundenen Ammoniaks ausgerechnet. N in Spalte 6 gibt die Anzahl der komplex gebundenen Ammoniakmoleküle pro Kupferatom wieder. Aus der Tabelle geht hervor, wie beinahe das ganze Ammoniak komplex gebunden ist, wenn N klein ist.

Der Zusammenhang zwischen N und der freien Ammoniakkonzentration ist in Fig. 3 graphisch dargestellt. Selbst bei einer Aufzeichnung in sehr grossem Maßstab lässt sich durch die gefundenen Punkte eine glatte Kurve ziehen.

Wenn die Punkte auf einer glatten Kurve liegen, trotzdem Lösungen mit verschiedener Kupferkonzentration gemessen wurden, so ist dies ein Beweis dafür, dass jeder Konzentration von freiem Ammoniak unabhängig von der Kupferkonzentration ein bestimmtes N entspricht. In den ge-

messenen Lösungen beträgt die Kupferkonzentration entweder 0,01 oder 0,02, in einer einzelnen Lösung jedoch auch 0,05.

Für die N-Werte zwischen 1 und 3 verläuft die Kurve beinahe geradlinig.

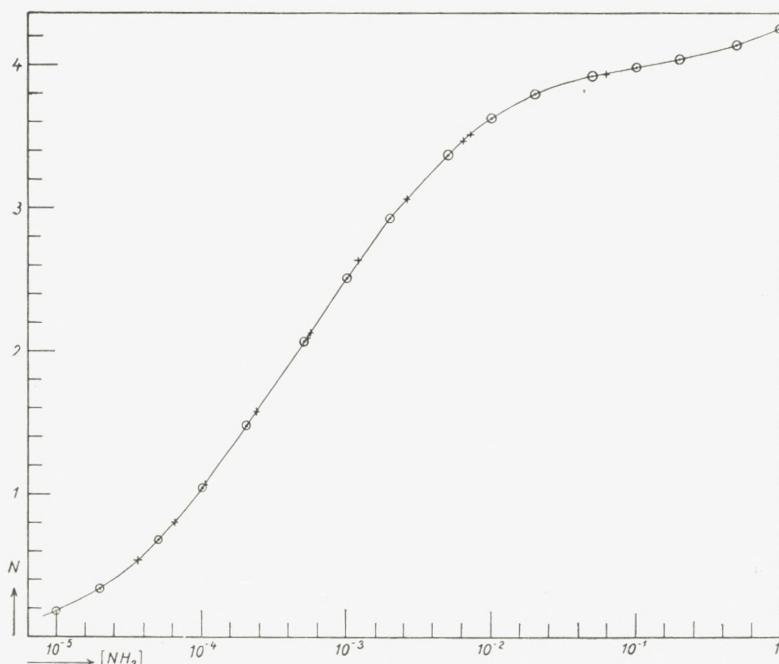


Fig. 3. Graphische Darstellung des Zusammenhangs zwischen N und der freien Ammoniakkonzentration in logarithmischem Maßstab.

++ experimentelle Werte (Tab. 3).      ○○ berechnete Werte (Tab. 7).

Die Bildungsgleichungen des Tetramminkomplexes und die entsprechenden Massenwirkungsausdrücke sehen folgendermassen aus:



$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)] = k_1[\text{Cu}][\text{NH}_3]$$



$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2] = k_2[\text{Cu}(\text{NH}_3)][\text{NH}_3]$$

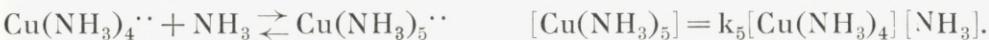


$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3] = k_3[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2][\text{NH}_3]$$



$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] = k_4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3][\text{NH}_3]$$

Bildet sich der Pentamminkomplex, so gilt weiterhin:



Im zweiten Teil dieser Arbeit, der noch nicht veröffentlicht ist, wird gezeigt, dass sich bei grosser Ammoniakkonzentration reichliche Mengen des Pentamminkomplexes in der Lösung bilden. Durch Lichtabsorptionsmessungen wird die Pentamminkonstante  $k_5$  zu 0,345 bestimmt. Die Pentamminkonstante, die sich kaum durch Messungen der Ammoniaktension bestimmen lässt, wird an dieser Stelle erwähnt, da sie Anlass zu einer kleinen Korrektur der Tetramminkonstante gibt.

Aus Fig. 3 lassen sich angenäherte Werte der Konstanten von  $k_1$  bis  $k_4$  ablesen. Wenn z. B.  $N = 1,5$  ist, so muss die Lösung in erster Annäherung gleiche Mengen Monammin- und Diammin-ion enthalten. Das heisst,  $k_2$  liegt in der Nähe des reziproken Wertes der Ammoniakkonzentration in dieser Lösung. Eine Reihe von Formeln zur Berechnung der genauen Werte der Gleichgewichtskonstanten wird folgendermassen abgeleitet:

Für  $N$  hat man den Ausdruck

$$\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)] + 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2] + 3[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3] + 4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] + 5[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]}{[\text{Cu}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]}.$$

Durch Einführung der Massenwirkungsausdrücke erhält man, wenn man die Gleichung auf ganze Form bringt:

$$N + (N - 1)[\text{NH}_3]k_1 + (N - 2)[\text{NH}_3]^2k_1k_2 + (N - 3)[\text{NH}_3]^3k_1k_2k_3 + (N - 4)[\text{NH}_3]^4k_1k_2k_3k_4 + (N - 5)[\text{NH}_3]^5k_1k_2k_3k_4k_5 = 0.$$

Setzt man  $N = 0,5, 1,5, 2,5$  und  $3,5$  in die Gleichungen ein und löst sie für  $k_1, k_2, k_3$  und  $k_4$  auf, so erhält man für die Konstanten die nachfolgenden Ausdrücke, wobei

das Glied mit  $k_5$  ausser im Ausdruck für  $k_4$ , bei dem es Anlass zu einer Korrektur von ungefähr  $\frac{2}{3}\%$  gibt, überall weggelassen ist.

$$k_1 = \frac{1}{[NH_3]} \left[ \frac{1}{1 + 3[NH_3]k_2 + 5[NH_3]^2 k_2 \cdot k_3 + 7[NH_3]^3 k_2 \cdot k_3 \cdot k_4} \right]$$

$$k_2 = \frac{1}{[NH_3]} \left[ \frac{1 + 3/[NH_3] k_1}{1 + 3[NH_3] k_3 + 5[NH_3]^2 k_3 \cdot k_4} \right]$$

$$k_3 = \frac{1}{[NH_3]} \left[ \frac{1 + 3/[NH_3] k_2 + 5/[NH_3]^2 k_2 \cdot k_1}{1 + 3[NH_3] k_4} \right]$$

$$k_4 = \frac{1}{[NH_3]} \left[ \frac{1 + 3/[NH_3] k_3 + 5/[NH_3]^2 k_3 \cdot k_2 + 7/[NH_3]^3 k_3 \cdot k_2 \cdot k_1}{1 + 3[NH_3] k_5} \right].$$

Mit Hilfe von Fig. 3, die in grossem Maßstab aufgezeichnet wurde, wurde die Konzentration an freiem Ammoniak für  $N = 0,5, 1,5, 2,5$  und  $3,5$  und hiermit eine Reihe vorläufiger Konstanten bestimmt. Wenn man nun diese vorläufigen Konstanten und die entsprechenden Werte für die Konzentration an freiem Ammoniak in obige Ausdrücke einsetzt, so erhält man eine neue Reihe von Konstanten, die bedeutend besser als die vorigen sind. Wurde diese Operation einige Male wiederholt, so blieben die Konstanten bei weiterem Einsetzen unverändert, oder mit anderen Worten: man hatte eine Reihe Konstanten gefunden, die die obigen Ausdrücke befriedigten. Die berechneten Gleichgewichtskonstanten sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Berechnung der Gleichgewichtskonstanten.

$N$	$\log [NH_3]$	$[NH_3]$	$1/[NH_3]$	Konstanten
0,50	0,516 - 5	$3,281 \cdot 10^{-5}$	$30,5 \cdot 10^3$	$k_1 = 20,5 \cdot 10^3$
1,50	0,321 - 4	$2,094 \cdot 10^{-4}$	$4,78 \cdot 10^3$	$k_2 = 4,67 \cdot 10^3$
2,50	0,991 - 4	$9,795 \cdot 10^{-4}$	$1,02 \cdot 10^3$	$k_3 = 1,098 \cdot 10^3$
3,50	0,844 - 3	$6,982 \cdot 10^{-3}$	$0,143 \cdot 10^3$	$k_4 = 0,2012 \cdot 10^3$
				$k_5 = 0,345$

Die Abweichung von den vorläufigen Konstantenwerten  $1/[\text{NH}_3]$  ist nur bei  $k_1$  und bei  $k_4$ , bei denen die Korrektion einseitig ist, bedeutend.

## 4. Theoretische Betrachtungen über die Gleichgewichtskonstanten.

Mit den Konstanten kann man einige statistische Betrachtungen anstellen, wie sie N. BJERRUM über die Dissoziationskonstanten der mehrsäurigen Säuren<sup>1</sup> und über die Komplexitätskonstanten der Chromirhodanide<sup>2</sup> angestellt hat.

Die statistische Betrachtung hat nur bei den 4 ersten Konstanten Interesse, da es sich bei der Pentamminkonstante um eine Bindung von ganz anderer Art zu handeln scheint. Dies geht daraus hervor, dass  $k_5$  von einer ganz anderen Größenordnung als die übrigen Konstanten ist. Das 5. Ammoniakmolekül wird viel lockerer als die 4 ersten Ammoniakmoleküle gebunden.

Da ein Wassermolekül abgespalten wird, wenn einer der Koordinationsplätze von Ammoniak besetzt wird, muss sich  $k_1 : k_2 : k_3 : k_4$  aus statistischen Gründen wie die Zahlen  $^{4/1} : ^{3/2} : ^{2/3} : ^{1/4}$  verhalten. Wenn  $k_4$  auf diese Art 16 Mal kleiner als  $k_1$  sein soll, so ist dies deshalb der Fall, weil bei dem Tetramminkomplex die Wahrscheinlichkeit für eine Ammoniakabspaltung 4 Mal so gross ist wie beim Triaquo-monamminkomplex, während beim Tetraquo-komplex eine 4 Mal so grosse Wahrscheinlichkeit für eine Wasserabspaltung vorliegt als beim Monoquo-triammin-komplex. Tabelle 5 gibt einen Vergleich zwischen dem erwarteten statistischen und dem gefundenen Effekt.

<sup>1</sup> Ztschr. physikal. Chem. **106** (1923) 222.

<sup>2</sup> Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften **5** (1926) 131.

Tabelle 5.

Gefundener Effekt	Statistischer Effekt	Resteffekt
$\log(k_1:k_2) = 0,643$	$\log(^4/_1: ^3/_2) = 0,426$	$0,643 - 0,426 = 0,217$
$\log(k_2:k_3) = 0,629$	$\log(^3/_2: ^2/_3) = 0,352$	$0,629 - 0,352 = 0,277$
$\log(k_3:k_4) = 0,737$	$\log(^2/_3: ^1/_4) = 0,426$	$0,737 - 0,426 = 0,311$

Aus der Tabelle ersieht man, wie der statistische Effekt einen grossen Teil des Verhältnisses zweier aufeinander folgender Konstanten zu erklären vermag. Der statistische Effekt erklärt auch, weshalb  $k_2$  und  $k_3$  näher beisammen liegen als die übrigen Konstanten. Der Resteffekt lässt sich elektrostatisch nicht erklären, wie es N. BJERRUM bei den Rhodaniden des Chroms konnte, da alle Ionen die gleiche Ladung haben. Deshalb muss angenommen werden, dass in diesem Fall andere Ursachen, wie chemische Kräfte und Raumfragen eine gewisse Rolle spielen. Nach W. BILTZ<sup>1</sup> ist das Molekularvolumen des Ammoniaks in kristallinen Ammoniakaten 18—20, während das Molekularvolumen des Wassers in Hydraten immer etwa 14 ist. Dieser Unterschied im Rauminhalt und hieraus folgende Elektronenverschiebungen wirken vielleicht beim Zustandekommen des Resteffektes mit.

Die Logarithmen der Konstanten sind ein direktes Mass für die Stärke, mit der die einzelnen Ammoniakmoleküle im Komplex gebunden sind. Die Komplexaffinität ist gleich  $RT \cdot \ln k$ . Setzt man für  $T 273 + 18 = 291$  ein, so erhält man daraus  $1330 \cdot \log k$  g-cal. In der 2. Spalte der Tab. 6 ist die Komplexaffinität in Grammkalorien angegeben.

Um einen Maßstab für die Stärke der Bindung unabhängig von der statistischen Wirkung zu erhalten, wurde

<sup>1</sup> W. BILTZ, Zur Kenntnis des Volumgesetzes der festen Stoffe. Abh. Götting. Ges. 1926.

in der 3. Spalte der Tab. 6 die Affinität unter der Voraussetzung berechnet, dass das Verhältnis der Konstanten ausschliesslich durch die in Tabelle 5 angegebenen Resteffekte bestimmt ist.

Tabelle 6.

## Die Affinitäten bei der Ammoniakbindung.

	Direkt bestimmte Werte	Statistisch korrig. Werte
1. NH <sub>3</sub>	5730 g-cal	5730 g-cal
2. NH <sub>3</sub>	4880 —	5440 —
3. NH <sub>3</sub>	4040 —	5070 —
4. NH <sub>3</sub>	3060 —	4660 —

Aus der Tabelle geht hervor, dass jedes der 4 ersten Ammoniakmoleküle mit beinahe derselben Stärke gebunden wird. Die Messungen zeigen somit deutlich, dass das divalente Kupfer 4 gleichartige Koordinationsstellen besitzt, die beinahe unabhängig von einander sind.

## 5. Anwendung der Gleichgewichtskonstanten.

Mit Hilfe der Konstanten ist es möglich in einer Lösung, deren Kupfer- und Ammoniakgehalt bekannt sind, die Menge der Komplexe zu berechnen.

In Tabelle 7 ist für abgerundete Konzentrationen von freiem Ammoniak ausgerechnet, wie das Kupfer prozentual auf die verschiedenen Komplexe verteilt ist.

Im Diagramm Fig. 4 ist eine graphische Darstellung der Zahlen der Tabelle gegeben. Auf der Abscisse wurde die Konzentration an freiem Ammoniak in logarithmischem Maßstab aufgetragen. Im Diagramm geben die Ordinatenstücke, die in den Flächen zwischen den verschiedenen

Tabelle 7.

Molprozente der verschiedenen Komplexe bei abgerundeten Konzentrationen an freiem Ammoniak.

Nr. 5. JANNIK BJERRUM:

[NH <sub>3</sub> ]	Cu %	Cu(NH <sub>3</sub> ) %	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> %	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> %	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> %	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> %	N ber.	N exp.
10 <sup>-6</sup>	98,0	2,01	0,01	0	0	0	0,0203	..
0,5·10 <sup>-5</sup>	90,5	9,29	0,22	0	0	0	0,0972	..
10 <sup>-5</sup>	82,3	16,9	0,79	0,01	0	0	0,185	..
2·10 <sup>-5</sup>	69,1	28,3	2,64	0,06	0	0	0,338	..
0,5·10 <sup>-4</sup>	43,9	45,0	10,51	0,58	0,01	0	0,678	0,675
10 <sup>-4</sup>	24,3	49,8	23,3	2,56	0,05	0	1,042	1,04
2·10 <sup>-4</sup>	10,20	41,8	39,1	8,59	0,34	0	1,471	1,47
0,5·10 <sup>-3</sup>	2,015	20,65	48,2	26,5	2,66	0	2,071	2,06
10 <sup>-3</sup>	0,411	8,43	39,3	43,2	8,68	0	2,507	2,51
2·10 <sup>-3</sup>	0,0623	2,56	23,85	52,4	21,1	0,01	2,920	2,925
0,5·10 <sup>-2</sup>	0,347·10 <sup>-2</sup>	0,35	8,31	45,6	45,7	0,08	3,367	3,365
10 <sup>-2</sup>	0,306·10 <sup>-3</sup>	0,06	2,93	32,2	64,7	0,21	3,625	..
2·10 <sup>-2</sup>	0,234·10 <sup>-4</sup>	0,01	0,90	19,6	78,9	0,54	3,795	..
0,5·10 <sup>-1</sup>	0,678·10 <sup>-6</sup>	0	0,16	8,92	89,5	1,54	3,92	..
10 <sup>-1</sup>	0,437·10 <sup>-7</sup>	0	0,04	4,60	92,2	3,17	3,98	..
2·10 <sup>-1</sup>	0,270·10 <sup>-8</sup>	0	0,01	2,27	91,4	6,33	4,04	..
0,5	0,641·10 <sup>-10</sup>	0	0	0,84	84,6	14,6	4,14	..
1	0,351·10 <sup>-11</sup>	0	0	0,37	74,2	25,6	4,25	..

Kurven liegen, die Molprozente der Komplexe an, deren Namen in der betreffenden Fläche steht.

Das Diagramm gibt ein sehr anschauliches Bild vom Existenzgebiet der verschiedenen Komplexe. Man sieht, wie dicht die 3 ersten Komplexe aufeinander kommen und wie gross das Gebiet des Tetramminkomplexes ist. Ist die

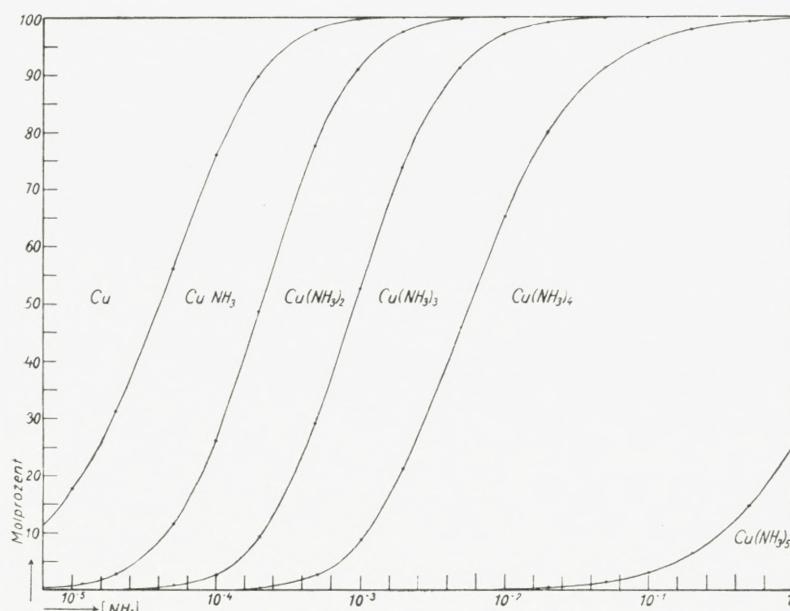


Fig. 4. Molprozente der verschiedenen Komplexe als Funktion der Konzentration des freien Ammoniaks.

Konzentration an freiem Ammoniak 0,12-molar, so hat man das Maximum an Tetramminkupriion; 92,4 % des Kupfers der Lösung befinden sich dann in Form von diesem Komplex. Bei grösseren Konzentrationen an freiem Ammoniak beginnt die Menge an Pentamminkomplex stark zu wachsen. Die Verhältnisse des Pentamminkomplexes werden in einer auf diese folgenden Arbeit ausführlich behandelt werden.

Die zwei letzten Spalten der Tabelle 7 geben uns die Anzahl

der komplexen Ammoniakmoleküle pro Kupferatom. Die N-Werte der zweitletzten Spalte sind aus den gefundenen Konstanten berechnet, während die N-Werte der letzten Spalte mit Hilfe der experimentellen N-Werte von Tab. 3 graphisch interpoliert sind. Die Übereinstimmung ist gut. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen N-Werten geht auch deutlich aus Fig. 3 hervor.

Da die Konstanten gerade unter Zugrundelegung der experimentellen Daten für  $N = 0,50, 1,50, 2,50$  und  $3,50$  berechnet sind, so ist die Übereinstimmung nicht viel mehr als eine Bestätigung dafür,<sup>1</sup> dass die benutzten Konstanten richtig ausgerechnet sind.

Eine bessere Probe auf die Brauchbarkeit der Konstanten ist es dagegen, wenn man mit ihnen im Stande ist vom Versuchsmaterial aus zu extrapoliieren. Mit einer grösseren Konzentration an freiem Ammoniak wurde eine einzige Messung ausgeführt, Tab. 3, Bestimmung 13. Für  $[NH_3] = 0,06275$  findet man  $N = 3,926$ ; bei der graphischen Interpolation zwischen den in Tab. 7 angeführten Werten berechnet sich  $N$  zu 3,94. Die Übereinstimmung muss als gut angesehen werden, namentlich in Anbetracht dessen, dass der für  $N$  gefundene Wert ein wenig niedriger als der berechnete ist. Damit ein nicht zu geringer Teil des Ammoniaks komplex gebunden würde, wurde nämlich bei dieser Bestimmung eine etwas grössere Kupferkonzentration und damit auch eine grössere Salzkonzentration als bei den übrigen Messungen angewandt. Dies hat eine grössere Aussalzung des Ammoniaks zur Folge, wodurch sich erklärt, dass der für  $N$  gefundene Wert ein wenig zu tief liegt.

Die Fehlerquellen, die bei dieser Messung auftreten, kommen bei den in der Litteratur angegebenen Messungen

weit stärker zum Vorschein, da diese in wässriger Lösung und nicht in einem Medium mit annäherungsweise konstanter Salzkonzentration ausgeführt wurden. Um basische Ausfällungen zu vermeiden, waren die verschiedenen Forscher gezwungen Lösungen mit recht grossem Ammoniaküberschuss und recht grosser Kupferkonzentration zu messen, wodurch die Aussalzung des Ammoniaks, für die eine richtige Korrektur ziemlich schwierig einzusetzen ist, eine beträchtliche Rolle zu spielen beginnt. Dass die in der Litteratur verzeichneten Messungen keine genauen Resultate darstellen, zeigt sich unter anderem darin, dass sie unabhängig von der Kupferkonzentration keine eindeutige Abhängigkeit zwischen N und der Konzentration des freien Ammoniaks geben.

Ein Vergleich der bisher veröffentlichten Messungen mit meinen soll in einem späteren Abschnitt, in dem der Einfluss der Temperatur und des Mediums auf das Gleichgewicht diskutiert wird, vorgenommen werden.

Bestimmung des Gleichgewichtszustandes in einer Lösung, deren stöchiometrische Zusammensetzung bekannt ist. Wünscht man in einer Lösung, deren totale Ammoniak und Kupferkonzentration bekannt sind, den Gleichgewichtszustand zu bestimmen, so muss man zuerst die Konzentration an freiem Ammoniak ermitteln. Am leichtesten ist eine graphische Bestimmung mit Hilfe einer Kurve, die wie Fig. 3 N als Funktion der Konzentration an freiem Ammoniak gibt. Das Zahlenmaterial zu dieser Kurve enthält die Tabelle 7. Ist  $[NH_3]$  klein, so ist N in erster Annäherung gleich  $C_{NH_3}/C_{Cu}$ ; wenn man ein wenig weiter prüft, so findet man leicht den Wert für  $[NH_3]$ , für den die Gleichung  $C_{NH_3}/C_{Cu} = N + [NH_3]/C_{Cu}$  erfüllt ist.

Kennt man zuerst die Konzentration an freiem Ammoniak, so lässt sich die Menge an den verschiedenen Komplexen leicht an Hand des Diagramms Fig. 4 oder durch direkte Ausrechnung mit Hilfe der Konstanten bestimmen.

In Tabelle 7 sind die Molprozente der verschiedenen Komplexionen nicht ausgerechnet, wenn sie kleiner als 0,01 % sind. Nur der Prozentgehalt an Kupriion, für den ein besonderes Interesse besteht, ist bei allen Ammoniakkonzentrationen ausgerechnet.

## 6. Elektrometrische Bestimmungen der Kupriionenkonzentration in Kupferammoniaklösungen.

IMMERWAHR<sup>1</sup> hat versucht die sehr geringen Kupriionenkonzentrationen in ammoniakalischen Kuprisulfatlösungen elektrometrisch mittels Kupferelektrode zu messen. Er findet indessen infolge von Kuprobildung stark schwankende Potentialwerte. Nachdem er die Lösungen ins Gleichgewicht mit dem Kupfer ohne Luftzutritt brachte, gelang es ihm konstante Potentiale zu bekommen, aber gleichzeitig entfärbte sich die Lösung.

In einer Lösung mit der Kupferkonzentration 0,0053 und der Ammoniakkonzentration 0,402 findet IMMERWAHR durch Rechnung aus dem Gleichgewichtspotential eine Kupriionenkonzentration von  $1 \cdot 10^{-16}$ . Nimmt man nun an, dass im Gleichgewichtszustand nur ungefähr 1 % des Kupfers als Kuprikupfer vorliegt, so erhält man Übereinstimmung mit meinen Messungen.

<sup>1</sup> Ztschr. anorg. Chem. **24** (1900) 274.

Ich habe selbst einige elektrometrische Messungen mit einer Kupferamalgamelektrode in Kupferammoniaklösungen in 2-molarem Ammoniumnitrat ausgeführt.

Es wurden bei 18° Elemente gemessen, die auf folgende Art zusammengestellt waren:



Die benutzte Amalgamelektrode war nach COHEN, CHATTAWAY u. TOMBROCK<sup>1</sup> hergestellt. Durch Messung einiger schwacher Kuprisalzlösungen (0,1—0,001-molar) in 2-molarem Ammoniumnitrat ohne Zusatz von Ammoniak wurde die Gültigkeit des Nernst'schen Gesetzes für diese Elektrode nachgewiesen.

Mit dieser Amalgamelektrode wurde nun eine Reihe von Kupferammoniaklösungen gemessen, ohne dass besonders darauf Rücksicht genommen wurde, die Lösung ins Kupro-Kupri-Gleichgewicht zu bringen. In Lösungen mit geringer Ammoniakkonzentration ( $N$  kleiner als 2) stellte sich recht schnell ein konstantes Potential ein, während es in Lösungen mit grösserer Ammoniakkonzentration ( $N$  grösser als 3) unmöglich war reproduzierbare Potentiale zu erhalten. In Tabelle 8 sind die Resultate von dreien der gemessenen Lösungen, bei denen die Potentiale zu reproduzieren waren, angegeben.

In der 1. und 2. Spalte ist die analytische Zusammensetzung der Lösungen angegeben. In der 3. Spalte steht  $N$  und in der 4. die mit Hilfe der Ammoniaktensionsmessungen berechneten Molprozente an Kupriion, während die elektrometrisch gefundenen Werte in der 5. Spalte angeführt sind. Mit Hilfe der Potentiale von Kuprisalzlösungen ohne Zusatz von Ammoniak war es leicht ausgehend von

<sup>1</sup> Ztschr. physikal. Chem. **60** (1907) 717.

Tabelle 8.

Die elektrometrisch gefundenen Molprozente an Kupriion verglichen mit den mit Hilfe der Ammoniaktensionsmessungen berechneten Werten.

$C_{Cu}$	$C_{NH_3}$	N	Cu % Tension	Cu % Elektrom.
0,01980	0,01180	0,594	49	63,6
0,01980	0,02365	1,18	18,7	41,9
0,01980	0,03546	1,77	4,8	29,0

den Potentialen der gemessenen komplexen Lösungen die Molprozente an Kupriion in diesen Lösungen auszurechnen.

Wie zu erwarten war, erlaubt die elektrometrische Methode infolge von Kuprobildung nicht die Kupriionenkonzentration in den Kupferammoniaklösungen zu bestimmen. Es ist aber doch interessant zu beobachten, dass beide Methoden bei sehr geringen Ammoniakkonzentrationen, bei denen die Kuprobildung am geringsten ist, sich stark dem gleichen Ergebnis nähern.

Die ausgeführten Potentialmessungen dürfen nur als vorläufige Messungen betrachtet werden. Genaue elektrometrische Bestimmungen der Kupriionenkonzentration in Kupferammoniaklösungen müssen notwendigerweise von einer Untersuchung der Verhältnisse der Kuprokomplexe begleitet werden. Man kann jedoch sagen, dass die Ergebnisse der Potentialmessungen mit den aus den Tensionsmessungen berechneten Kupriionenkonzentrationen zu vereinbaren sind.

Es wäre wünschenswert eine wirkliche Bestätigung der Resultate der Tensionsmessungen zu erhalten. Diese wurde erhalten durch die im folgenden Abschnitt behandelten Löslichkeitsbestimmungen von basischem Kuprinitrat (Gerhardtit) in 2-molarem Ammoniumnitrat mit wechselnder Ammoniakkonzentration.

## 7. Löslichkeit von Gerhardtit ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , $3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) in 2-molarem Ammoniumnitrat mit wechselnder Ammoniakkonzentration.

### a. Einleitung.

Zur Untersuchung des Gleichgewichts zwischen Amminkupriionen wurde ein Medium von 2-molarem Ammoniumnitrat gewählt, weil man dann in der Lage ist, Lösungen mit beliebigen Verhältnissen zwischen Kupfer und Ammoniak herzustellen ohne Ausfällungen von basischen Niederschlägen zu erhalten. Dies ist jedoch nur bei kleinen Kupferkonzentrationen möglich. Überschreitet die Kupferkonzentration eine gewisse Grenze, die stark von der Ammoniakkonzentration abhängig ist, so wird die Lösung an basischem Salz übersättigt. Am tiefsten liegt diese Grenze, wenn 1 bis 2 Mol. Ammoniak auf 1 Kupferatom vorhanden sind.

Bereits bei einer Kupferkonzentration von 0,02 ist es nicht möglich haltbare Lösungen, die 0,02—0,04-molar an Ammoniak sind, herzustellen. Im Laufe eines Tages setzt sich ein grüner, kristalliner Niederschlag ab, wogegen Lösungen mit dem gleichen Kupfergehalt sowohl bei grösseren wie bei geringeren Ammoniakkonzentrationen sich Monate lang klar halten. Eine 0,01-molare Kuprinitratlösung, die in Bezug auf Ammoniumnitrat 2-molar ist, ist dagegen bei allen Ammoniakkonzentrationen haltbar. So hatte eine an Kupfer 0,01-molare und an Ammoniak 0,015-molare Lösung noch nach einem Jahr keinen Niederschlag abgesetzt.

Diese Abscheidung eines grünen Niederschlags wurde bei der Herstellung von Lösungen zu den im Abschnitt 2

beschriebenen Ammoniaktensionsbestimmungen bemerkte. Bei diesen Bestimmungen war es natürlich wichtig, dass sich während einer Messung kein Niederschlag ausschied, wodurch die Zusammensetzung der Lösung und damit die Ammoniaktension eine Veränderung erlitten hätte. Wie man aus Tabelle 3 ersieht, wurde gerade für Lösungen mit N gleich 1 bis 2 eine Kupferkonzentration von ca. 0,01 angewandt, während sich bei den übrigen Lösungen eine Kupferkonzentration von 0,02 anwenden liess.

Der grüne Niederschlag zeigte unterm Mikroskop ein deutlich kristallines, leicht kenntliches Aussehen. Die Analyse ergab basisches Kuprinitrat ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ), das in der Natur als Gerhardtit vorkommt.

Es wurden 2 Präparate analysiert, die aus übersättigten Lösungen ausgefallen waren.

	Cu( $\text{NO}_3$ ) <sub>2</sub> , 3 Cu(OH) <sub>2</sub> ber.	I gefunden	II gefunden
% Cu . . . . .	53,0	52,3	52,8
% OH . . . . .	21,2	20,6	21,1
OH-Gruppe/Cu-Atom	1,50	1,48	1,50

Die analysierten Präparate waren von der Lösung abgenutscht, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet worden. Der Kupfergehalt wurde elektrolytisch in ammoniakalischer Lösung bestimmt. Der Basengehalt wurde durch Auflösung in einem Überschuss titrierter Säure und Rücktitration mit titrierter Base bestimmt. Bei Verwendung von Methylorange als Indikator erhält man einen deutlichen Umschlag.

Aus den Analysen wurde berechnet, dass der Stoff 1,5 Hydroxylgruppen pro Kupferatom enthielt, wodurch er als Gerhardtit identifiziert war. Man sieht, wie schön die Analysen für das Präparat II stimmen, wogegen Präparat I offenbar nicht ganz rein gewesen ist.

Löslichkeitsversuche mit Gerhardtit sind gut geeignet zur Prüfung der Frage, ob die bei den Tensionsbestimmungen gefundenen Kupriionenkonzentrationen in Übereinstimmung mit den wirklichen Verhältnissen stehen. Erstens ist es wahrscheinlich, dass Gerhardtit eine wohldefinierte Löslichkeit in 2-molarem Ammoniumnitrat besitzt, da es aus den Lösungen in kristalliner Form ausgeschieden wird, und zweitens folgt es einem einfachen Löslichkeitsgesetz. In einer mit Gerhardtit gesättigten 2-molaren Ammoniumnitratlösung muss das Produkt  $[Cu][OH]^{1,5}$  konstant sein, da die Nitratkonzentration, das Medium und damit alle Aktivitätskoeffizienten konstant sind. Da die Ammoniumkonzentration konstant ist, müssen die Ammoniak- und Hydroxylionenkonzentration proportional sein, so dass  $[Cu][OH]^{1,5}$  sich so umschreiben lässt, dass  $[Cu][NH_3]^{1,5}$  konstant sein soll. Die Grösse  $[Cu][NH_3]^{1,5}$  wird im folgenden als die Sättigungskonstante des Gerhardtits in 2-molarem Ammoniumnitrat bezeichnet werden.

### b. Herstellung von mit Gerhardtit gesättigten Lösungen.

Die meisten mit Gerhardtit gesättigten Lösungen wurden hergestellt, indem von übersättigten Lösungen ausgegangen wurde. Man stellte Lösungen, die 2-molar an Ammoniumnitrat mit einem wechselnden Gehalt an Kupri-nitrat und Ammoniak waren her, indem man, ausgehend von einer qualitativen Kenntnis, Lösungen herzustellen versuchte, die nur schwach mit Gerhardtit übersättigt waren. Wenn die Lösungen nach einem Stehen, eventuell nach einer Impfung Gerhardtit abzuscheiden begannen, so wurden sie in einem Thermostaten geschüttelt, damit sich das Gleichgewicht einstellen sollte.

Die Lösungen wurden in Messkolben von 100 bis 250 cm<sup>3</sup>

je nach Grösse der Löslichkeit hergestellt. Die gewünschte Ammoniumnitratkonzentration wurde durch Zusatz einer 10-molaren Lösung hergestellt. Zur Herstellung der Lösungen wurde zur Vermeidung von Kohlendioxyd, das durch teilweise Bindung des Ammoniaks das Gleichgewicht zwischen den Amminkomplexen zu verschieben vermag, ausgekochtes Wasser benutzt. Die Lösungen waren mit dichtschliessenden Gummistopfen versehen und rotierten in einem grossen Thermostaten, in dem jedesmal 12 Lösungen Platz hatten. Die Temperatur betrug wie bei den Tensionsbestimmungen  $17,84^\circ$ .

### c. Kupferbestimmung.

Das Kupfer wurde elektrolytisch bestimmt. Zu den herausgenommenen Proben, die durch ein Wattefilter abgesaugt wurden, wurde Ammoniak im Überschuss zugefügt und hierauf das Kupfer auf dem Platin-Drahtnetz niedergeschlagen. Da die analysierte Kupfermenge oft nur 10—20 mg betrug, wurde auf der Mikrowaage gewogen.

Um sicher zu gehen, dass auch alles Kupfer abgeschieden war, wurde noch ca. 1 Stunde, nachdem die Lösung farblos geworden war, weiterelektrolysiert. Aus der Farblosigkeit konnte geschlossen werden, dass eine elektrolysierte Lösung weniger als 0,1 mg Kupfer enthielt.

### d. Ammoniakbestimmung.

Schwieriger als die Kupferbestimmung war die Bestimmung der kleinen Ammoniakmengen in der kupferhaltigen 2-molaren Ammoniumnitratlösung.

Eine Titration liess sich jedoch mit Methylorange als Indikator ausführen, wenn man zu dem Farbton einer ge-

eigneten Vergleichslösung titrierte. Als Vergleichslösung wurde eine Lösung mit annähernd derselben Zusammensetzung wie die fertig titrierte Lösung benutzt. Methylorange eignet sich zur Titration gut, da die Vergleichslösungen  $p_H$ -Werte hatten, die im Umschlagsintervall dieses Indikators ( $p_H$ : 3—4) lagen. Es erwies sich als ausreichend, wenn die Kupfer- und Ammoniumkonzentrationen der Vergleichslösungen auf 10—20 % stimmten.

Die Brauchbarkeit der Titration geht aus folgendem Beispiel hervor. Es wurde eine Lösung titriert, die nach ihrer Herstellung 0,02310-molar an Ammoniak, 0,02-molar an Kupfer und 2-molar in Bezug auf das Ammoniumnitrat war. 50 cm<sup>3</sup> dieser Lösung hatten nach der Titration auf den Farbton der Vergleichslösung 11,60 cm<sup>3</sup> 0,1-n Salzsäure mit einer Unsicherheit von ungefähr 0,2 cm<sup>3</sup> verbraucht. Hieraus berechnet sich, dass die Lösung 0,0232-molar an Ammoniak mit einer Genauigkeit von ungefähr 2 % ist.

Die Unsicherheit der Titration wächst mit sinkender Ammoniakkonzentration stark, namentlich wenn gleichzeitig die Kupfermenge im Verhältnis zur Ammoniakmenge steigt. In Lösungen mit geringer Ammoniakkonzentration ist es weit besser, wenn auch beschwerlicher, die Ammoniaktension der Lösung zu bestimmen und hieraus mit Hilfe meiner Tensionsmessungen über Lösungen mit bekannter Zusammensetzung N und das freie Ammoniak zu berechnen.

### e. N-Bestimmung.

Die Tensionsmessungen wurden genau wie früher beschrieben ausgeführt. Aus der gefundenen Ammoniaktension wurde mit Hilfe der Konstanten in HENRY's Gesetz die Konzentration des freien Ammoniaks in der Lösung be-

Tabelle 9.

## Analysen von mit Gerhardtit gesättigten Lösungen.

Temp. 17,84°. Medium: 1)—11) wässrige Lösung, 2-molar an  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .12) 3-molar an  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Die eingeklammerte Zahl hinter den Analysenwerten gibt die Anzahl Tage an, die die Lösung im Thermostaten geschüttelt wurde.

Anfangskonzentrationen	Die ausgeführten Analysen. Konz. in Mol. pro Liter	Benutzte Werte
1) $C_{\text{Cu}}$ —	0,2306 (2) 0,2230 (24)	0,2230
$C_{\text{NH}_3}$ —	0,789 (2) 0,764 (28)	0,764
2) $C_{\text{Cu}}$ 0,21 (0)	0,1862 (28) 0,1863 (43)	0,1862
$C_{\text{NH}_3}$ 0,69 (0)	0,640 (31) 0,639 (43)	0,6395
3) $C_{\text{Cu}}$ 0,11 (0)	0,0799 (33)	0,0799
$C_{\text{NH}_3}$ 0,31 (0)	0,02653 (20) 0,2658 (21) 0,2613 (31)	0,264
4) $C_{\text{Cu}}$ 0,064 (0)	0,0355 (35)	0,0355
$C_{\text{NH}_3}$ 0,16 (0)	0,1161 (6) 0,1134 (12) 0,1128 (28) 0,1133 (32)	0,113
5) $C_{\text{Cu}}$ 0,043 (0)	0,01798 (34) 0,01792 (34)	0,01795
$C_{\text{NH}_3}$ 0,089 (0)	0,0517 (28) 0,0517 (34)	0,0517
6) $C_{\text{Cu}}$ 0,021 (0)	0,01412 (2) 0,00895 (6) 0,00813 (15) 0,00809 (44)	0,00809
$C_{\text{NH}_3}$ 0,039 (0)	0,01782 (44)	0,01782
7) $C_{\text{Cu}}$ 0,015 (0)	0,00758 (7) 0,00699 (15) 0,00662 (42) 0,00658 (46)	0,00658
$C_{\text{NH}_3}$ 0,024 (0)	0,01124 (44)	0,01124
N —	1,666 (46) 1,670 (46)	1,67
8) $C_{\text{Cu}}$ —	0,00503 (34) 0,00500 (41)	0,00501
$C_{\text{NH}_3}$ —	0,0080 (34) 0,0076 (41)	0,0078
9) $C_{\text{Cu}}$ 0,033 (0)	0,00769 (43) 0,00776 (51)	0,00773
$C_{\text{NH}_3}$ 0,045 (0)	0,0068 (43)	(0,0068)
N —	0,955 (49) 0,926 (49)	0,941
10) $C_{\text{Cu}}$ 0,043 (0)	0,02145 (30) 0,02128 (38)	0,0213
$C_{\text{NH}_3}$ 0,039 (0)		—
N —	0,4085 (34) 0,404 (34)	0,406
11) $C_{\text{Cu}}$ 0,064 (0)	0,0532 (49)	0,0532
$C_{\text{NH}_3}$ 0,029 (0)	0,0086 (51)	(0,0086)
12) $C_{\text{Cu}}$ 0,032 (0)	0,0199 (34) 0,0197 (41)	0,0198
$C_{\text{NH}_3}$ 0,069 (0)	0,0499 (41)	0,0499

rechnet und hieraus N graphisch mit Hilfe einer Kurve, die als Fig. 3 den Zusammenhang zwischen N und dem Logarithmus des freien Ammoniaks wiedergibt, gefunden. Die Kurve wurde in grossem Maßstab aufgezeichnet auf der Grundlage des in Tabelle 7 angegebenen Zusammenhangs zwischen N und dem freien Ammoniak.

### f. Das Versuchsmaterial.

In Tabelle 9 ist das ganze Versuchsmaterial angeführt. In der ersten Spalte ist die Zusammensetzung der hergestellten übersättigten Lösungen angegeben. In der 2. Spalte findet man alle ausgeführten Analysen. Die Kupferkonzentration ist wie gewöhnlich mit  $C_{\text{Cu}}$  bezeichnet.  $C_{\text{NH}_3}$  ist die mittels der Titration bestimmte Ammoniakkonzentration, während die angeführten N-Werte durch Tensionsmessung bestimmt sind. Die eingeklammerte Zahl hinter den Analysenwerten gibt die Anzahl Tage an, die seit Herstellung der Lösung verflossen sind, also die Anzahl Tage, während deren die Lösung im Thermostaten geschüttelt wurde.

Wie aus Tab. 9 ersichtlich wurde die Ammoniakkonzentration in der Hauptsache durch Titration bestimmt. Ammoniaktensionsmessungen und damit eine direkte Bestimmung von N wurden jedoch an den Lösungen 7, 9 und 10 ausgeführt. Die Tensionsmessungen wurden erst nach so langer Zeit ausgeführt, damit die gemessenen Lösungen ins Gleichgewicht mit dem Gerhardtit gekommen waren. In Tabelle 10 sind einige Zwischenrechnungen zu den in Tabelle 9 angeführten N-Werten angegeben.

N unkorr. in der 4. Spalte ist ein Mittelwert von N geltend für die ganze Versuchszeit. N korrigiert in der letzten Spalte bezieht sich dagegen auf die Zusammensetzung der gesättigten Lösung selbst, indem eine Korrektur für die

Tabelle 10.  
N-Bestimmungen durch Tensionsmessung.

Nr. der Lösung	Ammoniak- tension Mol. NH <sub>3</sub> in 10 <sup>6</sup> L.	Mittlere Konz. an freiem Ammoniak	N unkorr.	N korrig.
7 a	0,1393	0,0002655	1,650	1,666
7 b	0,1338	0,000255	1,623	1,670
9 a	0,0454	0,0000866	0,951	0,955
9 b	0,0422	0,0000804	0,913	0,926
10 a	0,01321	0,0000252	0,407	0,4085
10 b	0,01299	0,0000248	0,400	0,404

während der Messung weggeführte Ammoniakmenge eingeführt wurde. Von derselben Probe der Lösung wurden 2 Tensionsbestimmungen a und b ausgeführt. Die Korrektur an N ist natürlich bei der b-Bestimmung am grössten, weil man bei dieser ausser der gewöhnlichen Korrektur auch noch die Korrektur für die ganze während der a-Bestimmung übergeführte Ammoniakmenge anbringen muss.

Tabelle 9 gibt uns Material an die Hand zur Beurteilung der Zeit, die nötig ist, bis die Lösungen mit Gerhardtit ins Gleichgewicht kommen. Aus den mit zeitlichen Abständen an Lösung 6 und 7 ausgeführten Kupferbestimmungen geht hervor, dass das Gleichgewicht erst im Laufe eines knappen Monats eintritt. In Fig. 5 ist graphisch dargestellt, wie sich die Kupferkonzentration in diesen Lösungen mit der Zeit ändert. Dass die Kupferkonzentration nach Ablauf von ungefähr 3 Wochen vollständig konstant bleibt, beweist, dass der Gerhardtit eine wohldefinierte Löslichkeit besitzt.

In der 3. Spalte von Tabelle 9 sowie in Tabelle 11 sind die aus dem Versuchsmaterial ausgezogenen Daten für Lö-

sungen, die im Gleichgewicht mit Gerhardtit stehen, angeführt.

Durch Tabelle 11 erhält man den besten Überblick über die Verhältnisse. Die 2. Spalte gibt die Kupferkonzentration an, die 3. Spalte die titrierte Ammoniakkonzentration und in der 4. Spalte ist das Verhältnis zwischen Ammoniak und der Kupferkonzentration ausgerechnet. In der

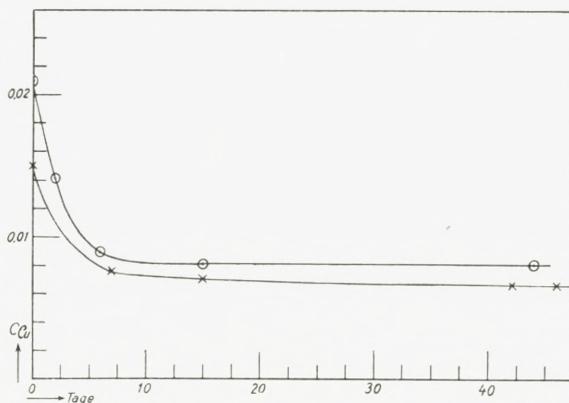


Fig. 5. Geschwindigkeit der Ausscheidung von Gerhardtit aus den übersättigten Lösungen 6 und 7 beim Schütteln.

5. Spalte ist N auf Grund dieser Daten mit Hilfe des von den Tensionsmessungen her bekannten Zusammenhangs zwischen N und dem freien Ammoniak berechnet. In der 6. Spalte findet man die durch die Tensionsbestimmungen direkt gefundenen N-Werte.

Bei Lösung 7 und 9 wurde N auf beide Arten bestimmt. Bei Lösung 7 ist die Übereinstimmung gut, bei Lösung 9 weniger gut. An der Abweichung bei Lösung 9 ist sicher die Ammoniaktitration schuldig, bei der die Unsicherheit mit fallendem N wie früher erwähnt stark wächst. Aus diesem Grund ist das titrierte N bei Lösung 11 nur als orientierender Wert zu betrachten. Lässt die Ammoniaktitration so in Lösungen, in denen das Verhältnis zwischen

Tabelle 11.

Löslichkeit des Gerhardtits in 2-molarem Ammoniumnitrat.  
Lösung 1 ist ausser mit Gerhardtit auch mit  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $4\text{NH}_3$  gesättigt.

Nr.	$C_{\text{Cu}}$	$C_{\text{NH}_3}$	$C_{\text{NH}_3}/C_{\text{Cu}}$	N (Titration)	N (Tension)	$[\text{NO}_3]$	$[\text{NH}_4]$
1	0,2230	0,764	3,43	3,40	—	2,45	2,0
2	0,1862	0,6395	3,43	3,40	—	2,41	2,04
3	0,0799	0,264	3,30	3,25	—	2,20	2,05
4	0,0355	0,113	3,18	3,10	—	2,11	2,04
5	0,01795	0,0517	2,88	2,79	—	2,07	2,04
6	0,00809	0,01782	2,20	2,13	—	2,04	2,02
7	0,00658	0,01124	1,71	1,67	1,67	2,03	2,01
8	0,00501	0,0078	1,56	1,52	—	2,00	1,99
9	0,00773	(0,0068)	(0,88)	(0,87)	0,941	2,05	2,04
10	0,0213	—	—	—	0,406	2,08	2,03
11	0,0532	(0,0086)	(0,162)	(0,16)	—	2,12	2,02
12	0,0198	0,0499	2,52	2,47	—	3,06	3,02

Ammoniak und Kupfer klein ist, im Stich, so sind dafür die durch Tensionsbestimmung erhaltenen N-Werte gut. Aus Tabelle 10 (a- und b-Bestimmungen) geht hervor, in welcher Weise diese N-Werte reproduzierbar sind.

Die beiden letzten Spalten in Tabelle 11 enthalten die Ammonium- und die Nitratkonzentration in den Gleichgewichtslösungen. Die Ammonium- und die Nitratkonzentration ist nicht ganz die gleiche wie in den hergestellten übersättigten Lösungen. Wenn aus einer Lösung Gerhardtit ausgeschieden wird, so wird dadurch eine Veränderung des Mediums hervorgerufen. Mit jedem Atom Kupfer werden 1,5 Hydroxylgruppen ausgeschieden. Dies bewirkt, dass eine entsprechende Menge Ammoniak in der Lösung in Ammoniumion übergeht. Mit jedem Atom Kupfer werden dagegen nur 0,5 Mol. Nitration ausgeschieden, sodass sich die Nitratkonzentration bei der Ausscheidung von Gerhardtit verhältnismässig wenig ändert.

Dieser Zusammenhang zwischen der ausgeschiedenen Kupfermenge und der Ammonium- und Nitratkonzentration wurde bei der Berechnung dieser Konzentrationen in den Gleichgewichtslösungen benutzt. In Lösung 10 wurde das Ammoniumgehalt ausserdem noch analytisch bestimmt und eine Konzentration von 2,03 gefunden, was mit den berechneten Werten übereinstimmt.

Vergleicht man in der 1. und 3. Spalte von Tabelle 9 die hergestellten übersättigten Lösungen und die Gleichgewichtslösungen, so sieht man, wie  $C_{\text{NH}_3}$  um ungefähr 1,5-mal so viel fällt wie  $C_{\text{Cu}}$ . Dies soll nur ungefähr stimmen, da die übersättigten Lösungen ohne genaue Kenntnis der Kupfer- und Ammoniakkonzentration hergestellt wurden. Bei Lösung 8, die durch Auflösung von Gerhardtit in 2-molarem Ammoniumnitrat hergestellt wurde, sollte das Verhältnis zwischen Ammoniak und Kupfer in der Lösung theoretisch 1,50 sein. Wenn 1,56 gefunden wurde, so kann das auf einen Analysenfehler, aber auch auf kleine Mengen Alkali aus dem Glas zurückzuführen sein.

Aus Tabelle 11 geht hervor, wie stark sich die Löslichkeit des Gerhardtits mit N ändert. Die Löslichkeit hat ein Minimum, wenn N ungefähr 1,5 ist; sowohl mit steigendem wie mit fallendem N wächst sie stark.

## 8. Diskussion der Löslichkeitsmessungen.

### a. Die Sättigungskonstante.

Tabelle 12 sucht zu zeigen, wie gut die für Gerhardtit gefundenen Löslichkeitsverhältnisse mit den früheren Ammoniaktensionsbestimmungen übereinstimmen. In der Tabelle wurde die Sättigungskonstante  $S = [\text{Cu}] [\text{NH}_3]^{1,5}$  ausgerechnet. Wie vorher nachgewiesen muss in gesättigten

Tabelle 12.

Berechnung der Sättigungskonstanten für mit Gerhardtit  
gesättigte Lösungen.

Nr.	N	$C_{\text{Cu}}$	$[\text{NH}_3]$	$\alpha_{\text{Cu}} = \frac{[\text{Cu}]}{C_{\text{Cu}}}$	Sättigungs- konstante $[\text{Cu}] [\text{NH}_3]^{1,5}$
1	3,40	0,2230	0,00546	0,0000257	$2,30 \cdot 10^{-9}$
2	3,40	0,1862	0,00546	0,0000257	$1,93 \cdot 10^{-9}$
3	3,25	0,0799	0,00389	0,0000813	$1,58 \cdot 10^{-9}$
4	3,10	0,0355	0,00284	0,000209	$1,13 \cdot 10^{-9}$
5	2,79	0,01795	0,00157	0,00122	$1,36 \cdot 10^{-9}$
6	2,13	0,00809	0,000556	0,0162	$1,72 \cdot 10^{-9}$
7	1,67	0,00658	0,000274	0,0631	$1,87 \cdot 10^{-9}$
8	1,52	0,00501	0,000216	0,0912	$1,45 \cdot 10^{-9}$
9	0,941	0,00773	0,0000851	0,283	$1,72 \cdot 10^{-9}$
10	0,406	0,0213	0,0000251	0,631	$1,69 \cdot 10^{-9}$

Mittelwert . . .  $1,68 \cdot 10^{-9}$

Lösungen von Gerhardtit in 2-molarem Ammoniumnitrat diese Grösse konstant sein. In der 2. und 3. Spalte findet man die Löslichkeitsdaten des Gerhardtits. In der 4. und 5. Spalte sind die Konzentration an freiem Ammoniak, und  $\alpha_{\text{Cu}}$ , der Bruchteil des Kupfers, der als Kupriion vorhanden ist, angegeben. Diese Grössen, die durch N und die Gleichgewichtskonstanten bestimmt sind, wurden mit hinreichender Genauigkeit graphisch mit Hilfe von Kurven, die auf der Grundlage des Materials von Tabelle 7 in grossem Maßstab aufgezeichnet wurden, gefunden. Neben den gewöhnlichen Kurven, die, wie Fig. 3, den Zusammenhang zwischen dem Logarithmus des freien Ammoniaks und N geben, wurde eine Kurve benutzt, die den Zusammenhang zwischen dem Logarithmus des freien Ammoniaks und dem Logarithmus von  $\alpha_{\text{Cu}}$  zeigte. In der 6. Spalte endlich ist die Sättigungskonstante angegeben.

Im ersten Augenblick kann es vielleicht den Anschein haben, dass der Spielraum der Sättigungskonstante von  $1,13$  bis  $2,30 \cdot 10^{-9}$  reichlich gross ist. In Wirklichkeit kann man

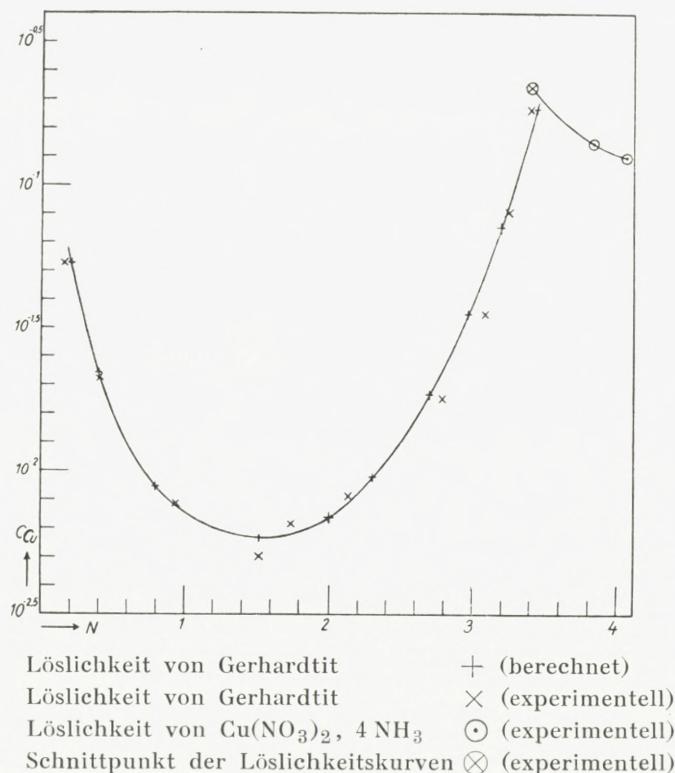


Fig. 6. Löslichkeitskurve des Gerhardtits.

Die aufgetragene Gerhardtitkurve ist auf Grund der Gleichgewichtskonstanten und dem Mittelwert der Sättigungskonstante berechnet (Pluspunkte). Die Kreuzpunkte geben die experimentellen Bestimmungen wieder. Im Diagramm sind auch einige Punkte eingetragen, bei denen die Lösung mit Tetramminkuprinitrat gesättigt war. Über die Löslichkeitskurve des Tetramminnitrats wird später berichtet.

jedoch damit wohl zufrieden sein, wenn man in Betracht zieht, dass die Sättigungskonstante ( $\alpha_{\text{Cu}} \cdot C_{\text{Cu}} \cdot [\text{NH}_3]^{1,5}$ ) ein Produkt von Grössen darstellt, die ausserordentlich stark mit N variieren, so dass z. B.  $\alpha_{\text{Cu}}$  in Lösung 10 ungefähr 30000 Mal grösser ist als in Lösung 1.

Fig. 6 zeigt in etwas anschaulicherer Weise, wie gut die Übereinstimmung der gefundenen Löslichkeitsverhältnisse mit den Gleichgewichtskonstanten ist. Bei der gewählten Darstellung, bei der die Löslichkeit in logarithmischem Maßstab als Funktion von N angegeben ist, ist der Verlauf der Löslichkeitskurve nur durch die Gleichgewichtskonstanten bestimmt. Schreibt man nämlich um und nimmt den Logarithmus des Ausdrucks für die Sättigungskonstante

$$S = C_{\text{Cu}} \cdot \alpha_{\text{Cu}} \cdot [\text{NH}_3]^{1,5}$$

so erhält man:

$$\log C_{\text{Cu}} = \log S - \log (\alpha_{\text{Cu}} \cdot [\text{NH}_3]^{1,5}) = \text{Konstante} - F(N),$$

wobei  $F(N)$  eine bekannte Funktion von N ist.

Aus Fig. 6 kann man ersehen, wie dicht die experimentell gefundenen Punkte neben die Kurve, die auf Grund der Gleichgewichtskonstanten und dem Mittelwert der Sättigungskonstante ( $1,68 \cdot 10^{-9}$ ) berechnet ist, fallen. Die Abweichungen von der berechneten Kurve sind, wie aus Tab. 13 am besten zu entnehmen ist, nicht viel grösser als sich in der Hauptsache aus der Unsicherheit der Löslichkeitsbestimmungen erklären lässt.

In Tab. 13 sind die gefundenen und die berechneten Daten für die Löslichkeit zusammengestellt. Da die Unsicherheit hauptsächlich bei der N-Bestimmung (Ammoniaktitration) liegt, wurde der Weg gewählt, für beide Fälle die gleiche Kupferkonzentration anzunehmen und das gefundene und das berechnete N zu vergleichen. Der umgekehrte Weg wurde bei den Bestimmungen 7 und 8 in der Nähe des Minimums der Löslichkeitskurve beschritten, da hier ein Fehler in der N-Bestimmung geringere Bedeutung hat. Bei den Bestimmungen 7 und 8 ist der Unterschied

Tabelle 13.

Vergleich von gefundenen und berechneten Löslichkeitsdaten von Gerhardtit.

Nr.	Gefunden		Berechnet	
	C <sub>Cu</sub>	N	C <sub>Cu</sub>	N
1	0,2230	3,40	0,2230	3,47
2	0,1862	3,40	0,1862	3,43
3	0,0799	3,25	0,0799	3,23
4	0,0355	3,10	0,0355	2,97
5	0,01795	2,79	0,01795	2,68
6	0,00809	2,13	0,00809	2,16
7	0,00658	1,67	0,00589	1,67
8	0,00501	1,52	0,00583	1,52
9	0,00773	0,941	0,00773	0,92
10	0,0213	0,406	0,0213	0,40
11	0,0532	0,16	0,0532	0,21

zwischen gefundener und berechneter Löslichkeit ziemlich bedeutend. Dies lässt sich nur dadurch erklären, dass sich in den stark verdünnten Lösungen das Gleichgewicht nur sehr langsam einstellt und nicht ganz erreicht worden ist. Bei Lösung 7, die aus einer übersättigten Lösung hergestellt wurde, findet man nämlich eine zu grosse Löslichkeit, während man bei Lösung 8, die durch Auflösung von Gerhardtit in 2-molarem Ammoniumnitrat hergestellt wurde, eine zu kleine Löslichkeit findet. Dass beim Punkt, der ausser mit Gerhardtit mit Tetramminnitrat gesättigt ist, eine gewisse Abweichung des berechneten vom gefundenen N-Wert besteht, ist nur natürlich, da die Lösung so viel Kupfersalz enthält, dass das Medium nicht mehr als 2-molares Ammoniumnitrat betrachtet werden kann. Bei den Lösungen 3 und 4 sind die Unterschiede dagegen ziemlich gross. Man sieht, dass bei Lösung 9 und 10, bei denen N

direkt durch Tensionsmessung bestimmt ist, gute Übereinstimmung besteht. Bei Lösung 11 ist die Abweichung nicht grösser als die Unsicherheit bei der Ammoniaktitration.

Die gute Übereinstimmung der analytisch gefundenen Löslichkeitswerte mit der berechneten Löslichkeitskurve ist eine Bestätigung dafür, dass die aus Tensionsmessungen berechneten Gleichgewichtskonstanten richtig sind.

### b. Schnittpunkte der Gerhardtikurve mit anderen Löslichkeitskurven.

An der einen Seite wird die Gerhardtikurve von der Tetramminkuprinitratkurve fortgesetzt. Eine dem Schnittpunkte dieser Kurven entsprechende Lösung wurde durch Zusatz von Tetramminnitrat und ein wenig Kuprinitrat zu 2-molarem Ammoniumnitrat hergestellt, wobei das Kuprinitrat von selbst zu Gerhardtit umgesetzt wurde. Bereits nach einigen Tagen hatte sich das Gleichgewicht der Lösung beinahe eingestellt, s. Tab. 9, Lösung 1.

An der anderen Seite wird die Gerhardtikurve von der Kuprinitrathexahydratkurve fortgesetzt. Die Lage des Schnittpunktes dieser Kurven kann annäherungsweise auf Grund der Kenntnis der Sättigungskonstanten berechnet werden. Eine gesättigte wässrige Lösung von Kuprinitrat ist bei 18° ungefähr 5-molar und die Löslichkeit in 2-molarem Ammoniumnitrat ist sicher ähnlich. Setzt man  $C_{Cu}$  schätzungsweise zu 5, so berechnet sich N zu 0,01 unter der Voraussetzung, dass die Gleichgewichtskonstanten unabhängig von einer Änderung der Salzkonzentration sind. Dies zeigt, dass der Punkt ungefähr die Zusammensetzung einer gesättigten Lösung von Kuprinitrat in 2-molarem Ammoniumnitrat hat.

### c. Die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Ammoniumnitratkonzentration.

Nach der Theorie soll die Löslichkeit des Gerhardtits mit der Ammoniumkonzentration in der 1,5-ten Potenz steigen, vorausgesetzt dass N und damit die Konzentration an freiem Ammoniak konstant sind, und mit der Nitratkonzentration in der 0,5-ten Potenz fallen. Die Löslichkeit sollte also proportional mit der Konzentration des Ammoniumnitrats steigen. Infolge der Salzwirkung steigt sie ein wenig stärker, wie man aus einer einzelnen Löslichkeitsbestimmung in 3-molarem Ammoniumnitrat (Lösung 12, Tab. 12) entnehmen kann. Man findet eine Löslichkeit von 0,0198 für  $N = 2,47$ ; mit Hilfe der Sättigungskonstanten berechnet man  $C_{Cu}$  für das gleiche N in 2-molarem Ammoniumnitrat zu 0,0122. Die Löslichkeit ist also mit dem Faktor 1,62 gestiegen, während die Konzentration des Ammoniumnitrats mit dem Faktor 1,50 gestiegen ist.

### d. Löslichkeit des Gerhardtits in Wasser.

Da man die Aktivitätskoeffizienten in 2-molarem Ammoniumnitrat nicht kennt, ist es nur möglich die Größenordnung der Löslichkeit des Gerhardtits in Wasser auszurechnen. Bezeichnet  $a_R$  und  $f_R$  die Aktivität bzw. den Aktivitätskoeffizienten für das Ion R, so erhält man folgenden Ausdruck für das der Formel  $Cu(OH)_{1,5}(NO_3)_{0,5}$  entsprechende Löslichkeitsprodukt von Gerhardtit:

$$L = a_{Cu} \cdot a_{OH}^{1,5} \cdot a_{NO_3}^{0,5} = f_{Cu} \cdot f_{NH_3}^{1,5} \cdot \frac{f_{NO_3}^{0,5}}{f_{NH_4}^{1,5}} \cdot [Cu][NH_3]^{1,5} \cdot \frac{[NO_3]^{0,5}}{[NH_4]^{1,5}} \cdot k_{NH_3}^{1,5},$$

wo  $k_{\text{NH}_3} = 1,8 \cdot 10^{-5}$  die Dissoziationskonstante des Ammoniaks ist. In 2-molarem Ammoniumnitrat ist  $[\text{Cu}][\text{NH}_3]^{1,5} = 1,7 \cdot 10^{-9}$  und  $[\text{NH}_4] = [\text{NO}_3] = 2$ . Setzt man den Faktor mit den Aktivitätskoeffizienten gleich 1, so wird  $L = 0,65 \cdot 10^{-16}$ . Die Löslichkeit des Gerhardtits in Wasser bei  $18^\circ$  berechnet sich dann zu  $\sqrt[3]{L/1,5^{1,5} \cdot 0,5^{0,5}} = 0,4 \cdot 10^{-5}$  Mol. pro Liter. Der Aktivitätskoeffizientenfaktor ist wahrscheinlich bedeutend kleiner als 1. Ist er  $1/8$ , so wird die Löslichkeit nur halb so gross.

### e. Übersättigte Lösungen von Gerhardtit.

Gerhardtit bildet sehr leicht übersättigte Lösungen. Es wurde früher erwähnt, dass eine an Kupfer 0,01-molare Lösung mit N = 1,5 im Laufe eines Jahres keinen Niederschlag abscheidet. In Wirklichkeit ist diese Lösung indessen doppelt so stark wie die gesättigte Lösung (s. Tab. 12). Erst nach dem Impfen beginnt sie Gerhardtit auszuscheiden, worauf sich das Gleichgewicht im Laufe eines Monats einstellt. Beträgt dagegen die Kupferkonzentration 0,02 und N immer noch 1,5, so beginnt die Lösung ohne vorausgehende Impfung im Laufe von ungefähr 24 Stunden Gerhardtit abzuscheiden. Beträgt die Kupferkonzentration 0,10 und N 1,5, so bleibt die Lösung nur einige wenige Minuten klar.

## 9. Die Gleichgewichtskonstanten und ihre Abhängigkeit vom Medium und von der Temperatur.

Die gefundenen Gleichgewichtskonstanten haben ihre Berechtigung erwiesen, da man mit ihnen die Löslichkeit des Gerhardtits in 2-molarem Ammoniumnitrat erklären konnte. Zudem sind sie überhaupt notwendig zum Ver-

ständnis der Löslichkeitsverhältnisse von Kupfersalzen in ammoniakhaltigen Systemen. In zweiter Teil werden die Löslichkeitsverhältnisse verschiedener Kupfersalze mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten erklärt werden. Es spielt keine grosse Rolle, dass die Gleichgewichtskonstanten nur in 2-molarem Ammoniumnitrat bestimmt wurden, da sie von der Salzkonzentration wahrscheinlich ziemlich unabhängig sind. Dies geht aus folgenden Überlegungen hervor.

### a. Einfluss des Mediums.

Da die Amminkupriionen dieselbe Ladung haben und gleich gebaut sind, ist es, wie schon früher besprochen, erlaubt anzunehmen, dass die Gleichgewichtskonstanten recht unabhängig von der Salzkonzentration des Mediums sind. Nehmen wir an, dass sie unabhängig sind, und dass die Aufnahme von Ammoniak immer mit einer Wasserabspaltung verbunden ist (auch bei der Bildung des Pentamminkomplexes), erhält man den allgemeinen Massenwirkungsausdruck:

$$k_n^\circ = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n] a_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_{n-1}] a_{\text{NH}_3}} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_{n-1}] [\text{NH}_3]} \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{NH}_3}}.$$

Es darf angenommen werden, dass der in dieser Weise definierte  $k_n^\circ$ -Wert mit grosser Annäherung unabhängig von der Salzkonzentration ist. In verdünnter wässriger Lösung, wo  $a_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{NH}_3} \approx 1$ , wird  $k_n$  im nachfolgenden Massenwirkungsausdruck annähernd gleich  $k_n^\circ$

$$k_n = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_{n-1}] [\text{NH}_3]}.$$

Bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten in 2-molarem Ammoniumnitrat wurde dieser einfachere Massen-

wirkungsausdruck benutzt, was mit der konstanten Konzentration von Ammoniumnitrat zulässig ist, wenn die Kupferkonzentration klein und die Ammoniakkonzentration kleiner als 1-molar ist<sup>1</sup>. Um die in 2-molarem Ammoniumnitrat gefundenen Konstanten  $k_n$  in  $k_n^\circ$  umzurechnen, ist es also hinreichend mit dem Wert von  $a_{H_2O}/f_{NH_3}$  in diesem Medium zu multiplizieren.

### b. Berechnung von $a_{H_2O}/f_{NH_3}$ in 2-molarem Ammoniumnitrat.

Die aktive Masse des Wassers in 2-molarem Ammoniumnitrat wird nach TAMMANN's<sup>2</sup> Dampfdruckmessungen bei  $100^\circ$  zu 0,939, nach W. H. RODEBUSH's<sup>3</sup> Gefrierpunktgemessungen zu 0,946 berechnet. Bei  $18^\circ$  wurde der Wert 0,944 benutzt.

Der Aktivitätskoeffizient des Ammoniaks in 2-molarem Ammoniumnitrat wird als das Verhältnis zwischen dem Absorptionskoeffizienten in diesem Medium und in Wasser gefunden. Der Absorptionskoeffizient über 2-molarem Ammoniumnitrat bei  $17,84^\circ$  ist aus eigenen Messungen bekannt. Bezeichnet man die Tension in mm Hg mit P und die Ammoniakkonzentration mit  $C_{NH_3}$ , so gilt die Formel  $P = 9,53 \cdot C_{NH_3}$ . Die Ammoniaktension über verdünnten wässerigen Lösungen wurde von KLARMANN<sup>4</sup> bei  $0^\circ$ , von ABEGG und RIESENFIELD<sup>5</sup> bei  $25^\circ$  und  $35^\circ$  und von KONO-

<sup>1</sup> ABEGG und RIESENFIELD (Ztschr. physikal. Chem. **40** (1902) 84) haben die Löslichkeit von Ammoniak in Wasser und in einer Reihe Salzlösungen, darunter auch Ammoniumnitrat, untersucht und haben gefunden, dass HENRY's Gesetz für Lösungen, die bis zu 1-molar an Ammoniak sind, gilt.

<sup>2</sup> Mem. de l'Acad. Petersbourg [7] **35** (1887).

<sup>3</sup> Journ. amer. chem. Soc. **40** (1918) 1204.

<sup>4</sup> Ztschr. anorg. Chem. **132** (1924) 290.

<sup>5</sup> loc. cit.

WALOFF<sup>1</sup> bei 60° gemessen. Durch Interpolation findet man, dass bei 17,84° die Formel  $P = 8,8 \cdot C_{\text{NH}_3}$ , wenn  $C_{\text{NH}_3}$  kleiner als 1 ist, gilt. Dies stimmt mit einigen vorläufigen Tensionsbestimmungen, die ich an einer an Ammoniak 0,235-molaren Lösung ausführte, gut überein und nach denen die Konstante für die Tensionsformel zu 8,74 bzw. 8,82 gefunden wurde. Für den Aktivitätskoeffizienten des Ammoniaks in 2-molarem Ammoniumnitrat berechnet sich nun  $9,53/8,8 = 1,082$  und für  $a_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{NH}_3} 0,872$ .

Tabelle 14.

Die Gleichgewichtskonstanten und ihre Abhängigkeit vom Medium und von der Temperatur.

	In 2-molarem $\text{NH}_4\text{NO}_3$ bei 18°	In Wasser bei 18°	In Wasser bei 25°
$k_1 \dots \dots$	$20,5 \cdot 10^3$	$17,9 \cdot 10^3$	$14,6 \cdot 10^3$
$k_2 \dots \dots$	$4,67 \cdot 10^3$	$4,07 \cdot 10^3$	$3,33 \cdot 10^3$
$k_3 \dots \dots$	$1,098 \cdot 10^3$	$0,957 \cdot 10^3$	$0,78 \cdot 10^3$
$k_4 \dots \dots$	$0,2012 \cdot 10^3$	$0,175 \cdot 10^3$	$0,143 \cdot 10^3$
$k_5 \dots \dots$	0,345	0,301	0,261

In Tab. 14 findet man in der 2. Spalte die in 2-molarem Ammoniumnitrat gefundenen  $k_n$ -Werte. In der 3. Spalte stehen die aus ihnen berechneten  $k_n^\circ$ -Werte ( $k_n$  in Wasser).

### c. Einfluss der Temperatur.

Der Einfluss der Temperatur auf die Gleichgewichtskonstanten kann thermodynamisch berechnet werden, wenn die Wärmetonungen bekannt sind. Aus den thermochemischen Messungen von BOUZAT<sup>2</sup> ist die Bildungswärme

<sup>1</sup> Journ. Russ. phys. chem. Ges. **31** (1899) 910.

<sup>2</sup> Ann. chim. phys. [7] **29** (1903) 350.

des Tetramminkomplexes bekannt. BOUZAT setzt  $\frac{1}{4}$ -molaren Kuprisalzlösungen Ammoniak zu und findet, dass die Wärmeentwicklung nach Zusatz von 4 Mol. Ammoniak pro Kupferatom nicht zu Ende ist; bei weiterem Zusatz von Ammoniak erhält man immer noch eine Wärmeentwicklung. Die Wärmeentwicklung bei Zusatz von Ammoniak im Überschuss kann nicht auf die Verdünnungswärme des Salzes oder des Ammoniaks, die berücksichtigt wurden, zurückgeführt werden, sondern wird nach meinen Messungen durch die Pentamminbildung, die erst bei recht grossen Konzentrationen an freiem Ammoniak erfolgt, erklärt. Berücksichtigt man den aus meinen Messungen bekannten Gehalt an Pentamminkomplex, so berechnet sich die Bildungswärme des Tetramminkomplexes zu 19 700 g-cal.; die bei der Bindung des 5. Ammoniaks entstehende Wärmeentwicklung kann nach den Messungen von BOUZAT nur ungefähr zu ca. 3 500 g-cal. ausgerechnet werden. Wenn BOUZAT nicht ganz die gleiche Wärmetonung bei Benutzung von Kuprichlorid, -sulfat und -acetat findet, so liegt das sicher daran, dass er recht starke,  $\frac{1}{4}$ -molare Lösungen der Kupfersalze genommen hat.

Unter Benutzung der Formel

$$\frac{d \ln k}{d T} = -\frac{U}{RT^2}$$

lässt sich aus den bekannten Wärmetonungen der Temperaturkoeffizient für  $K_4$  ( $= k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4$ ) und  $k_5$  berechnen. In die Formel werden  $R = 1,98$  g-cal.,  $T = 273 + 18$  und für  $U$  die der Konstanten entsprechende Wärmetonung (für  $K_4$  19 700 g-cal., für  $k_5$  ca. 3 500 g-cal.) eingesetzt.

$$d K_4/d T = -0,117 \quad \text{und} \quad d k_5/d T = \text{ca. } -0,02.$$

Der Temperaturkoeffizient für  $K_4$  beträgt also ca. 12 %, die sich mit ca. 3 % auf jede der Konstanten verteilen, unter der Voraussetzung, dass  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  und  $k_4$  dieselbe Temperaturabhängigkeit besitzen. Es ist billig anzunehmen, dass der Temperaturkoeffizient für die 4 ersten Gleichgewichtskonstanten ziemlich gleich ist, da, wie früher erwähnt, jedes der 4 ersten Ammoniakmoleküle mit ungefähr derselben Stärke gebunden wird. Der für die Pentamminkonstante  $k_5$  gefundene Temperaturkoeffizient von 2 % stimmt mit einer optischen Bestimmung dieses Temperaturkoeffizienten, über die in zweiter Teil berichtet werden soll, überein. In Tab. 14, Spalte 4 sind mit Hilfe der gefundenen Temperaturkoeffizienten die bei 25° geltenden  $k_n^\circ$ -Werte ( $k_n$  in Wasser) ausgerechnet.

Die ausgezogenen Kurven in Fig. 7 geben N als Funktion des freien Ammoniaks in 2-molarem Ammoniumnitrat bei 18° und in Wasser bei 25°. Die N-Werte in verdünnter wässriger Lösung ( $f_{\text{NH}_3} = 1$  und  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ ) sind aus den  $k_n^\circ$ -Werten in Tab. 14 berechnet. Die N-Werte in 2-molarem Ammoniumnitrat sind schon früher in Tab. 7 ausgerechnet. Man sieht aus den Kurven, dass sich N bei der Umrechnung von 2-molarem Ammoniumnitrat auf Wasser und von 18° auf 25° nicht sehr viel verändert. Die Veränderung von N ist besonders klein, wenn die Konzentration an freiem Ammoniak ungefähr 0,1 beträgt, da in diesem Fall über 90 % des Kupfers als Tetramminkomplex vorhanden sind.

## 10. Vergleich mit den in der Litteratur angeführten Messungen.

Wie schon früher erwähnt enthält die Litteratur eine ganze Anzahl Messungen des komplex gebundenen Ammoniaks in Kupriammoniaklösungen. REYCHLER<sup>1</sup> und

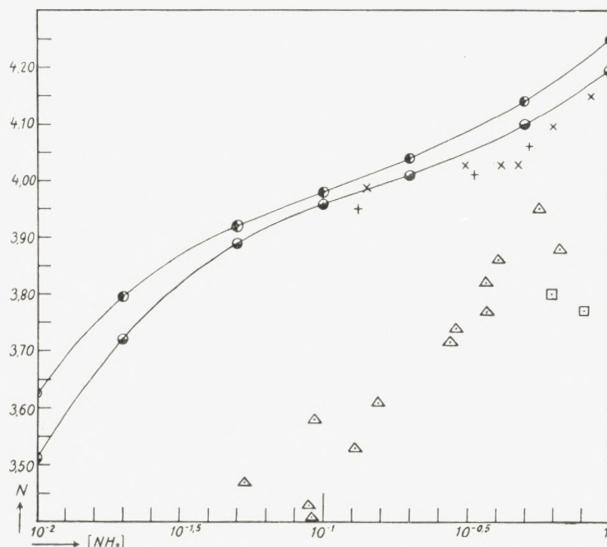


Fig. 7. Vergleich der neuen mit den in der Litteratur vorhandenen Messungen.

Locke und Forssall  $\times$ ,  $+$  ( $25^\circ$ ), Dawson  $\triangle$  ( $20^\circ$ ), Gaus  $\square$  ( $25^\circ$ ), eigene Werte  $\odot$  (verdünnte Lösung,  $25^\circ$ ) und  $\bullet$  (2-molares  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $18^\circ$ ).

KING<sup>2</sup> haben Gefrierpunktgemessungen ausgeführt. Diese Methode eignet sich jedoch nicht für diese Zwecke. Es hat mehr Interesse die Ammoniaktensionsbestimmungen mit den meinigen zu vergleichen. Bei den in der Litteratur erwähnten Tensionsmessungen, bei denen die Salzkonzentration nicht konstant gehalten wurde, spielt die gegenüber

<sup>1</sup> Journ. chem. Soc. (1930) 2307.

<sup>2</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. **28** (1895) 555.

reinem Wasser geringere Löslichkeit in der komplexen Lösung eine ganz bedeutende Rolle. LOCKE und FORSSALL<sup>1</sup> sind sich über die durch die Aussalzung des Ammoniaks entstehende Fehlerquelle klar und korrigieren ihre Messung diesbezüglich, wenn auch in einer Art, die von DAWSON<sup>2</sup> mit Recht kritisiert wurde. LOCKE nimmt an, dass die Veränderung der Löslichkeit des Ammoniaks proportional mit der Kupferkonzentration in der Potenz  $\frac{2}{3}$  (JAHN's Formel) geht und wählt für die Aussalzungskonstante recht willkürlich einen Wert in der Nähe des für Kaliumchlorid geltenden. In Fig. 7, die N als Funktion der Konzentration des freien Ammoniaks zeigt, sind die Werte von LOCKE und FORSSALL mit den meinigen verglichen. Die Plus- und Kreuzpunkte wurden nach LOCKE und FORSSALL's Messungen bei 25° ausgerechnet. Die Pluspunkte stammen von Lösungen mit der Kupferkonzentration 0,1175, die Kreuzpunkte von einer Serie mit der Kupferkonzentration 0,0235. Bei der Serie mit der Kupferkonzentration 0,0235 findet LOCKE N unabhängig von der Ammoniakkonzentration zu 4,03; berücksichtigt man aber die kleinen Abweichungen vom HENRY'schen Gesetz (der quadratischen Gleichung), die aus seinen eigenen Messungen hervorgehen, so entsteht die Variation von N, die aus den in Fig. 7 eingezeichneten Kreuzpunkten ersichtlich ist. Man sieht, wie nahe LOCKE's und meine Punkte beisammen liegen. Die Übereinstimmung macht es wahrscheinlich, dass eine Aussalzung von Ammoniak die allzu tiefen N-Werte, die sich in der Litteratur finden, zu erklären vermag. Wenn LOCKE unterlässt wegen der Aussalzung eine Korrektur vorzunehmen, dann liegt N für die Serie mit der Kupferkonzentration 0,1175 um 3,7

<sup>1</sup> Amer. chem. Journ. **31** (1904) 268.

<sup>2</sup> Journ. chem. Soc. **89** (1906) 1666.

herum, für die Serie mit der Kupferkonzentration 0,0235 um 3,5 herum.

Die übrigen stark abweichenden Punkte in Fig. 7 stammen von GAUS<sup>1</sup> und von DAWSON. Die beiden Bestimmungen von GAUS sind in ähnlicher Weise wie die von LOCKE und FORSSALL ausgeführt, die Aussalzung des Ammoniaks wurde jedoch nicht berücksichtigt. DAWSON bestimmt N durch Verteilungsversuche von Ammoniak zwischen Chloroform und der komplexen Salzlösung. Die eingezeichneten Werte, die seiner letzten Arbeit über Kupriammoniaklösungen<sup>2</sup> entnommen sind, sind an Lösungen mit den Kupferkonzentrationen 0,025, 0,05 und 0,1 gemessen. Infolge von Unkenntnis der Salzwirkung gibt er für seine N-Werte ein Intervall an. In Fig. 7 sind seine maximalen N-Werte, die den meinigen am nächsten liegen, eingezeichnet. Aus Fig. 7 geht hervor, dass seine Messungen recht unsicher waren; durch die eingezeichneten Punkte lässt sich keine glatte Kurve ziehen. Weshalb DAWSON's Methode zu falschen Ergebnissen führt ist schwer zu sagen. Vielleicht spielt die Aussalzung eine grössere Rolle, als er sich gedacht hat.

Es ist zu bemerken, dass die Pentamminkonstante ohne Bedeutung ist, wenn die Konzentration an freiem Ammoniak kleiner als ungefähr 0,05 ist, oder, mit anderen Worten, die berechneten Punkte in Fig. 7 mit N kleiner als 3,9 beruhen ausschliesslich auf dem in diesem Teil gegebenen Material. Im zweiten Teil soll die auf optischem Weg bestimmte und durch Löslichkeitsversuche bestätigte Pentamminkonstante behandelt werden.

<sup>1</sup> Ztschr. anorg. Chem. **25** (1900) 259.

<sup>2</sup> loc. cit.

## 11. Zusammenfassung.

a) Es wurden Ammoniaktensionsbestimmungen über Kupriammoniaklösungen in 2-molarem Ammoniumnitrat ausgeführt. Mittels einer Durchströmungsmethode war es möglich die sehr kleinen Ammoniaktensionen über Lösungen, in denen die Kupferkonzentration im Verhältnis zur Ammoniakkonzentration gross ist, zu bestimmen. In den gemessenen Lösungen wechselte das Verhältnis zwischen Ammoniak und Kupfer von ca. 0,5 bis über 4.

b) Aus den Messungen wurde das Gleichgewicht zwischen allen Stufen in der Übergangsreihe vom Tetraquo-kuprikomplex bis zum Tetramminkuprikomplex berechnet. Für die konsekutiven Gleichgewichtskonstanten in 2-molarem Ammoniumnitrat bei 18° ergab sich:

$$\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]}{[\text{Cu}] [\text{NH}_3]} = k_1 = 20,5 \cdot 10^3$$

$$\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)] [\text{NH}_3]} = k_2 = 4,67 \cdot 10^3$$

$$\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2] [\text{NH}_3]} = k_3 = 1,098 \cdot 10^3$$

$$\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3] [\text{NH}_3]} = k_4 = 0,2012 \cdot 10^3$$

Die Verhältnisse zwischen der Konstanten können in der Hauptsache statistisch erklärt werden (statistische Verhältnisse:  ${}^4/{}_1 : {}^3/{}_2 : {}^2/{}_3 : {}^1/{}_4$ ). Dies zeigt, dass jedes der 4 Ammoniakmoleküle mit etwa der gleichen Stärke gebunden wird.

c) Einige vorläufige elektrometrische Messungen mit einer Kupferamalgamelektrode gaben infolge von Kuprobildung keine richtigen Ergebnisse. Es zeigte sich jedoch,

dass die elektrometrisch gefundenen Kupriionenkonzentrationen bei kleinen Ammoniakkonzentrationen mit den Ammoniaktensionsmessungen zu vereinbaren sind.

d) Es wurden Löslichkeitsversuche mit Gerhardtit ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) in 2-molarem Ammoniumnitrat bei wechselnder Ammoniakkonzentration ausgeführt. Aus den Löslichkeitsdaten wurde die Grösse  $S = [\text{Cu}] [\text{NH}_3]^{1,5}$  (die Sättigungskonstante), die in 2-molarem Ammoniumnitrat konstant sein muss, berechnet. Die gefundene Konstanz dieser Grösse (ungefähr  $1,7 \cdot 10^{-9}$ ) ist eine Bestätigung der aus den Tensionsmessungen berechneten Gleichgewichtskonstanten.

e) Aus der Sättigungskonstante  $S$  wurde das Löslichkeitsprodukt des Gerhardtits ( $[\text{Cu}] \cdot [\text{OH}]^{1,5} \cdot [\text{NO}_3]^{0,5}$ ) bei  $18^\circ$  zu  $0,65 \cdot 10^{-16}$  und die Löslichkeit des Gerhardtits in reinem Wasser zu ca.  $0,4 \cdot 10^{-5}$  Mol. Cu pro Liter berechnet.

f) Es wurde die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten vom Medium und von der Temperatur diskutiert. Auf Grund von BOUZAT's Wärmetönungsmessungen konnte die Temperaturabhängigkeit der Konstanten berechnet werden. In Tab. 14 sind die Werte der Gleichgewichtskonstanten in Wasser bei  $18^\circ$  und  $25^\circ$  zusammengestellt.

g) Mittels der gefundenen Konstanten wurden meine Messungsresultate mit den in der Litteratur vorliegenden Messungen verglichen.

Herrn Prof. NIELS BJERRUM möchte ich an dieser Stelle meinen Dank für die Erlaubnis zur Ausführung dieser Arbeit im chemischen Laboratorium der Kgl. Tierärztlich. und Landwirtschaftlich. Hochschule aussprechen.

---

## INHALTSVERZEICHNIS

---

	Seite
1. Einleitung .....	3
2. Bestimmung der Ammoniaktension über Kupriammoniaklösungen in 2-molarem Ammoniumnitrat .....	6
a. Methode .....	6
b. Die Lösungen .....	8
c. Die Titration .....	9
d. Die Tensionsmessungen .....	10
3. Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten .....	14
4. Theoretische Betrachtungen über die Gleichgewichtskonstanten ..	19
5. Anwendung der Gleichgewichtskonstanten .....	21
Bestimmung des Gleichgewichtszustandes in einer Lösung, deren stöchiometrische Zusammensetzung bekannt ist .....	25
6. Elektrometrische Bestimmungen der Kupriionenkonzentration in Kupferammoniaklösungen .....	26
7. Löslichkeit von Gerhardtit ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) in 2-molarem Ammoniumnitrat mit wechselnder Ammoniakkonzentration .....	29
a. Einleitung .....	29
b. Herstellung von mit Gerhardtit gesättigten Lösungen .....	31
c. Kupferbestimmung .....	32
d. Ammoniakbestimmung .....	32
e. N-Bestimmung .....	33
f. Das Versuchsmaterial .....	35
8. Diskussion der Löslichkeitsmessungen .....	39
a. Die Sättigungskonstante .....	39
b. Schnittpunkte der Gerhardtitkurve mit anderen Löslichkeits- kurven .....	44
c. Die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Ammoniumnitrat- konzentration .....	45
d. Löslichkeit des Gerhardtits in Wasser .....	45
e. Übersättigte Lösungen von Gerhardtit .....	46

9. Die Gleichgewichtskonstanten und ihre Abhängigkeit vom Medium und von der Temperatur .....	46
a. Einfluss des Mediums.....	47
b. Berechnung von $a_{H_2O}/f_{NH_3}$ in 2-molarem Ammoniumnitrat..	48
c. Einfluss der Temperatur .....	49
10. Vergleich mit den in der Litteratur angeführten Messungen....	52
11. Zusammenfassung .....	55

---

---

LIT. M. 1

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

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

---

# A THEORY OF HALOCHROMISM

BY

HAKON LUND



KØBENHAVN

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

1931



The phenomenon of halochromism, particularly in the triaryl carbinol series, has been the subject of numerous researches. The discussions on the nature of the rearrangements taking place when a colourless carbinol is transformed into a coloured, salt-like substance have been reviewed so often, in textbooks as well as in the current literature, that I have thought it unnecessary to specify the majority of the earlier contributions here.

The purpose of the present paper is to outline a theory of halochromism which covers a considerable number of different types of halochromism. Some of the details have, of course, been expressed by others before, explicitly or implicitly, clearly or vaguely, but as far as I can see, the present theory avoids the contradictions and difficulties inherent in the earlier theories.

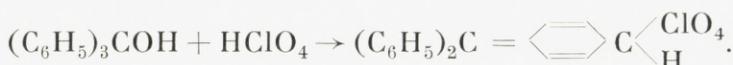
### 1. The triaryl carbinols.

It seems to be generally admitted that the change of colour occurring when a triaryl carbinol is dissolved in e. g. conc. sulphuric acid is intimately connected with the transformation of a non-polar substance — the carbinol — into an ionised salt:



All solutions of the coloured compounds of this type display electrical conductivity and colourless solutions do not. Often esters of the carbinols can be isolated as colourless compounds which in some solvents — as ether and benzene — form colourless solutions, and in other solvents — e. g. liquid sulphur dioxide — are coloured. These esters thus show tautomerism between a non-ionised and an ionised form, the equilibrium depending upon the solvent. Very recently this tautomerism has been the subject of an interesting paper by K. ZIEGLER (Ann. 479, 90 (1930)) who has determined the equilibrium for different triaryl-methyl chlorides in liquid sulphur dioxide by means of conductivity measurements.

It is evident that the change of colour must be due to some change in the structure of the triarylmethyl complex, but on this point no general agreement has been reached at the present time. GOMBERG explains the generation of colour by assuming a quinone structure of one of the benzene rings and assuming the corresponding p-carbon atom to be bound to the anion:



(This view was originally advanced by KEHRMANN, but has been advocated more by GOMBERG than by KEHRMANN himself). The theory has developed from the quinonoid formulation of the triphenylmethane dyes. Although most European chemists deny the possibility of a quinone formulation it must be admitted that GOMBERG and coworkers have found reactions which strikingly show that some inner rearrangement must have taken place in the benzene rings when the carbinol or its esters are transformed into

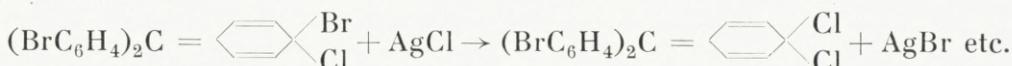
coloured salts. Thus, when p-bromo-triphenylmethyl chloride is dissolved in liquid sulphur dioxide it will on standing be partly transformed into the isomer compound p-chloro-triphenylmethyl bromide. GOMBERG explains this fact by assuming an equilibrium:



If tri-p-bromotriphenylmethyl chloride dissolved in liquid sulphur dioxide is shaken for some time with silver chloride the following reaction takes place:



In this reaction GOMBERG assumes that all three benzene rings become successively quinonoid and are then able to react with silver chloride:



It must, therefore, be admitted that the formulation usually applied for the triarylmethyl ion simply as a complex ion  $R_3C$  does not account in any way for the peculiar chemical reactivity of p-halogen in the benzene rings. On the other hand, the quinone theory offers no satisfactory explanation of the physico-chemical properties of the salts. The ionisation of the salts involves the assumption that this p-carbon atom becomes the bearer of the positive charge. The stability of the salts is not in favour of this assumption; but still more difficult to understand is the influence of substituents in all three benzene rings upon the "basic" properties of the triarylmethyl complex. This influence is decidedly symmetrical. Even when the assump-

tion is made that the quinoidation in a symmetrically substituted compound is permanently shifting from one ring to another, it is difficult to explain how, at a certain instant, the substitution in the two benzenoid rings is able to exert any considerable influence upon the para carbon atom in the quinone ring in regard to its tendency to become ionised. Furthermore, while ortho and para substituents greatly influence this tendency, the meta substituents only slightly do so in spite of the fact that they are in ortho position to the para carbon atom, and for this reason might be expected to influence the properties of this carbon more than in any other position.

This influence of substituents may be very marked even if these are rather neutral, see e. g. the polymethoxylated triphenyl carbinols, J. Am. chem. Soc. 1927, **49**, 1354.

The formulations of methoxy-substituted triphenyl carbinol salts as oxonium compounds (KEHRMANN, Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Leipzig 1923, vol. III, p. 345) may undoubtedly be considered a failure, and the close relationship which evidently exists between p-methoxy and p-dimethylamino-substituted triphenylmethyl salts strongly indicates a similarity in structure of these intensely coloured compounds. From the bivalence of oxygen in the methoxy compounds one must deduce free amine character in the triphenylmethane dyes of the crystal violet and fuchsine type. The classic formulation of these dyes as quinoid ammonium salts must, in my opinion, be abandoned.

The author, in his doctor's dissertation (*Studier i Triphenylmetangruppen*, Copenhagen 1926) has made an attempt to explain the different halochromic phenomena upon the assumption that it is the methane carbon atom which

splits off an electron, when a salt is formed, and becomes positively charged. Hereby a high potential arises in the centre of the complex, and this potential will cause displacements in the electron orbits of the benzene rings. These perturbations will in some instances loosen, in others fasten the electrons to their respective nuclei, depending upon the positions in the molecule. As a consequence the energy required to remove the electrons from their normal into higher quanted orbits will be in some cases greater, and in others smaller, than before. In other words, the light absorbed will be partly of higher and partly of lower frequency in the salts than in the carbinols or esters. That is exactly what happens. Certain substituents produce very high absorption bands, and when these bands are found within the limits of the visible spectrum the compounds are intensely coloured. It is now very conspicuous that p-substituents of this type (oxygen and amino groups) produce very high narrow bands, while ortho substitution gives broader and lower bands. This phenomenon, too, is explained by the theory, since any electrical effect from the centre of the molecule will be much more symmetrical in the para position than in any other. In this influence of the electric charge upon the para-position the cause of the altered chemical properties of the p-halogen substitutes must also be sought. It is impossible at the present time to go into details as to the mechanism of this influence. The aromatic ring structure seems in some way or other to be a conductor of electricity.

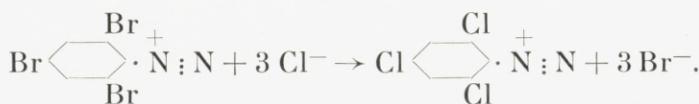
Another effect of the central charge is displayed in the polymethoxy triphenylmethyl salts which in acid aqueous solutions have a marked tendency to be hydrolysed in the para methoxy groups yielding the corresponding phenols

and methyl alcohol. The charge converts the anisol into an ester of a strong acid  $R_2C^+ \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \diagdown OH$ , and the ester is therefore hydrolysed readily in acid aqueous solution. It must be expected that the chemical properties of ortho and meta substituted compounds are somewhat altered although it has not as yet been possible to find any purely chemical consequences analogous to those mentioned in the case of para substitution.

The author's views regarding the halochromism may be briefly summarised as follows: The necessary and sufficient condition for the development of halochromic colour is that the methane carbon atom becomes electrically charged, the surrounding benzene rings thereby being exposed to a one-sided electrical influence which alters the electron orbits, and thereby also, more or less, the nature of the bonds between benzene carbon and substituents.

The same applies to the diphenylmethane series and probably also to toluene derivatives although cations of this type are unknown. Anions of the type  $C_6H_5\bar{CH}_2$ , however, are coloured; such ions are present in solutions of benzyl-alkali metals.

Attention is called to a very interesting analogy between the effect of a charged carbon atom and a charged nitrogen atom attached to a benzene ring: When tribromoaniline is diazotised in a concentrated alcoholic solution of hydrogen chloride, the bromine in the benzene ring is slowly, but fairly quantitatively replaced by chlorine:



(Hantzsch, Ber. 30, 2351 (1897).)

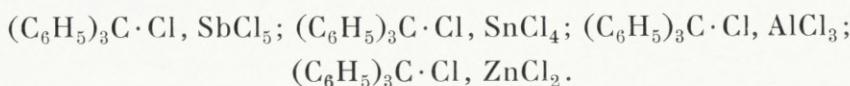
The analogy with the GOMBERG reaction is striking.

In some ways the theory outlined above may be considered a revivification of Baeyer's "wave-line" valence, but the present knowledge of atomic structure and the fairly clear differentiation between homoeopolar and heteropolar valences allow of a more definite conception of the processes involved in the transitions from one state to the other.

By drawing an analogy between carbon and nitrogen the concept of carbon as the bearer of the charge in the  $R_3C$  kations acquires a deeper significance. In ammonium salts, whether substituted or not, the nitrogen is tervalent as in ammonia: in the  $NH_4^+$ -ion the same number of valence electrons are present as in  $NH_3$ . In the  $R_3C$  ions the carbon may analogously be considered bivalent; the halochromism consists in a transformation of quadrivalent into bivalent carbon. In harmony with this concept of the process is also the fact that in several cases the transformation takes an observable and sometimes measurable time, e. g. in the reaction between crystal violet and sodium hydroxide and the reaction between heptamethoxy triphenyl carbinol and carbonic acid.

## 2. Complex compounds of triarylmethyl chloride.

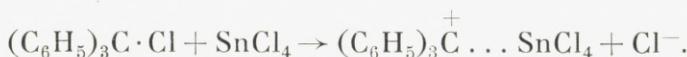
A series of addition compounds of triarylmethyl chloride and metalloid or metal chloride is known. The following types have been prepared:



The series is completed when compounds of the type  $(C_6H_5)_3C \cdot Cl, HCl$  are added.

All these compounds are coloured and their solutions

conduct the electricity. The colours of the solutions are very nearly identical with the colour of the corresponding "simple" salts (perchlorates). It is therefore to be assumed that the same rearrangement of the triphenylmethyl complex has taken place. But while it is easily understood that acids, i. e. hydrogen ions, are able to remove the hydroxyl groups from the carbinols, it may seem somewhat peculiar that the said halogenides should be able to remove the chlorine as chloride ions from the triarylmethyl chlorides. Besides, not only chlorine but also other acid anions are removed from colourless triarylmethyl esters quite analogously to the removal of chlorine. The explanation is probably to be sought in the fact that carbon has the coordination number 4 and has a marked tendency to fill out its coordination number. When, therefore, e. g. stannic chloride is added to a solution of triphenyl methyl chloride, the stannic chloride molecule attaches itself to the carbon, which, however, is unable to hold five groups and consequently splits off the chlorine as a chloride anion:



The reaction, if this explanation is correct, is quite analogous to e. g. the following:



and a whole series of analogous reactions known from the complex metal compounds.

This theory in a very simple way explains the colour of these salts, since the ions contain the ionised triarylmethyl group. The individual influences of the different halides explain the slight variations in colour displayed by

the different complex salts. It places in a natural way the "acid salts" in this group. These are only stable in solutions in which hydrogen chloride is not dissociated, and the same is true for all the other complex salts. That the hydrogen chloride is present in a non-ionised state is evident from the fact that the HCl molecule can be removed by passing a stream of dry air either over the solid compound or through a solution or suspension of it in a suitable solvent. This procedure is often of use in the preparation of the "normal" chlorides.

When colourless triarylmethyl esters are dissolved with colour in liquid sulphur dioxide it is probably due to the formation of complex cations  $R_3C^+ \dots SO_2$ .

The peculiar phenomenon which can be observed when hydrogen chloride is passed into a solution of triphenyl carbinol in ether, viz. that the solution at the first moment turns yellow but after a short time becomes colourless, may be explained by the formation of an unstable hydrated ion  $(C_6H_5)_3COH + HCl \rightarrow (C_6H_5)_3C^+ \dots H_2O + Cl^-$ . In coloured aqueous solutions of triarylmethyl salts the cations are probably hydrated.

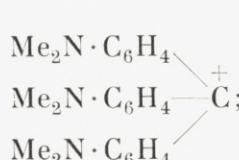
Another interesting fact should be mentioned in this connection. When triphenylmethyl is prepared from triphenylmethyl chloride and zinc, only two thirds of the chloride is transformed into the free radical. One third forms the complex salt  $(C_6H_5)_3C \cdot Cl \cdot ZnCl_2$  and this is not reduced by the metal. The reason is that zinc cannot remove the charge from the triphenylmethyl ion in the benzene solution; the triphenyl methyl is a more electropositive "metal" than zinc under these conditions.

### 3. The influence of electrical charges upon the colour.

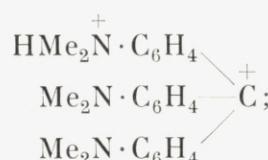
The reason for the change of colour of acid and base indicators is to be sought in a change of the electric charge of the indicator molecules or ions. The colour of an aminoazo compound is different from that of the corresponding ammonium ion. The colour of an undissociated acid may be different from that of the corresponding ion. The rearrangements in such molecules or ions are probably closely related to the rearrangements outlined in the triarylmethane group. The theory thus brings a very great number of phenomena under the same point of view. A further extension of its applicability will be outlined later in this paper.

A simple but very beautiful illustration of the effect of electrical charges upon the colour is found in the effect of hydrogen ions upon crystal violet. This substance dissolves in pure water with a deep violet colour. When a little hydrochloric acid is added the solution turns green and at a certain  $p_H$  the solution has a striking resemblance to one of malachite green. When more acid is added to either of these solutions the colour changes gradually and in nearly the same way through yellow-green into an orange-yellow colour. On dilution the shades return in the opposite succession.

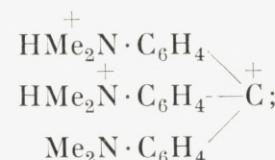
The different colours are due to the following ions formed



(I) violet



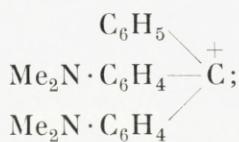
(II) green



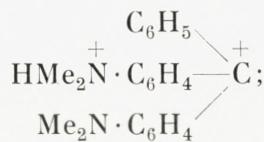
(III) yellow-green



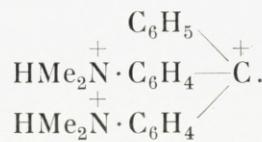
(IV) orange



(V) green



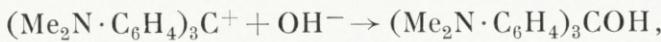
(VI) yellow-green



(VII) orange

It is seen that when an amino group is transformed into an ammonium group, its influence upon the colour is very slight, in accordance with the fact that now the charges are nearly equal at both ends of the benzene ring in question. However, the four charges in ion (IV) do have some effect upon the absorption of the benzene ring; while the colour of triphenyl carbinol in conc. sulphuric acid is only a comparatively weak yellow, the ion (IV) is intensely coloured; the absorption band has moved further into the visible region and is much higher than in the case of the unsubstituted triphenylmethyl ion.

In order to complete the scheme above it may be mentioned that when sodium hydroxide is added to solutions of (I) or (V) the colour gradually disappears due to the reaction



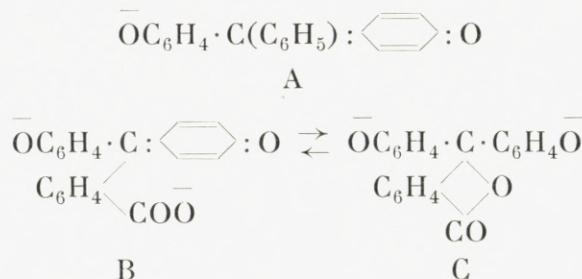
and analogously for V.

When the ionisation disappears the colour disappears. Inversely, the colour reappears gradually when an equivalent amount of hydrochloric acid is added.

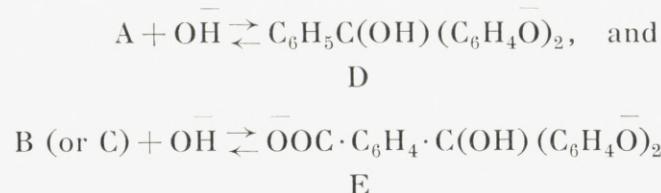
#### 4. Benzaurine, phenolphthalein, and related compounds.

When benzaurine or phenolphthalein are dissolved in sodium hydroxide the solutions are coloured intensely red-violet. In the solid state phenolphthalein is colourless, while benzaurine is red, approximately as minium. When the usual preparation of benzaurine is analysed the carbon and hydrogen content corresponds to that of a mixture of p-dihydroxy-diphenyl carbinol and an anhydride of this compound. After some time's heating to 90°, water is removed and the analysis corresponds to the pure anhydride. This substance is usually given the formula  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O}$ , i. e. a derivative of diphenyl methylene quinone.

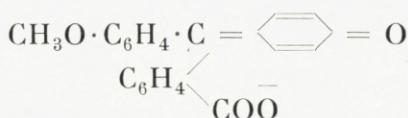
In the red solutions benzaurine forms a univalent, phenolphthalein a bivalent anion. They are attributed the formulae A and B, resp.



The ion B is supposed to form a lactoid ion (colourless) C, and a tautomeric equilibrium is assumed between B and C. Both solutions will in excess of hydroxide gradually fade, due to the reactions

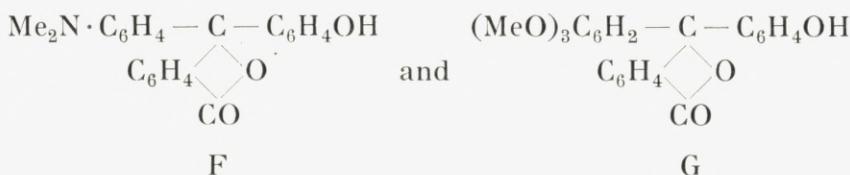


The resp. bivalent and tervalent ions D and E are colourless. The fading processes are reversible and are pronounced time reactions, whereas the formation of A or B from the original substances seems to be instantaneous. The quinonoid structures listed above originate from FRIED-LÄNDER (Ber. 26, 172 (1893)) who transferred the quinone formulation of the amino compounds to the oxygen derivatives. This formulation is, however, far from satisfactory. Phenolphthalein monomethyl ether is only slightly coloured (yellow) in alkaline solution although a quinonoid form is supposed to be formed:



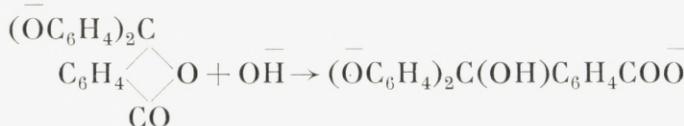
The formation of a quinone ring is obviously not sufficient cause for the strong colour displayed by the ions A and B. In order to surmount this difficulty a modified quinone theory has been advanced by ACREE (Am. Chem. J. 37, 71 (1907)), the so-called quinone-phenolate theory assuming a certain interaction between a quinone group and a phenolate group within the same molecule. This theory is closely related to the oscillation theory of BAEYER (Ann. 354, 163 (1907)). The quinone phenolate theory has recently been supported by A. THIEL (Sitzungsber. der Ges. zur Beförderung der Ges. Naturwiss. zu Marburg 62, 472 (1927)) in an interesting paper on substituted phenolphthaleins, dealing particularly with their optical properties.

This modified theory, however, also has to face a number of difficulties. It fails to explain why compounds such as



are intensely coloured in alkaline solutions. They have indicator properties quite similar to phenolphthalein. The molecular extinction coefficients in the maxima of the absorption bands of these compounds are of the same order of magnitude as that of phenolphthalein, whereas that of phenolphthalein monomethyl ether is far smaller.  $\epsilon_{\max}$  is for phenolphthalein about 33000, for F and G about 16000, but for the monomethylether about 40. In order to explain this remarkable difference the theory has to be extended considerably.

Another fact seems strange: phenolphthalein and similar compounds in solution assume their full colour intensity instantaneously when sufficient alkali is added, but on standing the excess of hydroxyl ions slowly decolorise the coloured ions. In other words: according to the theory hydroxyl ions are able to 1) transform a benzene ring into a quinone ring and 2) afterwards transform the quinone ring slowly into a benzene ring. On the other hand, when the solution is neutralised the quinone ring is instantaneously transformed into a benzene ring. — The fading reaction has been interpreted as a reaction between the lactoid form of the phenolphthalein anion (C) and a hydroxyl ion, thus consisting in the opening of a lactone ring, a reaction which is known to be, in many cases, a slow reaction:

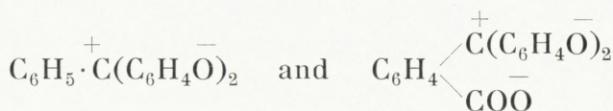


This explanation, however, cannot be correct. If the equilibrium  $B \rightleftharpoons C$  does exist it must necessarily establish itself instantaneously because a phenolphthalein solution assumes its maximum colour intensity immediately after the addition of sodium hydroxide, and then the fading proceeds regularly.

As this dynamic equilibrium involves the opening of the lactone ring, the slowness of the fading reaction cannot be explained on the said basis. Furthermore, the fading reactions of phenolphthalein and benzaurine are quite analogous and the velocities are of the same order of magnitude; the carboxyl group, therefore, seems to play no essential part in the reaction. When, finally, it is remembered that crystal violet fades in a quite similar way in alkaline solution it seems reasonable to assume that it really is the coloured anion (B) of phenolphthalein which is the one reactant in the fading reaction.

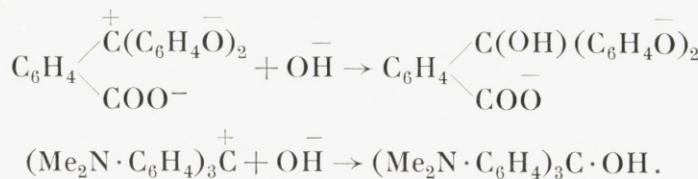
These remarks may suffice as a reason for some doubt as to the validity of the quinone formulations. In the following it will be shown that the formulation given here for the simple triaryl carbinol halochromism also applies to compounds of the phenolic derivatives.

When benzaurine or phenolphthalein are dissolved in dilute sodium hydroxide the coloured ions formed are assumed to have the structures

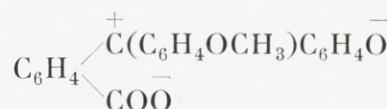


When formulated in this way the similarity between the different coloured triphenyl methane derivatives is evident. Common to all is the electrically charged methane

carbon. The fading of phenolphthalein becomes strictly analogous to the fading of crystal violet:



Phenolphthalein monomethyl ether forms the yellow anion



These and analogous formulae bring out clearly that substituents in all three rings exert an influence upon the colour of the ion. It explains that an amino group attached to a benzene ring containing no hydroxyl groups — as in dimethylanilin-phenol-phthalein — increases the visible absorption tremendously, just as it does in the case of the amino-triphenyl carbinols, e. g. when passing from dimethyl-amino-triphenyl carbinol salts to malachite green.

In the free state benzaurine has the formula  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2$ , and its constitution is, according to the theory presented here, to be written



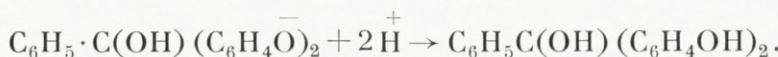
This compound may be considered the anion of an acid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{+}{\text{C}}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$ . An ion of this composition must be assumed to be present in benzaurine perchlorate. It is a very strong acid; dissolved in water it is practically completely dissociated in benzaurine and  $\text{H}^+$ . It may appear

strange that a phenolic compound of this type is a strong acid, but the phenomenon is not without analogies: When dibromo-p-aminophenol is diazotised a compound of similar nature is formed:



It seems that the positive charge on the nitrogen or carbon atom is able to repulse, through the benzene ring, the hydroxyl hydrogen in a way similar to what is known about the alifatic amino acids in which carboxyl anions and ammonium cations mutually induce increased strength as bases and acids. (The phenomenon is most striking in the case of the betains).

When an alkaline solution of benzaurine is acidified the precipitated benzaurine seems to be a mixture of the amphi-ion and the corresponding hydrate, p-hydroxy-tri-phenyl carbinol, which may be formed in the reaction between the faded ion and hydrogen ions:

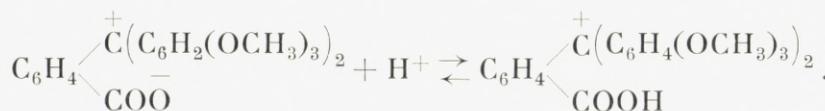


The precipitate is soluble in ether and benzene, but when the solutions are dried with calcium chloride most of the dissolved compound is precipitated. This behaviour is difficult to explain on the basis of the quinone theory because usually quinones are more soluble in the solvents mentioned than are the corresponding hydroxyl compounds.

Phenolphthalein itself may be a lactone, an inner ester of a dihydroxy triphenyl carbinol-o-carbonic acid. It is, however, a lactone with an extremely high velocity of the opening of the lactone ring. The first reaction between

phenolphthalein and hydroxyl ions takes an immeasurably short time. The opening of the lactone ring is not quite of the usual type, the hydroxyl group not being — or not instantly being — attached to the carbon atom, but it seems to be a phenomenon strictly analogous to the dissociation of a weak electrolyte.

If in the phenolphthalein molecule the phenol hydroxyl groups are replaced by dimethylamino groups, or the phenol groups with phloroglucinol-trimethyl ether, compounds are obtained which, also in the free state, appear to be amphions. They are not attacked in any way by alkali, i. e. it is impossible to prepare alkali salts of the corresponding hydroxy-acids. Hydrochloric acid produces a violet solution of the methoxy compound, and at a certain  $p_H$  the amino compound forms a green solution; higher acidity, however, produces ammonium salts and the colour then disappears. With zinc chloride both compounds form intensely coloured compounds. The best explanation of these facts is, in my opinion, to consider the compounds as inner salts of a strong base with a somewhat weaker acid: Hydroxyl ions cannot unite with the carbon ion to form undissociated carbinol, whereas hydrogen ions are able to unite with the carboxyl ion forming an undissociated carboxyl group:



The fact that the two compounds are colourless in the solid state (and in neutral solution) may be due to the very short distance between the positive and the negative charge in these molecules; there will be no appreciable

electric forces acting upon the benzene rings and no visible colour is produced.

A direct proof of the existence of such amphi-ions might be obtained from measurements of dipole moments of the compounds in question. For experimental reasons, however, it seems to be a very difficult matter because these compounds all seem to be insoluble, or nearly so, in the solvents suitable for such measurements. In this fact, however, a fairly strong indication is found for the correctness of the views advanced here because typically polar compounds always are insoluble in benzene and similar non-polar solvents, and an aminosubstituted (usual) lactone might be expected to be fairly soluble in benzene.

The inadequacy of the quinone formulation might be proved if it could be shown that an optically active asymmetrical phthalein could be dissolved in alkali without losing its optical activity. To this end I have prepared some unsymmetrical phenolphthaleins, but have so far not succeeded in resolving them into active components due to the very poor crystallizing power of their salts with optically active bases. The experiments are being continued. According to a recent note by WALLIS<sup>1</sup> it has been possible to prepare an optically active derivative of a triaryl carbinol which after having been transformed into a complex, halochromic ferric chloride compound was recovered without racemisation. Details of the experiments have not been published yet, but supposing the statement to be correct it is highly probable that the same can be done in the phthalein or aurine series.

A chemical reaction which the amphi-ion theory explains in a simple way is the following: Fuchsone, the

<sup>1</sup> J. Am. Chem. Soc. 59, 812 (1931).

anhydride of p-hydroxy-triphenyl carbinol and usually ascribed the formula  $(C_6H_5)_2C = \text{Cyclohexadienyl} = O$ , when treated with methyl magnesium iodide yields the compound  $(C_6H_5)_2C(CH_3)C_6H_4OMgJ$ . The quinone formulation would predict a quinol  $(C_6H_5)_2C = \text{Cyclohexadienyl} \begin{matrix} OMgJ \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$  whereas the amphi-ion interpretation is in agreement with the course of reaction actually followed.

The conversion of the quinonoid formulation into an "electrostatic" formulation of the change in structure occurring when a colourless hydroxyl compound is transformed into a coloured salt probably applies to several other forms of halochromism than those dealt with here. Besides in the rather closely related instances of halochromism displayed by diaryl ketones and ketones of the dibenzalacetone type it probably also applies to cases where the charged atom is not carbon but nitrogen or certain other atoms. Thus indophenols and indamines may be constituted as amphi-ions with a positively charged nitrogen atom, e. g. "Bindschedler's green":  $((CH_3)_2N \cdot C_6H_4)_2N^+$  and quinone-mono-p-hydroxyanil,  $HO \cdot C_6H_4 \cdot N : C_6H_4O$ , in alkaline solution  $(OC_6H_4)_2N^+$ . Methylene blue may be attributed the formula  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_3 \begin{matrix} N \\ / \\ S \backslash \end{matrix} C_6H_3N(CH_3)_2$ , etc. In these compounds the nitrogen must be regarded as electronically univalent.

This extension of the theory, on the other hand, does not imply that all compounds hitherto quinonoidally formulated should have polar structure; but the ideas advanced here bring out clearly that many types of what has been called quinoidation are possible. The group  $(C_6H_5)_3C$  thus

forms three different types, the cation  $(C_6H_5)_3C^+$ , the free radical, and the anion  $(C_6H_5)_3C^-$ , which is present in the alkali metal compounds.

The rearrangement taking place when triarylmethyl chloride is transformed into the free radical is probably not polar at all and it may be rather closely related to the rearrangement taking place when hydroquinone is oxidised to quinone in which case the two oxygen atoms in the first moment may be considered univalent, a free radical being thus formed which is instantly transformed into the more stable configuration called the quinone structure.

After this paper was completed, a very interesting paper by W. MADELUNG<sup>1</sup> has appeared, dealing among other things with compounds showing halochromism. From an entirely different point of view and expressed in a different way he arrives at essentially the same conclusions. His "sextett carbon" is congruent with what I call "electronically divalent" carbon. His formulations of the violet aurine anion and the crystal violet cation are identical with mine. He, also, parallelises the nitrogen in indamine with carbon in the halochromic triaryl carbinol salts. His concept of "septett carbon" in the benzene rings (and the methyl carbon atom in triaryl methyls) may be useful, although the characteristics of the benzene ring remain just as puzzling as before. The electro-isomerism is extremely convenient in picturing the anion halochromism as shown by nitroso- and nitrophenols and the tautomeric behaviour of e. g. nitrosophenol towards alkylating agents.

<sup>1</sup> Zeitschr. für Elektrochemie 37, 197 (1931).



Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

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

---

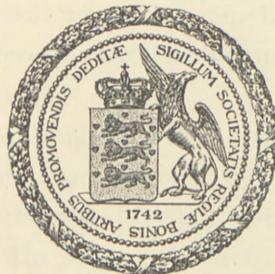
DIE DIREKTEN PERIODISCHEN  
BAHNEN UM BEIDE MASSEN IM  
PROBLÈME RESTREINT (KLASSE  $k$ )

MIT UNTERSTÜTZUNG  
EINER GROSSEN ANZAHL MITARBEITER

VON

ELIS STRÖMGREN

MIT 1 TAFEL



KØBENHAVN

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

1931



Ein leitendes Prinzip der seit 1913 auf der Kopenhagener Sternwarte ausgeführten Arbeiten über das problème restreint ist das systematische Suchen nach periodischen Bahnen gewesen, ohne Rücksicht darauf, ob solche Bahnen als Fortsetzungen infinitesimaler periodischer Bahnen auftreten oder nicht. Ganz abgesehen davon, dass die ganze Methode der Kopenhagener Arbeiten sich nicht auf Störungsprobleme (POINCARÉ) beschränkt<sup>1</sup>, sondern die Verfolgung der verschiedenen Bahnklassen durch ihr ganzes Existenzgebiet zum Ziel hat, hat diese Methode es möglich gemacht, eine ganze Reihe von periodischen Bahnklassen zu entdecken, die nach den POINCARÉSchen Methoden nie hätten gefunden werden können<sup>2</sup>. Unter diesen Bahnklassen hat die Klasse  $k$  von verschiedenen Gesichtspunkten aus ein besonderes Interesse. Die Entdeckungsgeschichte dieser Klasse ist die folgende.

In einer Abhandlung aus dem Jahre 1916<sup>3</sup> war das System der bis dahin gerechneten Ejektionsbahnen im problème restreint mit zwei gleich grossen endlichen Massen zusammengestellt. Ein Blick auf Tafel 7 dieser Abhandlung zeigte, dass es in der dort befindlichen Lücke zwischen den

<sup>1</sup> Vgl. Publ. Kop. Obs. 72 (Vierteljahrsschrift der A. G. 1930).

<sup>2</sup> Von mathematischen Gesichtspunkten aus ist diese Frage von A. WINTNER in verschiedenen Abhandlungen beleuchtet worden. Vgl. z. B. den kürzlich (1931 Dez. 18) erschienenen Artikel in den »Naturwissenschaften«.

<sup>3</sup> Publ. Kop. Obs. 24 (A. N. 4842).

durch  $K = 13.8272$  und  $K = 11.8$  definierten Bahnen eine Doppelt-Ejektionsbahn geben muss, mit Ejektion, bezw. Einsturz, in den beiden Massen  $m_1$  und  $m_2$ . Diese Doppelt-Ejektionsbahn wurde nachher<sup>1</sup> rechnerisch fest-

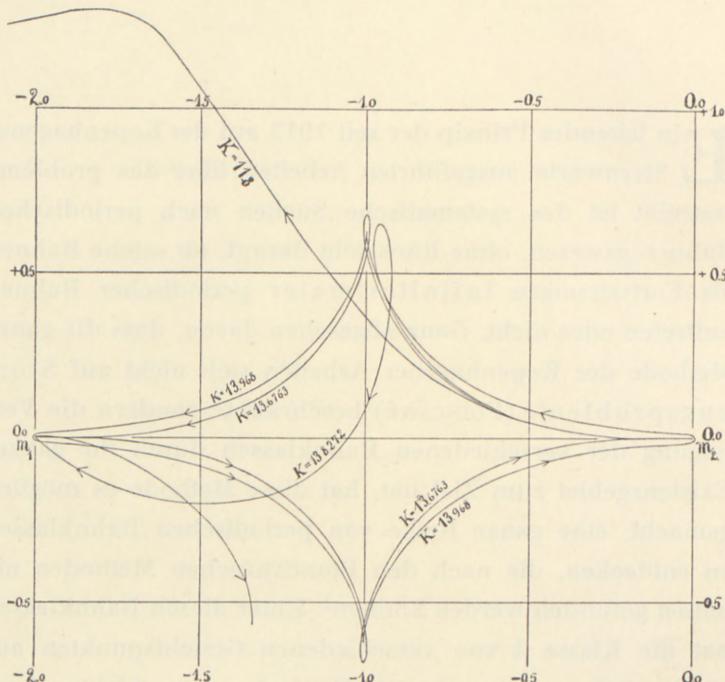


Fig. 1 (Vgl. Publ. 26).

gelegt. Sie existiert für  $K = 13.6763$  und ist in der Fig. 1 dargestellt.

Durch die Berechnung dieser Doppelt-Ejektionsbahn war nun wieder die Existenz einer bis dahin unbekannten Klasse Bahnen ausser Zweifel gestellt, einer Klasse periodischer Bahnen mit direkter Bewegung um die beiden endlichen Massen. Diese Klasse hat die vorläufige Bezeichnung Klasse  $k$  erhalten. Die periodische Doppelt-Ejektionsbahn ist ein

<sup>1</sup> Publ. Kop. Obs. 26 (A. N. 4865).

Individuum dieser Klasse, und an diese Bahn angrenzend musste man sich zwei verschiedene Typen periodischer Bahnen denken: a) Bahnen, die um die beiden Massen  $m_1$  und  $m_2$  mit direkter Bewegung umbiegen (Unterkategorie  $k_1$ ) und b) Bahnen, die um die zwei Massen Schleifen beschreiben (Unterkategorie  $k_2$ ). In der erwähnten Abhandlung (Publ. 26) wurde ein Individuum der Unterkategorie  $k_1$  gegeben ( $K = 13.968$ ; vgl. Fig. 1).

Auf meinen Vorschlag übernahm Lous die weitere Behandlung des Problemes. Seine Resultate sind in einer im Jahre 1919 veröffentlichten Abhandlung<sup>1</sup> dargelegt. Er setzte die in Publ. 26 angefangene Untersuchung der Unterkategorie  $k_1$  fort und fand, dass diese Unterkategorie zunächst nach aussen — ausserhalb der endlichen Massen — fortgesetzt werden konnte, dass man aber sehr bald zu einer bestimmten Grenze — einer bestimmten Entfernung (etwa 0.14—0.15) rechts von  $m_2$  und links von  $m_1$  — kommt, ausserhalb welcher es keine direkten periodischen Bahnen um beide Massen gibt. Dagegen kommt man, wenn man wieder nach innen geht, auf andere Bahnen, die die  $\eta$ -Achse weiter oben schneiden.

Die letzte von Lous gerechnete periodische Bahn ( $K = 11.8055$ ) hat annähernd eine Spitze auf der  $\eta$ -Achse (vgl. Fig. 2).

Nach der Fertigstellung der Lous'schen Resultate setzten wir die Arbeiten auf der Kopenhagener Sternwarte wieder fort, und zwar mit Rücksicht auf die beiden Untergruppen  $k_1$  und  $k_2$ . Die vorliegende Abhandlung enthält das ganze neue numerische Material (s. näher unten) und ausserdem die in  $\xi$  und  $\eta$  umgerechneten Bahnen aus den älteren Abhandlungen.

Die zwei Figuren 3 und 4 geben die Hauptresultate der

<sup>1</sup> Publ. Kop. Obs. 32 (A. N. 5008).

Entwickelung der zwei Unterklassen  $k_1$  und  $k_2$ , so wie sie vorlagen zu einer Zeit, als die Theorie der asymptotischen Bahnen sich herauskrystallisierte<sup>1</sup>. Als diese Theorie fest

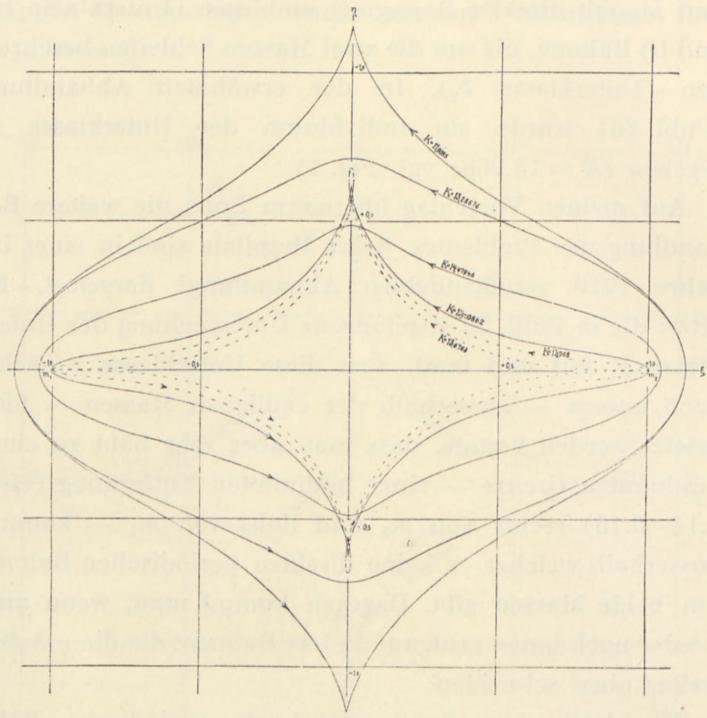


Fig. 2 (Vgl. Publ. 32).

begründet vorlag,<sup>2</sup> war es qualitativ und quantitativ einleuchtend, dass der Abschluss der zwei Unterklassen  $k_1$  und  $k_2$  durch die asymptotisch-periodischen Bahnen I und II der Abb. 9 der Publ. 47 (s. unten Fig. 5) gegeben ist.

Eine Anzahl Bahnen wurden noch gerechnet, um die verschiedenen Übergänge mit dazu gehörender Bildung von

<sup>1</sup> Näheres s. Publ. Kop. Obs. 39 S. 19.

<sup>2</sup> Publ. Kop. Obs. 47.

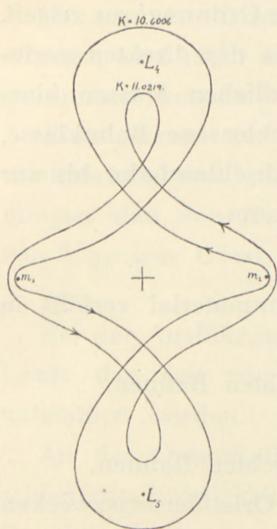


Fig. 3. Unterklasse  $k_1$ .

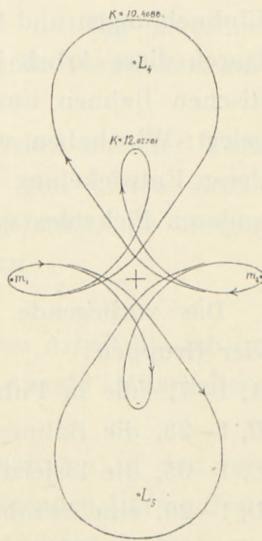


Fig. 4. Unterklasse  $k_2$ .

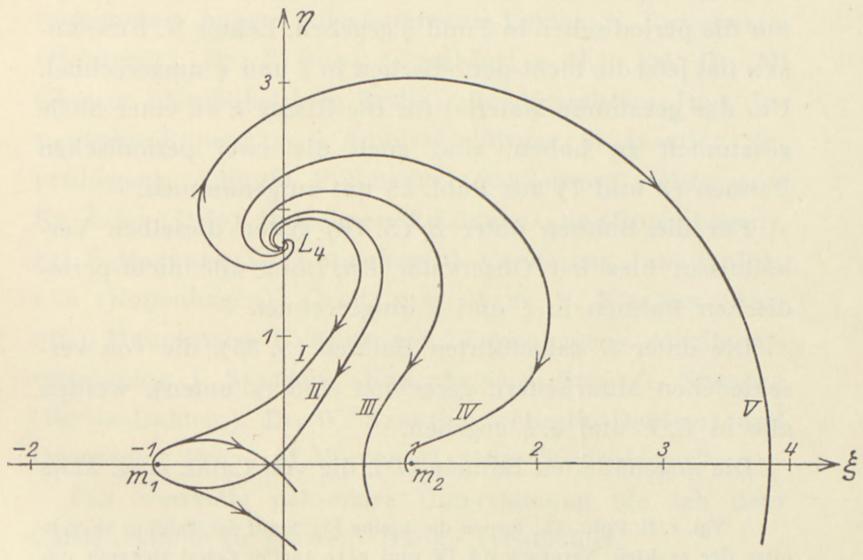


Fig. 5 (Vgl. Publ. 47).

Einbuchtungen und Schleifen höherer Ordnung<sup>1</sup> zu zeigen. Durch diese Arbeit ist die Genealogie der direkten periodischen Bahnen um die beiden endlichen Massen klar gelegt: Wir haben wieder eine geschlossene Bahnklasse, deren Entwicklung von der einen Abschlussbahn bis zur anderen lückenlos verfolgt werden kann.

---

Das vorliegende numerische Bahnmaterial zerfällt in vier Gruppen:

- A*, 1—7, die in Publ. 26 veröffentlichten Bahnen,
- B*, 1—28, die Bahnen in Publ. 32,
- C*, 1—65, die bis jetzt nicht veröffentlichten Bahnen,
- D*, 1—20, eine Anzahl Bahnen, die zu Orientierungszwecken 3-stellig mit Rechenschieber gerechnet sind, alles in allem 100 5-stellig und 20 3-stellig gerechnete Bahnen.

Das ganze Material ist in *E* und *F* gerechnet. Von den unter *A* aufgeführten Bahnen (S. 12) waren in der Publ. 26 nur die periodischen in  $\xi$  und  $\eta$  gegeben. Lektor N. BENNEDSEN hat jetzt die nicht-periodischen in  $\xi$  und  $\eta$  umgerechnet. Um das gesammte Material für die Klasse *k* an einer Stelle gesammelt zu haben, sind auch die zwei periodischen Bahnen (3 und 7) aus Publ. 26 mit aufgenommen.

Für die Bahnen unter *B* (S. 16) gelten dieselben Verhältnisse; hier hat Observator KR. LOUS alle nicht-periodischen Bahnen in  $\xi$  und  $\eta$  umgerechnet.

Die unter *C* aufgeführten Bahnen (S. 35), die von verschiedenen Mitarbeitern gerechnet sind (s. unten), werden alle in *E*, *F* und  $\xi$ ,  $\eta$  gegeben.

Die angenäherten Bahnen (*D*), die von Cand. mag. JENS

<sup>1</sup> Vgl. z. B. Publ. 47; ferner die kleine Fig. 9 auf der Tafel in »Ergebnisse der exakten Naturw.« Bd. IV und »Tre Aartier Celest Mekanik paa Københavns Observatorium« S. 42—44.

P. MÖLLER zu Orientierungszwecken 3-stellig gerechnet wurden, sind nicht in das unten folgende Verzeichnis aufgenommen worden.

Eine Anzahl der neuen Bahnen sind auf der Tafel zeichnerisch zusammengestellt. Zwei von diesen Zeichnungen sind von Herrn MÖLLER angefertigt, die übrigen von Ingenieur OTTO S. L. CHRISTENSEN.

---

Bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit bin ich im Laufe der Zeit von einer grossen Anzahl Mitarbeitern unterstützt worden.

An der Organisation der Arbeit nahmen in den verschiedenen Entwickelungsstufen die folgenden Herren Teil: Dr. phil. C. BURRAU (Kopenhagen), Adjunkt J. FISCHER-PETERSEN (damals Kopenhagen), Observator KR. LOUS (Oslo) und, für den letzten und umfassendsten Teil, Cand. mag. JENS P. MÖLLER (Kopenhagen). An der Bahnrechnungsarbeit haben teilgenommen: Lektor N. BENNEDSEN (Helsingör), Dr. K. BODA (Frankfurt a. M.), Frl. Dr. M. GÜSSOW (Neubabelsberg-Berlin), Geodätassistent JENS JOHANSEN (Kopenhagen), Admiral M. RIMSKY-KORSAKOFF (Kopenhagen), Adjunkt P. KÆSTEL (Sønderborg), Observator KR. LOUS (Oslo), Berechner M. LÖKKEGAARD (Kopenhagen), Frl. E. MACKEPRANG (Kopenhagen), Cand. mag. JENS P. MÖLLER (Kopenhagen), Cand. mag. AXEL V. NIELSEN (Aarhus), Hauptmann K. ROSENLOV (Kopenhagen), Abteilungsmeteorolog I. SESTOFT (Kopenhagen), Prof. G. STRACKE (Berlin-Dahlem), Dr. W. STREHLLOW (Berlin-Dahlem) und Observator Frk. J. M. VINTER HANSEN (Kopenhagen).

Für wertvolle pekuniäre Unterstützung bin ich dem Carlsbergfond zu grossem Danke verpflichtet.

ELIS STRÖMGREN.

Übersicht über die neuen 5-stellig gerechneten Bahnen (C).

I. Unterklasse  $k_1$ .

1.	$F_0 = -0.4$	$K = 10.9$	19.	$F_0 = -0.105$	$K = 11.0$
2.		11.0	20.	$F_0 = -0.12$	$K = 11.065$
3.		11.03	21.		11.1
4.	$F_0 = -0.2$	$K = 10.5$	22.	$F_0 = -0.14$	$K = 11.0$
5.		10.6	23.		11.043
6.		10.6006	24.		11.1
7.	$F_0 = -0.12$	$K = 10.8$	25.	$F_0 = -0.16$	$K = 11.05$
8.		10.825	26.		11.1
9.		10.84984	27.	$F_0 = -0.175$	$K = 11.03$
10.		11.0	28.		11.039
11.	$F_0 = -0.04$	$K = 10.8$	29.		11.048
12.		10.94	30.		11.05
13.		11.2	31.	$F_0 = -0.19$	$K = 10.95$
14.	$F_0 = -0.1$	$K = 10.8$	32.		11.0
15.		10.85	33.		11.05
16.		10.904	34.	$F_0 = -0.20$	$K = 10.9$
17.		10.94	35.		11.0
18.		11.1	36.		11.1

II. Unterklasse  $k_2$ .

37.	$F_0 = +0.1$	$K = 12.9$	40.	$F_0 = +0.2$	$K = 12.0$
38.		12.95226	41.		12.02781
39.		13.0	42.		12.02933
			43.		12.2

44.	$F_0 = +0.3$	$K = 11.0$	56.	$F_0 = +0.03$	$K = 10.94$
45.	$F_0 = +0.2$	$K = 10.4$	57.		11.0
46.		10.4088	58.		11.1
47.		10.5	59.	$F_0 = +0.06$	$K = 11.05$
48.	$F_0 = +0.1$	$K = 10.4$	60.		11.1
49.		10.5	61.	$F_0 = +0.1$	$K = 11.02$
50.		10.684	62.	$K = 11.4$	$F_0 = +0.08$
51.		10.7	63.		+0.04
52.	$K = 10.9$	$F_0 = +0.01$	64.		-0.06
53.		0.038	65.		-0.10
54.		0.06			
55.		0.09			

### Übersicht über die 3-stellig gerechneten Bahnen (D).

#### I. Unterklasse $k_1$ .

1.	$F_0 = -0.4$	$K = 0.0$	5.	$F_0 = -0.04$	$K = 10.8$
2.		8.0	6.		11.4
			7.		11.8
3.	$F_0 = -0.3$	$K = 10.0$	8.	$F_0 = -0.2$	$K = 10.8$
			9.		11.0
4.	$F_0 = -0.1$	$K = 10.0$	10.		11.2
			11.		11.6

#### II. Unterklasse $k_2$ .

12.	$F_0 = +0.6$	$K = 6.0$	16.	$F_0 = +0.3$	$K = 9.0$
13.		8.0	17.		10.0
14.		9.0	18.		11.0
15.		10.0	19.		12.0

#### III. Eine nicht-periodische Ejektionsbahn.

20.  $F_0 = 0$        $K = 12.2$

In der folgenden Zusammenstellung kommen Fälle vor, wo zwei Bahnen einander sehr nahe gleich sind (in ein paar Fällen haben wir fast völlige Identität). Dies röhrt davon her, dass die Bahnen mit einer grösseren Anzahl Dezimalstellen gerechnet sind, hier aber abgekürzt gegeben werden. Solche Beispiele können dazu dienen, die Genauigkeit der Rechnung zu beleuchten.

Bahn A, 1.  $K = 13.5$ .      Bahn A, 2.  $K = 13.68$ .

$\psi$	$\xi$	$\eta$	$\psi$	$\xi$	$\eta$
0.00	+ 1.0000	0.0000	0.00	+ 1.0000	0.0000
0.04	0.9873	+ 0.0000	0.04	0.9873	+ 0.0000
0.08	0.9506	0.0001	0.08	0.9506	0.0001
0.12	0.8934	0.0009	0.12	0.8934	0.0009
0.16	0.8206	0.0034	0.16	0.8209	0.0034
0.20	0.7382	0.0091	0.20	0.7388	0.0091
0.24	0.6514	0.0193	0.24	0.6524	0.0192
0.28	0.5647	0.0351	0.28	0.5663	0.0349
0.32	0.4814	0.0570	0.32	0.4838	0.0566
0.36	0.4037	0.0850	0.36	0.4071	0.0843
0.40	0.3330	0.1185	0.40	0.3375	0.1174
0.44	0.2696	0.1569	0.44	0.2754	0.1553
0.48	0.2137	0.1994	0.48	0.2208	0.1970
0.52	0.1647	0.2450	0.52	0.1735	0.2418
0.56	0.1222	0.2931	0.56	0.1328	0.2887
0.60	0.0856	0.3426	0.60	0.0982	0.3369
0.64	0.0544	0.3929	0.64	0.0693	0.3856
0.68	0.0281	0.4430	0.68	0.0456	0.4338
0.72	+ 0.0063	0.4920	0.72	0.0268	0.4806
0.76	- 0.0113	0.5391	0.76	0.0125	0.5250
0.80	0.0250	0.5831	0.80	+ 0.0024	0.5660
0.84	0.0352	0.6229	0.84	- 0.0039	0.6024
0.88	0.0422	0.6575	0.88	0.0067	0.6330
0.92	0.0466	0.6856	0.92	0.0066	0.6569
0.96	0.0493	0.7064	0.96	0.0043	0.6731
1.00	0.0508	0.7191	1.00	- 0.0006	0.6810
1.04	- 0.0523	+ 0.7234	1.04	+ 0.0035	+ 0.6803

## Bahn A, 3 (periodisch).

 $K = 13.6763$ .

$\psi$	$\xi$	$\eta$	$\psi$	$\xi$	$\eta$
0.00	+ 1.0000	0.0000	0.64	+ 0.0690	- 0.3857
0.02	0.9968	- 0.0000	0.66	0.0565	0.4100
0.04	0.9873	0.0000	0.68	0.0453	0.4340
0.06	0.9718	0.0000	0.70	0.0352	0.4576
0.08	0.9506	0.0001	0.72	0.0264	0.4808
0.10	0.9242	0.0004	0.74	0.0186	0.5034
0.12	0.8933	0.0009	0.76	0.0120	0.5253
0.14	0.8587	0.0018	0.78	0.0064	0.5463
0.16	0.8209	0.0034	0.80	+ 0.0018	0.5663
0.18	0.7807	0.0058	0.82	- 0.0018	0.5852
0.20	0.7388	0.0091	0.84	0.0045	0.6028
0.22	0.6958	0.0135	0.86	0.0064	0.6189
0.24	0.6524	0.0192	0.88	0.0074	0.6335
0.26	0.6091	0.0264	0.90	0.0077	0.6464
0.28	0.5663	0.0349	0.92	0.0074	0.6575
0.30	0.5244	0.0450	0.94	0.0065	0.6667
0.32	0.4838	0.0566	0.96	0.0052	0.6738
0.34	0.4446	0.0698	1.00	- 0.0016	0.6818
0.36	0.4070	0.0843	1.02	+ 0.0004	0.6826
0.38	0.3713	0.1002	Bahn A, 4. $K = 13.8$ .		
0.40	0.3374	0.1174	$\psi$	$\xi$	$\eta$
0.42	0.3054	0.1358			
0.44	0.2753	0.1553			
0.46	0.2471	0.1757	0.00	0.0000	+ 0.6578
0.48	0.2207	0.1970	0.04	- 0.0001	0.6538
0.50	0.1961	0.2191	0.08	0.0012	0.6421
0.52	0.1733	0.2418	0.12	0.0039	0.6232
0.54	0.1521	0.2651	0.16	0.0092	0.5976
0.56	0.1326	0.2888	0.20	0.0176	0.5664
0.58	0.1145	0.3128	0.24	0.0296	0.5305
0.60	0.0980	0.3370	0.28	0.0456	0.4909
0.62	+ 0.0828	- 0.3614	0.32	- 0.0663	+ 0.4486

$\psi$	$\xi$	$\eta$	$\psi$	$\xi$	$\eta$
0.36	-0.0918	+0.4047	0.52	-0.23783	+0.21451
0.40	0.1227	0.3601	0.56	0.29254	0.17686
0.44	0.1593	0.3156	0.60	0.35471	0.14260
0.48	0.2023	0.2721	0.64	0.42433	0.11240
0.52	0.2521	0.2306	0.68	0.50086	0.08683
0.56	0.3088	0.1916	0.72	0.58296	0.06613
0.60	0.3728	0.1562	0.76	0.66837	0.05017
0.64	0.4456	0.1247	0.80	0.75362	0.03813
0.68	0.5242	0.0979	0.84	0.83412	0.02915
0.72	0.6078	0.0758	0.88	0.90440	0.02160
0.76	0.6936	0.0582	0.92	0.95874	0.01435
0.80	0.7781	0.0443	0.96	0.99204	+0.00675
0.84	0.8563	0.0331	1.00	-1.00095	-0.00120
0.88	0.9225	0.0233			
0.92	0.9711	0.0140			
0.96	0.9975	+0.0049			
1.00	-0.9989	-0.0037			

Bahn A, 6.  $K = 14.2$ .

$\psi$	$\xi$	$\eta$	$\psi$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	+0.62380	0.00	0.0000	+0.5752
0.04	-0.00014	0.62009	0.04	-0.0001	0.5718
0.08	0.00101	0.60902	0.08	0.0010	0.5617
0.12	0.00365	0.59108	0.12	0.0032	0.5452
0.16	0.00849	0.56685	0.16	0.0076	0.5228
0.20	0.01624	0.53715	0.20	0.0144	0.4954
0.24	0.02739	0.50291	0.24	0.0244	0.4636
0.28	0.04240	0.46508	0.28	0.0379	0.4284
0.32	0.06160	0.42464	0.32	0.0553	0.3907
0.36	0.08564	0.38249	0.36	0.0771	0.3511
0.40	0.11473	0.33955	0.40	0.1037	0.3108
0.44	0.14943	0.29667	0.44	0.1356	0.2704
0.48	-0.18985	+0.25472	0.48	0.1734	0.2307
			0.52	0.2176	0.1927
			0.56	0.2687	0.1570
			0.60	0.3273	0.1245
			0.64	-0.3933	+0.0960

$\psi$	$\xi$	$\eta$	$\psi$	$\xi$	$\eta$
0.68	- 0.4654	+ 0.0722	0.40	- 0.1146	+ 0.3391
0.72	0.5461	0.0533	0.42	0.1311	0.3176
0.76	0.6301	0.0393	0.44	0.1492	0.2963
0.80	0.7157	0.0297	0.46	0.1688	0.2752
0.84	0.7987	0.0234	0.48	0.1900	0.2544
0.88	0.8742	0.0189	0.50	0.2129	0.2340
0.92	0.9364	0.0145	0.52	0.2375	0.2142
0.96	0.9797	0.0091	0.54	0.2639	0.1950
1.00	- 1.0000	+ 0.0024	0.56	0.2922	0.1766
			0.58	0.3223	0.1590
Bahn A, 7 (periodisch).			0.60	0.3543	0.1423
$K = 13.968.$			0.62	0.3882	0.1267
$\psi$	$\xi$	$\eta$	$\psi$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.0000	+ 0.6230	0.70	0.5408	0.0757
0.02	- 0.0000	0.6221	0.72	0.5824	0.0660
0.04	0.0001	0.6193	0.74	0.6249	0.0574
0.06	0.0005	0.6147	0.76	0.6678	0.0500
0.08	0.0011	0.6083	0.78	0.7107	0.0436
0.10	0.0021	0.6002	0.80	0.7531	0.0381
0.12	0.0036	0.5904	0.82	0.7943	0.0333
0.14	0.0057	0.5790	0.84	0.8336	0.0291
0.16	0.0085	0.5662	0.86	0.8704	0.0252
0.18	0.0120	0.5520	0.88	0.9039	0.0216
0.20	0.0162	0.5365	0.90	0.9335	0.0180
0.22	0.0213	0.5199	0.92	0.9584	0.0144
0.24	0.0274	0.5023	0.94	0.9781	0.0106
0.26	0.0343	0.4838	0.96	0.9919	0.0068
0.28	0.0423	0.4645	0.98	0.9996	+ 0.0028
0.30	0.0514	0.4446	1.00	- 1.0010	- 0.0011
0.32	0.0616	0.4241			
0.34	0.0729	0.4032			
0.36	0.0855	0.3820			
0.38	- 0.0994	+ 0.3606			

Bahn B, 1. $K = 14.$			$\psi$	$\xi$	$\eta$
$\psi$	$\xi$	$\eta$			
0.00	+ 1.0050	0.0000	0.66	+ 0.0632	+ 0.4221
0.02	1.0018	+ 0.0080	0.68	0.0508	0.4409
0.04	0.9923	0.0158	0.70	0.0394	0.4594
0.06	0.9766	0.0234	0.72	0.0290	0.4772
0.08	0.9554	0.0308	0.74	0.0194	0.4943
0.10	0.9291	0.0378	0.76	0.0108	0.5107
0.12	0.8983	0.0444	0.78	+ 0.0028	0.5263
0.14	0.8637	0.0509	0.80	- 0.0045	0.5408
0.16	0.8260	0.0574	0.82	0.0112	0.5543
0.18	0.7861	0.0639	0.84	0.0172	0.5666
0.20	0.7445	0.0706	0.86	0.0229	0.5776
0.22	0.7019	0.0778	0.88	0.0282	0.5872
0.24	0.6590	0.0856	0.90	0.0332	0.5955
0.26	0.6161	0.0941	0.92	0.0379	0.6023
0.28	0.5738	0.1034	0.94	0.0426	0.6075
0.30	0.5325	0.1137	1.00	0.0569	0.6139
0.32	0.4924	0.1250	1.02	0.0622	0.6129
0.34	0.4537	0.1372	1.04	- 0.0678	+ 0.6103
0.36	0.4167	0.1504			
0.38	0.3813	0.1646			
0.40	0.3478	0.1797			
0.42	0.3160	0.1956			
0.44	0.2860	0.2124			
0.46	0.2579	0.2298	0.00	+ 1.0050	0.0000
0.48	0.2316	0.2478	0.02	1.0018	+ 0.0080
0.50	0.2070	0.2664	0.04	0.9923	0.0158
0.52	0.1840	0.2853	0.06	0.9767	0.0234
0.54	0.1626	0.3047	0.08	0.9554	0.0308
0.56	0.1427	0.3242	0.10	0.9291	0.0377
0.58	0.1243	0.3439	0.12	0.8983	0.0443
0.60	0.1071	0.3636	0.14	0.8638	0.0508
0.62	0.0913	0.3832	0.16	0.8262	0.0571
0.64	+ 0.0766	+ 0.4027	0.18	+ 0.7865	+ 0.0636

Bahn B, 2. $K = 14.2.$			$\psi$	$\xi$	$\eta$
$\psi$	$\xi$	$\eta$			
0.00	+ 1.0050	0.0000			
0.02	1.0018	+ 0.0080			
0.04	0.9923	0.0158			
0.06	0.9766	0.0234			
0.08	0.9554	0.0308			
0.10	0.9291	0.0378			
0.12	0.8983	0.0444			
0.14	0.8637	0.0509			
0.16	0.8260	0.0574			
0.18	0.7861	0.0639			
0.20	0.7445	0.0706			
0.22	0.7019	0.0778			
0.24	0.6590	0.0856			
0.26	0.6161	0.0941			
0.28	0.5738	0.1034			
0.30	0.5325	0.1137			
0.32	0.4924	0.1250			
0.34	0.4537	0.1372			
0.36	0.4167	0.1504			
0.38	0.3813	0.1646			
0.40	0.3478	0.1797			
0.42	0.3160	0.1956			
0.44	0.2860	0.2124			
0.46	0.2579	0.2298			
0.48	0.2316	0.2478			
0.50	0.2070	0.2664			
0.52	0.1840	0.2853			
0.54	0.1626	0.3047			
0.56	0.1427	0.3242			
0.58	0.1243	0.3439			
0.60	0.1071	0.3636			
0.62	0.0913	0.3832			
0.64	+ 0.0766	+ 0.4027			

$\psi$	$\xi$	$\eta$	$\psi$	$\xi$	$\eta$
0.20	+ 0.7451	+ 0.0702	0.88	+ 0.0080	+ 0.5579
0.22	0.7027	0.0773	0.90	0.0053	0.5642
0.24	0.6601	0.0850	0.92	0.0030	0.5689
0.26	0.6175	0.0933	0.94	+ 0.0008	0.5721
0.28	0.5757	0.1025	0.96	- 0.0012	0.5739
0.30	0.5348	0.1126	0.98	0.0032	0.5739
0.32	0.4951	0.1236	1.00	0.0052	0.5723
0.34	0.4568	0.1355	1.02	0.0075	0.5691
0.36	0.4204	0.1484	1.04	0.0099	0.5644
0.38	0.3855	0.1623	1.06	0.0126	0.5582
0.40	0.3526	0.1770	1.08	- 0.0159	+ 0.5505
0.42	0.3215	0.1924			
0.44	0.2923	0.2087			
0.46	0.2649	0.2256	Bahn B, 3. $K = 14.20844$ .		
0.48	0.2393	0.2431			
0.50	0.2155	0.2610	$\psi$	$\xi$	$\eta$
0.52	0.1934	0.2793			
0.54	0.1729	0.2978	0.00	+ 1.0050	0.0000
0.56	0.1540	0.3167	0.02	1.0018	+ 0.0080
0.58	0.1365	0.3355	0.04	0.9923	0.0158
0.60	0.1204	0.3542	0.06	0.9767	0.0234
0.62	0.1058	0.3730	0.08	0.9554	0.0308
0.64	0.0924	0.3914	0.10	0.9291	0.0377
0.66	0.0801	0.4096	0.12	0.8983	0.0443
0.68	0.0691	0.4273	0.14	0.8638	0.0508
0.70	0.0592	0.4445	0.16	0.8262	0.0571
0.72	0.0502	0.4610	0.18	0.7865	0.0636
0.74	0.0422	0.4768	0.20	0.7451	0.0702
0.76	0.0352	0.4917	0.22	0.7027	0.0773
0.78	0.0289	0.5056	0.24	0.6601	0.0850
0.80	0.0235	0.5186	0.26	0.6176	0.0933
0.82	0.0188	0.5304	0.28	0.5758	0.1025
0.84	0.0147	0.5409	0.30	0.5349	0.1125
0.86	+ 0.0111	+ 0.5501	0.32	+ 0.4952	+ 0.1236

$\psi$	$\xi$	$\eta$	Bahn B, 4 (periodisch).		
			$K = 14.20862.$		
0.34	+ 0.4570	+ 0.1355			
0.36	0.4205	0.1484			
0.38	0.3857	0.1622			
0.40	0.3528	0.1770	0.00	+ 1.0050	0.0000
0.42	0.3217	0.1924	0.02	1.0018	+ 0.0080
0.44	0.2925	0.2087	0.04	0.9923	0.0158
0.46	0.2651	0.2255	0.06	0.9767	0.0234
0.48	0.2396	0.2428	0.08	0.9554	0.0307
0.50	0.2158	0.2608	0.10	0.9291	0.0377
0.52	0.1938	0.2791	0.12	0.8984	0.0444
0.54	0.1733	0.2976	0.14	0.8638	0.0508
0.56	0.1544	0.3163	0.16	0.8263	0.0572
0.58	0.1370	0.3352	0.18	0.7865	0.0636
0.60	0.1210	0.3539	0.20	0.7450	0.0703
0.62	0.1064	0.3726	0.22	0.7028	0.0773
0.64	0.0930	0.3910	0.24	0.6601	0.0850
0.66	0.0809	0.4091	0.26	0.6176	0.0933
0.68	0.0699	0.4268	0.28	0.5757	0.1025
0.70	0.0600	0.4439	0.30	0.5348	0.1125
0.72	0.0512	0.4603	0.32	0.4951	0.1235
0.74	0.0432	0.4760	0.34	0.4570	0.1355
0.76	0.0362	0.4909	0.36	0.4205	0.1484
0.78	0.0301	0.5048	0.38	0.3857	0.1622
0.80	0.0248	0.5177	0.40	0.3528	0.1769
0.82	0.0200	0.5294	0.42	0.3217	0.1924
0.84	0.0160	0.5398	0.44	0.2925	0.2086
0.86	0.0126	0.5488	0.46	0.2652	0.2255
0.88	0.0096	0.5566	0.48	0.2396	0.2429
0.90	0.0070	0.5628	0.50	0.2159	0.2608
0.92	0.0047	0.5675	0.52	0.1938	0.2791
0.94	0.0028	0.5706	0.54	0.1733	0.2976
0.96	+ 0.0008	0.5722	0.56	0.1544	0.3163
0.98	- 0.0010	0.5722	0.58	0.1370	0.3351
1.00	0.0030	0.5705	0.60	0.1210	0.3539
1.02	- 0.0049	+ 0.5673	0.62	+ 0.1064	+ 0.3726

$\psi$	$\xi$	$\eta$	$\psi$	$\xi$	$\eta$
0.64	+ 0.0930	+ 0.3910	0.20	+ 0.7815	+ 0.1943
0.66	0.0809	0.4091	0.22	0.7391	0.2072
0.68	0.0699	0.4267	0.24	0.6964	0.2191
0.70	0.0600	0.4439	0.26	0.6541	0.2306
0.72	0.0511	0.4603	0.28	0.6124	0.2415
0.74	0.0432	0.4761	0.30	0.5718	0.2521
0.76	0.0363	0.4909	0.32	0.5326	0.2626
0.78	0.0301	0.5048	0.34	0.4949	0.2729
0.80	0.0248	0.5176	0.36	0.4588	0.2831
0.82	0.0201	0.5293	0.38	0.4246	0.2934
0.84	0.0161	0.5398	0.40	0.3921	0.3036
0.86	0.0126	0.5489	0.42	0.3615	0.3139
0.88	0.0096	0.5565	0.44	0.3327	0.3241
0.90	0.0070	0.5627	0.46	0.3057	0.3344
0.92	0.0048	0.5675	0.48	0.2805	0.3446
0.94	0.0028	0.5706	0.50	0.2569	0.3546
0.96	+ 0.0009	0.5722	0.52	0.2349	0.3645
0.98	- 0.0010	0.5722	0.54	0.2146	0.3742
1.00	0.0029	0.5704	0.56	0.1956	0.3835
1.02	- 0.0049	+ 0.5672	0.58	0.1780	0.3924
			0.60	0.1618	0.4011
Bahn B, 5. $K = 14.7$ .			0.62	0.1467	0.4091
			0.64	0.1326	0.4167
$\psi$	$\xi$	$\eta$	$\psi$	$\xi$	$\eta$
0.00	+ 1.0453	0.0000	0.70	0.0963	0.4353
0.02	1.0421	+ 0.0239	0.72	0.0859	0.4400
0.04	1.0323	0.0474	0.74	0.0761	0.4439
0.06	1.0163	0.0701	0.76	0.0668	0.4469
0.08	0.9945	0.0919	0.78	0.0582	0.4491
0.10	0.9676	0.1124	0.80	0.0499	0.4504
0.12	0.9363	0.1315	0.82	0.0419	0.4506
0.14	0.9012	0.1492	0.84	0.0341	0.4499
0.16	0.8633	0.1654	0.86	0.0265	0.4483
0.18	+ 0.8231	+ 0.1804	0.88	+ 0.0189	+ 0.4457

$\psi$	$\xi$	$\eta$	$\psi$	$\xi$	$\eta$
0.90	+ 0.0114	+ 0.4423	0.48	+ 0.2767	+ 0.3495
0.92	+ 0.0036	0.4378	0.50	0.2529	0.3600
0.94	- 0.0042	0.4325	0.52	0.2306	0.3703
0.96	0.0124	0.4263	0.54	0.2097	0.3805
0.98	0.0208	0.4193	0.56	0.1904	0.3905
1.00	- 0.0297	+ 0.4116	0.58	0.1723	0.4000
			0.60	0.1556	0.4092
Bahn B, 6. $K = 14.6.$			0.62	0.1400	0.4178
			0.64	0.1255	0.4260
$\psi$	$\xi$	$\eta$	0.66	0.1119	0.4335
			0.68	0.0994	0.4403
0.00	+ 1.0453	0.0000	0.70	0.0876	0.4465
0.02	1.0421	+ 0.0239	0.72	0.0765	0.4520
0.04	1.0323	0.0474	0.74	0.0660	0.4566
0.06	1.0162	0.0702	0.76	0.0561	0.4602
0.08	0.9946	0.0920	0.78	0.0467	0.4632
0.10	0.9676	0.1125	0.80	0.0376	0.4651
0.12	0.9362	0.1317	0.82	0.0288	0.4661
0.14	0.9011	0.1494	0.84	0.0202	0.4660
0.16	0.8631	0.1658	0.86	0.0116	0.4652
0.18	0.8229	0.1809	0.88	+ 0.0031	0.4634
0.20	0.7811	0.1949	0.90	- 0.0055	0.4605
0.22	0.7386	0.2079	0.92	- 0.0143	+ 0.4568
0.24	0.6958	0.2201		Bahn B, 7. $K = 14.47625.$	
0.26	0.6534	0.2317			
0.28	0.6116	0.2429	$\psi$	$\xi$	$\eta$
0.30	0.5708	0.2538	0.00	+ 1.0453	0.0000
0.32	0.5313	0.2644	0.02	1.0421	+ 0.0239
0.34	0.4933	0.2750	0.04	1.0323	0.0474
0.36	0.4571	0.2856	0.06	1.0162	0.0702
0.38	0.4225	0.2962	0.08	0.9946	0.0920
0.40	0.3897	0.3068	0.10	0.9676	0.1126
0.42	0.3588	0.3175	0.12	+ 0.9362	+ 0.1319
0.44	0.3298	0.3281			
0.46	+ 0.3024	+ 0.3388			

$\psi$	$\xi$	$\eta$	$\psi$	$\xi$	$\eta$
0.14	+ 0.9010	+ 0.1497	0.84	+ 0.0037	+ 0.4860
0.16	0.8629	0.1663	0.86	- 0.0059	0.4860
0.18	0.8226	0.1816	0.88	0.0156	0.4850
0.20	0.7808	0.1956	0.90	- 0.0253	+ 0.4830
0.22	0.7381	0.2088			
0.24	0.6952	0.2213	Bahn B, 8. $K = 14.47930.$		
0.26	0.6525	0.2331			
0.28	0.6105	0.2445			
0.30	0.5694	0.2557			
0.32	0.5297	0.2667	0.00	+ 1.0454	0.0000
0.34	0.4915	0.2777	0.02	1.0421	+ 0.0239
0.36	0.4549	0.2886	0.04	1.0323	0.0474
0.38	0.4202	0.2997	0.06	1.0162	0.0702
0.40	0.3869	0.3107	0.08	0.9946	0.0920
0.42	0.3555	0.3219	0.10	0.9676	0.1126
0.44	0.3261	0.3331	0.12	0.9362	0.1319
0.46	0.2984	0.3443	0.14	0.9011	0.1497
0.48	0.2724	0.3555	0.16	0.8630	0.1662
0.50	0.2480	0.3666	0.18	0.8226	0.1815
0.52	0.2253	0.3777	0.20	0.7808	0.1956
0.54	0.2039	0.3885	0.22	0.7381	0.2088
0.56	0.1840	0.3991	0.24	0.6952	0.2212
0.58	0.1655	0.4094	0.26	0.6525	0.2331
0.60	0.1482	0.4191	0.28	0.6105	0.2445
0.62	0.1320	0.4286	0.30	0.5695	0.2557
0.64	0.1169	0.4376	0.32	0.5298	0.2667
0.66	0.1027	0.4459	0.34	0.4915	0.2776
0.68	0.0894	0.4536	0.36	0.4549	0.2886
0.70	0.0769	0.4606	0.38	0.4201	0.2996
0.72	0.0652	0.4667	0.40	0.3870	0.3107
0.74	0.0540	0.4722	0.42	0.3558	0.3218
0.76	0.0433	0.4768	0.44	0.3263	0.3330
0.78	0.0329	0.4805	0.46	0.2985	0.3442
0.80	0.0230	0.4833	0.48	0.2725	0.3554
0.82	+ 0.0133	+ 0.4850	0.50	+ 0.2482	+ 0.3665

$\psi$	$\xi$	$\eta$	$\psi$	$\xi$	$\eta$
0.52	+ 0.2254	+ 0.3775	0.18	+ 0.8226	+ 0.1815
0.54	0.2041	0.3883	0.20	0.7807	0.1956
0.56	0.1843	0.3988	0.22	0.7381	0.2088
0.58	0.1657	0.4091	0.24	0.6952	0.2212
0.60	0.1484	0.4189	0.26	0.6525	0.2331
0.62	0.1322	0.4283	0.28	0.6105	0.2445
0.64	0.1171	0.4372	0.30	0.5695	0.2557
0.66	0.1030	0.4455	0.32	0.5298	0.2667
0.68	0.0897	0.4532	0.34	0.4915	0.2776
0.70	0.0772	0.4601	0.36	0.4549	0.2886
0.72	0.0655	0.4664	0.38	0.4201	0.2996
0.74	0.0543	0.4718	0.40	0.3870	0.3106
0.76	0.0435	0.4763	0.42	0.3558	0.3218
0.78	0.0333	0.4800	0.44	0.3263	0.3330
0.80	0.0233	0.4828	0.46	0.2985	0.3442
0.82	0.0137	0.4846	0.48	0.2725	0.3554
0.84	+ 0.0041	0.4855	0.50	0.2482	0.3665
0.86	- 0.0054	0.4855	0.52	0.2254	0.3775
0.88	0.0151	0.4844	0.54	0.2041	0.3883
0.90	- 0.0249	+ 0.4825	0.56	0.1843	0.3988
			0.58	0.1657	0.4091

Bahn B, 9 (periodisch).

 $K = 14.47946.$ 

$\psi$	$\xi$	$\eta$	$\psi$	$\xi$	$\eta$
0.00	+ 1.0454	0.0000	0.70	0.0772	0.4601
0.02	1.0421	+ 0.0239	0.72	0.0655	0.4664
0.04	1.0323	0.0474	0.74	0.0543	0.4718
0.06	1.0162	0.0702	0.76	0.0436	0.4763
0.08	0.9946	0.0920	0.78	0.0333	0.4800
0.10	0.9676	0.1126	0.80	0.0234	0.4828
0.12	0.9362	0.1319	0.82	0.0137	0.4846
0.14	0.9011	0.1497	0.84	+ 0.0041	0.4855
0.16	+ 0.8630	+ 0.1662	0.86	- 0.0054	+ 0.4855

$\psi$	$\xi$	$\eta$	$\psi$	$\xi$	$\eta$
0.88	-0.0151	+0.4844	0.56	+0.1943	+0.6534
0.90	-0.0249	+0.4825	0.58	0.1721	0.6656
Bahn B, 10. $K = 13.2.$					
			0.60	0.1511	0.6770
			0.62	0.1312	0.6875
			0.64	0.1123	0.6971
$\psi$	$\xi$	$\eta$	0.66	0.0944	0.7057
			0.68	0.0771	0.7132
0.00	+1.1276	0.0000	0.70	0.0606	0.7196
0.02	1.1242	+0.0400	0.72	0.0447	0.7250
0.04	1.1142	0.0796	0.74	0.0291	0.7290
0.06	1.0977	0.1182	0.76	+0.0139	0.7317
0.08	1.0752	0.1554	0.78	-0.0012	0.7333
0.10	1.0475	0.1908	0.80	0.0162	0.7334
0.12	1.0147	0.2248	0.82	-0.0315	+0.7324
0.14	0.9782	0.2566			
0.16	0.9383	0.2863	Bahn B, 11. $K = 13.25.$		
0.18	0.8960	0.3142			
0.20	0.8520	0.3402	$\psi$	$\xi$	$\eta$
0.22	0.8069	0.3645			
0.24	0.7613	0.3874	0.00	+1.1276	0.0000
0.26	0.7158	0.4088	0.02	1.1242	+0.0400
0.28	0.6708	0.4291	0.04	1.1142	0.0795
0.30	0.6266	0.4485	0.06	1.0977	0.1181
0.32	0.5836	0.4673	0.08	1.0752	0.1553
0.34	0.5419	0.4852	0.10	1.0473	0.1909
0.36	0.5018	0.5027	0.12	1.0147	0.2245
0.38	0.4634	0.5196	0.14	0.9781	0.2562
0.40	0.4266	0.5362	0.16	0.9384	0.2859
0.42	0.3917	0.5523	0.18	0.8961	0.3137
0.44	0.3585	0.5682	0.20	0.8521	0.3395
0.46	0.3271	0.5836	0.22	0.8071	0.3636
0.48	0.2974	0.5986	0.24	0.7615	0.3863
0.50	0.2694	0.6131	0.26	0.7161	0.4075
0.52	0.2429	0.6271	0.28	0.6712	0.4277
0.54	+0.2179	+0.6406	0.30	+0.6270	+0.4468

$\psi$	$\xi$	$\eta$	$\psi$	$\xi$	$\eta$
0.32	+ 0.5841	+ 0.4652	0.08	+ 1.0752	+ 0.1552
0.34	0.5426	0.4828	0.10	1.0473	0.1907
0.36	0.5025	0.5001	0.12	1.0147	0.2243
0.38	0.4642	0.5167	0.14	0.9782	0.2560
0.40	0.4277	0.5330	0.16	0.9384	0.2856
0.42	0.3929	0.5487	0.18	0.8962	0.3133
0.44	0.3598	0.5641	0.20	0.8522	0.3390
0.46	0.3284	0.5791	0.22	0.8072	0.3630
0.48	0.2986	0.5937	0.24	0.7618	0.3855
0.50	0.2708	0.6078	0.26	0.7164	0.4066
0.52	0.2445	0.6214	0.28	0.6715	0.4266
0.54	0.2197	0.6344	0.30	0.6275	0.4455
0.56	0.1962	0.6467	0.32	0.5846	0.4637
0.58	0.1739	0.6584	0.34	0.5431	0.4812
0.60	0.1530	0.6692	0.36	0.5032	0.4981
0.62	0.1332	0.6793	0.38	0.4650	0.5145
0.64	0.1143	0.6884	0.40	0.4284	0.5304
0.66	0.0964	0.6965	0.42	0.3937	0.5459
0.68	0.0792	0.7036	0.44	0.3607	0.5610
0.70	0.0628	0.7095	0.46	0.3295	0.5756
0.72	0.0468	0.7143	0.48	0.2999	0.5899
0.74	0.0313	0.7179	0.50	0.2721	0.6037
0.76	0.0160	0.7203	0.52	0.2458	0.6168
0.78	+ 0.0009	0.7214	0.54	0.2210	0.6295
0.80	- 0.0142	0.7213	0.56	0.1976	0.6415
0.82	- 0.0295	+ 0.7201	0.58	0.1755	0.6528
			0.60	0.1546	0.6632
Bahn B, 12. $K = 13.28918.$			0.62	0.1348	0.6729
			0.64	0.1161	0.6817

$\psi$	$\xi$	$\eta$	$\psi$	$\xi$	$\eta$
0.78	+ 0.0027	+ 0.7121	0.54	+ 0.2208	+ 0.6299
0.80	- 0.0124	0.7118	0.56	0.1974	0.6420
0.82	- 0.0276	+ 0.7100	0.58	0.1753	0.6532
			0.60	0.1544	0.6638
Bahn B, 13. $K = 13.28573$ .			0.62	0.1346	0.6735
			0.64	0.1158	0.6823
$\psi$	$\xi$	$\eta$	0.66	0.0980	0.6900
			0.68	0.0809	0.6967
0.00	+ 1.1276	0.0000	0.70	0.0644	0.7024
0.02	1.1242	+ 0.0400	0.72	0.0485	0.7068
0.04	1.1141	0.0795	0.74	0.0329	0.7101
0.06	1.0976	0.1180	0.76	0.0177	0.7121
0.08	1.0752	0.1553	0.78	+ 0.0025	0.7130
0.10	1.0473	0.1907	0.80	- 0.0126	0.7126
0.12	1.0147	0.2244	0.82	0.0279	0.7109
0.14	0.9782	0.2560	0.84	- 0.0433	+ 0.7080
0.16	0.9384	0.2856			
0.18	0.8962	0.3133	Bahn B, 14 (periodisch).		
0.20	0.8522	0.3390	$K = 13.28676$ .		
0.22	0.8072	0.3630	$\psi$	$\xi$	$\eta$
0.24	0.7617	0.3855			
0.26	0.7163	0.4067			
0.28	0.6714	0.4266	0.00	+ 1.1276	0.0000
0.30	0.6274	0.4456	0.02	1.1242	+ 0.0400
0.32	0.5845	0.4638	0.04	1.1141	0.0795
0.34	0.5430	0.4813	0.06	1.0976	0.1180
0.36	0.5030	0.4983	0.08	1.0752	0.1553
0.38	0.4647	0.5147	0.10	1.0473	0.1907
0.40	0.4282	0.5306	0.12	1.0147	0.2244
0.42	0.3934	0.5461	0.14	0.9782	0.2560
0.44	0.3605	0.5612	0.16	0.9384	0.2856
0.46	0.3292	0.5760	0.18	0.8962	0.3133
0.48	0.2997	0.5902	0.20	0.8522	0.3390
0.50	0.2718	0.6040	0.22	0.8072	0.3630
0.52	+ 0.2455	+ 0.6172	0.24	+ 0.7617	+ 0.3855

$\psi$	$\xi$	$\eta$	Bahn B, 15. $K = 10.25.$		
			$\psi$	$\xi$	$\eta$
0.26	+ 0.7163	+ 0.4067	0.00	+ 1.2552	0.0000
0.28	0.6714	0.4266	0.02	1.2518	+ 0.0589
0.30	0.6274	0.4456	0.04	1.2419	0.1176
0.32	0.5845	0.4638	0.06	1.2255	0.1757
0.34	0.5431	0.4813	0.08	1.2031	0.2332
0.36	0.5031	0.4982	0.10	1.1754	0.2898
0.38	0.4649	0.5146	0.12	1.1428	0.3457
0.40	0.4284	0.5305	0.14	1.1061	0.4007
0.42	0.3936	0.5460	0.16	1.0660	0.4552
0.44	0.3607	0.5611	0.18	1.0234	0.5090
0.46	0.3294	0.5759	0.20	0.9789	0.5626
0.48	0.2999	0.5901	0.22	0.9335	0.6161
0.50	0.2720	0.6039	0.24	0.8878	0.6699
0.52	0.2457	0.6171	0.26	0.8424	0.7244
0.54	0.2208	0.6298	0.28	0.7983	0.7796
0.56	0.1975	0.6419	0.30	0.7559	0.8360
0.58	0.1754	0.6531	0.32	0.7160	0.8938
0.60	0.1545	0.6637	0.34	0.6792	0.9534
0.62	0.1347	0.6733	0.36	0.6463	1.0144
0.64	0.1159	0.6821	0.38	0.6181	1.0774
0.66	0.0980	0.6898	0.40	0.5953	1.1423
0.68	0.0809	0.6965	0.42	0.5788	1.2089
0.70	0.0644	0.7021	0.44	0.5699	1.2770
0.72	0.0485	0.7066	0.46	0.5696	1.3462
0.74	0.0329	0.7099	0.48	0.5795	1.4156
0.76	0.0177	0.7119	0.50	0.6007	1.4841
0.78	+ 0.0025	0.7128	0.52	+ 0.6327	+ 1.5509
0.80	- 0.0126	0.7124			
0.82	0.0279	0.7107			
0.84	- 0.0433	+ 0.7078			

Bahn B, 16.  $K = 10.0.$ 

$\psi$	$\xi$	$\eta$
0.00	+ 1.1855	0.0000
0.02	+ 1.1821	+ 0.0500

$\psi$	$\xi$	$\eta$	$\psi$	$\xi$	$\eta$
0.04	+ 1.1719	+ 0.0999	0.06	+ 1.1553	+ 0.1444
0.06	1.1554	0.1493	0.08	1.1327	0.1905
0.08	1.1325	0.1979	0.10	1.1046	0.2353
0.10	1.1044	0.2456	0.12	1.0716	0.2783
0.12	1.0712	0.2926	0.14	1.0344	0.3196
0.14	1.0336	0.3388	0.16	0.9939	0.3591
0.16	0.9924	0.3843	0.18	0.9508	0.3968
0.18	0.9484	0.4293	0.20	0.9057	0.4329
0.20	0.9023	0.4739	0.22	0.8594	0.4675
0.22	0.8546	0.5185	0.24	0.8125	0.5009
0.24	0.8062	0.5633	0.26	0.7656	0.5333
0.26	0.7578	0.6086	0.28	0.7191	0.5648
0.28	0.7096	0.6546	0.30	0.6734	0.5955
0.30	0.6624	0.7019	0.32	0.6290	0.6257
0.32	0.6166	0.7504	0.34	0.5859	0.6555
0.34	0.5728	0.8005	0.36	0.5447	0.6850
0.36	0.5313	0.8525	0.38	0.5054	0.7143
0.38	0.4925	0.9064	0.40	0.4679	0.7434
0.40	0.4569	0.9623	0.42	0.4328	0.7723
0.42	0.4251	1.0207	0.44	0.3998	0.8010
0.44	0.3977	1.0812	0.46	0.3691	0.8294
0.46	0.3754	1.1441	0.48	0.3407	0.8573
0.48	0.3590	1.2092	0.50	0.3148	0.8849
0.50	0.3487	1.2762	0.52	0.2911	0.9118
0.52	0.3478	1.3450	0.54	0.2700	0.9379
0.54	0.3554	1.4145	0.56	0.2512	0.9630
0.56	+ 0.3735	+ 1.4841	0.58	0.2349	0.9870
			0.60	0.2209	1.0095
Bahn B, 17. $K = 12.0.$			0.62	0.2090	1.0304
			0.64	0.1994	1.0494

$\psi$	$\xi$	$\eta$	$\psi$	$\xi$	$\eta$
0.76	+ 0.1789	+ 1.1094	0.50	+ 0.3160	+ 0.8523
0.78	0.1796	1.1087	0.52	0.2918	0.8763
0.80	0.1808	1.1049	0.54	0.2698	0.8994
0.82	0.1819	1.0976	0.56	0.2499	0.9214
0.84	+ 0.1830	+ 1.0871	0.58	0.2323	0.9423
			0.60	0.2166	0.9617
Bahn B, 18. $K = 12.2.$			0.62	0.2029	0.9795
			0.64	0.1911	0.9955
$\psi$	$\xi$	$\eta$	$\psi$	$\xi$	$\eta$
0.00	+ 1.1855	0.0000	0.66	0.1810	1.0096
0.02	1.1821	+ 0.0485	0.68	0.1727	1.0213
0.04	1.1719	0.0966	0.70	0.1656	1.0308
0.06	1.1553	0.1439	0.72	0.1597	1.0378
0.08	1.1327	0.1898	0.74	0.1550	1.0421
0.10	1.1046	0.2343	0.76	0.1510	1.0436
0.12	1.0716	0.2769	0.78	0.1476	1.0424
0.14	1.0345	0.3177	0.80	+ 0.1446	+ 1.0383
0.16	0.9941	0.3566			
0.18	0.9510	0.3937			
0.20	0.9061	0.4290			
0.22	0.8599	0.4627			
0.24	0.8132	0.4951			
0.26	0.7665	0.5262			
0.28	0.7202	0.5562			
0.30	0.6747	0.5856			
0.32	0.6304	0.6142			
0.34	0.5877	0.6422			
0.36	0.5466	0.6698			
0.38	0.5073	0.6972			
0.40	0.4701	0.7239			
0.42	0.4348	0.7505			
0.44	0.4018	0.7767			
0.46	0.3710	0.8024			
0.48	+ 0.3424	+ 0.8277			
			0.00	+ 1.1855	0.0000
			0.02	1.1820	+ 0.0483
			0.04	1.1719	0.0962
			0.06	1.1553	0.1432
			0.08	1.1327	0.1888
			0.10	1.1046	0.2327
			0.12	1.0717	0.2748
			0.14	1.0347	0.3148
			0.16	0.9943	0.3529
			0.18	0.9514	0.3889
			0.20	0.9067	0.4230
			0.22	0.8607	0.4554
			0.24	0.8143	0.4862
			0.26	+ 0.7678	+ 0.5155

$\psi$	$\xi$	$\eta$	$\psi$	$\xi$	$\eta$
0.28	+ 0.7218	+ 0.5437	0.12	+ 1.0718	+ 0.2713
0.30	0.6767	0.5708	0.14	1.0349	0.3102
0.32	0.6328	0.5971	0.16	0.9947	0.3468
0.34	0.5903	0.6225	0.18	0.9521	0.3811
0.36	0.5495	0.6475	0.20	0.9076	0.4133
0.38	0.5105	0.6716	0.22	0.8621	0.4434
0.40	0.4734	0.6954	0.24	0.8160	0.4717
0.42	0.4384	0.7186	0.26	0.7701	0.4982
0.44	0.4054	0.7413	0.28	0.7247	0.5233
0.46	0.3744	0.7634	0.30	0.6802	0.5469
0.48	0.3456	0.7846	0.32	0.6369	0.5693
0.50	0.3188	0.8053	0.34	0.5950	0.5908
0.52	0.2940	0.8251	0.36	0.5549	0.6113
0.54	0.2711	0.8438	0.38	0.5164	0.6309
0.56	0.2502	0.8616	0.40	0.4799	0.6496
0.58	0.2310	0.8782	0.42	0.4453	0.6676
0.60	0.2137	0.8933	0.44	0.4125	0.6848
0.62	0.1979	0.9074	0.46	0.3819	0.7011
0.64	0.1837	0.9190	0.48	0.3530	0.7166
0.66	0.1708	0.9292	0.50	0.3260	0.7312
0.68	0.1591	0.9374	0.52	0.3008	0.7447
0.70	0.1486	0.9435	0.54	0.2772	0.7573
0.72	0.1391	0.9477	0.56	0.2554	0.7686
0.74	+ 0.1302	+ 0.9495	0.58	0.2349	0.7788
			0.60	0.2160	0.7877
Bahn B, 20. $K = 13.0$ .			0.62	0.1983	0.7951
			0.64	0.1818	0.8012

Bahn B, 21.  $K = 10.0$ .

$\psi$	$\xi$	$\eta$
0.00	+ 1.1276	0.0000
0.02	1.1243	+ 0.0412
0.04	1.1141	0.0822
0.06	1.0976	0.1226
0.08	1.0750	0.1624
0.10	1.0466	0.2013
0.12	1.0134	0.2395
0.14	.9758	0.2768
0.16	0.9345	0.3133
0.18	0.8902	0.3493
0.20	0.8436	0.3849
0.22	0.7954	0.4204
0.24	0.7461	0.4559
0.26	0.6963	0.4919
0.28	0.6467	0.5285
0.30	0.5974	0.5660
0.32	0.5491	0.6046
0.34	0.5018	0.6445
0.36	0.4561	0.6859
0.38	0.4121	0.7290
0.40	0.3698	0.7738
0.42	0.3299	0.8206
0.44	0.2924	0.8693
0.46	0.2576	0.9203
0.48	0.2257	0.9734
0.50	0.1973	1.0287
0.52	0.1727	1.0864
0.54	0.1526	1.1461
0.56	0.1377	1.2079
0.58	0.1284	1.2718
0.60	0.1261	1.3369
0.62	0.1317	1.4030
0.64	+ 0.1463	+ 1.4693

Bahn B, 22.  $K = 12.0$ .

$\psi$	$\xi$	$\eta$
0.00	+ 1.1276	0.0000
0.02	1.1242	+ 0.0404
0.04	1.1141	0.0805
0.06	1.0977	0.1198
0.08	1.0751	0.1580
0.10	1.0471	0.1949
0.12	1.0143	0.2302
0.14	0.9772	0.2641
0.16	0.9369	0.2963
0.18	0.8939	0.3271
0.20	0.8489	0.3565
0.22	0.8025	0.3848
0.24	0.7555	0.4122
0.26	0.7084	0.4388
0.28	0.6615	0.4648
0.30	0.6154	0.4905
0.32	0.5702	0.5160
0.34	0.5263	0.5414
0.36	0.4838	0.5669
0.38	0.4430	0.5925
0.40	0.4038	0.6182
0.42	0.3664	0.6442
0.44	0.3309	0.6705
0.46	0.2972	0.6968
0.48	0.2653	0.7233
0.50	0.2353	0.7500
0.52	0.2071	0.7765
0.54	0.1808	0.8031
0.56	0.1562	0.8294
0.58	0.1335	0.8554
0.60	0.1125	0.8808
0.62	0.0933	0.9057
0.64	+ 0.0758	+ 0.9297

$\psi$	$\xi$	$\eta$	$\psi$	$\xi$	$\eta$
0.66	+ 0.0599	+ 0.9527	0.32	+ 0.5590	+ 0.5593
0.68	0.0457	0.9745	0.34	0.5132	0.5916
0.70	0.0330	0.9950	0.36	0.4691	0.6246
0.72	0.0218	1.0138	0.38	0.4264	0.6585
0.74	0.0118	1.0309	0.40	0.3856	0.6931
0.76	+ 0.0032	1.0461	0.42	0.3466	0.7287
0.78	- 0.0044	1.0590	0.44	0.3096	0.7653
0.80	0.0111	1.0698	0.46	0.2747	0.8028
0.82	0.0171	1.0781	0.48	0.2420	0.8413
0.84	0.0226	1.0838	0.50	0.2117	0.8805
0.86	0.0278	1.0870	0.52	0.1838	0.9207
0.88	0.0330	1.0877	0.54	0.1585	0.9616
0.90	0.0382	1.0857	0.56	0.1361	1.0031
0.92	- 0.0439	+ 1.0810	0.58	0.1166	1.0449
			0.60	0.1003	1.0869

Bahn B, 23.  $K = 11.0.$ 

$\psi$	$\xi$	$\eta$			
0.00	+ 1.1276	0.0000	0.62	0.0875	1.1287
0.02	1.1242	+ 0.0409	0.64	0.0782	1.1703
0.04	1.1142	0.0814	0.66	0.0729	1.2110
0.06	1.0976	0.1213	0.68	0.0716	1.2504

0.00	+ 1.1276	0.0000	0.70	+ 0.0745	+ 1.2881
0.02	1.1242	+ 0.0409			
0.04	1.1142	0.0814			
0.06	1.0976	0.1213			
0.08	1.0749	0.1602			
0.10	1.0468	0.1982			
0.12	1.0137	0.2349			
0.14	0.9764	0.2704			
0.16	0.9356	0.3049			
0.18	0.8918	0.3382			
0.20	0.8460	0.3706			
0.22	0.7987	0.4024			
0.24	0.7505	0.4338			
0.26	0.7020	0.4650			
0.28	0.6537	0.4961			
0.30	+ 0.6059	+ 0.5275			

Bahn B, 24.  $K = 11.75.$ 

$\psi$	$\xi$	$\eta$
0.00	+ 1.1276	0.0000
0.02	1.1243	+ 0.0406
0.04	1.1142	0.0808
0.06	1.0976	0.1202
0.08	1.0751	0.1588
0.10	1.0470	0.1957
0.12	1.0141	0.2314
0.14	0.9771	0.2656
0.16	+ 0.9366	+ 0.2984

$\psi$	$\xi$	$\eta$	Bahn B, 25. $K = 11.85$ .		
			$\psi$	$\xi$	$\eta$
0.18	+ 0.8933	+ 0.3298	0.00	+ 1.1276	0.0000
0.20	0.8482	0.3600	0.02	1.1242	+ 0.0405
0.22	0.8016	0.3891	0.04	1.1142	0.0806
0.24	0.7544	0.4174	0.06	1.0977	0.1200
0.26	0.7069	0.4451	0.08	1.0751	0.1583
0.28	0.6596	0.4725	0.10	1.0471	0.1953
0.30	0.6131	0.4995	0.12	1.0142	0.2309
0.32	0.5675	0.5266	0.14	0.9772	0.2650
0.34	0.5231	0.5537	0.16	0.9368	0.2975
0.36	0.4802	0.5809	0.18	0.8936	0.3287
0.38	0.4389	0.6084	0.20	0.8485	0.3586
0.40	0.3993	0.6363	0.22	0.8021	0.3873
0.42	0.3614	0.6646	0.24	0.7549	0.4152
0.44	0.3255	0.6932	0.26	0.7076	0.4425
0.46	0.2914	0.7222	0.28	0.6606	0.4693
0.48	0.2592	0.7515	0.30	0.6142	0.4958
0.50	0.2290	0.7810	0.32	0.5688	0.5222
0.52	0.2007	0.8107	0.34	0.5246	0.5486
0.54	0.1744	0.8405	0.36	0.4819	0.5752
0.56	0.1501	0.8701	0.38	0.4407	0.6019
0.58	0.1277	0.8995	0.40	0.4013	0.6289
0.60	0.1074	0.9286	0.42	0.3637	0.6561
0.62	0.0892	0.9572	0.44	0.3279	0.6838
0.64	0.0729	0.9850	0.46	0.2939	0.7117
0.66	0.0586	1.0118	0.48	0.2620	0.7399
0.68	0.0463	1.0375	0.50	0.2318	0.7682
0.70	0.0360	1.0616	0.52	0.2036	0.7966
0.72	0.0276	1.0842	0.54	0.1773	0.8251
0.74	0.0210	1.1047	0.56	0.1528	0.8532
0.76	0.0161	1.1230	0.58	0.1304	0.8813
0.78	0.0127	1.1389	0.60	0.1098	0.9089
0.80	0.0107	1.1522	0.62	0.0911	0.9359
0.82	0.0098	1.1624	0.64	+ 0.0742	+ 0.9621
0.84	0.0098	1.1698			
0.86	+ 0.0103	+ 1.1740			

$\psi$	$\xi$	$\eta$	$\psi$	$\xi$	$\eta$
0.66	+ 0.0593	+ 0.9873	0.52	+ 0.2020	+ 0.8037
0.68	0.0462	1.0114	0.54	0.1757	0.8328
0.70	0.0348	1.0340	0.56	0.1512	0.8618
0.72	+ 0.0251	+ 1.0549	0.58	0.1289	0.8905
			0.60	0.1084	0.9189
Bahn B, 26. $K = 11.80.$			0.62	0.0898	0.9466
			0.64	0.0733	0.9737
$\psi$	$\xi$	$\eta$			
0.00	+ 1.1276	0.0000	0.70	0.0350	1.0479
0.02	1.1243	+ 0.0406	0.72	0.0259	1.0698
0.04	1.1141	0.0807	0.74	0.0186	1.0896
0.06	1.0976	0.1201	0.76	0.0128	1.1073
0.08	1.0751	0.1585	0.78	0.0086	1.1226
0.10	1.0470	0.1955	0.80	0.0055	1.1353
0.12	1.0142	0.2312	0.82	0.0035	1.1453
0.14	0.9771	0.2653	0.84	0.0022	1.1523
0.16	0.9366	0.2980	0.86	0.0015	1.1565
0.18	0.8935	0.3292	0.88	0.0009	1.1574
0.20	0.8483	0.3593	0.90	+ 0.0005	1.1554
0.22	0.8018	0.3882	0.92	- 0.0002	+ 1.1502
0.24	0.7546	0.4164			
0.26	0.7072	0.4439	Bahn B, 27. $K = 11.8061.$		
0.28	0.6600	0.4709			
$\psi$	$\xi$	$\eta$			
0.30	0.6136	0.4977			
0.32	0.5680	0.5244			
0.34	0.5238	0.5511	0.00	+ 1.1276	0.0000
0.36	0.4809	0.5780	0.02	1.1243	+ 0.0405
0.38	0.4397	0.6052	0.04	1.1142	0.0807
0.40	0.4002	0.6327	0.06	1.0976	0.1201
0.42	0.3625	0.6604	0.08	1.0751	0.1584
0.44	0.3266	0.6886	0.10	1.0470	0.1955
0.46	0.2925	0.7170	0.12	1.0142	0.2311
0.48	0.2604	0.7457	0.14	0.9771	0.2653
0.50	+ 0.2303	+ 0.7747	0.16	+ 0.9366	+ 0.2979

$\psi$	$\xi$	$\eta$	$\psi$	$\xi$	$\eta$
0.18	+ 0.8935	+ 0.3292	0.88	- 0.0002	+ 1.1550
0.20	0.8483	0.3592	0.90	- 0.0009	+ 1.1530
0.22	0.8018	0.3882			
0.24	0.7546	0.4163			
0.26	0.7072	0.4437	Bahn B, 28 (periodisch).		
0.28	0.6601	0.4707	$K = 11.8055.$		
0.30	0.6137	0.4975			
0.32	0.5681	0.5242			
0.34	0.5238	0.5509			
0.36	0.4810	0.5778	0.00	+ 1.1276	0.0000
0.38	0.4398	0.6049	0.02	1.1243	+ 0.0405
0.40	0.4003	0.6322	0.04	1.1142	0.0807
0.42	0.3626	0.6599	0.06	1.0976	0.1201
0.44	0.3267	0.6881	0.08	1.0751	0.1584
0.46	0.2927	0.7165	0.10	1.0470	0.1955
0.48	0.2606	0.7451	0.12	1.0142	0.2311
0.50	0.2304	0.7739	0.14	0.9771	0.2653
0.52	0.2021	0.8028	0.16	0.9366	0.2979
0.54	0.1758	0.8318	0.18	0.8935	0.3292
0.56	0.1514	0.8607	0.20	0.8483	0.3592
0.58	0.1290	0.8894	0.22	0.8018	0.3882
0.60	0.1085	0.9177	0.24	0.7546	0.4163
0.62	0.0900	0.9454	0.26	0.7072	0.4437
0.64	0.0733	0.9722	0.28	0.6601	0.4707
0.66	0.0587	0.9982	0.30	0.6137	0.4975
0.68	0.0460	1.0229	0.32	0.5681	0.5242
0.70	0.0350	1.0462	0.34	0.5238	0.5509
0.72	0.0260	1.0679	0.36	0.4810	0.5778
0.74	0.0185	1.0877	0.38	0.4398	0.6049
0.76	0.0127	1.1052	0.40	0.4003	0.6323
0.78	0.0082	1.1204	0.42	0.3626	0.6601
0.80	0.0050	1.1332	0.44	0.3267	0.6881
0.82	0.0027	1.1430	0.46	0.2927	0.7165
0.84	0.0014	1.1501	0.48	0.2606	0.7453
0.86	+ 0.0006	+ 1.1541	0.50	+ 0.2304	+ 0.7741

$\psi$	$\xi$	$\eta$	$\psi$	$\xi$	$\eta$
0.52	+ 0.2021	+ 0.8030	0.72	+ 0.0259	+ 1.0683
0.54	0.1758	0.8319	0.74	0.0184	1.0878
0.56	0.1514	0.8609	0.76	0.0126	1.1054
0.58	0.1290	0.8895	0.78	0.0081	1.1206
0.60	0.1085	0.9178	0.80	0.0049	1.1334
0.62	0.0900	0.9455	0.82	0.0027	1.1433
0.64	0.0733	0.9724	0.84	0.0013	1.1503
0.66	0.0587	0.9984	0.86	+ 0.0005	1.1543
0.68	0.0459	1.0231	0.88	- 0.0001	1.1553
0.70	+ 0.0350	+ 1.0465	0.90	- 0.0006	+ 1.1533

Bahn C, 1.  $K = 10.9$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	- 0.40000	+ 1.08107	0.00000
0.02	+ 0.07908	0.40008	1.07772	+ 0.03246
0.04	0.15785	0.40032	1.06776	0.06462
0.06	0.23600	0.40080	1.05142	0.09624
0.08	0.31323	0.40159	1.02908	0.12709
0.10	0.38928	0.40281	1.00127	0.15704
0.12	0.46387	0.40459	0.96852	0.18600
0.14	0.53679	0.40708	0.93155	0.21397
0.16	0.60783	0.41044	0.89100	0.24103
0.18	0.67681	0.41481	0.84760	0.26732
0.20	0.74360	0.42034	0.80202	0.29300
0.22	0.80807	0.42714	0.75489	0.31828
0.24	0.87015	0.43534	0.70678	0.34339
0.26	0.92976	0.44502	0.65823	0.36856
0.28	0.98688	0.45624	0.60968	0.39399
0.30	1.04147	0.46905	0.56152	0.41986
0.32	1.09355	0.48347	0.51406	0.44637
0.34	1.14312	0.49950	0.46759	0.47365
0.36	1.19021	0.51712	0.42225	0.50180
0.38	+ 1.23484	- 0.53629	+ 0.37822	+ 0.53093

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.40	+ 1.27706	- 0.55687	+ 0.33559	+ 0.56100
0.42	1.31690	0.57899	0.29447	0.59227
0.44	1.35440	0.60246	0.25487	0.62466
0.46	1.38959	0.62721	0.21685	0.65820
0.48	1.42250	0.65312	0.18040	0.69287
0.50	1.45317	0.68010	0.14555	0.72868
0.52	1.48161	0.70800	0.11235	0.76560
0.54	1.50783	0.73672	0.08078	0.80360
0.56	1.53184	0.76611	0.05095	0.84264
0.58	1.55363	0.79602	+ 0.02290	0.88265
0.60	1.57320	0.82629	- 0.00328	0.92358
0.62	1.59053	0.85677	0.02743	0.96532
0.64	1.60559	0.88727	0.04939	1.00773
0.66	1.61836	0.91762	0.06900	1.05073
0.68	1.62881	0.94761	0.08603	1.09409
0.70	1.63693	0.97705	0.10021	1.13761
0.72	1.64269	1.00573	0.11132	1.18101
0.74	1.64608	1.03342	0.11909	1.22396
0.76	1.64712	1.05991	0.12326	1.26611
0.78	1.64584	1.08497	0.12360	1.30703
0.80	1.64227	1.10837	0.11997	1.34619
0.82	1.63652	1.12989	0.11224	1.38313
0.84	1.62868	1.14931	0.10047	1.41719
0.86	1.61892	1.16642	0.08472	1.44782
0.88	1.60743	1.18103	0.06527	1.47440
0.90	1.59442	1.19297	0.04252	1.49635
0.92	1.58015	1.20209	- 0.01698	1.51320
0.94	+ 1.56493	- 1.20827	+ 0.01070	+ 1.52446

Bahn C, 2.  $K = 11.0.$ 

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	- 0.40000	+ 1.08107	0.00000
0.02	+ 0.07904	- 0.40007	+ 1.07773	+ 0.03244

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.04	+ 0.15776	- 0.40029	+ 1.06776	+ 0.06458
0.06	0.23586	0.40072	1.05143	0.09617
0.08	0.31304	0.40145	1.02910	0.12697
0.10	0.38901	0.40259	1.00129	0.15685
0.12	0.46352	0.40427	0.96858	0.18571
0.14	0.53635	0.40664	0.93163	0.21357
0.16	0.60728	0.40985	0.89114	0.24048
0.18	0.67614	0.41405	0.84781	0.26658
0.20	0.74279	0.41939	0.80232	0.29204
0.22	0.80711	0.42598	0.75529	0.31708
0.24	0.86902	0.43393	0.70731	0.34189
0.26	0.92846	0.44333	0.65891	0.36672
0.28	0.98540	0.45425	0.61052	0.39177
0.30	1.03980	0.46672	0.56255	0.41723
0.32	1.09169	0.48077	0.51530	0.44327
0.34	1.14106	0.49639	0.46902	0.47002
0.36	1.18795	0.51356	0.42392	0.49761
0.38	1.23240	0.53225	0.38011	0.52611
0.40	1.27443	0.55241	0.33776	0.55562
0.42	1.31410	0.57397	0.29686	0.58615
0.44	1.35145	0.59684	0.25751	0.61775
0.46	1.38651	0.62094	0.21973	0.65041
0.48	1.41932	0.64617	0.18350	0.68417
0.50	1.44992	0.67241	0.14889	0.71895
0.52	1.47833	0.69955	0.11586	0.75478
0.54	1.50458	0.72746	0.08446	0.79160
0.56	1.52868	0.75600	0.05473	0.82936
0.58	1.55062	0.78503	0.02671	0.86800
0.60	1.57042	0.81440	+ 0.00051	0.90746
0.62	1.58807	0.84394	- 0.02379	0.94760
0.64	1.60355	0.87348	0.04604	0.98834
0.66	1.61686	0.90285	0.06611	1.02952
0.68	1.62798	0.93187	0.08381	1.07095
0.70	1.63691	0.96033	0.09893	1.11246
0.72	+ 1.64363	- 0.98805	- 0.11128	+ 1.15377

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.74	+ 1.64816	- 1.01481	- 0.12061	+ 1.19461
0.76	1.65051	1.04042	0.12676	1.23461
0.78	1.65072	1.06464	0.12953	1.27339
0.80	1.64884	1.08729	0.12878	1.31054
0.82	1.64498	1.10814	0.12446	1.34556
0.84	1.63923	1.12700	0.11660	1.37796
0.86	1.63174	1.14369	0.10526	1.40723
0.88	1.62269	1.15802	0.09073	1.43282
0.90	1.61229	1.16986	0.07327	1.45431
0.92	1.60078	1.17905	0.05337	1.47120
0.94	1.58842	1.18551	0.03154	1.48316
0.96	1.57550	1.18914	- 0.00845	1.48989
0.98	1.56232	1.18992	+ 0.01523	1.49122
1.00	+ 1.54917	- 1.18782	+ 0.03875	+ 1.48715

Bahn C, 3.  $K = 11.03$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	- 0.40000	+ 1.08107	0.00000
0.02	+ 0.07902	0.40006	1.07773	+ 0.03243
0.04	0.15773	0.40028	1.06776	0.06457
0.06	0.23581	0.40069	1.05143	0.09614
0.08	0.31297	0.40140	1.02909	0.12693
0.10	0.38892	0.40251	1.00130	0.15678
0.12	0.46341	0.40415	0.96859	0.18562
0.14	0.53620	0.40648	0.93167	0.21343
0.16	0.60710	0.40965	0.89118	0.24030
0.18	0.67592	0.41380	0.84788	0.26633
0.20	0.74253	0.41908	0.80241	0.29172
0.22	0.80680	0.42560	0.75542	0.31668
0.24	0.86867	0.43348	0.70747	0.34141
0.26	0.92805	0.44279	0.65912	0.36613
0.28	0.98493	0.45362	0.61080	0.39106
0.30	+ 1.03928	- 0.46598	+ 0.56287	+ 0.41639

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.32	+ 1.09110	- 0.47992	+ 0.51569	+ 0.44228
0.34	1.14041	0.49541	0.46946	0.46887
0.36	1.18725	0.51245	0.42443	0.49628
0.38	1.23163	0.53100	0.38072	0.52462
0.40	1.27361	0.55100	0.33842	0.55392
0.42	1.31323	0.57239	0.29761	0.58423
0.44	1.35052	0.59508	0.25834	0.61557
0.46	1.38554	0.61898	0.22063	0.64800
0.48	1.41832	0.64400	0.18448	0.68145
0.50	1.44890	0.67003	0.14993	0.71595
0.52	1.47730	0.69694	0.11697	0.75145
0.54	1.50355	0.72461	0.08561	0.78792
0.56	1.52766	0.75290	0.05593	0.82530
0.58	1.54965	0.78166	0.02793	0.86353
0.60	1.56951	0.81076	+ 0.00174	0.90254
0.62	1.58724	0.84002	- 0.02260	0.94224
0.64	1.60285	0.86928	0.04493	0.98247
0.66	1.61631	0.89836	0.06511	1.02312
0.68	1.62762	0.92708	0.08299	1.06399
0.70	1.63678	0.95525	0.09837	1.10489
0.72	1.64377	0.98267	0.11105	1.14557
0.74	1.64863	1.00915	0.12082	1.18578
0.76	1.65135	1.03447	0.12751	1.22511
0.78	1.65200	1.05843	0.13095	1.26326
0.80	1.65062	1.08083	0.13103	1.29975
0.82	1.64730	1.10147	0.12768	1.33419
0.84	1.64216	1.12015	0.12091	1.36605
0.86	1.63534	1.13669	0.11085	1.39486
0.88	1.62701	1.15092	0.09768	1.42013
0.90	1.61738	1.16270	0.08174	1.44138
0.92	1.60668	1.17190	0.06347	1.45824
0.94	1.59517	1.17841	0.04336	1.47028
0.96	1.58313	1.18217	0.02201	1.47729
0.98	1.57085	1.18313	- 0.00009	1.47914
1.00	+ 1.55862	- 1.18129	+ 0.02171	+ 1.47575

Bahn C, 4.  $K = 10.5$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	— 0.20000	+ 1.02007	0.00000
0.04	+ 0.15929	0.20003	1.00717	+ 0.03194
0.08	0.31621	0.20041	0.96957	0.06274
0.12	0.46856	0.20200	0.91048	0.09185
0.16	0.61452	0.20601	0.83444	0.11962
0.20	0.75268	0.21375	0.74660	0.14723
0.24	0.88214	0.22642	0.65186	0.17632
0.28	1.00244	0.24494	0.55448	0.20851
0.32	1.11350	0.26991	0.45770	0.24513
0.36	1.21553	0.30162	0.36378	0.28710
0.40	1.30897	0.34006	0.27395	0.33484
0.44	1.39435	0.38501	0.18871	0.38846
0.48	1.47223	0.43610	0.10792	0.44787
0.52	1.54316	0.49286	+ 0.03105	0.51286
0.56	1.60756	0.55473	— 0.04255	0.58322
0.60	1.66574	0.62109	0.11368	0.65882
0.64	1.71783	0.69127	0.18292	0.73959
0.68	1.76371	0.76452	0.25052	0.82560
0.72	1.80305	0.84001	0.31625	0.91704
0.76	1.83526	0.91682	0.37914	1.01423
0.80	1.85948	0.99392	0.43727	1.11760
0.84	1.87462	1.07012	0.48743	1.22749
0.88	1.87948	1.14409	0.52529	1.34386
0.92	1.87281	1.21440	0.54508	1.46618
0.96	1.85354	1.27946	0.54025	1.59240
1.00	1.82102	1.33760	0.50418	1.71848
1.04	1.77527	1.38710	0.43179	1.83760
1.08	1.71725	1.42627	0.32129	1.94045
1.12	1.64905	1.45356	0.17635	2.01610
1.16	1.57383	1.46772	— 0.00692	2.05444
1.20	+ 1.49566	— 1.46796	+ 0.17154	+ 2.04919

Bahn C, 5.  $K = 10.6$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	- 0.20000	+ 1.02007	0.00000
0.04	+ 0.15926	0.20001	1.00717	+ 0.03193
0.08	0.31612	0.20035	0.96959	0.06270
0.12	0.46837	0.20187	0.91055	0.09175
0.16	0.61416	0.20576	0.83463	0.11941
0.20	0.75209	0.21334	0.74694	0.14685
0.24	0.88125	0.22579	0.65248	0.17569
0.28	1.00118	0.24402	0.55545	0.20755
0.32	1.11181	0.26864	0.45913	0.24374
0.36	1.21338	0.29989	0.36571	0.28517
0.40	1.30631	0.33777	0.27646	0.33226
0.44	1.39117	0.38204	0.19187	0.38511
0.48	1.46853	0.43234	0.11179	0.44360
0.52	1.53894	0.48817	+ 0.03572	0.50753
0.56	1.60289	0.54896	- 0.03704	0.57665
0.60	1.66069	0.61409	0.10725	0.65078
0.64	1.71252	0.68288	0.17548	0.72981
0.68	1.75834	0.75458	0.24210	0.81373
0.72	1.79790	0.82836	0.30693	0.90262
0.76	1.83069	0.90330	0.36915	0.99663
0.80	1.85601	0.97839	0.42713	1.09599
0.84	1.87295	1.05249	0.47819	1.20086
0.88	1.88048	1.12433	0.51856	1.31115
0.92	1.87756	1.19257	0.54341	1.42621
0.96	1.86333	1.25576	0.54726	1.54432
1.00	1.83726	1.31240	0.52457	1.66216
1.04	1.79943	1.36100	0.47103	1.77444
1.08	1.75069	1.40013	0.38490	1.87383
1.12	1.69278	1.42854	0.26844	1.95187
1.16	1.62836	1.44527	- 0.12883	2.00033
1.20	1.56076	1.44970	+ 0.02257	2.01349
1.24	+ 1.49371	- 1.44166	+ 0.17190	+ 1.98968

Bahn C, 6.  $K = 10.60060.$ 

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	— 0.20000	+ 1.0201	0.0000
0.04	+ 0.15926	0.20001	1.0072	+ 0.0319
0.08	0.31612	0.20035	0.9696	0.0627
0.12	0.46837	0.20187	0.9105	0.0917
0.16	0.61416	0.20576	0.8346	0.1194
0.20	0.75209	0.21334	0.7469	0.1469
0.24	0.88124	0.22579	0.6525	0.1757
0.28	1.00117	0.24402	0.5555	0.2075
0.32	1.11180	0.26863	0.4591	0.2437
0.36	1.21337	0.29988	0.3657	0.2852
0.40	1.30629	0.33776	0.2765	0.3323
0.44	1.39115	0.38202	0.1919	0.3851
0.48	1.46851	0.43232	0.1118	0.4436
0.52	1.53892	0.48814	+ 0.0357	0.5075
0.56	1.60286	0.54893	— 0.0370	0.5766
0.60	1.66066	0.61405	0.1072	0.6507
0.64	1.71249	0.68283	0.1754	0.7298
0.68	1.75831	0.75452	0.2420	0.8137
0.72	1.79787	0.82829	0.3068	0.9025
0.76	1.83066	0.90322	0.3691	0.9965
0.80	1.85599	0.97830	0.4271	1.0959
0.84	1.87294	1.05238	0.4781	1.2007
0.88	1.88049	1.12421	0.5185	1.3110
0.92	1.87759	1.19244	0.5434	1.4260
0.96	1.86339	1.25562	0.5473	1.5440
1.00	1.83736	1.31225	0.5247	1.6618
1.04	1.79957	1.36084	0.4712	1.7741
1.08	1.75089	1.39997	0.3853	1.8734
1.12	1.69304	1.42839	0.2690	1.9515
1.16	1.62869	1.44514	— 0.1296	2.0000
1.20	+ 1.56115	— 1.44959	+ 0.0217	+ 2.0132

Bahn C, 7.  $K = 10.8$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	— 0.12000	+ 1.0072	0.0000
0.04	+ 0.15945	0.11994	0.9945	+ 0.0191
0.08	0.31645	0.12008	0.9572	0.0375
0.12	0.46875	0.12128	0.8987	0.0549
0.16	0.61447	0.12474	0.8235	0.0721
0.20	0.75220	0.13176	0.7366	0.0903
0.24	0.88105	0.14355	0.6429	0.1114
0.28	1.00059	0.16099	0.5468	0.1361
0.32	1.11079	0.18468	0.4515	0.1664
0.36	1.21195	0.21485	0.3593	0.2027
0.40	1.30457	0.25148	0.2715	0.2452
0.44	1.38929	0.29435	0.1884	0.2937
0.48	1.46679	0.34309	0.1100	0.3480
0.52	1.53777	0.39722	+ 0.0357	0.4075
0.56	1.60283	0.45624	— 0.0354	0.4720
0.60	1.66250	0.51956	0.1042	0.5410
0.64	1.71714	0.58661	0.1716	0.6142
0.68	1.76700	0.65674	0.2385	0.6915
0.72	1.81208	0.72928	0.3054	0.7726
0.76	1.85221	0.80349	0.3723	0.8577
0.80	1.88700	0.87858	0.4389	0.9467
0.84	1.91586	0.95368	0.5041	1.0399
0.88	1.93800	1.02785	0.5659	1.1374
0.92	1.95248	1.10010	0.6215	1.2397
0.96	1.95833	1.16942	0.6671	1.3469
1.00	1.95457	1.23477	0.6980	1.4589
1.04	1.94042	1.29515	0.7091	1.5748
1.08	1.91539	1.34962	0.6951	1.6926
1.12	1.87941	1.39731	0.6518	1.8088
1.16	1.83295	1.43751	0.5764	1.9185
1.20	1.77707	1.46959	0.4688	2.0150
1.24	1.71341	1.49308	0.3323	2.0916
1.28	+ 1.64412	— 1.50763	— 0.1735	+ 2.1415

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
1.32	+ 1.57176	- 1.51301	- 0.0023	+ 2.1600
1.36	+ 1.49907	-- 1.50910	+ 0.1700	+ 2.1452

Bahn C, 8.  $K = 10.825.$ 

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	- 0.12000	+ 1.0072	0.0000
0.04	+ 0.15945	0.11994	0.9945	+ 0.0191
0.08	0.31644	0.12007	0.9572	0.0375
0.12	0.46872	0.12125	0.8987	0.0549
0.16	0.61440	0.12469	0.8235	0.0721
0.20	0.75208	0.13169	0.7366	0.0902
0.24	0.88086	0.14343	0.6430	0.1110
0.28	1.00031	0.16083	0.5471	0.1359
0.32	1.11041	0.18445	0.4519	0.1662
0.36	1.21145	0.21454	0.3598	0.2024
0.40	1.30394	0.25107	0.2721	0.2447
0.44	1.38852	0.29382	0.1892	0.2931
0.48	1.46588	0.34240	0.1109	0.3472
0.52	1.53670	0.39636	+ 0.0368	0.4066
0.56	1.60161	0.45516	- 0.0341	0.4708
0.60	1.66113	0.51823	0.1026	0.5395
0.64	1.71565	0.58499	0.1698	0.6124
0.68	1.76539	0.65480	0.2363	0.6894
0.72	1.81040	0.72698	0.3028	0.7701
0.76	1.85052	0.80078	0.3694	0.8546
0.80	1.88537	0.87542	0.4357	0.9429
0.84	1.91440	0.95003	0.5007	1.0353
0.88	1.93684	1.02368	0.5624	1.1318
0.92	1.95183	1.09539	0.6182	1.2327
0.96	1.95841	1.16414	0.6644	1.3382
1.00	1.95568	1.22894	0.6965	1.4482
1.04	1.94291	1.28881	0.7097	1.5617
1.08	+ 1.91964	- 1.34284	- 0.6992	+ 1.6769

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
1.12	+ 1.88583	- 1.39023	- 0.6607	+ 1.7906
1.16	1.84193	1.43032	0.5918	1.8985
1.20	1.78895	1.46256	0.4923	1.9942
1.24	1.72842	1.48657	0.3648	2.0719
1.28	1.66233	1.50208	0.2154	2.1253
1.32	1.59300	1.50893	- 0.0527	2.1499
1.36	+ 1.52298	- 1.50706	+ 0.1132	+ 2.1435

Bahn C, 9.  $K = 10.84984$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	- 0.12000	+ 1.0072	0.0000
0.04	+ 0.15945	0.11994	0.9945	+ 0.0191
0.08	0.31643	0.12006	0.9572	0.0375
0.12	0.46869	0.12123	0.8987	0.0549
0.16	0.61433	0.12465	0.8235	0.0720
0.20	0.75196	0.13163	0.7367	0.0902
0.24	0.88066	0.14334	0.6432	0.1109
0.28	1.00002	0.16070	0.5473	0.1358
0.32	1.11000	0.18426	0.4522	0.1660
0.36	1.21093	0.21428	0.3603	0.2021
0.40	1.30329	0.25070	0.2727	0.2445
0.44	1.38772	0.29332	0.1899	0.2926
0.48	1.46494	0.34175	0.1119	0.3465
0.52	1.53561	0.39552	+ 0.0380	0.4057
0.56	1.60037	0.45410	- 0.0338	0.4697
0.60	1.65975	0.51693	0.1010	0.5381
0.64	1.71413	0.58340	0.1678	0.6107
0.68	1.76377	0.65289	0.2341	0.6873
0.72	1.80870	0.72468	0.3003	0.7676
0.76	1.84879	0.79810	0.3658	0.8516
0.80	1.88370	0.87229	0.4326	0.9392
0.84	1.91289	0.94641	0.4984	1.0308
0.88	+ 1.93563	- 1.01954	- 0.5589	+ 1.1262

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.92	+ 1.95110	- 1.09071	- 0.6148	+ 1.2258
0.96	1.95840	1.15891	0.6615	1.3298
1.00	1.95668	1.22316	0.6942	1.4377
1.04	1.94524	1.28251	0.7101	1.5481
1.08	1.92368	1.33611	0.7028	1.6615
1.12	1.89198	1.38319	0.6690	1.7729
1.16	1.85059	1.42316	0.6063	1.8786
1.20	1.80045	1.45556	0.5145	1.9735
1.24	1.74298	1.48003	0.3959	2.0519
1.28	1.68004	1.49643	0.2557	2.1083
1.32	1.61376	1.50467	- 0.1015	2.1383
1.36	+ 1.54644	- 1.50476	+ 0.0575	+ 2.1399

Bahn C, 10.  $K = 11.0.$ 

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	- 0.12000	+ 1.0072	0.0000
0.04	+ 0.15943	0.11992	0.9945	+ 0.0191
0.08	0.31636	0.12000	0.9572	0.0374
0.12	0.46849	0.12110	0.8988	0.0548
0.16	0.61392	0.12441	0.8237	0.0719
0.20	0.75123	0.13123	0.7372	0.0894
0.24	0.87950	0.14274	0.6441	0.1103
0.28	0.99833	0.15982	0.5487	0.1349
0.32	1.10768	0.18302	0.4542	0.1647
0.36	1.20788	0.21256	0.3631	0.2002
0.40	1.29944	0.24841	0.2763	0.2418
0.44	1.38302	0.29030	0.1946	0.2892
0.48	1.45934	0.33785	0.1176	0.3422
0.52	1.52908	0.39056	+ 0.0449	0.4002
0.56	1.59291	0.44790	- 0.0244	0.4629
0.60	1.65138	0.50928	0.0912	0.5299
0.64	1.70493	0.57408	0.1564	0.6006
0.68	+ 1.75384	- 0.64166	- 0.2208	+ 0.6751

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.72	+ 1.79824	- 0.71132	- 0.2850	+ 0.7531
0.76	1.83810	0.78232	0.3492	0.8339
0.80	1.87319	0.85386	0.4129	0.9178
0.84	1.90314	0.92510	0.4761	1.0047
0.88	1.92745	0.99514	0.5368	1.0942
0.92	1.94550	1.06306	0.5930	1.1865
0.96	1.95670	1.12792	0.6423	1.2811
1.00	1.96047	1.18885	0.6815	1.3777
1.04	1.95642	1.24505	0.7073	1.4756
1.08	1.94437	1.29586	0.7204	1.5736
1.12	1.92445	1.34077	0.7070	1.6700
1.16	1.89711	1.37950	0.6771	1.7624
1.20	1.86310	1.41198	0.6264	1.8483
1.24	1.82342	1.43831	0.5562	1.9250
1.28	1.77921	1.45879	0.4690	1.9901
1.32	1.73166	1.47380	0.3680	2.0417
1.36	1.68189	1.48379	0.2570	2.0786
1.40	1.63096	1.48915	0.1400	2.1001
1.44	1.57979	1.49024	- 0.0210	2.1063
1.48	+ 1.52922	- 1.48723	+ 0.0966	+ 2.0976

Bahn C, 11.  $K = 10.8$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	- 0.04000	+ 1.0008	0.0000
0.04	+ 0.15957	0.03998	0.9881	+ 0.0064
0.08	0.31670	0.04022	0.9510	0.0125
0.12	0.46912	0.04161	0.8927	0.0188
0.16	0.61496	0.04535	0.8176	0.0262
0.20	0.75282	0.05274	0.7308	0.0361
0.24	0.88178	0.06498	0.6373	0.0502
0.28	1.00143	0.08302	0.5410	0.0700
0.32	1.11174	0.10728	0.4456	0.0964
0.36	+ 1.21303	- 0.13815	+ 0.3535	+ 0.1298

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.40	+ 1.30582	- 0.17554	+ 0.2659	+ 0.1703
0.44	1.39077	0.21923	0.1834	0.2174
0.48	1.46861	0.26883	0.1057	0.2707
0.52	1.54008	0.32391	+ 0.0323	0.3294
0.56	1.60585	0.38387	- 0.0376	0.3931
0.60	1.66653	0.44847	0.1054	0.4615
0.64	1.72258	0.51684	0.1718	0.5339
0.68	1.77431	0.58857	0.2382	0.6103
0.72	1.82184	0.66301	0.3050	0.6903
0.76	1.86509	0.73953	0.3731	0.7740
0.80	1.90382	0.81742	0.4423	0.8614
0.84	1.93746	0.89590	0.5123	0.9528
0.88	1.96526	0.97415	0.5815	1.0485
0.92	1.98625	1.05126	0.6479	1.1490
0.96	1.99927	1.12634	0.7081	1.2553
1.00	2.00309	1.19840	0.7576	1.3680
1.04	1.99651	1.26651	0.7909	1.4876
1.08	1.97841	1.32980	0.8016	1.6139
1.12	1.94797	1.38742	0.7835	1.7455
1.16	1.90475	1.43862	0.7297	1.8789
1.20	1.84879	1.48268	0.6356	2.0087
1.24	1.78079	1.51893	0.4989	2.1268
1.28	1.70209	1.54672	0.3214	2.2223
1.32	1.61468	1.56541	- 0.1095	2.2856
1.36	+ 1.52124	- 1.57433	+ 0.1247	+ 2.3072

Bahn C, 12.  $K = 10.94$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	- 0.04000	+ 1.0008	0.0000
0.04	+ 0.15956	0.03997	0.9981	+ 0.0064
0.08	0.31664	0.04021	0.9511	0.0125
0.12	0.46894	0.04158	0.8928	0.0188
0.16	+ 0.61457	- 0.04528	+ 0.8179	+ 0.0261

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.20	+ 0.75211	- 0.05263	+ 0.7313	+ 0.0360
0.24	0.88065	0.06478	0.6380	0.0500
0.28	0.99976	0.08264	0.5423	0.0696
0.32	1.10945	0.10675	0.4477	0.0958
0.36	1.21001	0.13733	0.3563	0.1289
0.40	1.30199	0.17435	0.2696	0.1689
0.44	1.38607	0.21752	0.1880	0.2155
0.48	1.46291	0.26649	0.1115	0.2681
0.52	1.53340	0.32077	+ 0.0393	0.3261
0.56	1.59811	0.37984	- 0.0293	0.3880
0.60	1.65770	0.44317	0.0954	0.4561
0.64	1.71264	0.51019	0.1602	0.5273
0.68	1.76330	0.58031	0.2244	0.6021
0.72	1.80985	0.65290	0.2890	0.6804
0.76	1.85228	0.72730	0.3545	0.7619
0.80	1.89041	0.80280	0.4210	0.8467
0.84	1.92384	0.87859	0.4880	0.9346
0.88	1.95200	0.95387	0.5545	1.0259
0.92	1.97414	1.02774	0.6187	1.1207
0.96	1.98940	1.09929	0.6778	1.2193
1.00	1.99690	1.16764	0.7286	1.3218
1.04	1.99579	1.23191	0.7668	1.4285
1.08	1.98537	1.29134	0.7880	1.5390
1.12	1.96517	1.34527	0.7876	1.6520
1.16	1.93508	1.39321	0.7617	1.7658
1.20	1.89530	1.43483	0.7073	1.8771
1.24	1.84645	1.46991	0.6231	1.9817
1.28	1.78938	1.49841	0.5094	2.0750
1.32	1.72533	1.52030	0.3688	2.1516
1.36	1.65570	1.53559	0.2056	2.2064
1.40	1.58208	1.54411	- 0.0276	2.2350
1.44	+ 1.50624	- 1.54569	+ 0.1582	+ 2.2344

Bahn C, 13.  $K = 11.2.$ 

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	- 0.04000	+ 1.0008	0.0000
0.02	+ 0.07994	0.03999	0.9976	+ 0.0032
0.04	0.15955	0.03997	0.9881	0.0064
0.06	0.23852	0.04000	0.9725	0.0095
0.08	0.31655	0.04018	0.9511	0.0125
0.10	0.39334	0.04063	0.9244	0.0156
0.12	0.46865	0.04150	0.8929	0.0188
0.14	0.54224	0.04296	0.8574	0.0222
0.16	0.61392	0.04515	0.8182	0.0260
0.18	0.68352	0.04824	0.7762	0.0305
0.20	0.75091	0.05238	0.7321	0.0358
0.22	0.81600	0.05772	0.6863	0.0421
0.24	0.87871	0.06437	0.6395	0.0496
0.26	0.93901	0.07243	0.5921	0.0585
0.28	0.99687	0.08198	0.5448	0.0689
0.30	1.05233	0.09306	0.4977	0.0810
0.32	1.10541	0.10572	0.4513	0.0946
0.34	1.15617	0.11997	0.4058	0.1101
0.36	1.20466	0.13589	0.3613	0.1273
0.38	1.25097	0.15328	0.3181	0.1461
0.40	1.29517	0.17220	0.2762	0.1665
0.42	1.33735	0.19262	0.2356	0.1929
0.44	1.37762	0.21447	0.1967	0.2122
0.46	1.41606	0.23772	0.1585	0.2368
0.48	1.45277	0.26228	0.1218	0.2635
0.50	1.48785	0.28811	0.0853	0.2911
0.52	1.52138	0.31513	0.0519	0.3200
0.54	1.55346	0.34328	+ 0.0184	0.3500
0.56	1.58416	0.37248	- 0.0143	0.3811
0.58	1.61357	0.40265	0.0463	0.4132
0.60	1.64176	0.43373	0.0777	0.4462
0.62	1.66878	0.46564	0.1086	0.4803
0.64	+ 1.69470	- 0.49830	- 0.1392	+ 0.5152

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.66	+ 1.71955	- 0.53164	- 0.1692	+ 0.5508
0.68	1.74338	0.56557	0.1999	0.5874
0.70	1.76622	0.60001	0.2302	0.6246
0.72	1.78809	0.63485	0.2605	0.6624
0.74	1.80899	0.67003	0.2909	0.7009
0.76	1.82893	0.70546	0.3215	0.7401
0.78	1.84791	0.74104	0.3522	0.7798
0.80	1.86589	0.77667	0.3831	0.8201
0.82	1.88287	0.81226	0.4140	0.8609
0.84	1.89879	0.84770	0.4450	0.9021
0.86	1.91364	0.88289	0.4759	0.9438
0.88	1.92735	0.91771	0.5066	0.9859
0.90	1.93987	0.95205	0.5370	1.0283
0.92	1.95115	0.98584	0.5668	1.0710
0.94	1.96114	1.01892	0.5957	1.1140
0.96	1.96980	1.05123	0.6237	1.1572
0.98	1.97707	1.08264	0.6503	1.2005
1.00	1.98291	1.11307	0.6753	1.2439
1.02	1.98728	1.14242	0.6986	1.2873
1.04	1.99016	1.17064	0.7195	1.3307
1.06	1.99155	1.19763	0.7381	1.3739
1.08	1.99144	1.22335	0.7540	1.4168
1.10	1.99894	1.24776	0.7669	1.4594
1.12	1.98680	1.27082	0.7768	1.5016
1.14	1.98235	1.29255	0.7834	1.5432
1.16	1.97655	1.31292	0.7867	1.5840
1.18	1.96946	1.33199	0.7866	1.6241
1.20	1.96116	1.34978	0.7831	1.6634
1.22	1.95174	1.36635	0.7763	1.7016
1.24	1.94125	1.38178	0.7662	1.7389
1.26	1.92979	1.39615	0.7531	1.7751
1.28	1.91742	1.40956	0.7369	1.8105
1.30	1.90419	1.42212	0.7179	1.8448
1.32	1.89016	1.43395	0.6960	1.8784
1.34	+ 1.87534	- 1.44517	- 0.6714	+ 1.9113

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
1.36	+ 1.85973	- 1.45591	- 0.6442	+ 1.9435
1.38	1.84332	1.46628	0.6142	1.9754
1.40	1.82606	1.47643	0.5815	2.0072
1.42	1.80786	1.48645	0.5455	2.0389
1.44	1.78862	1.49645	0.5067	2.0708
1.46	1.76822	1.50653	0.4642	2.1045
1.48	1.74649	1.51676	0.4175	2.1357
1.50	1.72325	1.52720	0.3662	2.1686
1.52	1.69830	1.53786	0.3096	2.2019
1.54	1.67160	1.54877	0.2475	2.2352
1.56	1.64254	1.55988	0.1781	2.2682
1.58	1.61104	1.57113	0.1010	2.3003
1.60	1.57694	1.58241	- 0.0156	2.3305
1.62	+ 1.53995	- 1.59358	+ 0.0765	+ 2.3581

Bahn C, 14.  $K = 10.8$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	- 0.10000	+ 1.0050	0.0000
0.04	+ 0.15949	0.09994	0.9923	+ 0.0159
0.08	0.31653	0.10009	0.9551	0.0312
0.12	0.46887	0.10130	0.8966	0.0459
0.16	0.61463	0.10478	0.8215	0.0605
0.20	0.75240	0.11184	0.7346	0.0766
0.24	0.88128	0.12367	0.6413	0.0957
0.28	1.00087	0.14117	0.5450	0.1193
0.32	1.11112	0.16493	0.4497	0.1485
0.36	1.21234	0.19518	0.3577	0.1839
0.40	1.30505	0.23192	0.2697	0.2258
0.44	1.38988	0.27490	0.1868	0.2738
0.48	1.46755	0.32377	0.1085	0.3277
0.52	1.53874	0.37806	+ 0.0343	0.3869
0.56	1.60409	0.43725	- 0.0365	0.4511
0.60	+ 1.66415	- 0.50080	- 0.1052	+ 0.5197

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.64	+ 1.71932	- 0.56813	- 0.1725	+ 0.5926
0.68	1.76984	0.63863	0.2394	0.6694
0.72	1.81578	0.71164	0.3078	0.7527
0.76	1.85698	0.78646	0.3739	0.8345
0.80	1.89308	0.86231	0.4420	0.9231
0.84	1.92349	0.93837	0.5090	1.0157
0.88	1.94742	1.01373	0.5735	1.1127
0.92	1.96394	1.08745	0.6328	1.2145
0.96	1.97198	1.15852	0.6833	1.3217
1.00	1.97049	1.22596	0.7201	1.4343
1.04	1.95852	1.28878	0.7380	1.5519
1.08	1.93537	1.34606	0.7276	1.6746
1.12	1.90072	1.39695	0.6950	1.7954
1.16	1.85474	1.44069	0.6248	1.9136
1.20	1.79818	1.47663	0.5192	2.0214
1.24	1.73239	1.50421	0.3799	2.1113
1.28	1.65932	1.52294	0.2123	2.1753
1.32	1.58140	1.53244	- 0.0257	2.2066
1.36	+ 1.50146	- 1.53287	+ 0.1678	+ 2.2013

Bahn C, 15.  $K = 10.85.$ 

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	- 0.10000	+ 1.0050	0.0000
0.04	+ 0.15949	0.09994	0.9923	+ 0.0159
0.08	0.31651	0.10007	0.9551	0.0312
0.12	0.46881	0.10126	0.8967	0.0458
0.16	0.61450	0.10471	0.8215	0.0605
0.20	0.75216	0.11172	0.7348	0.0765
0.24	0.88091	0.12349	0.6413	0.0955
0.28	1.00031	0.14091	0.5454	0.1190
0.32	1.11035	0.16456	0.4503	0.1481
0.36	1.21133	0.19467	0.3585	0.1834
0.40	+ 1.30377	- 0.23122	+ 0.2710	+ 0.2250

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.44	+ 1.38831	- 0.27398	+ 0.1883	+ 0.2728
0.48	1.46567	0.32256	0.1104	0.3264
0.52	1.53654	0.37651	+ 0.0367	0.3852
0.56	1.60158	0.43531	- 0.0337	0.4490
0.60	1.66132	0.49839	0.1019	0.5172
0.64	1.71619	0.56518	0.1686	0.5895
0.68	1.76645	0.63506	0.2350	0.6657
0.72	1.81218	0.70736	0.3014	0.7456
0.76	1.85327	0.78139	0.3684	0.8291
0.80	1.88939	0.85637	0.4363	0.9164
0.84	1.92002	0.93146	0.5017	1.0072
0.88	1.94444	1.00578	0.5657	1.1025
0.92	1.96178	1.07839	0.6250	1.2018
0.96	1.97111	1.14831	0.6761	1.3057
1.00	1.97146	1.21458	0.7148	1.4144
1.04	1.96201	1.27627	0.7364	1.5273
1.08	1.94216	1.33252	0.7357	1.6432
1.12	1.91167	1.38258	0.7081	1.7597
1.16	1.87013	1.42582	0.6490	1.8733
1.20	1.82002	1.46172	0.5606	1.9777
1.24	1.76072	1.48993	0.4401	2.0679
1.28	1.69448	1.51013	0.2929	2.1368
1.32	1.62332	1.52212	- 0.1260	2.1789
1.36	+ 1.54957	- 1.52573	+ 0.0511	+ 2.1901

Bahn C, 16.  $K = 10.904$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	- 0.10000	+ 1.0050	0.0000
0.04	+ 0.15948	0.09994	0.9923	+ 0.0159
0.08	0.31649	0.10006	0.9552	0.0312
0.12	0.46874	0.10122	0.8967	0.0458
0.16	0.61436	0.10464	0.8216	0.0604
0.20	+ 0.75191	- 0.11162	+ 0.7350	+ 0.0764

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.24	+ 0.88050	- 0.12333	+ 0.6416	+ 0.0953
0.28	0.99971	0.14067	0.5459	0.1187
0.32	1.10952	0.16420	0.4511	0.1477
0.36	1.21024	0.19417	0.3595	0.1828
0.40	1.30238	0.23053	0.2723	0.2243
0.44	1.38661	0.27304	0.1900	0.2718
0.48	1.46363	0.32134	0.1125	0.3250
0.52	1.53416	0.37492	+ 0.0392	0.3835
0.56	1.59883	0.43329	- 0.0307	0.4468
0.60	1.65823	0.49588	0.0983	0.5145
0.64	1.71276	0.56209	0.1644	0.5862
0.68	1.76272	0.63130	0.2300	0.6617
0.72	1.80822	0.70285	0.2957	0.7408
0.76	1.84916	0.77602	0.3618	0.8233
0.80	1.88528	0.85006	0.4280	0.9089
0.84	1.91610	0.92411	0.4936	0.9987
0.88	1.94099	0.99730	0.5571	1.0917
0.92	1.95916	1.06870	0.6163	1.1884
0.96	1.96979	1.13736	0.6686	1.2890
1.00	1.97203	1.20235	0.7086	1.3935
1.04	1.96518	1.26279	0.7337	1.5013
1.08	1.94875	1.31789	0.7386	1.6115
1.12	1.92258	1.36699	0.7199	1.7220
1.16	1.88688	1.40959	0.6743	1.8297
1.20	1.84229	1.44533	0.6006	1.9304
1.24	1.78985	1.47401	0.4994	2.0193
1.28	1.73092	1.49553	0.3736	2.0917
1.32	1.66716	1.50988	0.2284	2.1427
1.36	1.60039	1.51706	- 0.0707	2.1687
1.40	+ 1.53254	- 1.51708	+ 0.0914	+ 2.1682

Bahn C, 17.  $K = 10.94$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	- 0.10000	+ 1.0050	0.0000
0.04	+ 0.15948	0.09993	0.9923	+ 0.0159
0.08	0.31647	0.10005	0.9551	0.0312
0.12	0.46870	0.10120	0.8967	0.0458
0.16	0.61426	0.10460	0.8217	0.0604
0.20	0.75173	0.11154	0.7351	0.0763
0.24	0.88022	0.12321	0.6418	0.0952
0.28	0.99930	0.14049	0.5462	0.1186
0.32	1.10896	0.16394	0.4516	0.1474
0.36	1.20950	0.19381	0.3602	0.1824
0.40	1.30145	0.23004	0.2732	0.2237
0.44	1.38547	0.27239	0.1911	0.2711
0.48	1.46228	0.32048	0.1139	0.3241
0.52	1.53258	0.37382	+ 0.0409	0.3823
0.56	1.59702	0.43191	- 0.0287	0.4453
0.60	1.65619	0.49416	0.0959	0.5126
0.64	1.71061	0.55998	0.1618	0.5839
0.68	1.76028	0.62875	0.2268	0.6590
0.72	1.80562	0.69980	0.2920	0.7375
0.76	1.84648	0.77241	0.3575	0.8194
0.80	1.88260	0.84582	0.4232	0.9045
0.84	1.91355	0.91982	0.4886	0.9938
0.88	1.93875	0.99164	0.5516	1.0845
0.92	1.95748	1.06226	0.6107	1.1796
0.96	1.96896	1.13010	0.6628	1.2780
1.00	1.97243	1.19427	0.7045	1.3798
1.04	1.96726	1.25391	0.7317	1.4845
1.08	1.95302	1.30828	0.7404	1.5910
1.12	1.92961	1.35678	0.7271	1.6977
1.16	1.89726	1.39898	0.6892	1.8017
1.20	1.85657	1.43461	0.6253	1.8997
1.24	1.80849	1.46357	0.5360	1.9875
1.28	+ 1.75424	- 1.48590	- 0.4239	+ 2.0611

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
1.32	+ 1.69525	- 1.50171	- 0.2924	+ 2.1169
1.36	1.63302	1.51112	- 0.1478	2.1513
1.40	+ 1.56917	- 1.51424	+ 0.0098	+ 2.1630

Bahn C, 18.  $K = 11.1$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	- 0.10000	+ 1.0050	0.0000
0.04	+ 0.15947	0.09992	0.9922	+ 0.0159
0.08	0.31640	0.09999	0.9551	0.0312
0.12	0.46850	0.10108	0.8968	0.0457
0.16	0.61383	0.10438	0.8219	0.0602
0.20	0.75097	0.11118	0.7356	0.0760
0.24	0.87900	0.12266	0.6427	0.0947
0.28	0.99750	0.13969	0.5477	0.1177
0.32	1.10648	0.16280	0.4538	0.1462
0.36	1.20625	0.19221	0.3631	0.1807
0.40	1.29734	0.22786	0.2771	0.2213
0.44	1.38043	0.26949	0.1961	0.2678
0.48	1.45625	0.31670	0.1201	0.3199
0.52	1.52552	0.36898	+ 0.0484	0.3770
0.56	1.58893	0.42581	- 0.0198	0.4387
0.60	1.64706	0.48658	0.0854	0.5045
0.64	1.70040	0.55070	0.1493	0.5741
0.68	1.74927	0.61751	0.2125	0.6471
0.72	1.79388	0.68635	0.2754	0.7232
0.76	1.83426	0.75648	0.3386	0.8021
0.80	1.87029	0.82714	0.4019	0.8836
0.84	1.90170	0.89750	0.4648	0.9674
0.88	1.92808	0.96670	0.5263	1.0535
0.92	1.94898	1.03387	0.5848	1.1414
0.96	1.96386	1.09813	0.6381	1.2309
1.00	1.97230	1.15865	0.6838	1.3217
1.04	+ 1.97394	- 1.21473	- 0.7192	+ 1.4132

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
1.08	+ 1.96866	- 1.26579	- 0.7416	+ 1.5044
1.12	1.95653	1.31144	0.7489	1.5946
1.16	1.93791	1.35152	0.7398	1.6822
1.20	1.91336	1.38613	0.7137	1.7658
1.24	1.88356	1.41557	0.6710	1.8440
1.28	1.84928	1.44033	0.6129	1.9157
1.32	1.81117	1.46104	0.5407	1.9806
1.36	1.76976	1.47838	0.4560	2.0379
1.40	1.72534	1.49300	0.3598	2.0877
1.44	1.67799	1.50542	0.2530	2.1298
1.48	1.62758	1.51596	0.1354	2.1636
1.52	+ 1.57386	- 1.52468	- 0.0074	+ 2.1880

Bahn C, 19.  $K = 11.0.$ 

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	- 0.10500	+ 1.0055	0.0000
0.04	+ 0.15946	0.10493	0.9928	+ 0.0167
0.08	0.31642	0.10502	0.9556	0.0327
0.12	0.46859	0.10613	0.8972	0.0480
0.16	0.61406	0.10948	0.8222	0.0632
0.20	0.75139	0.11635	0.7357	0.0796
0.24	0.87970	0.12792	0.6426	0.0988
0.28	0.99855	0.14507	0.5472	0.1224
0.32	1.10794	0.16836	0.4529	0.1513
0.36	1.20818	0.19801	0.3617	0.1864
0.40	1.29980	0.23398	0.2751	0.2275
0.44	1.38345	0.27600	0.1934	0.2746
0.48	1.45986	0.32370	0.1165	0.3274
0.52	1.52974	0.37658	+ 0.0440	0.3852
0.56	1.59374	0.43412	- 0.0251	0.4478
0.60	1.65245	0.49572	0.0918	0.5146
0.64	1.70631	0.56081	0.1569	0.5853
0.68	+ 1.75563	- 0.62872	- 0.2213	+ 0.6596

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.72	+ 1.80056	- 0.69880	- 0.2856	+ 0.7372
0.76	1.84106	0.77031	0.3502	0.8180
0.80	1.87693	0.84248	0.4148	0.9018
0.84	1.90780	0.91447	0.4788	0.9884
0.88	1.93316	0.98541	0.5410	1.0779
0.92	1.95238	1.05439	0.5993	1.1702
0.96	1.96482	1.12050	0.6528	1.2652
1.00	1.96985	1.18285	0.6936	1.3623
1.04	1.96698	1.24065	0.7230	1.4616
1.08	1.95593	1.29323	0.7361	1.5616
1.12	1.93670	1.34009	0.7301	1.6610
1.16	1.90962	1.38090	0.7030	1.7576
1.20	1.87529	1.41556	0.6538	1.8489
1.24	1.83459	1.44415	0.5833	1.9319
1.28	1.78856	1.46691	0.4933	2.0041
1.32	1.73830	1.48417	0.3866	2.0630
1.36	1.68491	1.49628	0.2669	2.1068
1.40	1.62945	1.50357	0.1383	2.1340
1.44	+ 1.57289	- 1.50626	- 0.0051	+ 2.1440

Bahn C, 20.  $K = 11.065$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	- 0.12000	+ 1.0072	0.0000
0.04	+ 0.15942	0.11992	0.9945	+ 0.0191
0.08	0.31633	0.11998	0.9572	0.0374
0.12	0.46841	0.12104	0.8988	0.0548
0.16	0.61375	0.12430	0.8238	0.0718
0.20	0.75092	0.13106	0.7372	0.0897
0.24	0.87900	0.14248	0.6444	0.1101
0.28	0.99759	0.15943	0.5492	0.1345
0.32	1.10668	0.18247	0.4551	0.1641
0.36	1.20656	0.21181	0.3643	0.1994
0.40	+ 1.29777	- 0.24740	+ 0.2779	+ 0.2407

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.44	+ 1.38098	- 0.28898	+ 0.1966	+ 0.2878
0.48	1.45690	0.33614	0.1201	0.3403
0.52	1.52624	0.38839	+ 0.0479	0.3978
0.56	1.58966	0.44518	- 0.0208	0.4600
0.60	1.64772	0.50593	0.0869	0.5262
0.64	1.70089	0.57000	0.1514	0.5963
0.68	1.74947	0.63675	0.2150	0.6698
0.72	1.79936	0.70548	0.2783	0.7466
0.76	1.83335	0.77544	0.3416	0.8262
0.80	1.86848	0.84584	0.4047	0.9086
0.84	1.89872	0.91585	0.4668	0.9934
0.88	1.92362	0.98456	0.5270	1.0806
0.92	1.94270	1.05108	0.5833	1.1697
0.96	1.95543	1.11452	0.6334	1.2606
1.00	1.96139	1.17403	0.6747	1.3528
1.04	1.96027	1.22887	0.7043	1.4454
1.08	1.95201	1.27845	0.7198	1.5374
1.12	1.93678	1.32236	0.7191	1.6275
1.16	1.91506	1.36044	0.7011	1.7139
1.20	1.88756	1.39275	0.6657	1.7948
1.24	1.85514	1.41954	0.6139	1.8685
1.28	1.81873	1.44129	0.5476	1.9338
1.32	1.77921	1.45858	0.4689	1.9896
1.36	1.73734	1.47204	0.3802	2.0358
1.40	1.69366	1.48229	0.2837	2.0722
1.44	1.64854	1.48984	0.1810	2.0991
1.48	1.60215	1.49503	- 0.0734	2.1166
1.52	+ 1.55458	- 1.49800	+ 0.0381	+ 2.1243

Bahn C, 21.  $K = 11.1$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	- 0.12000	+ 1.0072	0.0000
0.04	+ 0.15942	- 0.11991	+ 0.9945	+ 0.0191

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.08	+ 0.31631	- 0.11996	+ 0.9573	+ 0.0374
0.12	0.46836	0.12101	0.8988	0.0548
0.16	0.61365	0.12425	0.8237	0.0717
0.20	0.75074	0.13098	0.7375	0.0896
0.24	0.87873	0.14235	0.6446	0.1097
0.28	0.99720	0.15924	0.5496	0.1343
0.32	1.10613	0.18220	0.4556	0.1638
0.36	1.20584	0.21143	0.3649	0.1990
0.40	1.29688	0.24688	0.2788	0.2401
0.44	1.37988	0.28830	0.1977	0.2870
0.48	1.45559	0.33524	0.1215	0.3393
0.52	1.52471	0.38725	+ 0.0496	0.3966
0.56	1.58791	0.44376	- 0.0188	0.4584
0.60	1.64576	0.50417	0.0846	0.5243
0.64	1.69873	0.56785	0.1487	0.5940
0.68	1.74714	0.63416	0.2119	0.6670
0.72	1.79116	0.70240	0.2747	0.7432
0.76	1.83081	0.77181	0.3376	0.8222
0.80	1.86595	0.84161	0.4001	0.9037
0.84	1.89632	0.91096	0.4619	0.9873
0.88	1.92153	0.97897	0.5218	1.0735
0.92	1.94113	1.04476	0.5779	1.1610
0.96	1.95465	1.10744	0.6286	1.2500
1.00	1.96173	1.16619	0.6709	1.3398
1.04	1.96211	1.22031	0.7024	1.4296
1.08	1.95577	1.26923	0.7209	1.5184
1.12	1.94294	1.31261	0.7245	1.6054
1.16	1.92410	1.35032	0.7124	1.6886
1.20	1.89993	1.38248	0.6845	1.7667
1.24	1.87124	1.40944	0.6419	1.8385
1.28	1.83888	1.43176	0.5861	1.9031
1.32	1.80359	1.45011	0.5189	1.9601
1.36	1.76593	1.46523	0.4421	2.0099
1.40	1.72624	1.47784	0.3570	2.0527
1.44	+ 1.68457	- 1.48856	- 0.2643	+ 2.0889

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
1.48	+ 1.64076	- 1.49785	- 0.1641	+ 2.1190
1.52	1.59448	1.50590	- 0.0560	2.1426
1.56	+ 1.54534	- 1.51264	+ 0.0606	+ 2.1587

Bahn C, 22.  $K = 11.0.$ 

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	- 0.14000	+ 1.0098	0.0000
0.04	+ 0.15938	0.13992	0.9970	+ 0.0223
0.08	0.31625	0.14000	0.9597	0.0437
0.12	0.46834	0.14108	0.9012	0.0639
0.16	0.61372	0.14438	0.8260	0.0834
0.20	0.75098	0.15117	0.7394	0.1035
0.24	0.87920	0.16264	0.6462	0.1258
0.28	0.99796	0.17965	0.5508	0.1518
0.32	1.10726	0.20278	0.4564	0.1826
0.36	1.20738	0.23223	0.3651	0.2190
0.40	1.29884	0.26797	0.2783	0.2612
0.44	1.38228	0.30973	0.1965	0.3091
0.48	1.45842	0.35712	0.1194	0.3625
0.52	1.52792	0.40965	+ 0.0465	0.4208
0.56	1.59144	0.46676	- 0.0229	0.4838
0.60	1.64949	0.52785	0.0898	0.5510
0.64	1.70250	0.59229	0.1550	0.6221
0.68	1.75074	0.65941	0.2193	0.6968
0.72	1.79430	0.72849	0.2831	0.7749
0.76	1.83312	0.79877	0.3466	0.8561
0.80	1.86698	0.86942	0.4093	0.9404
0.84	1.89550	0.93956	0.4694	1.0274
0.88	1.91818	1.00827	0.5286	1.1170
0.92	1.93446	1.07459	0.5816	1.2090
0.96	1.94379	1.13759	0.6267	1.3031
1.00	1.94571	1.19636	0.6610	1.3985
1.04	+ 1.93995	- 1.25011	- 0.6815	+ 1.4942

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
1.08	+ 1.92653	- 1.29818	- 0.6854	+ 1.5887
1.12	1.90575	1.34010	0.6708	1.6800
1.16	1.87828	1.37561	0.6371	1.7655
1.20	1.84507	1.40468	0.5849	1.8429
1.24	1.80731	1.42749	0.5165	1.9095
1.28	1.76628	1.44442	0.4346	1.9636
1.32	1.72325	1.45594	0.3433	2.0041
1.36	1.67941	1.46263	0.2465	2.0308
1.40	1.63578	1.46505	0.1480	2.0440
1.44	1.59318	1.46371	- 0.0510	2.0448
1.48	+ 1.55228	- 1.45901	+ 0.0420	+ 2.0342

Bahn C, 23.  $K = 11.043$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	- 0.14000	+ 1.0098	0.0000
0.04	+ 0.15937	0.13992	0.9970	+ 0.0223
0.08	0.31623	0.13998	0.9598	0.0437
0.12	0.46828	0.14104	0.9012	0.0639
0.16	0.61359	0.14430	0.8261	0.0834
0.20	0.75076	0.15104	0.7395	0.1034
0.24	0.87886	0.16244	0.6465	0.1256
0.28	0.99747	0.17936	0.5512	0.1515
0.32	1.10658	0.20238	0.4569	0.1822
0.36	1.20649	0.23168	0.3659	0.2184
0.40	1.29773	0.26723	0.2794	0.2604
0.44	1.38094	0.30876	0.1978	0.3081
0.48	1.45682	0.35588	0.1210	0.3611
0.52	1.52608	0.40808	+ 0.0485	0.4190
0.56	1.58934	0.46481	- 0.0206	0.4816
0.60	1.64716	0.52546	0.0871	0.5484
0.64	1.69995	0.58941	0.1518	0.6189
0.68	1.74801	0.65597	0.2156	0.6930
0.72	+ 1.79146	- 0.72443	- 0.2789	+ 0.7703

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.76	+ 1.83026	- 0.79402	- 0.3418	+ 0.8507
0.80	1.86422	0.86392	0.4040	0.9338
0.84	1.89300	0.93325	0.4649	1.0195
0.88	1.91617	1.00109	0.5228	1.1074
0.92	1.93323	1.06653	0.5760	1.1974
0.96	1.94370	1.12862	0.6221	1.2889
1.00	1.94719	1.18651	0.6581	1.3812
1.04	1.94350	1.23946	0.6815	1.4735
1.08	1.93268	1.28684	0.6890	1.5642
1.12	1.91508	1.32825	0.6817	1.6518
1.16	1.89133	1.36352	0.6563	1.7340
1.20	1.86236	1.39269	0.6143	1.8089
1.24	1.82923	1.41605	0.5576	1.8747
1.28	1.79306	1.43407	0.4887	1.9300
1.32	1.75495	1.44735	0.4108	1.9743
1.36	1.71580	1.45659	0.3269	2.0079
1.40	1.67637	1.46247	0.2396	2.0311
1.44	1.63713	1.46561	0.1512	2.0451
1.48	1.59831	1.46649	- 0.0629	2.0508
1.52	+ 1.55998	- 1.46538	+ 0.0247	+ 2.0490

Bahn C, 24.  $K = 11.1.$ 

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	- 0.14000	+ 1.0098	0.0000
0.04	+ 0.15936	0.13991	0.9970	+ 0.0223
0.08	0.31620	0.13995	0.9598	0.0437
0.12	0.46820	0.14098	0.9013	0.0638
0.16	0.61344	0.14418	0.8262	0.0833
0.20	0.75048	0.15086	0.7397	0.1033
0.24	0.87842	0.16217	0.6468	0.1254
0.28	0.99682	0.17898	0.5517	0.1513
0.32	1.10570	0.20184	0.4577	0.1816
0.36	+ 1.20534	- 0.23095	+ 0.3670	+ 0.2176

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.40	+ 1.29627	- 0.26626	+ 0.2808	+ 0.2593
0.44	1.37916	0.30750	0.1995	0.3066
0.48	1.45470	0.35426	0.1232	0.3593
0.52	1.52361	0.40604	+ 0.0511	0.4168
0.56	1.58653	0.46226	- 0.0174	0.4789
0.60	1.64401	0.52234	0.0834	0.5450
0.64	1.69650	0.58562	0.1475	0.6148
0.68	1.74430	0.65143	0.2106	0.6880
0.72	1.78757	0.71905	0.2731	0.7643
0.76	1.82630	0.78770	0.3353	0.8434
0.80	1.86036	0.85658	0.3968	0.9251
0.84	1.88947	0.92482	0.4571	1.0089
0.88	1.91326	0.99151	0.5148	1.0947
0.92	1.93131	1.05574	0.5683	1.1819
0.96	1.94323	1.11663	0.6153	1.2701
1.00	1.94873	1.17334	0.6535	1.3586
1.04	1.94769	1.22518	0.6806	1.4459
1.08	1.94022	1.27161	0.6945	1.5323
1.12	1.92670	1.31230	0.6941	1.6148
1.16	1.90777	1.34717	0.6789	1.6925
1.20	1.88427	1.37638	0.6496	1.7637
1.24	1.85716	1.40033	0.6077	1.8275
1.28	1.82738	1.41964	0.5555	1.8831
1.32	1.79577	1.43505	0.4950	1.9309
1.36	1.76296	1.44738	0.4285	1.9714
1.40	1.72931	1.45746	0.3574	2.0056
1.44	1.69488	1.46604	0.2824	2.0349
1.48	1.65947	1.47372	0.2035	2.0600
1.52	1.62263	1.48092	0.1198	2.0820
1.56	1.58378	1.48779	- 0.0302	2.1006
1.60	+ 1.54229	- 1.49421	+ 0.0667	+ 2.1148

Bahn C, 25.  $K = 11.05$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	-0.16000	+ 1.0128	0.0000
0.04	+ 0.15930	0.15992	1.0000	+ 0.0255
0.08	0.31610	0.15998	0.9627	0.0499
0.12	0.46808	0.16104	0.9040	0.0730
0.16	0.61332	0.16430	0.8288	0.0950
0.20	0.75041	0.17104	0.7422	0.1172
0.24	0.87843	0.18241	0.6490	0.1412
0.28	0.99694	0.19930	0.5537	0.1685
0.32	1.10594	0.22225	0.4594	0.2003
0.36	1.20571	0.25147	0.3684	0.2374
0.40	1.29678	0.28692	0.2818	0.2800
0.44	1.37977	0.32832	0.2002	0.3282
0.48	1.45538	0.37526	0.1234	0.3816
0.52	1.52430	0.42724	+ 0.0508	0.4399
0.56	1.58712	0.48359	-0.0183	0.5026
0.60	1.64440	0.54398	0.0847	0.5697
0.64	1.69652	0.60746	0.1493	0.6404
0.68	1.74376	0.67344	0.2127	0.7147
0.72	1.78621	0.74117	0.2752	0.7922
0.76	1.82384	0.80985	0.3371	0.8726
0.80	1.85644	0.87862	0.3977	0.9558
0.84	1.88369	0.94659	0.4563	1.0413
0.88	1.90517	1.01280	0.5114	1.1289
0.92	1.92047	1.07631	0.5609	1.2180
0.96	1.92918	1.13617	0.6026	1.3081
1.00	1.93104	1.19152	0.6338	1.3983
1.04	1.92602	1.24161	0.6522	1.4871
1.08	1.91435	1.28586	0.6559	1.5740
1.12	1.89659	1.32390	0.6440	1.6541
1.16	1.87359	1.35560	0.6168	1.7283
1.20	1.84644	1.38109	0.5757	1.7936
1.24	1.81635	1.40075	0.5232	1.8488
1.28	+ 1.78457	-1.41515	-0.4625	+ 1.8930

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
1.32	+ 1.75222	- 1.42502	- 0.3968	+ 1.9265
1.36	1.72023	1.43116	0.3292	1.9503
1.40	1.68926	1.43440	0.2621	1.9656
1.44	1.65973	1.43555	0.1972	1.9741
1.48	1.63174	1.43528	0.1352	1.9777
1.52	1.60522	1.43418	0.0763	1.9778
1.56	1.57988	1.43265	- 0.0201	1.9755
1.60	+ 1.55537	- 1.43094	+ 0.0341	+ 1.9715

Bahn C, 26.  $K = 11.1$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	- 0.16000	+ 1.0128	0.0000
0.04	+ 0.15930	0.15991	1.0000	+ 0.0255
0.08	0.31607	0.15996	0.9627	0.0499
0.12	0.46801	0.16099	0.9040	0.0729
0.16	0.61318	0.16420	0.8289	0.0949
0.20	0.75016	0.17086	0.7423	0.1171
0.24	0.87803	0.18215	0.6493	0.1409
0.28	0.99637	0.19892	0.5541	0.1681
0.32	1.10515	0.22173	0.4601	0.1997
0.36	1.20469	0.25076	0.3693	0.2366
0.40	1.29550	0.28598	0.2830	0.2790
0.44	1.37821	0.32710	0.2017	0.3268
0.48	1.45354	0.37371	0.1252	0.3798
0.52	1.52216	0.42529	+ 0.0531	0.4377
0.56	1.58470	0.48128	- 0.0155	0.5000
0.60	1.64171	0.54104	0.0815	0.5664
0.64	1.69360	0.60392	0.1454	0.6365
0.68	1.74064	0.66922	0.2083	0.7099
0.72	1.78299	0.73619	0.2703	0.7865
0.76	1.82062	0.80404	0.3315	0.8658
0.80	1.85338	0.87192	0.3917	0.9476
0.84	+ 1.88100	- 0.93892	- 0.4500	+ 1.0314

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.88	+ 1.90313	- 1.00413	- 0.5050	+ 1.1169
0.92	1.91941	1.06661	0.5550	1.2036
0.96	1.92952	1.12546	0.5979	1.2908
1.00	1.93327	1.17985	0.6314	1.3776
1.04	1.93068	1.22907	0.6534	1.4627
1.08	1.92204	1.27261	0.6624	1.5446
1.12	1.90791	1.31018	0.6557	1.6218
1.16	1.88910	1.34172	0.6395	1.6926
1.20	1.86664	1.36747	0.6093	1.7556
1.24	1.84162	1.38788	0.5693	1.8100
1.28	1.81511	1.40365	0.5220	1.8554
1.32	1.78804	1.41559	0.4701	1.8925
1.36	1.76109	1.42464	0.4158	1.9225
1.40	1.73466	1.43172	0.3609	1.9470
1.44	1.70880	1.43773	0.3060	1.9679
1.48	+ 1.68329	- 1.44348	- 0.2510	+ 1.9870

Bahn C, 27.  $K = 11.03$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	- 0.17500	+ 1.0154	0.0000
0.04	+ 0.15926	0.17493	1.0025	+ 0.0279
0.08	0.31600	0.17501	0.9651	0.0547
0.12	0.46795	0.17612	0.9064	0.0799
0.16	0.61318	0.17941	0.8310	0.1038
0.20	0.75026	0.18620	0.7443	0.1277
0.24	0.87827	0.19763	0.6510	0.1531
0.28	0.99680	0.21458	0.5555	0.1816
0.32	1.10580	0.23760	0.4611	0.2144
0.36	1.20558	0.26689	0.3700	0.2523
0.40	1.29663	0.30242	0.2832	0.2956
0.44	1.37958	0.34390	0.2014	0.3443
0.48	1.45510	0.39092	0.1244	0.3983
0.52	+ 1.52386	- 0.44297	+ 0.0516	+ 0.4571

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.56	+ 1.58646	- 0.49946	- 0.0179	+ 0.5204
0.60	1.64340	0.55978	0.0842	0.5879
0.64	1.69506	0.62325	0.1488	0.6593
0.68	1.74167	0.68914	0.2120	0.7341
0.72	1.78332	0.75669	0.2743	0.8123
0.76	1.81992	0.82508	0.3354	0.8935
0.80	1.85127	0.89342	0.3948	0.9774
0.84	1.87701	0.96078	0.4517	1.0637
0.88	1.89673	1.02617	0.5041	1.1519
0.92	1.91002	1.08862	0.5502	1.2417
0.96	1.91652	1.14716	0.5874	1.3321
1.00	1.91606	1.20088	0.6131	1.4219
1.04	1.90869	1.24903	0.6255	1.5096
1.08	1.89480	1.29100	0.6226	1.5933
1.12	1.87510	1.32641	0.6042	1.6706
1.16	1.85065	1.35516	0.5711	1.7394
1.20	1.82270	1.37739	0.5255	1.7975
1.24	1.79266	1.39348	0.4706	1.8440
1.28	1.76192	1.40406	0.4101	1.8781
1.32	1.73176	1.40988	0.3475	1.9008
1.36	1.70320	1.41182	0.2870	1.9130
1.40	1.67702	1.41079	0.2302	1.9168
1.44	1.65366	1.40769	0.1771	1.9144
1.48	1.63332	1.40334	0.1348	1.9078
1.52	1.61592	1.39847	0.0969	1.8995
1.56	1.60118	1.39372	0.0650	1.8900
1.60	1.58867	1.38956	0.0381	1.8817
1.64	1.57786	1.38638	- 0.0150	1.8752
1.68	1.56812	1.38439	+ 0.0057	1.8710
1.72	1.55881	1.38372	0.0233	1.8694
1.76	+ 1.54927	- 1.38434	+ 0.0457	+ 1.8704

Bahn C, 28.  $K = 11.039.$ 

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	-0.17500	+ 1.0154	0.0000
0.04	+ 0.15925	0.17492	1.0027	+ 0.0279
0.08	0.31600	0.17501	0.9651	0.0547
0.12	0.46794	0.17610	0.9064	0.0798
0.16	0.61315	0.17939	0.8310	0.1038
0.20	0.75021	0.18616	0.7442	0.1277
0.24	0.87820	0.19757	0.6510	0.1530
0.28	0.99669	0.21450	0.5556	0.1815
0.32	1.10566	0.23748	0.4613	0.2143
0.36	1.20539	0.26675	0.3701	0.2521
0.40	1.29638	0.30222	0.2835	0.2954
0.44	1.37928	0.34365	0.2017	0.3439
0.48	1.45475	0.39060	0.1247	0.3979
0.52	1.52345	0.44258	+ 0.0520	0.4567
0.56	1.58600	0.49898	-0.0171	0.5199
0.60	1.64289	0.55920	0.0836	0.5873
0.64	1.69451	0.62255	0.1481	0.6585
0.68	1.74109	0.68831	0.2112	0.7332
0.72	1.78273	0.75572	0.2733	0.8112
0.76	1.81934	0.82395	0.3343	0.8921
0.80	1.85072	0.89213	0.3937	0.9758
0.84	1.87654	0.95931	0.4505	1.0618
0.88	1.89640	1.02452	0.5031	1.1497
0.92	1.90988	1.08679	0.5492	1.2386
0.96	1.91666	1.14515	0.5867	1.3288
1.00	1.91656	1.19871	0.6130	1.4179
1.04	1.90966	1.24671	0.6260	1.5049
1.08	1.89634	1.28857	0.6242	1.5880
1.12	1.87733	1.32393	0.6072	1.6647
1.16	1.85365	1.35268	0.5758	1.7327
1.20	1.82655	1.37499	0.5322	1.7908
1.24	1.79742	1.39127	0.4796	1.8374
1.28	+ 1.76760	-1.40214	-0.4214	+ 1.8721

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
1.32	+ 1.73834	- 1.40840	- 0.3613	+ 1.8948
1.36	1.71062	1.41092	0.3027	1.9091
1.40	1.68516	1.41064	0.2478	1.9147
1.44	1.66237	1.40845	0.1982	1.9143
1.48	1.64239	1.40521	0.1545	1.9107
1.52	1.62507	1.40164	0.1169	1.9051
1.56	1.61008	1.39838	0.0844	1.8994
1.60	1.59693	1.39590	0.0560	1.8949
1.64	1.58499	1.39456	0.0304	1.8925
1.68	1.57357	1.39456	- 0.0059	1.8927
1.72	1.56195	1.39596	+ 0.0190	1.8955
1.76	+ 1.54940	- 1.39868	+ 0.0460	+ 1.9010

Bahn C, 29.  $K = 11.048$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	- 0.17500	+ 1.0154	0.0000
0.04	+ 0.15925	0.17492	1.0025	+ 0.0279
0.08	0.31599	0.17500	0.9651	0.0547
0.12	0.46792	0.17608	0.9064	0.0798
0.16	0.61312	0.17936	0.8310	0.1038
0.20	0.75016	0.18612	0.7443	0.1276
0.24	0.87813	0.19752	0.6511	0.1530
0.28	0.99658	0.21443	0.5557	0.1814
0.32	1.10551	0.23738	0.4614	0.2142
0.36	1.20520	0.26661	0.3703	0.2519
0.40	1.29615	0.30204	0.2837	0.2952
0.44	1.37900	0.34341	0.2020	0.3438
0.48	1.45441	0.39030	0.1251	0.3976
0.52	1.52307	0.44220	+ 0.0525	0.4562
0.56	1.58556	0.49853	- 0.0166	0.5194
0.60	1.64241	0.55864	0.0830	0.5866
0.64	1.69399	0.62188	0.1474	0.6577
0.68	+ 1.74055	- 0.68752	- 0.2105	+ 0.7323

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.72	+ 1.78217	- 0.75478	- 0.2725	+ 0.8101
0.76	1.81879	0.82286	0.3334	0.8908
0.80	1.85022	0.89087	0.3927	0.9742
0.84	1.87612	0.95788	0.4494	1.0598
0.88	1.89611	1.02291	0.5019	1.1473
0.92	1.90979	1.08499	0.5482	1.2365
0.96	1.91685	1.14317	0.5860	1.3254
1.00	1.91712	1.19657	0.6129	1.4140
1.04	1.91069	1.24442	0.6266	1.5004
1.08	1.89795	1.28618	0.6259	1.5827
1.12	1.87961	1.32148	0.6103	1.6588
1.16	1.85670	1.35024	0.5806	1.7265
1.20	1.83045	1.37264	0.5391	1.7843
1.24	1.80222	1.38910	0.4886	1.8308
1.28	1.77332	1.40027	0.4327	1.8660
1.32	1.74495	1.40696	0.3750	1.8903
1.36	1.71806	1.41007	0.3184	1.9052
1.40	1.69333	1.41053	0.2654	1.9126
1.44	1.67110	1.40928	0.2172	1.9147
1.48	1.65146	1.40715	0.1744	1.9135
1.52	1.63421	1.40490	0.1369	1.9111
1.56	1.61894	1.40315	0.1038	1.9088
1.60	1.60508	1.40238	0.0739	1.9083
1.64	1.59194	1.40291	0.0456	1.9102
1.68	1.57873	1.40493	- 0.0171	1.9149
1.72	1.56464	1.40843	+ 0.0134	1.9225
1.76	+ 1.54885	- 1.41326	+ 0.0456	+ 1.9325

Bahn C, 30.  $K = 11.05$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	- 0.17500	+ 1.0154	0.0000
0.04	+ 0.15925	0.17492	1.0025	+ 0.0279
0.08	+ 0.31599	- 0.17500	+ 0.9651	+ 0.0547

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.12	+ 0.46792	- 0.17608	+ 0.9065	+ 0.0798
0.16	0.61312	0.17936	0.8311	0.1038
0.20	0.75015	0.18612	0.7443	0.1276
0.24	0.87811	0.19751	0.6511	0.1530
0.28	0.99656	0.21441	0.5557	0.1814
0.32	1.10548	0.23736	0.4614	0.2141
0.36	1.20516	0.26658	0.3703	0.2519
0.40	1.29610	0.30200	0.2837	0.2951
0.44	1.37894	0.34336	0.2020	0.3437
0.48	1.45435	0.39024	0.1251	0.3975
0.52	1.52299	0.44212	+ 0.0525	0.4561
0.56	1.58547	0.49843	- 0.0165	0.5193
0.60	1.64231	0.55852	0.0829	0.5865
0.64	1.69388	0.62173	0.1473	0.6576
0.68	1.74043	0.68734	0.2103	0.7321
0.72	1.78205	0.75458	0.2723	0.8098
0.76	1.81868	0.82263	0.3332	0.8905
0.80	1.85012	0.89060	0.3925	0.9738
0.84	1.87604	0.95757	0.4492	1.0594
0.88	1.89606	1.02256	0.5017	1.1468
0.92	1.90979	1.08461	0.5481	1.2356
0.96	1.91691	1.14275	0.5860	1.3246
1.00	1.91726	1.19611	0.6129	1.4132
1.04	1.91093	1.24394	0.6268	1.4994
1.08	1.89832	1.28567	0.6263	1.5815
1.12	1.88013	1.32096	0.6110	1.6575
1.16	1.85738	1.34973	0.5815	1.7252
1.20	1.83132	1.37215	0.5406	1.7828
1.24	1.80327	1.38866	0.4906	1.8295
1.28	1.77457	1.39990	0.4352	1.8647
1.32	1.74639	1.40670	0.3780	1.8893
1.36	1.71967	1.40994	0.3219	1.9045
1.40	1.69508	1.41057	0.2691	1.9123
1.44	1.67296	1.40953	0.2212	1.9148
1.48	+ 1.65337	- 1.40765	- 0.1786	+ 1.9143

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
1.52	+ 1.63611	- 1.40569	- 0.1411	+ 1.9125
1.56	1.62076	1.40427	0.1078	1.9110
1.60	1.60672	1.40387	0.0775	1.9114
1.64	1.59328	1.40481	0.0486	1.9142
1.68	1.57964	1.40725	- 0.0191	1.9199
1.72	1.56497	1.41120	+ 0.0127	1.9285
1.76	+ 1.54844	- 1.41648	+ 0.0488	+ 1.9395

Bahn C, 31.  $K = 10.95.$ 

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	- 0.19000	+ 1.0181	0.0000
0.04	+ 0.15922	0.18995	1.0052	+ 0.0303
0.08	0.31594	0.19009	0.9677	0.0594
0.12	0.46791	0.19128	0.9089	0.0868
0.16	0.61320	0.19471	0.8333	0.1128
0.20	0.75040	0.20167	0.7481	0.1385
0.24	0.87858	0.21330	0.6528	0.1655
0.28	0.99732	0.23050	0.5570	0.1953
0.32	1.10656	0.25382	0.4622	0.2294
0.36	1.20660	0.28348	0.3705	0.2685
0.40	1.29790	0.31943	0.2834	0.3129
0.44	1.38108	0.36139	0.2010	0.3627
0.48	1.45679	0.40897	0.1234	0.4177
0.52	1.52566	0.46164	+ 0.0500	0.4777
0.56	1.58827	0.51882	- 0.0199	0.5423
0.60	1.64506	0.57988	0.0870	0.6112
0.64	1.69638	0.64411	0.1521	0.6841
0.68	1.74239	0.71078	0.2157	0.7608
0.72	1.78312	0.77910	0.2780	0.8410
0.76	1.81839	0.84821	0.3386	0.9245
0.80	1.84792	0.91718	0.3970	1.0112
0.84	1.87127	0.98502	0.4516	1.1006
0.88	+ 1.88795	- 1.05070	- 0.5005	+ 1.1924

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.92	+ 1.89748	- 1.11314	- 0.5411	+ 1.2859
0.96	1.89949	1.17129	0.5707	1.3800
1.00	1.89380	1.22417	0.5865	1.4733
1.04	1.88057	1.27091	0.5860	1.5636
1.08	1.86032	1.31079	0.5680	1.6482
1.12	1.83402	1.34335	0.5324	1.7239
1.16	1.80300	1.36836	0.4813	1.7879
1.20	1.76889	1.38587	0.4180	1.8374
1.24	1.73349	1.39622	0.3472	1.8712
1.28	1.69859	1.39995	0.2741	1.8887
1.32	1.66582	1.39782	0.2037	1.8910
1.36	1.63660	1.39070	0.1403	1.8803
1.40	1.61199	1.37953	0.0870	1.8591
1.44	1.59273	1.36528	0.0458	1.8303
1.48	1.57925	1.34891	0.0174	1.7968
1.52	1.57170	1.33132	- 0.0018	1.7610
1.56	1.57003	1.31339	+ 0.0015	1.7249
1.60	+ 1.57400	- 1.29590	+ 0.0063	+ 1.6903

Bahn C, 32.  $K = 11.0$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	- 0.19000	1.0181	0.0000
0.04	+ 0.15920	0.18994	+ 1.0052	+ 0.0303
0.08	0.31591	0.19006	0.9677	0.0594
0.12	0.46783	0.19121	0.9089	0.0868
0.16	0.61304	0.19458	0.8334	0.1127
0.20	0.75013	0.20146	0.7465	0.1383
0.24	0.87817	0.21299	0.6531	0.1651
0.28	0.99673	0.23006	0.5575	0.1949
0.32	1.10577	0.25321	0.4629	0.2288
0.36	1.20557	0.28265	0.3715	0.2675
0.40	1.29662	0.31834	0.2846	0.3116
0.44	+ 1.37954	- 0.35999	+ 0.2025	+ 0.3611

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.48	+ 1.45498	- 0.40720	+ 0.1253	+ 0.4157
0.52	1.52358	0.45944	+ 0.0523	0.4752
0.56	1.58593	0.51612	- 0.0172	0.5393
0.60	1.64250	0.57661	0.0839	0.6075
0.64	1.69364	0.64019	0.1473	0.6797
0.68	1.73954	0.70614	0.2116	0.7554
0.72	1.78025	0.77366	0.2733	0.8345
0.76	1.81566	0.84191	0.3335	0.9168
0.80	1.84551	0.90995	0.3916	1.0018
0.84	1.86944	0.97682	0.4461	1.0893
0.88	1.88701	1.04150	0.4954	1.1790
0.92	1.89783	1.10294	0.5373	1.2696
0.96	1.90158	1.16016	0.5690	1.3605
1.00	1.89817	1.21220	0.5882	1.4503
1.04	1.88777	1.25826	0.5927	1.5370
1.08	1.87094	1.29771	0.5816	1.6182
1.12	1.84859	1.33017	0.5548	1.6912
1.16	1.82197	1.35550	0.5140	1.7536
1.20	1.79259	1.37386	0.4624	1.8035
1.24	1.76205	1.38566	0.4037	1.8395
1.28	1.73193	1.39155	0.3425	1.8618
1.32	+ 1.70366	- 1.39234	- 0.2830	+ 1.8713

Bahn C, 33.  $K = 11.05$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	- 0.19000	+ 1.0181	0.0000
0.04	+ 0.15919	0.18993	1.0052	+ 0.0303
0.08	0.31588	0.19003	0.9677	0.0594
0.12	0.46775	0.19114	0.9089	0.0867
0.16	0.61289	0.19446	0.8335	0.1126
0.20	0.74986	0.20126	0.7466	0.1381
0.24	0.87776	0.21269	0.6534	0.1649
0.28	+ 0.99613	- 0.22963	+ 0.5579	+ 0.1945

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.32	+ 1.10496	- 0.25261	+ 0.4636	+ 0.2281
0.36	1.20453	0.28185	0.3725	0.2667
0.40	1.29532	0.31728	0.2858	0.3105
0.44	1.37797	0.35862	0.2041	0.3596
0.48	1.45314	0.40546	0.1272	0.4138
0.52	1.52147	0.45727	+ 0.0546	0.4728
0.56	1.58356	0.51345	- 0.0145	0.5363
0.60	1.63989	0.57336	0.0815	0.6036
0.64	1.69083	0.63630	0.1448	0.6752
0.68	1.73661	0.70153	0.2074	0.7501
0.72	1.77730	0.76826	0.2686	0.8281
0.76	1.81281	0.83564	0.3283	0.9090
0.80	1.84296	0.90276	0.3860	0.9926
0.84	1.86741	0.96865	0.4405	1.0782
0.88	1.88583	1.03233	0.4913	1.1654
0.92	1.89786	1.09278	0.5329	1.2535
0.96	1.90327	1.14903	0.5666	1.3414
1.00	1.90203	1.20020	0.5890	1.4277
1.04	1.89436	1.24555	0.5982	1.5109
1.08	1.88081	1.28452	0.5933	1.5886
1.12	1.86228	1.31680	0.5747	1.6587
1.16	1.83996	1.34234	0.5437	1.7192
1.20	1.81520	1.36139	0.5031	1.7685
1.24	1.78949	1.37446	0.4561	1.8059
1.28	1.76421	1.38226	0.4070	1.8316
1.32	1.74057	1.38570	0.3589	1.8468
1.36	1.71953	1.38579	0.3148	1.8531
1.40	1.70173	1.38358	0.2746	1.8532
1.44	+ 1.68746	- 1.38013	- 0.2460	+ 1.8493

Bahn C, 34.  $K = 10.9.$ 

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	-0.20000	+ 1.0201	0.0000
0.04	+ 0.15919	0.19996	1.0072	+ 0.0319
0.08	0.31590	0.20015	0.9696	0.0626
0.12	0.46787	0.20142	0.9107	0.0915
0.16	0.61320	0.20495	0.8350	0.1188
0.20	0.75047	0.21203	0.7479	0.1457
0.24	0.87875	0.22383	0.6542	0.1738
0.28	0.99761	0.24122	0.5582	0.2046
0.32	1.10700	0.26477	0.4631	0.2396
0.36	1.20718	0.29470	0.3712	0.2794
0.40	1.29863	0.33096	0.2837	0.3246
0.44	1.38193	0.37329	0.2010	0.3752
0.48	1.45772	0.42126	0.1230	0.4311
0.52	1.52661	0.47438	+ 0.0492	0.4919
0.56	1.58915	0.53203	- 0.0210	0.5574
0.60	1.64577	0.59358	0.0885	0.6273
0.64	1.69675	0.65833	0.1538	0.7013
0.68	1.74225	0.72552	0.2175	0.7793
0.72	1.78221	0.79433	0.2796	0.8609
0.76	1.81643	0.86387	0.3397	0.9461
0.80	1.84456	0.93319	0.3969	1.0346
0.84	1.86610	1.00125	0.4495	1.1262
0.88	1.88053	1.06696	0.4954	1.2203
0.92	1.88733	1.12920	0.5317	1.3162
0.96	1.88612	1.18687	0.5554	1.4125
1.00	1.87676	1.23889	0.5635	1.5076
1.04	1.85951	1.28432	0.5536	1.5986
1.08	1.83502	1.32239	0.5248	1.6825
1.12	1.80446	1.35255	0.4777	1.7553
1.16	1.76941	1.37452	0.4150	1.8128
1.20	1.73177	1.38832	0.3412	1.8550
1.24	1.69359	1.39426	0.2621	1.8777
1.28	+ 1.65691	- 1.39288	- 0.1838	+ 1.8908

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
1.32	+ 1.62358	- 1.38498	- 0.1120	+ 1.8696
1.36	1.59514	1.37146	0.0511	1.8431
1.40	1.57278	1.35336	- 0.0041	1.8060
1.44	1.55721	1.33173	+ 0.0275	1.7616
1.48	1.54895	1.30764	0.0413	1.7131
1.52	1.54811	1.28214	0.0440	1.6631
1.56	1.55463	1.25624	0.0307	1.6136
1.60	1.56826	1.23091	+ 0.0047	1.5662
1.64	1.58868	1.20709	- 0.0344	1.5221
1.68	+ 1.61547	- 1.18567	- 0.0799	+ 1.4822

Bahn C, 35.  $K = 11.0$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	- 0.20000	+ 1.0201	0.0000
0.04	+ 0.15916	0.19994	1.0072	+ 0.0319
0.08	0.31583	0.20008	0.9699	0.0626
0.12	0.46770	0.20127	0.9107	0.0914
0.16	0.61288	0.20468	0.8352	0.1186
0.20	0.74992	0.21159	0.7482	0.1453
0.24	0.87792	0.22317	0.6547	0.1731
0.28	0.99642	0.24028	0.5591	0.2037
0.32	1.10540	0.26348	0.4645	0.2382
0.36	1.20512	0.29296	0.3731	0.2775
0.40	1.29606	0.32868	0.2861	0.3221
0.44	1.37884	0.37036	0.2040	0.3719
0.48	1.45409	0.41757	0.1267	0.4269
0.52	1.52246	0.46979	+ 0.0538	0.4867
0.56	1.58451	0.52642	- 0.0157	0.5510
0.60	1.64075	0.58680	0.0823	0.6195
0.64	1.69136	0.65023	0.1466	0.6920
0.68	1.73666	0.71594	0.2092	0.7680
0.72	1.77668	0.78314	0.2704	0.8474
0.76	+ 1.81125	- 0.85093	- 0.3297	+ 0.9298

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.80	+ 1.84012	- 0.91838	- 0.3864	+ 1.0151
0.84	1.86294	0.98449	0.4392	1.1026
0.88	1.87931	1.04822	0.4863	1.1919
0.92	1.88886	1.10851	0.5254	1.2822
0.96	1.89134	1.16435	0.5539	1.3723
1.00	1.88674	1.21479	0.5696	1.4604
1.04	1.87536	1.25901	0.5706	1.5445
1.08	1.85787	1.29641	0.5563	1.6221
1.12	1.83533	1.32662	0.5273	1.6905
1.16	1.80908	1.34954	0.4857	1.7474
1.20	1.78076	1.36538	0.4348	1.7907
1.24	1.75203	1.37460	0.3791	1.8200
1.28	1.72452	1.37792	0.3230	1.8354
1.32	1.69964	1.37624	0.2706	1.8383
1.36	1.67853	1.37056	0.2254	1.8311
1.40	1.66201	1.36197	0.1894	1.8163
1.44	1.65056	1.35156	0.1642	1.7965
1.48	1.64432	1.34039	0.1499	1.7746
1.52	1.64320	1.32946	0.1463	1.7526
1.56	1.64688	1.31972	0.1524	1.7325
1.60	1.65483	1.31204	0.1671	1.7162
1.64	1.66641	1.30720	0.1893	1.7048
1.68	1.68078	1.30593	0.2175	1.6997
1.72	1.69701	1.30889	0.2500	1.7023
1.76	1.71394	1.31666	0.2852	1.7137
1.80	1.73026	1.32977	0.3211	1.7355
1.84	1.74435	1.34869	0.3550	1.7694
1.88	1.75430	1.37380	0.3835	1.8176
1.92	+ 1.75769	- 1.40537	- 0.4079	+ 1.8815

Bahn C, 36.  $K = 11.1$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	- 0.20000	+ 1.0201	0.0000
0.04	+ 0.15914	0.19993	1.0072	+ 0.0319
0.08	0.31575	0.20002	0.9697	0.0625
0.12	0.46754	0.20111	0.9108	0.0913
0.16	0.61256	0.20440	0.8353	0.1183
0.20	0.74938	0.21116	0.7485	0.1449
0.24	0.87708	0.22252	0.6553	0.1725
0.28	0.99523	0.23936	0.5600	0.2027
0.32	1.10378	0.26220	0.4658	0.2368
0.36	1.20304	0.29125	0.3749	0.2756
0.40	1.29348	0.32643	0.2885	0.3195
0.44	1.37573	0.36746	0.2071	0.3686
0.48	1.45044	0.41391	0.1305	0.4228
0.52	1.51828	0.46524	+ 0.0583	0.4815
0.56	1.57983	0.52084	- 0.0103	0.5447
0.60	1.63558	0.58004	0.0759	0.6118
0.64	1.68589	0.64215	0.1394	0.6827
0.68	1.73101	0.70640	0.2010	0.7568
0.72	1.77102	0.77199	0.2612	0.8340
0.76	1.80589	0.83804	0.3196	0.9138
0.80	1.83544	0.90364	0.3758	0.9958
0.84	1.85943	0.96782	0.4287	1.0796
0.88	1.87758	1.02958	0.4767	1.1643
0.92	1.88967	1.08795	0.5181	1.2493
0.96	1.89559	1.14196	0.5508	1.3333
1.00	1.89541	1.19079	0.5731	1.4148
1.04	1.88952	1.23374	0.5836	1.4923
1.08	1.87856	1.27035	0.5820	1.5636
1.12	1.86354	1.30040	0.5690	1.6269
1.16	1.84565	1.32397	0.5461	1.6806
1.20	1.82627	1.34140	0.5162	1.7236
1.24	1.80678	1.35335	0.4826	1.7559
1.28	+ 1.78844	- 1.36065	- 0.4485	+ 1.7782

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
1.32	+ 1.77231	- 1.36434	- 0.4172	+ 1.7918
1.36	+ 1.75915	- 1.36557	- 0.3907	+ 1.7990

Bahn C, 37.  $K = 12.9$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	+ 0.10000	+ 1.0050	0.0000
0.02	+ 0.07984	0.09990	1.0018	- 0.0080
0.04	0.15930	0.09959	0.9923	0.0158
0.06	0.23801	0.09901	0.9766	0.0234
0.08	0.31562	0.09807	0.9552	0.0305
0.10	0.39180	0.09664	0.9285	0.0370
0.12	0.46626	0.09459	0.8972	0.0426
0.14	0.53872	0.09178	0.8620	0.0472
0.16	0.60896	0.08804	0.8234	0.0504
0.18	0.67678	0.08324	0.7823	0.0522
0.20	0.74205	0.07725	0.7393	0.0523
0.22	0.80465	0.06995	0.6951	0.0504
0.24	0.86450	0.06127	0.6502	0.0466
0.26	0.92155	0.05113	0.6054	0.0407
0.28	0.97579	0.03949	0.5610	0.0327
0.30	1.02722	0.02634	0.5174	0.0226
0.32	1.07588	+ 0.01168	0.4750	- 0.0103
0.34	1.12182	- 0.00446	0.4340	+ 0.0040
0.36	1.16510	0.02204	0.3948	0.0203
0.38	1.20578	0.04100	0.3572	0.0383
0.40	1.24397	0.06128	0.3216	0.0581
0.42	1.27973	0.08279	0.2880	0.0794
0.44	1.31316	0.10545	0.2562	0.1022
0.46	1.34436	0.12916	0.2264	0.1262
0.48	1.37342	0.15384	0.1984	0.1515
0.50	1.40042	0.17937	0.1723	0.1777
0.52	1.42546	0.20566	0.1479	0.2049
0.54	+ 1.44862	- 0.23259	+ 0.1252	+ 0.2330

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.56	+ 1.46997	- 0.26006	+ 0.1041	+ 0.2617
0.58	1.48957	0.28796	0.0845	0.2910
0.60	1.50753	0.31618	0.0664	0.3208
0.62	1.52390	0.34460	0.0497	0.3511
0.64	1.53872	0.37311	0.0343	0.3816
0.66	1.55206	0.40158	0.0203	0.4124
0.68	1.56396	0.42991	+ 0.0075	0.4433
0.70	1.57447	0.45795	- 0.0041	0.4741
0.72	1.58364	0.48559	0.0144	0.5046
0.74	1.59151	0.51270	0.0235	0.5353
0.76	1.59811	0.53914	0.0314	0.5654
0.78	1.60349	0.56478	0.0380	0.5950
0.80	1.60768	0.58948	0.0436	0.6238
0.82	1.61074	0.61311	0.0477	0.6517
0.84	1.61271	0.63552	0.0507	0.6786
0.86	1.61364	0.65659	0.0524	0.7042
0.88	1.61360	0.67618	0.0529	0.7282
0.90	1.61264	0.69416	0.0523	0.7506
0.92	1.61084	0.71040	0.0506	0.7710
0.94	1.60829	0.72481	0.0478	0.7894
0.96	1.60507	0.73726	0.0440	0.8054
0.98	1.60129	0.74768	0.0394	0.8189
1.00	1.59706	0.75597	0.0341	0.8298
1.02	1.59248	0.76208	0.0283	0.8378
1.04	1.58769	0.76597	0.0221	0.8430
1.06	1.58280	0.76760	0.0157	0.8450
1.08	1.57794	0.76696	0.0094	0.8444
1.10	1.57325	0.76408	- 0.0032	0.8406
1.12	+ 1.56884	- 0.75896	+ 0.0026	+ 0.8340

Bahn C, 38.  $K = 12.95226$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	+ 0.10000	+ 1.0050	0.0000
0.04	+ 0.15939	0.09959	0.9922	- 0.0158
0.08	0.31560	0.09805	0.9552	0.0305
0.12	0.46619	0.09456	0.8973	0.0426
0.16	0.60882	0.08798	0.8235	0.0504
0.20	0.74180	0.07716	0.7394	0.0522
0.24	0.86409	0.06115	0.6505	0.0465
0.28	0.97518	0.03935	0.5615	0.0326
0.32	1.07504	+ 0.01154	0.4758	- 0.0102
0.36	1.16397	- 0.02216	0.3958	+ 0.0204
0.40	1.24251	0.06136	0.3230	0.0581
0.44	1.31134	0.10545	0.2580	0.1021
0.48	1.37119	0.15371	0.2006	0.1513
0.52	1.42277	0.20535	0.1506	0.2045
0.56	1.46677	0.25952	0.1073	0.2610
0.60	1.50379	0.31534	0.0703	0.3199
0.64	1.53436	0.37190	0.0390	0.3803
0.68	1.55894	0.42824	+ 0.0130	0.4414
0.72	1.57790	0.48337	- 0.0081	0.5024
0.76	1.59159	0.53627	0.0239	0.5622
0.80	1.60033	0.58585	0.0347	0.6197
0.84	1.60447	0.63102	0.0406	0.6734
0.88	1.60442	0.67070	0.0415	0.7217
0.92	1.60068	0.70384	0.0376	0.7631
0.96	1.59388	0.72951	0.0295	0.7958
1.00	1.58477	0.74694	0.0181	0.8183
1.04	1.57422	0.75557	- 0.0045	0.8295
1.08	+ 1.56316	- 0.75514	+ 0.0099	+ 0.8290

Bahn C, 39.  $K = 13.0$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	+ 0.10000	+ 1.0050	0.0000
0.04	+ 0.15929	0.09958	0.9922	- 0.0158
0.08	0.31558	0.09804	0.9552	0.0305
0.12	0.46613	0.09452	0.8973	0.0425
0.16	0.60869	0.08792	0.8236	0.0503
0.20	0.74157	0.07707	0.7396	0.0521
0.24	0.86371	0.06104	0.6508	0.0464
0.28	0.97462	0.03922	0.5619	0.0325
0.32	1.07426	+ 0.01141	0.4764	- 0.0099
0.36	1.16293	- 0.02228	0.3968	+ 0.0205
0.40	1.24118	0.06143	0.3243	0.0581
0.44	1.30968	0.10545	0.2596	0.1021
0.48	1.36915	0.15360	0.2026	0.1511
0.52	1.42032	0.20508	0.1531	0.2042
0.56	1.46386	0.25904	0.1103	0.2604
0.60	1.50037	0.31458	0.0739	0.3190
0.64	1.53038	0.37079	0.0432	0.3790
0.68	1.55435	0.42671	+ 0.0180	0.4397
0.72	1.57265	0.48135	- 0.0021	0.5002
0.76	1.58563	0.53365	0.0170	0.5593
0.80	1.59361	0.58254	0.0268	0.6159
0.84	1.59695	0.62691	0.0315	0.6686
0.88	1.59604	0.66569	0.0310	0.7157
0.92	1.59140	0.69784	0.0258	0.7557
0.96	1.58365	0.72242	0.0164	0.7868
1.00	1.57354	0.73868	- 0.0035	0.8077
1.04	1.56192	0.74608	+ 0.0115	0.8172
1.08	+ 1.54966	- 0.74434	+ 0.0273	+ 0.8148

Bahn C, 40.  $K = 12.0.$ 

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	+ 0.20000	+ 1.0201	0.0000
0.04	+ 0.15892	0.19921	1.0071	- 0.0317
0.08	0.31509	0.19654	0.9692	0.0613
0.12	0.46596	0.19119	0.9098	0.0862
0.16	0.60942	0.18206	0.8336	0.1048
0.20	0.74385	0.16802	0.7463	0.1143
0.24	0.86816	0.14812	0.6533	0.1134
0.28	0.98180	0.12176	0.5596	0.1015
0.32	1.08462	0.08872	0.4691	0.0785
0.36	1.17688	0.04914	0.3843	0.0458
0.40	1.25901	+ 0.00336	0.3068	- 0.0032
0.44	1.33164	- 0.04804	0.2372	+ 0.0467
0.48	1.39544	0.10434	0.1754	0.1029
0.52	1.45108	0.16480	0.1211	0.1644
0.56	1.49922	0.22866	0.0734	0.2301
0.60	1.54037	0.29506	+ 0.0318	0.2992
0.64	1.57502	0.36318	- 0.0045	0.3712
0.68	1.60350	0.43212	0.0358	0.4455
0.72	1.62603	0.50092	0.0623	0.5213
0.76	1.64276	0.56854	0.0838	0.5981
0.80	1.65375	0.63383	0.1001	0.6748
0.84	1.65906	0.69552	0.1104	0.7500
0.88	1.65880	0.75228	0.1140	0.8221
0.92	1.65316	0.80270	0.1102	0.8887
0.96	1.64257	0.84538	0.0989	0.9473
1.00	1.62765	0.87900	0.0802	0.9950
1.04	1.60937	0.90245	0.0553	1.0293
1.08	1.58894	0.91488	- 0.0263	1.0478
1.12	1.56776	0.91584	+ 0.0044	1.0493
1.16	+ 1.54732	- 0.90531	+ 0.0336	+ 1.0339

Bahn C, 41.  $K = 12.02781$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	+ 0.20000	+ 1.0201	0.0000
0.04	+ 0.15891	0.19920	1.0070	- 0.0318
0.08	0.31506	0.19653	0.9692	0.0613
0.12	0.46591	0.19116	0.9098	0.0865
0.16	0.60934	0.18201	0.8338	0.1048
0.20	0.74370	0.16794	0.7464	0.1142
0.24	0.86792	0.14800	0.6535	0.1134
0.28	0.98145	0.12160	0.5600	0.1014
0.32	1.08416	0.08854	0.4696	0.0784
0.36	1.17626	0.04891	0.3848	0.0452
0.40	1.25822	+ 0.00312	0.3075	- 0.0030
0.44	1.33064	- 0.04826	0.2382	+ 0.0470
0.48	1.39420	0.10453	0.1766	0.1031
0.52	1.44960	0.16494	0.1226	0.1645
0.56	1.49744	0.22870	0.0752	0.2301
0.60	1.53830	0.29498	+ 0.0339	0.2991
0.64	1.57261	0.36292	- 0.0020	0.3710
0.68	1.60072	0.43164	0.0328	0.4450
0.72	1.62286	0.50017	0.0587	0.5206
0.76	1.63916	0.56745	0.0796	0.5970
0.80	1.64970	0.63233	0.0952	0.6732
0.84	1.65454	0.69355	0.1046	0.7479
0.88	1.65380	0.74976	0.1073	0.8192
0.92	1.64768	0.79955	0.1027	0.8849
0.96	1.63660	0.84152	0.0906	0.9424
1.00	1.62123	0.87436	0.0710	0.9888
1.04	1.60252	0.89697	0.0454	1.0216
1.08	1.58168	0.90851	- 0.0157	1.0387
1.12	+ 1.56010	- 0.90855	+ 0.0154	+ 1.0388

Bahn C, 42.  $K = 12.02933$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	+ 0.20000	+ 1.0201	0.0000
0.02	+ 0.07963	0.19981		
0.04	0.15891	0.19920	1.0071	- 0.0317
0.06	0.23750	0.19814		
0.08	0.31506	0.19654	0.9692	0.0613
0.10	0.39129	0.19425		
0.12	0.46591	0.19116	0.9098	0.0864
0.14	0.53866	0.18713		
0.16	0.60933	0.18201	0.8336	0.1047
0.18	0.67772	0.17566		
0.20	0.74369	0.16793	0.7464	0.1142
0.22	0.80711	0.15874		
0.24	0.86791	0.14799	0.6535	0.1133
0.26	0.92603	0.13562		
0.28	0.98143	0.12159	0.5599	0.1013
0.30	1.03413	0.10589		
0.32	1.08413	0.08853	0.4695	0.0784
0.34	1.13148	0.06951		
0.36	1.17622	0.04890	0.3849	0.0452
0.38	1.21843	0.02675		
0.40	1.25817	+ 0.00311	0.3076	- 0.0030
0.42	1.29553	- 0.02192		
0.44	1.33058	0.04827	0.2382	+ 0.0474
0.46	1.36343	0.07584		
0.48	1.39414	0.10454	0.1767	0.1031
0.50	1.42281	0.13427		
0.52	1.44952	0.16495	0.1223	0.1645
0.54	1.47434	0.19645		
0.56	1.49735	0.22870	0.0752	0.2301
0.58	1.51862	0.26157		
0.60	1.53820	0.29497	+ 0.0340	0.2991
0.62	1.55613	0.32878		
0.64	+ 1.57248	- 0.36291	- 0.0018	+ 0.3709

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.66	+ 1.58729	- 0.39723		
0.68	1.60057	0.43162	- 0.0326	+ 0.4450
0.70	1.61236	0.46596		
0.72	1.62269	0.50013	0.0585	0.5205
0.74	1.63155	0.53399		
0.76	1.63896	0.56739	0.0794	0.5969
0.78	1.64494	0.60020		
0.80	1.64948	0.63226	0.0948	0.6731
0.82	1.65260	0.66338		
0.84	1.65430	0.69344	0.1043	0.7477
0.86	1.65460	0.72224		
0.88	1.65352	0.74962	0.1069	0.8190
0.90	1.65110	0.77539		
0.92	1.64738	0.79938	0.1023	0.8847
0.94	1.64241	0.82141		
0.96	1.63627	0.84131	0.0900	0.9421
0.98	1.62906	0.85893		
1.00	1.62088	0.87411	0.0704	0.9885
1.02	1.61186	0.88673		
1.04	1.60215	0.89667	0.0448	1.0213
1.06	1.59190	0.90383		
1.08	1.58128	0.90816	- 0.0151	1.0382
1.10	1.57048	0.90961		
1.12	1.55968	0.90816	+ 0.0160	+ 1.0382
1.14	+ 1.54906	- 0.90384		

Bahn C, 43.  $K = 12.2$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	+ 0.20000	+ 1.0201	0.0000
0.04	+ 0.15888	0.19918	1.0071	- 0.0317
0.08	0.31494	0.19642	0.9692	0.0612
0.12	0.46562	0.19092	0.9098	0.0862
0.16	+ 0.60878	+ 0.18158	+ 0.8339	- 0.1044

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.20	+ 0.74274	+ 0.16729	+ 0.7470	- 0.1137
0.24	0.86642	0.14714	0.6546	0.1125
0.28	0.97926	0.12052	0.5617	0.1003
0.32	1.08113	0.08729	0.4721	0.0771
0.36	1.17224	0.04755	0.3885	0.0438
0.40	1.25306	+ 0.00173	0.3124	- 0.0016
0.44	1.32420	- 0.04956	0.2444	+ 0.0481
0.48	1.38632	0.10562	0.1844	0.1040
0.52	1.44011	0.16564	0.1321	0.1650
0.56	1.48617	0.22882	0.0867	0.2300
0.60	1.52507	0.29429	0.0477	0.2982
0.64	1.55721	0.36116	+ 0.0145	0.3691
0.68	1.58294	0.42851	- 0.0133	0.4417
0.72	1.60250	0.49530	0.0357	0.5155
0.76	1.61602	0.56046	0.0525	0.5897
0.80	1.62362	0.62278	0.0634	0.6629
0.84	1.62536	0.68100	0.0677	0.7338
0.88	1.62143	0.73367	0.0649	0.8002
0.92	1.61208	0.77945	0.0544	0.8601
0.96	1.59781	0.81694	0.0365	0.9106
1.00	1.57931	0.84488	- 0.0117	0.9490
1.04	+ 1.55754	- 0.86224	+ 0.0185	+ 0.9730

Bahn C, 44.  $K = 11.0.$ 

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	+ 0.30000	+ 1.0453	0.0000
0.04	+ 0.15860	0.29884	1.0319	- 0.0479
0.08	0.31470	0.29506	0.9926	0.0927
0.12	0.46593	0.28789	0.9307	0.1311
0.16	0.61032	0.27627	0.8509	0.1604
0.20	0.74627	0.25911	0.7590	0.1779
0.24	0.87269	0.23549	0.6607	0.1821
0.28	+ 0.98896	+ 0.20483	+ 0.5611	-- 0.1723

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.32	+ 1.09484	+ 0.16692	+ 0.4646	- 0.1491
0.36	1.19049	0.12187	0.3740	0.1134
0.40	1.27628	0.07008	0.2910	0.0671
0.44	1.35276	+ 0.01211	0.2163	- 0.0118
0.48	1.42059	- 0.05140	0.1498	+ 0.0508
0.52	1.48040	0.11974	0.0909	0.1195
0.56	1.53280	0.19219	+ 0.0387	0.1932
0.60	1.57830	0.26804	- 0.0078	0.2713
0.64	1.61731	0.34655	0.0493	0.3531
0.68	1.65004	0.42696	0.0865	0.4387
0.72	1.67656	0.50840	0.1195	0.5276
0.76	1.69679	0.58994	0.1482	0.6198
0.80	1.71046	0.67046	0.1717	0.7147
0.84	1.71721	0.74868	0.1887	0.8118
0.88	1.71659	0.82310	0.1973	0.9095
0.92	1.70824	0.89202	0.1952	1.0055
0.96	1.69196	0.95358	0.1801	1.0967
1.00	1.66793	1.00580	0.1503	1.1786
1.04	1.63683	1.04676	0.1055	1.2459
1.08	1.59994	1.07475	- 0.0476	1.2934
1.12	+ 1.55914	- 1.08844	+ 0.0193	+ 1.3163

Bahn C, 45.  $K = 10.4$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	+ 0.20000	+ 1.0201	0.0000
0.04	+ 0.15931	0.19947	1.0070	- 0.0319
0.08	0.31626	0.19758	0.9690	0.0619
0.12	0.46867	0.19350	0.9089	0.0880
0.16	0.61468	0.18605	0.8311	0.1084
0.20	0.75287	0.17398	0.7408	0.1196
0.24	0.88225	0.15618	0.6432	0.1211
0.28	1.00232	0.13186	0.5431	0.1115
0.32	+ 1.11293	+ 0.10054	+ 0.4443	- 0.0903

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.36	+ 1.21431	+ 0.06210	+ 0.3497	- 0.0583
0.40	1.30690	+ 0.01671	0.2609	- 0.0161
0.44	1.39132	- 0.03530	0.1786	+ 0.0347
0.48	1.46829	0.09348	0.1028	0.0931
0.52	1.53852	0.15728	+ 0.0327	0.1578
0.56	1.60271	0.22626	- 0.0327	0.2281
0.60	1.66147	0.29982	0.0947	0.3031
0.64	1.71529	0.37746	0.1546	0.3824
0.68	1.76452	0.45866	0.2131	0.4660
0.72	1.80924	0.54288	0.2719	0.5538
0.76	1.84944	0.62952	0.3314	0.6460
0.80	1.88471	0.71789	0.3918	0.7430
0.84	1.91444	0.80724	0.4528	0.8453
0.88	1.93770	0.89664	0.5128	0.9537
0.92	1.95325	0.98504	0.5694	1.0690
0.96	1.95964	1.07115	0.6182	1.1919
1.00	1.95527	1.15356	0.6536	1.3228
1.04	1.93856	1.23064	0.6679	1.4610
1.08	1.90827	1.30062	0.6528	1.6038
1.12	1.86374	1.36164	0.6005	1.7455
1.16	1.80534	1.41179	0.5040	1.8769
1.20	1.73466	1.44932	0.3666	1.9857
1.24	1.65467	1.47272	- 0.1923	2.0586
1.28	+ 1.56955	- 1.48100	+ 0.0029	+ 2.0850

Bahn C, 46.  $K = 10.4088$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	+ 0.20000	+ 1.0201	0.0000
0.04	+ 0.15931	0.19947	1.0070	- 0.0319
0.08	0.31625	0.19758	0.9690	0.0619
0.12	0.46866	0.19349	0.9089	0.0879
0.16	0.61466	0.18603	0.8312	0.1079
0.20	+ 0.75282	+ 0.17395	+ 0.7408	- 0.1195

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.24	+ 0.88217	+ 0.15614	+ 0.6432	- 0.1210
0.28	1.00220	0.13181	0.5431	0.1114
0.32	1.11277	0.10048	0.4444	0.0903
0.36	1.21410	0.06203	0.3499	0.0582
0.40	1.30664	+ 0.01664	0.2611	- 0.0161
0.44	1.39099	- 0.03537	0.1790	+ 0.0348
0.48	1.46789	0.09354	0.1032	0.0932
0.52	1.53804	0.15733	+ 0.0332	0.1579
0.56	1.60216	0.22628	- 0.0321	0.2281
0.60	1.66082	0.29980	0.0940	0.3031
0.64	1.71454	0.37739	0.1536	0.3824
0.68	1.76366	0.45853	0.2122	0.4660
0.72	1.80828	0.54266	0.2707	0.5537
0.76	1.84834	0.62920	0.3300	0.6458
0.80	1.88350	0.71746	0.3902	0.7428
0.84	1.91312	0.80666	0.4509	0.8450
0.88	1.93628	0.89588	0.5107	0.9532
0.92	1.95175	0.98407	0.5668	1.0682
0.96	1.95811	1.06994	0.6153	1.1908
1.00	1.95377	1.15207	0.6503	1.3212
1.04	1.93719	1.22883	0.6645	1.4586
1.08	1.90716	1.29847	0.6496	1.6004
1.12	1.86306	1.35909	0.5978	1.7408
1.16	1.80526	1.40888	0.5036	1.8708
1.20	1.73541	1.44607	0.3672	1.9783
1.24	1.65647	1.46917	0.1958	2.0503
1.28	+ 1.57257	- 1.47723	- 0.0042	+ 2.0763

Bahn C, 47.  $K = 10.5$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	+ 0.20000	+ 1.0201	0.0000
0.04	+ 0.15929	0.19946	1.0070	- 0.0318
0.08	+ 0.31618	+ 0.19752	+ 0.9690	- 0.0618

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.12	+ 0.46850	+ 0.19336	+ 0.9090	- 0.0879
0.16	0.61434	0.18580	0.8313	0.1077
0.20	0.75230	0.17361	0.7412	0.1192
0.24	0.88136	0.15568	0.6438	0.1206
0.28	1.00102	0.13123	0.5441	0.1108
0.32	1.11113	0.09981	0.4459	0.0896
0.36	1.21196	0.06130	0.3518	0.0574
0.40	1.30390	+ 0.01587	0.2644	- 0.0153
0.44	1.38760	- 0.03611	0.1823	+ 0.0355
0.48	1.46376	0.09418	0.1073	0.0938
0.52	1.53310	0.15781	+ 0.0382	0.1584
0.56	1.59631	0.22647	- 0.0262	0.2283
0.60	1.65402	0.29960	0.0869	0.3031
0.64	1.70670	0.37670	0.1452	0.3821
0.68	1.75469	0.45717	0.2028	0.4653
0.72	1.79815	0.54046	0.2591	0.5525
0.76	1.83700	0.62596	0.3163	0.6441
0.80	1.87092	0.71295	0.3740	0.7403
0.84	1.89937	0.80063	0.4318	0.8414
0.88	1.92147	0.88800	0.4881	0.9480
0.92	1.93616	0.97403	0.5406	1.0606
0.96	1.94217	1.05737	0.5854	1.1794
1.00	1.93815	1.13658	0.6172	1.3043
1.04	1.92288	1.21000	0.6297	1.4339
1.08	1.89552	1.27594	0.6160	1.5651
1.12	1.85581	1.33268	0.5701	1.6926
1.16	1.80446	1.37852	0.4887	1.8080
1.20	1.74328	1.41192	0.3731	1.9014
1.24	1.67522	1.43186	0.2307	1.9631
1.28	1.60402	1.43766	- 0.0739	1.9856
1.32	+ 1.53396	- 1.42937	+ 0.0813	+ 1.9670

Bahn C, 48.  $K = 10.4$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	+ 0.10000	+ 1.0050	0.0000
0.04	+ 0.15953	0.09980	0.9922	- 0.0159
0.08	0.31670	0.09886	0.9549	0.0308
0.12	0.46935	0.09633	0.8960	0.0436
0.16	0.61563	0.09106	0.8198	0.0526
0.20	0.75419	0.08167	0.7312	0.0560
0.24	0.88406	0.06700	0.6354	0.0519
0.28	1.00481	0.04616	0.5368	0.0390
0.32	1.11637	+ 0.01863	0.4390	- 0.0167
0.36	1.21900	- 0.01586	0.3446	+ 0.0149
0.40	1.31319	0.05724	0.2552	0.0554
0.44	1.39958	0.10522	0.1713	0.1039
0.48	1.47890	0.15947	0.0930	0.1595
0.52	1.55192	0.21953	+ 0.0193	0.2212
0.56	1.61928	0.28492	- 0.0505	0.2885
0.60	1.68166	0.35517	0.1177	0.3605
0.64	1.73954	0.42980	0.1837	0.4369
0.68	1.79322	0.50834	0.2497	0.5174
0.72	1.84287	0.59025	0.3169	0.6021
0.76	1.88835	0.67502	0.3861	0.6911
0.80	1.92928	0.76205	0.4577	0.7847
0.84	1.96492	0.85066	0.5315	0.8837
0.88	1.99422	0.94009	0.6062	0.9890
0.92	2.01574	1.02950	0.6794	1.1024
0.96	2.02765	1.11788	0.7467	1.2257
1.00	2.02782	1.20412	0.8018	1.3613
1.04	2.01389	1.28700	0.8356	1.5113
1.08	1.98347	1.36514	0.8365	1.6768
1.12	1.93437	1.43700	0.7905	1.8555
1.16	1.86546	1.50079	0.6836	2.0392
1.20	1.77505	1.55450	0.5014	2.2138
1.24	1.66556	1.59589	- 0.2430	2.3544
1.28	+ 1.53983	- 1.62258	+ 0.0815	+ 2.4331

Bahn C, 49.  $K = 10.5$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	+ 0.10000	+ 1.0050	0.0000
0.04	+ 0.15952	0.09978	0.9922	- 0.0159
0.08	0.31666	0.09883	0.9550	0.0308
0.12	0.46922	0.09628	0.8960	0.0436
0.16	0.61536	0.09094	0.8199	0.0526
0.20	0.75368	0.08148	0.7316	0.0558
0.24	0.88326	0.06677	0.6360	0.0516
0.28	1.00362	0.04589	0.5378	0.0387
0.32	1.11471	+ 0.01834	0.4405	- 0.0165
0.36	1.21680	- 0.01612	0.3467	+ 0.0151
0.40	1.31036	0.05739	0.2579	0.0555
0.44	1.39608	0.10524	0.1748	0.1038
0.48	1.47462	0.15924	0.0972	0.1592
0.52	1.54680	0.21896	+ 0.0246	0.2207
0.56	1.61332	0.28392	- 0.0442	0.2875
0.60	1.67474	0.35361	0.1103	0.3591
0.64	1.73162	0.42752	0.1750	0.4350
0.68	1.78428	0.50518	0.2395	0.5150
0.72	1.83288	0.58606	0.3049	0.5990
0.76	1.87733	0.66958	0.3720	0.6871
0.80	1.91730	0.75512	0.4411	0.7797
0.84	1.95215	0.84198	0.5121	0.8772
0.88	1.98092	0.92937	0.5837	0.9804
0.92	2.00236	1.01639	0.6536	1.0906
0.96	2.01485	1.10206	0.7180	1.2092
1.00	2.01659	1.18520	0.7712	1.3379
1.04	2.00561	1.26464	0.8054	1.4781
1.08	1.97998	1.33904	0.8112	1.6300
1.12	1.93814	1.40699	0.7772	1.7913
1.16	1.87887	1.46695	0.6923	1.9560
1.20	1.80240	1.51730	0.5485	2.1124
1.24	1.70970	1.55632	0.3428	2.2434
1.28	+ 1.60362	- 1.58230	- 0.0832	+ 2.3291

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
1.32	+ 1.48856	- 1.59368	+ 0.2104	+ 2.3514
1.36	+ 1.37010	- 1.58930	+ 0.5088	+ 2.3010

Bahn C, 50.  $K = 10.6840.$ 

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	+ 0.10000	+ 1.0050	0.0000
0.04	+ 0.15950	0.09977	0.9922	- 0.0158
0.08	0.31658	0.09878	0.9550	0.0308
0.12	0.46900	0.09616	0.8962	0.0436
0.16	0.61488	0.09072	0.8202	0.0524
0.20	0.75279	0.08116	0.7322	0.0556
0.24	0.88182	0.06634	0.6372	0.0512
0.28	1.00148	0.04540	0.5396	0.0382
0.32	1.11174	+ 0.01782	0.4432	- 0.0160
0.36	1.21284	- 0.01658	0.3504	+ 0.0155
0.40	1.30529	0.05770	0.2628	0.0557
0.44	1.38976	0.10526	0.1810	0.1038
0.48	1.46696	0.15886	0.1050	0.1586
0.52	1.53766	0.21798	+ 0.0340	0.2196
0.56	1.60255	0.28213	- 0.0330	0.2858
0.60	1.66229	0.35080	0.0972	0.3566
0.64	1.71737	0.42344	0.1593	0.4316
0.68	1.76815	0.49954	0.2210	0.5104
0.72	1.81485	0.57850	0.2832	0.5932
0.76	1.85741	0.65975	0.3465	0.6798
0.80	1.89562	0.74260	0.4112	0.7702
0.84	1.92894	0.82630	0.4772	0.8650
0.88	1.95666	0.91002	0.5432	0.9644
0.92	1.97776	0.99280	0.6074	1.0690
0.96	1.99102	1.07362	0.6666	1.1796
1.00	1.99514	1.15130	0.7161	1.2968
1.04	1.98877	1.22470	0.7503	1.4208
1.08	+ 1.97071	- 1.29258	- 0.7626	+ 1.5510

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
1.12	+ 1.94014	- 1.35374	- 0.7455	+ 1.6850
1.16	1.89672	1.40701	0.6930	1.8184
1.20	1.84110	1.45128	0.6012	1.9439
1.24	1.77442	1.48562	0.4696	2.0524
1.28	1.69901	1.50925	0.3033	2.1334
1.32	1.61774	1.52164	- 0.1126	2.1783
1.36	+ 1.53458	- 1.52246	+ 0.0870	+ 2.1812

Bahn C, 51.  $K = 10.7$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	+ 0.10000	+ 1.0050	0.0000
0.04	+ 0.15950	0.09977	0.9922	- 0.0159
0.08	0.31657	0.09877	0.9550	0.0308
0.12	0.46898	0.09614	0.8961	0.0435
0.16	0.61484	0.09070	0.8202	0.0523
0.20	0.75272	0.08113	0.7322	0.0555
0.24	0.88169	0.06630	0.6372	0.0512
0.28	1.00130	0.04536	0.5398	0.0382
0.32	1.11148	+ 0.01777	0.4434	- 0.0159
0.36	1.21249	- 0.01662	0.3514	+ 0.0155
0.40	1.30485	0.05773	0.2633	0.0557
0.44	1.38920	0.10526	0.1816	0.1037
0.48	1.46629	0.15882	0.1056	0.1586
0.52	1.53686	0.21790	+ 0.0347	0.2195
0.56	1.60162	0.28198	- 0.0320	0.2856
0.60	1.66120	0.35055	0.0959	0.3563
0.64	1.71613	0.42308	0.1580	0.4312
0.68	1.76675	0.49904	0.2195	0.5101
0.72	1.81328	0.57785	0.2813	0.5927
0.76	1.85568	0.65890	0.3443	0.6791
0.80	1.89373	0.74151	0.4087	0.7694
0.84	1.92692	0.82494	0.4742	0.8639
0.88	+ 1.95455	- 0.90833	- 0.5398	+ 0.9631

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.92	+ 1.97562	- 0.99074	- 0.6035	+ 1.0671
0.96	1.98895	1.07114	0.6622	1.1771
1.00	1.99328	1.14836	0.7114	1.2932
1.04	1.98730	1.22123	0.7456	1.4159
1.08	1.96991	1.28854	0.7584	1.5442
1.12	1.94032	1.34911	0.7428	1.6760
1.16	1.89831	1.40180	0.6930	1.8068
1.20	1.84446	1.44554	0.6053	1.9297
1.24	1.78004	1.47947	0.4797	2.0360
1.28	1.70728	1.50290	0.3209	2.1162
1.32	1.62910	1.51538	- 0.1390	2.1620
1.36	+ 1.54888	- 1.51664	+ 0.0523	+ 2.1682

Bahn C, 52.  $K = 10.9.$ 

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	+ 0.01000	+ 1.0001	0.0000
0.04	+ 0.15958	0.00996	0.9874	- 0.0016
0.08	0.31668	0.00952	0.9503	0.0030
0.12	0.46902	0.00781	0.8920	0.0035
0.16	0.61471	+ 0.00363	0.8169	- 0.0021
0.20	0.75232	- 0.00432	0.7301	+ 0.0030
0.24	0.88095	0.01721	0.6365	0.0133
0.28	1.00015	0.03592	0.5405	0.0302
0.32	1.10990	0.06099	0.4456	0.0547
0.36	1.21052	0.09262	0.3540	0.0868
0.40	1.30253	0.13076	0.2673	0.1264
0.44	1.38660	0.17515	0.1860	0.1731
0.48	1.46349	0.22537	0.1098	0.2260
0.52	1.53394	0.28097	+ 0.0383	0.2845
0.56	1.59866	0.34143	- 0.0295	0.3480
0.60	1.65828	0.40621	0.0946	0.4159
0.64	1.71331	0.47476	0.1583	0.4878
0.68	+ 1.76413	- 0.54652	- 0.2215	+ 0.5634

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.72	+ 1.81093	- 0.62087	- 0.2854	+ 0.6426
0.76	1.85373	0.69719	0.3498	0.7250
0.80	1.89236	0.77477	0.4157	0.8108
0.84	1.92641	0.85286	0.4826	0.9000
0.88	1.95528	0.93063	0.5496	0.9927
0.92	1.97820	1.00718	0.6148	1.0892
0.96	1.99425	1.08158	0.6756	1.1899
1.00	2.00242	1.15289	0.7285	1.2951
1.04	2.00174	1.22016	0.7692	1.4049
1.08	1.99139	1.28253	0.7926	1.5161
1.12	1.97077	1.33923	0.7940	1.6368
1.16	1.93965	1.38961	0.7684	1.7554
1.20	1.89822	1.43320	0.7125	1.8718
1.24	1.84713	1.46967	0.6245	1.9808
1.28	1.78744	1.49879	0.5051	2.0767
1.32	1.72061	1.52047	0.3577	2.1535
1.36	1.64840	1.53460	0.1882	2.2053
1.40	1.57281	1.54109	- 0.0049	2.2278
1.44	1.49601	1.53979	+ 0.1822	2.2184
1.48	1.42030	1.53051	0.3626	2.1771
1.52	+ 1.34800	- 1.51301	+ 0.5260	+ 2.1067

Bahn C, 53.  $K = 10.9$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	+ 0.03800	+ 1.0007	0.0000
0.04	+ 0.15956	0.03790	0.9880	- 0.0060
0.08	0.31665	0.03730	0.9510	0.0116
0.12	0.46898	0.03534	0.8926	0.0160
0.16	0.61465	0.03082	0.8174	0.0178
0.20	0.75223	0.02242	0.7304	0.0153
0.24	0.88080	+ 0.00901	0.6366	- 0.0069
0.28	0.99993	- 0.01030	0.5404	+ 0.0087
0.32	+ 1.10957	- 0.03604	+ 0.4453	+ 0.0323

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.36	+ 1.21003	- 0.06842	+ 0.3538	+ 0.0641
0.40	1.30184	0.10726	0.2672	0.1036
0.44	1.38566	0.15240	0.1862	0.1504
0.48	1.46226	0.20339	0.1106	0.2036
0.52	1.53237	0.25976	+ 0.0397	0.2625*
0.56	1.59672	0.32097	- 0.0273	0.3264
0.60	1.65593	0.38650	0.0915	0.3948
0.64	1.71054	0.45578	0.1540	0.4671
0.68	1.76092	0.52826	0.2160	0.5432
0.72	1.80728	0.60333	0.2782	0.6228
0.76	1.84966	0.68038	0.3415	0.7058
0.80	1.88790	0.75868	0.4059	0.7920
0.84	1.92162	0.83746	0.4714	0.8817
0.88	1.95022	0.91591	0.5369	0.9748
0.92	1.97298	0.99311	0.6009	1.0717
0.96	1.98896	1.06809	0.6606	1.1725
1.00	1.99721	1.13987	0.7127	1.2776
1.04	1.99681	1.20746	0.7529	1.3869
1.08	1.98697	1.26993	0.7765	1.4999
1.12	1.96719	1.32645	0.7786	1.6154
1.16	1.93737	1.37634	0.7550	1.7308
1.20	1.89784	1.41907	0.7027	1.8425
1.24	1.84938	1.45434	0.6209	1.9460
1.28	1.79330	1.48195	0.5107	2.0357
1.32	1.73122	1.50191	0.3764	2.1064
1.36	1.66498	1.51427	0.2241	2.1535
1.40	1.59664	1.51918	- 0.0619	2.1740
1.44	+ 1.52823	- 1.51675	+ 0.1016	+ 2.1670

Bahn C, 54.  $K = 10.9$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	+ 0.06000	+ 1.0018	0.0000
0.04	+ 0.15955	+ 0.05986	+ 0.9891	- 0.0095

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.08	+ 0.31661	+ 0.05912	+ 0.9520	- 0.0184
0.12	0.46892	0.05692	0.8935	0.0257
0.16	0.61456	0.05210	0.8181	0.0301
0.20	0.75210	0.04330	0.7310	0.0296
0.24	0.88062	0.02936	0.6369	0.0226
0.28	0.99967	+ 0.00953	0.5406	- 0.0080
0.32	1.10920	- 0.01683	0.4454	+ 0.0151
0.36	1.20951	0.04982	0.3539	0.0466
0.40	1.30112	0.08936	0.2675	0.0862
0.44	1.38470	0.13520	0.1867	0.1333
0.48	1.46100	0.18687	0.1115	0.1868
0.52	1.53077	0.24390	+ 0.0412	0.2461
0.56	1.59472	0.30578	- 0.0250	0.3105
0.60	1.65350	0.37194	0.0884	0.3793
0.64	1.70764	0.44185	0.1495	0.4521
0.68	1.75750	0.51492	0.2108	0.5286
0.72	1.80334	0.59059	0.2718	0.6087
0.76	1.84497	0.66818	0.3335	0.6921
0.80	1.88284	0.74700	0.3967	0.7789
0.84	1.91598	0.82628	0.4606	0.8691
0.88	1.94404	0.90516	0.5245	0.9627
0.92	1.96627	0.98270	0.5867	1.0600
0.96	1.98180	1.05794	0.6447	1.1611
1.00	1.98969	1.12982	0.6949	1.2663
1.04	1.98908	1.19731	0.7338	1.3749
1.08	1.97926	1.25944	0.7561	1.4865
1.12	1.95984	1.31532	0.7575	1.5996
1.16	1.93043	1.36420	0.7335	1.7116
1.20	1.89275	1.40555	0.6839	1.8179
1.24	1.84664	1.43904	0.6065	1.9146
1.28	1.79394	1.46454	0.5042	1.9965
1.32	1.73648	1.48216	0.3818	2.0590
1.36	1.67626	1.49209	0.2459	2.0990
1.40	1.61531	1.49471	- 0.1042	2.1148
1.44	+ 1.55559	- 1.49150	+ 0.0355	+ 2.1091

Bahn C, 55.  $K = 10.9$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	+ 0.09000	+ 1.0041	0.0000
0.04	+ 0.15948	0.08978	0.9913	- 0.0143
0.08	0.31652	0.08882	0.9541	0.0277
0.12	0.46878	0.08626	0.8954	0.0390
0.16	0.61436	0.08090	0.8198	0.0467
0.20	0.75184	0.07146	0.7323	0.0488
0.24	0.88026	0.05680	0.6380	0.0438
0.28	0.99916	0.03609	0.5413	0.0304
0.32	1.10850	+ 0.00884	0.4460	- 0.0079
0.36	1.20854	- 0.02513	0.3545	+ 0.0235
0.40	1.29981	0.06570	0.2684	0.0633
0.44	1.38297	0.11255	0.1879	0.1108
0.48	1.45876	0.16525	0.1133	0.1650
0.52	1.52792	0.22330	+ 0.0439	0.2250
0.56	1.59120	0.28616	- 0.0212	0.2900
0.60	1.64920	0.35328	0.0833	0.3596
0.64	1.70246	0.42409	0.1433	0.4331
0.68	1.75139	0.49803	0.2023	0.5104
0.72	1.79618	0.57448	0.2614	0.5912
0.76	1.83691	0.65280	0.3210	0.6755
0.80	1.87341	0.73227	0.3815	0.7629
0.84	1.90533	0.81210	0.4427	0.8542
0.88	1.93213	0.89140	0.5035	0.9487
0.92	1.95310	0.96922	0.5624	1.0468
0.96	1.96740	1.04448	0.6168	1.1484
1.00	1.97418	1.11610	0.6635	1.2533
1.04	1.97266	1.18296	0.6982	1.3610
1.08	1.96228	1.24399	0.7169	1.4703
1.12	1.94286	1.29822	0.7154	1.5789
1.16	1.91466	1.34482	0.6908	1.6838
1.20	1.87853	1.38324	0.6419	1.7807
1.24	1.83580	1.41312	0.5699	1.8652
1.28	+ 1.78830	- 1.43445	- 0.4786	+ 1.9329

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
1.32	+ 1.73812	- 1.44748	- 0.3739	+ 1.9806
1.36	1.68744	1.45266	0.2623	2.0065
1.40	1.63774	1.45070	0.1505	2.0112
1.44	1.59257	1.44236	- 0.0486	1.9967
1.48	+ 1.55169	- 1.42848	+ 0.0421	+ 1.9660

Bahn C, 56.  $K = 10.94$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	+ 0.03000	+ 1.0004	0.0000
0.04	+ 0.15957	0.02992	0.9877	- 0.0048
0.08	0.31665	0.02937	0.9507	0.0091
0.12	0.46895	0.02748	0.8924	0.0124
0.16	0.61458	0.02306	0.8172	0.0133
0.20	0.75209	0.01479	0.7304	0.0101
0.24	0.88056	+ 0.00154	0.6397	- 0.0012
0.28	0.99956	- 0.01758	0.5408	+ 0.0148
0.32	1.10907	0.04308	0.4459	0.0386
0.36	1.20937	0.07517	0.3546	0.0704
0.40	1.30102	0.11376	0.2682	0.1099
0.44	1.38467	0.15857	0.1872	0.1565
0.48	1.46108	0.20920	0.1119	0.2095
0.52	1.53100	0.26516	+ 0.0412	0.2681
0.56	1.59515	0.32593	- 0.0257	0.3316
0.60	1.65416	0.39097	0.0897	0.3996
0.64	1.70856	0.45971	0.1521	0.4716
0.68	1.75874	0.53160	0.2139	0.5472
0.72	1.80491	0.60601	0.2759	0.6262
0.76	1.84712	0.68231	0.3388	0.7085
0.80	1.88523	0.75979	0.4029	0.7941
0.84	1.91887	0.83769	0.4680	0.8828
0.88	1.94752	0.91516	0.5330	0.9748
0.92	1.97044	0.99130	0.5965	1.0703
0.96	+ 1.98682	- 1.06517	- 0.6559	+ 1.1693

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
1.00	+ 1.99576	- 1.13578	- 0.7081	+ 1.2720
1.04	1.99642	1.20219	0.7490	1.3784
1.08	1.98810	1.26351	0.7742	1.4879
1.12	1.97038	1.31896	0.7794	1.5993
1.16	1.94322	1.36794	0.7608	1.7104
1.20	1.90696	1.41002	0.7158	1.8182
1.24	1.86238	1.44497	0.6437	1.9185
1.28	1.81066	1.47276	0.5453	2.0067
1.32	1.75321	1.49347	0.4242	2.0790
1.36	1.69166	1.50733	0.2855	2.1310
1.40	1.62769	1.51456	- 0.1355	2.1603
1.44	+ 1.56299	- 1.51536	+ 0.0186	+ 2.1656

Bahn C, 57.  $K = 11.0$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	+ 0.03000	+ 1.0005	0.0000
0.04	+ 0.15957	0.02992	0.9877	- 0.0048
0.08	0.31663	0.02936	0.9507	0.0091
0.12	0.46889	0.02747	0.8924	0.0124
0.16	0.61443	0.02304	0.8173	0.0133
0.20	0.75181	0.01477	0.7305	0.0101
0.24	0.88011	+ 0.00152	0.6371	- 0.0012
0.28	0.99889	- 0.01758	0.5413	+ 0.0148
0.32	1.10813	0.04305	0.4467	0.0385
0.36	1.20812	0.07507	0.3558	0.0703
0.40	1.29942	0.11356	0.2698	0.1096
0.44	1.38268	0.15822	0.1894	0.1561
0.48	1.45867	0.20865	0.1143	0.2088
0.52	1.52813	0.26435	+ 0.0441	0.2672
0.56	1.59180	0.32480	- 0.0221	0.3305
0.60	1.65030	0.38943	0.0855	0.3981
0.64	1.70416	0.45769	0.1471	0.4696
0.68	+ 1.75380	- 0.52900	- 0.2080	+ 0.5448

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.72	+ 1.79943	- 0.60272	- 0.2691	+ 0.6232
0.76	1.84113	0.67823	0.3309	0.7049
0.80	1.87878	0.75479	0.3937	0.7896
0.84	1.91208	0.83163	0.4573	0.8772
0.88	1.94054	0.90790	0.5208	0.9677
0.92	1.96353	0.98271	0.5829	1.0612
0.96	1.98032	1.05509	0.6411	1.1577
1.00	1.99015	1.12409	0.6927	1.2570
1.04	1.99231	1.18877	0.7339	1.3589
1.08	1.98627	1.24829	0.7611	1.4627
1.12	1.97178	1.30192	0.7704	1.5671
1.16	1.94892	1.34915	0.7593	1.6703
1.20	1.91814	1.38964	0.7249	1.7697
1.24	1.88029	1.42332	0.6688	1.8621
1.28	1.83647	1.45033	0.5906	1.9443
1.32	1.78796	1.47100	0.4938	2.0135
1.36	1.73612	1.48576	0.3822	2.0669
1.40	1.68224	1.49511	0.2605	2.1047
1.42	1.65490	1.49791	0.1972	2.1170
1.44	1.62747	1.49952	0.1332	2.1247
1.46	1.60009	1.50000	0.0689	2.1283
1.48	1.57287	1.49938	- 0.0049	2.1278
1.50	1.54591	1.49768	+ 0.0584	2.1232
1.52	1.51932	1.49492	0.1205	2.1146
1.54	1.49321	1.49110	0.1809	2.1021
1.56	+ 1.46767	- 1.48623	+ 0.2392	+ 2.0860

Bahn C, 58.  $K = 11.1.$ 

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	+ 0.03000	+ 1.0005	0.0000
0.04	+ 0.15956	0.02992	0.9877	- 0.0048
0.08	+ 0.31659	+ 0.02935	+ 0.9507	- 0.0091

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.12	+ 0.46878	+ 0.02745	+ 0.8924	- 0.0124
0.16	0.61418	0.02300	0.8175	0.0133
0.20	0.75134	0.01473	0.7308	0.0101
0.24	0.87935	+ 0.00148	0.6376	- 0.0011
0.28	0.99776	- 0.01760	0.5423	+ 0.0148
0.32	1.10656	0.04300	0.4481	0.0385
0.36	1.20604	0.07491	0.3579	0.0700
0.40	1.29675	0.11322	0.2724	0.1092
0.44	1.37937	0.15764	0.1926	0.1555
0.48	1.45465	0.20774	0.1184	0.2078
0.52	1.52335	0.26301	+ 0.0491	0.2658
0.56	1.58620	0.32291	- 0.0162	0.3285
0.60	1.64384	0.38688	0.0785	0.3955
0.64	1.69681	0.45433	0.1389	0.4664
0.68	1.74552	0.52467	0.1983	0.5407
0.72	1.79024	0.59726	0.2577	0.6182
0.76	1.83107	0.67143	0.3176	0.6987
0.80	1.86794	0.74645	0.3782	0.7819
0.84	1.90062	0.82154	0.4395	0.8677
0.88	1.92872	0.89583	0.5005	0.9559
0.92	1.95174	0.96841	0.5602	1.0463
0.96	1.96911	1.03835	0.6164	1.1386
1.00	1.98026	1.10468	0.6667	1.2324
1.02	1.98334	1.13622	0.6888	1.2798
1.04	1.98471	1.16652	0.7083	1.3273
1.06	1.98432	1.19551	0.7249	1.3748
1.08	1.98217	1.22308	0.7382	1.4222
1.10	1.97826	1.24917	0.7478	1.4693
1.12	1.97262	1.27372	0.7536	1.5159
1.14	1.96530	1.29668	0.7553	1.5619
1.16	1.95636	1.31803	0.7528	1.6069
1.18	1.94589	1.33775	0.7460	1.6507
1.20	1.93400	1.35585	0.7350	1.6930
1.22	+ 1.92081	- 1.37236	- 0.7198	+ 1.7337

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
1.24	+ 1.90645	- 1.38732	- 0.7006	+ 1.7724
1.26	1.89107	1.40078	0.6776	1.8091
1.28	1.87480	1.41281	0.6512	1.8434
1.30	1.85778	1.42350	0.6213	1.8755
1.32	1.84015	1.43295	0.5894	1.9050
1.34	1.82203	1.44125	0.5547	1.9320
1.36	1.80354	1.44851	0.5180	1.9567
1.38	1.78477	1.45486	0.4796	1.9790
1.40	1.76580	1.46039	0.4398	1.9991
1.42	1.74668	1.46523	0.3989	2.0172
1.44	1.72746	1.46947	0.3571	2.0332
1.46	1.70815	1.47322	0.3144	2.0476
1.48	1.68875	1.47656	0.2710	2.0603
1.50	1.66924	1.47957	0.2270	2.0716
1.52	1.64959	1.48232	0.1822	2.0815
1.54	1.62976	1.48486	0.1367	2.0902
1.56	1.60968	1.48721	0.0904	2.0978
1.58	1.58930	1.48940	- 0.0431	2.1041
1.60	+ 1.56856	- 1.49143	+ 0.0052	+ 2.1092

Bahn C, 59.  $K = 11.05$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	+ 0.06000	+ 1.0018	0.0000
0.04	+ 0.15954	0.05985	0.9891	- 0.0095
0.08	0.31656	0.05909	0.9520	0.0184
0.12	0.46875	0.05686	0.8937	0.0257
0.16	0.61418	0.05197	0.8184	0.0300
0.20	0.75140	0.04312	0.7314	0.0294
0.24	0.87948	0.02920	0.6378	0.0225
0.28	0.99797	+ 0.00934	0.5420	- 0.0078
0.32	1.10683	- 0.01695	0.4476	+ 0.0152
0.36	1.20635	0.04982	0.3569	0.0466
0.40	+ 1.29707	- 0.08916	+ 0.2714	+ 0.0860

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.44	+ 1.37967	- 0.13467	+ 0.1917	+ 0.1326
0.48	1.45488	0.18591	0.1177	0.1857
0.52	1.52347	0.24237	+ 0.0487	0.2445
0.56	1.58616	0.30350	- 0.0161	0.3082
0.60	1.64360	0.36874	0.0777	0.3762
0.64	1.69631	0.43750	0.1384	0.4480
0.68	1.74473	0.50921	0.1960	0.5235
0.72	1.78908	0.58322	0.2545	0.6022
0.76	1.82947	0.65887	0.3134	0.6840
0.80	1.86580	0.73544	0.3730	0.7689
0.84	1.89783	0.81211	0.4331	0.8564
0.88	1.92512	0.88801	0.4930	0.9467
0.92	1.94713	0.96220	0.5512	1.0395
0.96	1.96323	1.03369	0.6056	1.1345
1.00	1.97281	1.10146	0.6536	1.2314
1.02	1.97498	1.13363	0.6742	1.2804
1.04	1.97533	1.16451	0.6920	1.3294
1.06	1.97384	1.19398	0.7067	1.3785
1.08	1.97049	1.22195	0.7177	1.4274
1.10	1.96530	1.24833	0.7248	1.4760
1.12	1.95829	1.27303	0.7277	1.5238
1.14	1.94953	1.29600	0.7262	1.5707
1.16	1.93910	1.31720	0.7202	1.6163
1.18	1.92711	1.33659	0.7096	1.6604
1.20	1.91370	1.35417	0.6946	1.7024
1.22	1.89902	1.36994	0.6752	1.7423
1.24	1.88323	1.38395	0.6518	1.7795
1.26	1.86652	1.39622	0.6247	1.8139
1.28	1.84907	1.40683	0.5944	1.8453
1.30	1.83107	1.41584	0.5614	1.8733
1.32	1.81271	1.42336	0.5261	1.8982
1.34	1.79416	1.42948	0.4891	1.9196
1.36	1.77559	1.43432	0.4510	1.9380
1.38	+ 1.75715	- 1.43799	- 0.4122	+ 1.9530

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
1.40	+ 1.73896	- 1.44060	- 0.3732	+ 1.9650
1.42	1.72114	1.44230	0.3345	1.9747
1.44	1.70378	1.44318	0.2964	1.9814
1.46	1.68694	1.44338	0.2591	1.9859
1.48	1.67068	1.44299	0.2229	1.9886
1.50	1.65502	1.44214	0.1879	1.9896
1.52	1.63997	1.44092	0.1542	1.9892
1.54	1.62553	1.43941	0.1219	1.9876
1.56	1.61167	1.43769	0.0909	1.9851
1.58	1.59837	1.43583	0.0612	1.9819
1.60	1.58557	1.43389	0.0328	1.9781
1.62	+ 1.57323	- 1.43192	- 0.0054	+ 1.9739

Bahn C, 60. K = 11.10.

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	+ 0.06000	+ 1.0018	0.0000
0.04	+ 0.15953	0.05985	0.9891	- 0.0095
0.08	0.31654	0.05908	0.9520	0.0184
0.12	0.46869	0.05684	0.8936	0.0257
0.16	0.61405	0.05193	0.8184	0.0299
0.20	0.75117	0.04308	0.7316	0.0294
0.24	0.87910	0.02914	0.6381	0.0224
0.28	0.99740	+ 0.00927	0.5425	- 0.0078
0.32	1.10604	- 0.01694	0.4483	+ 0.0151
0.36	1.20530	0.04983	0.3579	0.0466
0.40	1.29573	0.08910	0.2727	0.0859
0.44	1.37799	0.13451	0.1938	0.1324
0.48	1.45284	0.18561	0.1197	0.1854
0.52	1.52104	0.24187	+ 0.0512	0.2439
0.56	1.58330	0.30276	- 0.0131	0.3074
0.60	1.64029	0.36768	0.0742	0.3751
0.64	1.69254	0.43607	0.1332	0.4467
0.68	+ 1.74045	- 0.50732	- 0.1910	+ 0.5218

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.72	+ 1.78430	— 0.58078	— 0.2486	+ 0.6000
0.76	1.82420	0.65579	0.3066	0.6813
0.80	1.86007	0.73160	0.3651	0.7654
0.84	1.89170	0.80741	0.4239	0.8522
0.88	1.91870	0.88232	0.4825	0.9413
0.92	1.94060	0.95540	0.5393	1.0327
0.96	1.95683	1.02565	0.5925	1.1258
1.00	1.96687	1.09206	0.6396	1.2201
1.02	1.96943	1.12352	0.6600	1.2674
1.04	1.97031	1.15365	0.6778	1.3147
1.06	1.96948	1.18236	0.6927	1.3618
1.08	1.96694	1.20956	0.7043	1.4085
1.10	1.96273	1.23514	0.7123	1.4547
1.12	1.95689	1.25906	0.7166	1.4999
1.14	1.94949	1.28124	0.7170	1.5439
1.16	1.94062	1.30167	0.7134	1.5867
1.18	1.93041	1.32031	0.7059	1.6276
1.20	1.91900	1.33717	0.6945	1.6663
1.22	1.90654	1.35228	0.6795	1.7031
1.24	1.89319	1.36567	0.6612	1.7373
1.26	1.87914	1.37740	0.6399	1.7686
1.28	1.86456	1.38755	0.6159	1.7972
1.30	1.84964	1.39621	0.5900	1.8229
1.32	1.83455	1.40350	0.5625	1.8457
1.34	1.81944	1.40952	0.5338	1.8657
1.36	1.80446	1.41442	0.5044	1.8829
1.38	1.78974	1.41831	0.4748	1.8976
1.40	1.77538	1.42136	0.4454	1.9100
1.42	1.76148	1.42369	0.4163	1.9204
1.44	1.74807	1.42545	0.3880	1.9290
1.46	1.73521	1.42679	0.3605	1.9361
1.48	1.72290	1.42783	0.3340	1.9422
1.50	1.71112	1.42870	0.3086	1.9475
1.52	+ 1.69985	— 1.42954	— 0.2842	+ 1.9523

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
1.54	+ 1.68903	- 1.43044	- 0.2607	+ 1.9569
1.56	1.67859	1.43152	0.2380	1.9616
1.58	1.66842	1.43286	0.2159	1.9666
1.60	1.65843	1.43455	0.1941	1.9721
1.62	1.64849	1.43664	0.1725	1.9784
1.64	1.63847	1.43920	0.1506	1.9855
1.66	1.62822	1.44225	0.1282	1.9936
1.68	1.61758	1.44583	0.1048	2.0027
1.70	1.60640	1.44993	0.0800	2.0128
1.72	1.59451	1.45455	0.0535	2.0240
1.74	1.58174	1.45966	- 0.0248	2.0360
1.76	+ 1.56792	- 1.46521	+ 0.0065	+ 2.0487

Bahn C, 61.  $K = 11.02.$ 

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	+ 0.10000	+ 1.0050	0.0000
0.04	+ 0.15947	0.09974	0.9922	- 0.0159
0.08	0.31643	0.09867	0.9550	0.0308
0.12	0.46858	0.09592	0.8963	0.0434
0.16	0.61398	0.09031	0.8207	0.0521
0.20	0.75116	0.08056	0.7333	0.0550
0.24	0.87918	0.06557	0.6392	0.0505
0.28	0.99758	0.04449	0.5429	0.0374
0.32	1.10629	+ 0.01688	0.4480	- 0.0151
0.36	1.20559	- 0.01742	0.3572	+ 0.0163
0.40	1.29601	0.05826	0.2718	0.0561
0.44	1.37819	0.10531	0.1925	0.1036
0.48	1.45288	0.15811	0.1191	0.1577
0.52	1.52084	0.21614	+ 0.0511	0.2176
0.56	1.58278	0.27883	- 0.0125	0.2824
0.60	1.63934	0.34562	0.0726	0.3517
0.64	1.69106	0.41592	0.1305	0.4249
0.68	+ 1.73832	- 0.48912	- 0.1871	+ 0.5017

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.72	+ 1.78139	- 0.56460	- 0.2433	+ 0.5819
0.76	1.82034	0.64167	0.2996	0.6654
0.80	1.85507	0.71959	0.3563	0.7519
0.84	1.88531	0.79753	0.4131	0.8414
0.88	1.91063	0.87456	0.4691	0.9338
0.92	1.93047	0.94968	0.5232	1.0287
0.96	1.94420	1.02182	0.5724	1.1258
1.00	1.95125	1.08984	0.6146	1.2245
1.04	1.95115	1.15264	0.6464	1.3235
1.08	1.94370	1.20917	0.6647	1.4213
1.12	1.92910	1.25853	0.6671	1.5153
1.16	1.90800	1.30004	0.6521	1.6029
1.20	1.88153	1.33330	0.6202	1.6805
1.24	1.85124	1.35825	0.5738	1.7452
1.28	1.81897	1.37517	0.5169	1.7948
1.32	1.78664	1.38470	0.4545	1.8282
1.36	1.75610	1.38773	0.3920	1.8460
1.40	1.72895	1.38540	0.3344	1.8497
1.44	1.70638	1.37896	0.2854	1.8424
1.48	1.68921	1.36973	0.2474	1.8272
1.52	1.67783	1.35901	0.2216	1.8073
1.56	1.67224	1.34807	0.2081	1.7859
1.60	1.67217	1.33806	0.2061	1.7656
1.64	1.67704	1.33007	0.2145	1.7485
1.68	1.68610	1.32506	0.2317	1.7367
1.72	1.69836	1.32393	0.2560	1.7319
1.76	1.71269	1.32744	0.2854	1.7355
1.80	1.72772	1.33629	0.3178	1.7492
1.84	1.74181	1.35110	0.3506	1.7751
1.88	1.75301	1.37238	0.3804	1.8150
1.92	1.75895	1.40055	0.4025	1.8719
1.96	1.75668	1.43586	0.4104	1.9485
2.00	1.74256	1.47838	0.3943	2.0483
2.04	+ 1.71208	- 1.52782	- 0.3397	+ 2.1736

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
2.08	+ 1.65975	- 1.58332	- 0.2255	+ 2.3237
2.12	+ 1.57920	- 1.64314	- 0.0225	+ 2.4889

Bahn C, 62.  $K = 11.4$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	+ 0.08000	+ 1.0032	0.0000
0.04	+ 0.15948	0.07978	0.9905	- 0.0127
0.08	0.31636	0.07880	0.9533	0.0245
0.12	0.46825	0.07620	0.8950	0.0344
0.16	0.61316	0.07083	0.8199	0.0408
0.20	0.74958	0.06140	0.7334	0.0419
0.24	0.87656	0.04682	0.6405	0.0360
0.28	0.99365	+ 0.02631	0.5458	- 0.0220
0.32	1.10080	- 0.00060	0.4529	+ 0.0005
0.36	1.19829	0.03396	0.3642	0.0316
0.40	1.28668	0.07362	0.2811	0.0707
0.44	1.36664	0.11924	0.2042	0.1170
0.48	1.43891	0.17026	0.1326	0.1696
0.52	1.50426	0.22618	0.0682	0.2276
0.56	1.56345	0.28641	+ 0.0077	0.2903
0.60	1.61704	0.35025	- 0.0491	0.3571
0.64	1.66567	0.41711	0.1031	0.4274
0.68	1.70975	0.48632	0.1552	0.5009
0.72	1.74959	0.55716	0.2062	0.5771
0.76	1.78539	0.62891	0.2565	0.6558
0.80	1.81718	0.70077	0.3063	0.7366
0.84	1.84491	0.77183	0.3554	0.8190
0.88	1.86846	0.84120	0.4033	0.9025
0.92	1.88766	0.90781	0.4491	0.9861
0.96	1.90236	0.97066	0.4913	1.0688
1.00	1.91255	1.02872	0.5287	1.1494
1.04	1.91839	1.08113	0.5596	1.2265
1.08	+ 1.92030	- 1.12700	- 0.5839	+ 1.2977

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
1.12	+ 1.91904	- 1.16578	- 0.6006	+ 1.3614
1.16	1.91566	1.19725	0.6107	1.4159
1.20	1.91150	1.22142	0.6160	1.4596
1.24	1.90803	1.23882	0.6190	1.4918
1.28	1.90680	1.25022	0.6228	1.5127
1.32	1.90916	1.25675	0.6304	1.5231
1.36	1.91634	1.25980	0.6450	1.5247
1.40	+ 1.92920	- 1.26098	- 0.6686	+ 1.5196

Bahn C, 63.  $K = 11.4.$ 

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	+ 0.04000	+ 1.0008	0.0000
0.04	+ 0.15954	0.03988	0.9881	- 0.0063
0.08	0.31648	0.03922	0.9511	0.0122
0.12	0.46842	0.03715	0.8929	0.0168
0.16	0.61338	0.03253	0.8181	0.0187
0.20	0.74991	0.02402	0.7320	0.0164
0.24	0.87703	+ 0.01058	0.6395	- 0.0081
0.28	0.99430	- 0.00873	0.5451	+ 0.0073
0.32	1.10171	0.03426	0.4523	0.0306
0.36	1.19957	0.06616	0.3635	0.0617
0.40	1.28843	0.10432	0.2801	0.1004
0.44	1.36898	0.14836	0.2027	0.1459
0.48	1.44202	0.19784	0.1309	0.1975
0.52	1.50820	0.25219	0.0646	0.2544
0.56	1.56838	0.31084	+ 0.0025	0.3159
0.60	1.62316	0.37316	- 0.0560	0.3814
0.64	1.67312	0.43856	0.1121	0.4504
0.68	1.71871	0.50635	0.1667	0.5225
0.72	1.76026	0.57587	0.2204	0.5973
0.76	1.79794	0.64640	0.2739	0.6746
0.80	1.83186	0.71716	0.3274	0.7538
0.84	+ 1.86194	- 0.78731	- 0.3807	+ 0.8345

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.88	+ 1.88808	- 0.85596	- 0.4334	+ 0.9162
0.92	1.91010	0.92217	0.4847	0.9982
0.96	1.92784	0.98503	0.5332	1.0796
1.00	1.94122	1.04362	0.5777	1.1593
1.04	1.95032	1.09707	0.6167	1.2366
1.08	1.95545	1.14476	0.6492	1.3085
1.12	1.95716	1.18625	0.6746	1.3752
1.16	1.95626	1.22134	0.6931	1.4349
1.20	1.95424	1.25020	0.7066	1.4845
1.24	1.95143	1.27334	0.7156	1.5286
1.28	1.94944	1.29158	0.7233	1.5627
1.32	1.94928	1.30603	0.7321	1.5893
1.36	+ 1.95190	- 1.31606	- 0.7433	+ 1.6061

Bahn C, 64.  $K = 11.4$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	- 0.06000	+ 1.0018	0.0000
0.04	+ 0.15952	0.05993	0.9891	+ 0.0095
0.08	0.31643	0.06005	0.9521	0.0187
0.12	0.46836	0.06120	0.8940	0.0276
0.16	0.61333	0.06460	0.8194	0.0372
0.20	0.74989	0.07152	0.7336	0.0488
0.24	0.87710	0.08309	0.6416	0.0640
0.28	0.99457	0.10017	0.5475	0.0841
0.32	1.10228	0.12325	0.4550	0.1102
0.36	1.20059	0.15250	0.3659	0.1427
0.40	1.29005	0.18783	0.2820	0.1815
0.44	1.37136	0.22893	0.2033	0.2264
0.48	1.44528	0.27536	0.1300	0.2766
0.52	1.51258	0.32660	+ 0.0613	0.3319
0.56	1.57400	0.38208	- 0.0034	0.3914
0.60	1.63017	0.44119	0.0651	0.4548
0.64	+ 1.68166	- 0.50331	-- 0.1249	+ 0.5216

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.68	+ 1.72890	- 0.56779	- 0.1835	+ 0.5913
0.72	1.77223	0.63394	0.2417	0.6636
0.76	1.81184	0.70105	0.2998	0.7379
0.80	1.84780	0.76837	0.3583	0.8140
0.84	1.88010	0.83508	0.4168	0.8912
0.88	1.90862	0.90039	0.4750	0.9690
0.92	1.93324	0.96345	0.5323	1.0468
0.96	1.95380	1.02347	0.5871	1.1239
1.00	1.97024	1.07973	0.6385	1.1996
1.04	1.98261	1.13163	0.6851	1.2730
1.08	1.99110	1.17874	0.7259	1.3432
1.12	1.99608	1.22089	0.7602	1.4097
1.16	1.99810	1.25816	0.7880	1.4719
1.20	1.99776	1.29092	0.8098	1.5297
1.24	1.99572	1.31985	0.8265	1.5833
1.28	1.99249	1.34591	0.8395	1.6338
1.32	1.98836	1.37028	0.8497	1.6830
1.36	1.98323	1.39435	0.8579	1.7335
1.40	1.97653	1.41961	0.8639	1.7887
1.44	1.96698	1.44766	0.8662	1.8533
1.48	1.95252	1.48012	0.8611	1.9341
1.52	1.93002	1.51852	0.8405	2.0356
1.56	1.89502	1.56430	0.7946	2.1660
1.60	1.84131	1.61853	0.7007	2.3356
1.64	1.76049	1.68168	0.5243	2.5478
1.68	1.64157	1.75296	- 0.2102	2.7921
1.72	+ 1.47127	- 1.82953	+ 0.3175	+ 3.0202

Bahn C, 65.  $K = 11.4$ .

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	0.00000	- 0.10000	+ 1.0050	0.0000
0.04	+ 0.15944	0.09990	0.9922	+ 0.0159
0.08	+ 0.31627	- 0.09990	+ 0.9551	+ 0.0311

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.12	+ 0.46813	- 0.10086	+ 0.8969	+ 0.0456
0.16	0.61304	0.10398	0.8223	0.0599
0.20	0.74954	0.11053	0.7365	0.0755
0.24	0.87670	0.12166	0.6449	0.0937
0.28	0.99413	0.13820	0.5504	0.1162
0.32	1.10183	0.16067	0.4578	0.1439
0.36	1.20014	0.18925	0.3687	0.1774
0.40	1.28961	0.22383	0.2845	0.2168
0.44	1.37094	0.26412	0.2055	0.2619
0.48	1.44488	0.30969	0.1316	0.3115
0.52	1.51219	0.36001	+ 0.0624	0.3672
0.56	1.57359	0.41449	- 0.0030	0.4265
0.60	1.62970	0.47253	0.0656	0.4895
0.64	1.68106	0.53349	0.1261	0.5558
0.68	1.72811	0.59670	0.1854	0.6249
0.72	1.77116	0.66146	0.2442	0.6966
0.76	1.81038	0.72703	0.3028	0.7702
0.80	1.84586	0.79264	0.3615	0.8452
0.84	1.87758	0.85750	0.4200	0.9214
0.88	1.90546	0.92077	0.4778	0.9979
0.92	1.92940	0.98165	0.5341	1.0741
0.96	1.94930	1.03937	0.5878	1.1493
1.00	1.96518	1.09325	0.6376	1.2228
1.04	1.97715	1.14277	0.6827	1.2936
1.08	1.98548	1.18757	0.7223	1.3610
1.12	1.99060	1.22757	0.7552	1.4245
1.16	1.99308	1.26294	0.7825	1.4836
1.20	1.99354	1.29414	0.8045	1.5383
1.24	1.99258	1.32194	0.8223	1.5894
1.28	1.99062	1.34734	0.8370	1.6379
1.32	1.98785	1.37159	0.8497	1.6859
1.36	1.98402	1.39607	0.8607	1.7363
1.40	1.97833	1.42232	0.8696	1.7929
1.44	1.96929	1.45194	0.8742	1.8605
1.48	+ 1.95455	- 1.48654	- 0.8701	+ 1.9452

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
1.52	+ 1.93059	- 1.52764	- 0.8493	+ 2.0547
1.56	1.89245	1.57666	0.7975	2.1973
1.60	1.83321	1.63461	0.6903	2.3818
1.64	1.74352	1.70176	0.4869	2.6111
1.68	+ 1.61120	- 1.77693	- 0.1228	+ 2.8690

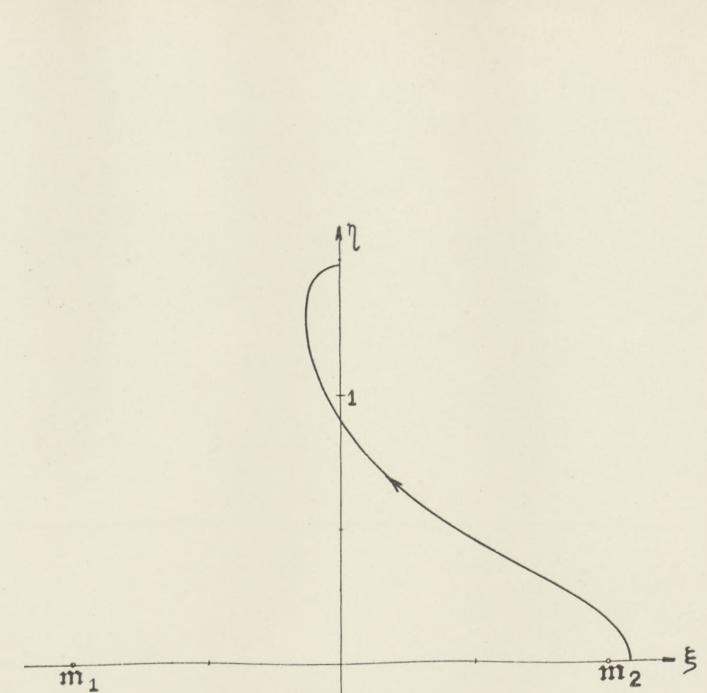


Fig. 6. Graphisch interpoliert zwischen den Bahnen C, 2 und C, 3.

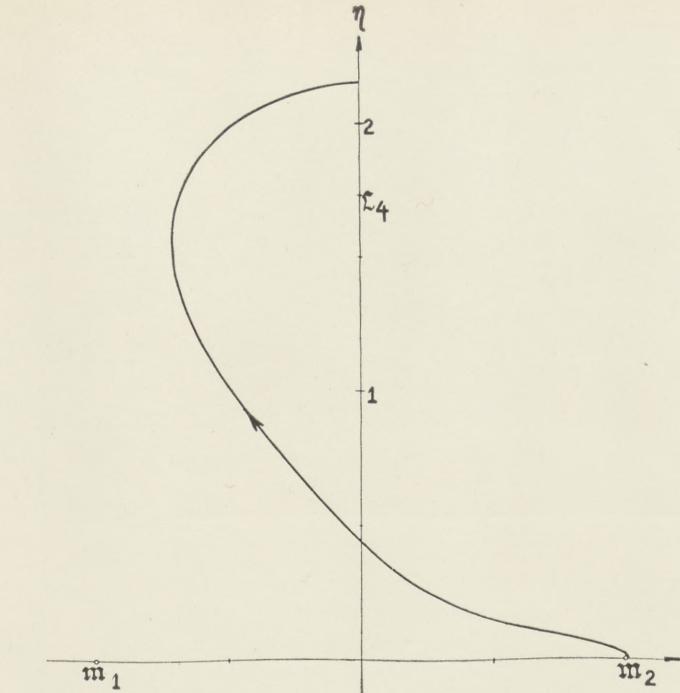


Fig. 7. Graphisch interpoliert zwischen C, 7 und C, 8.

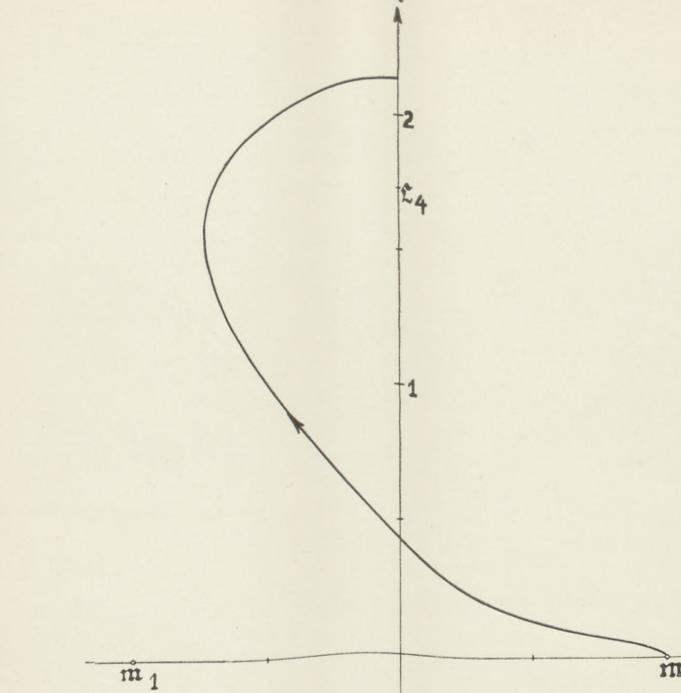


Fig. 8. Graphisch interpoliert zwischen C, 10 und C, 19.

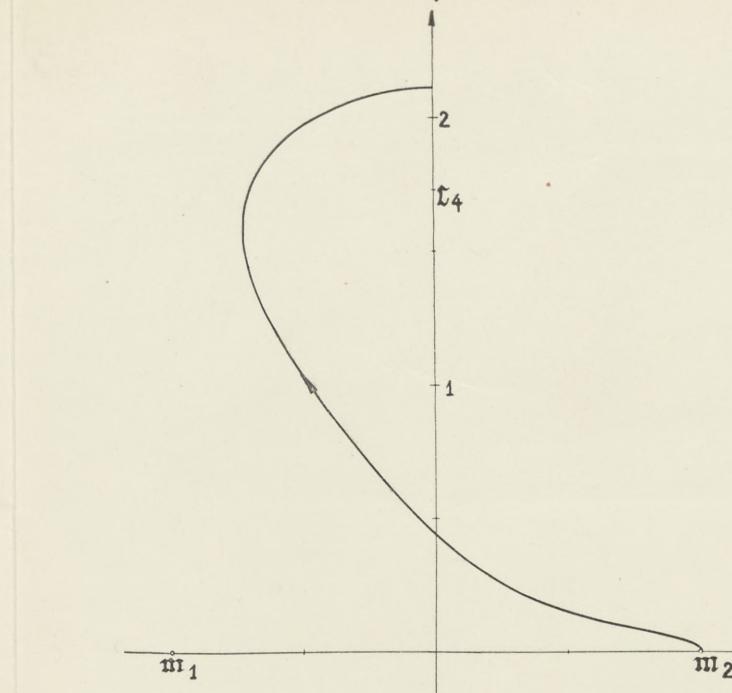


Fig. 9. Graphisch interpoliert zwischen C, 10 und C, 20.

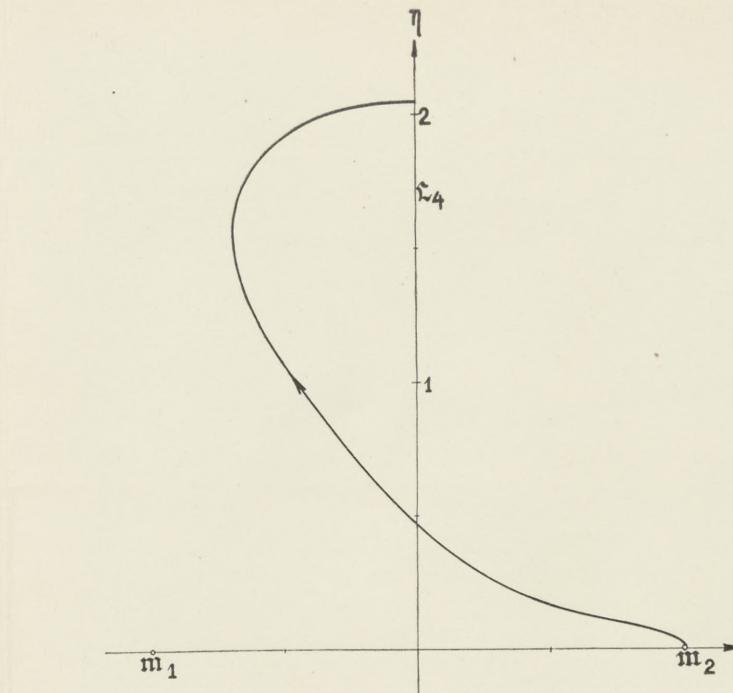


Fig. 10. Graphisch interpoliert zwischen C, 22 und C, 23.

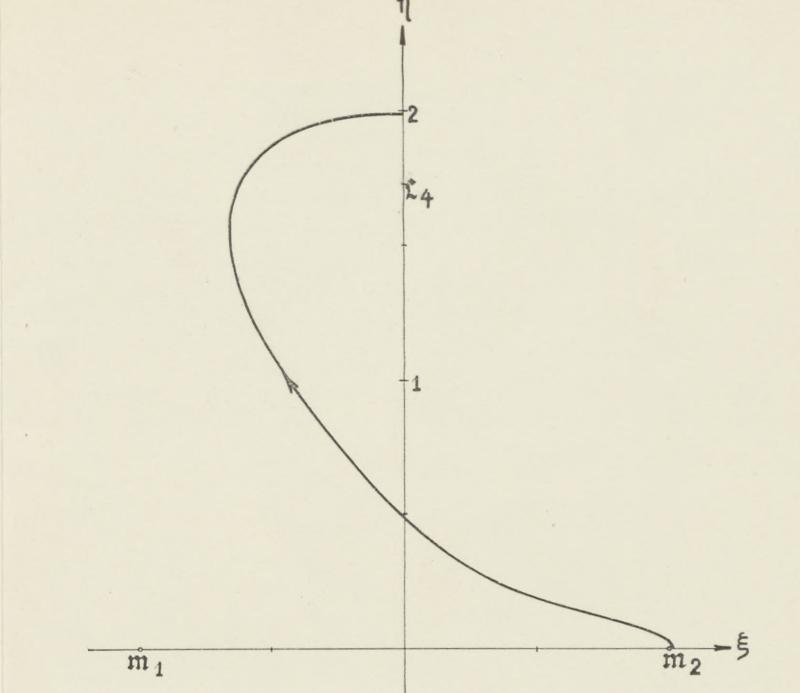


Fig. 11. Bahn C, 25.

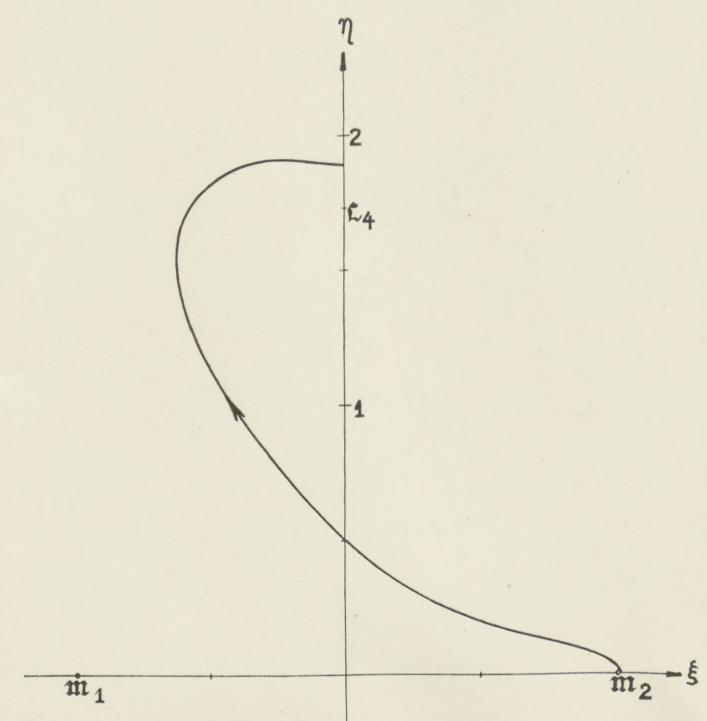


Fig. 12. Graphisch interpoliert zwischen C, 27 und C, 28.

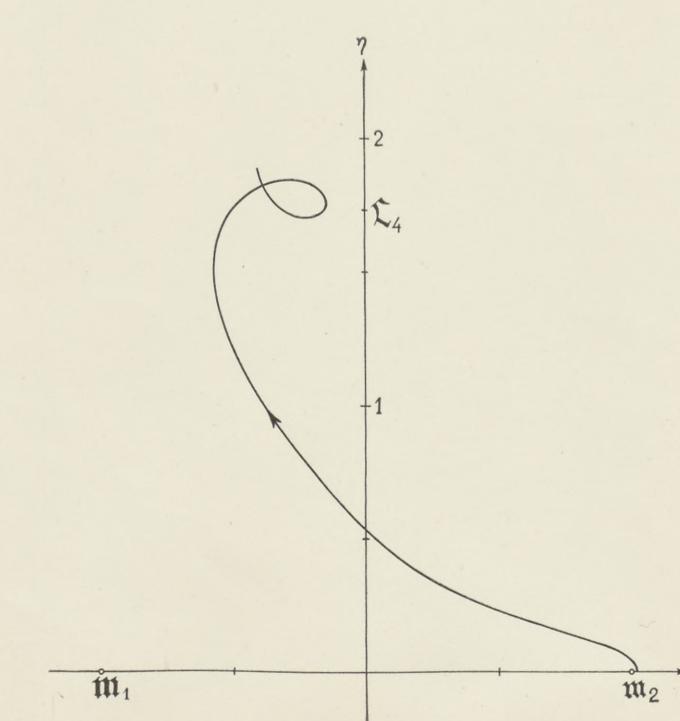


Fig. 13. Bahn C, 35.

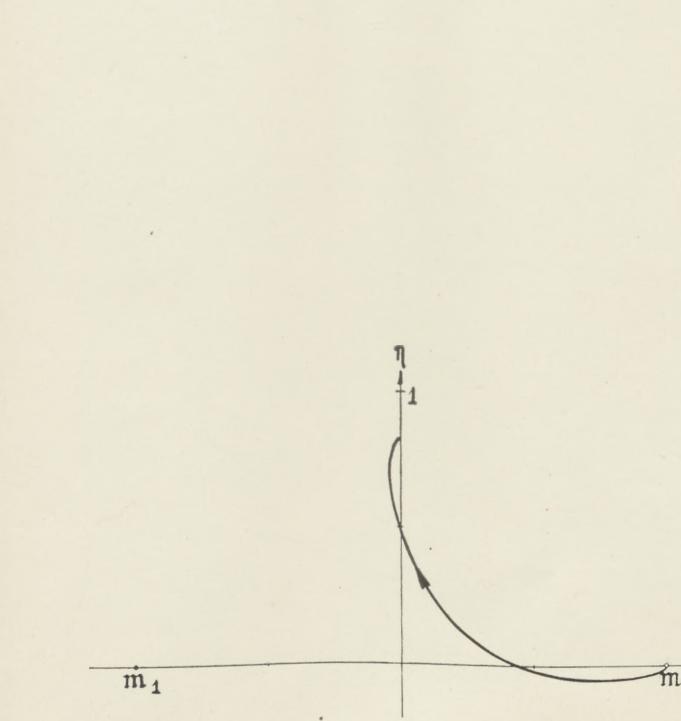


Fig. 14. Bahn C, 38.

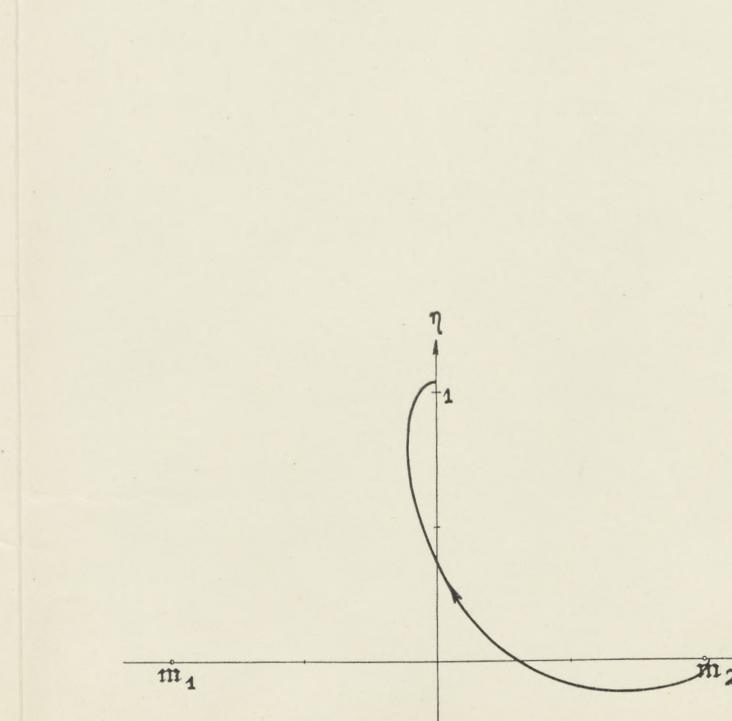


Fig. 15. Bahn C, 41.

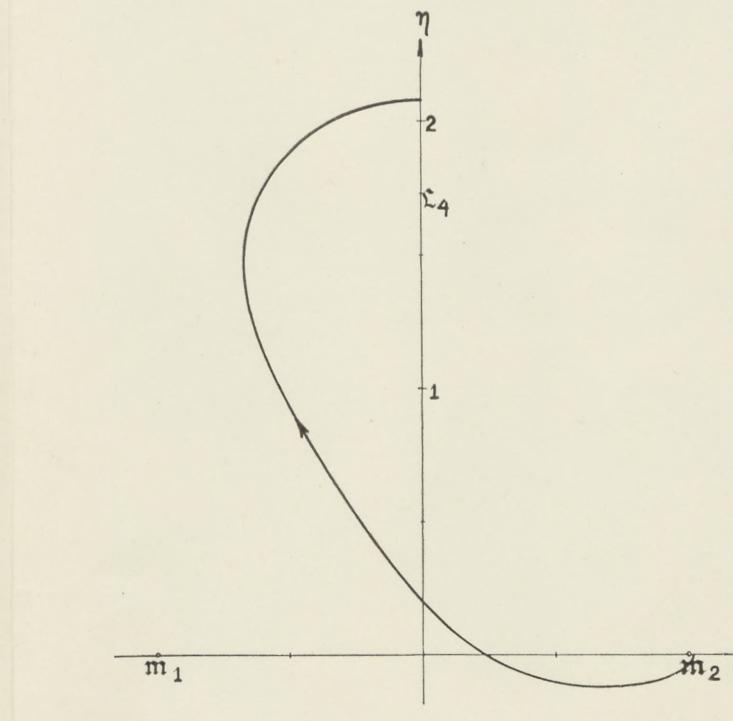


Fig. 16. Bahn C, 46.

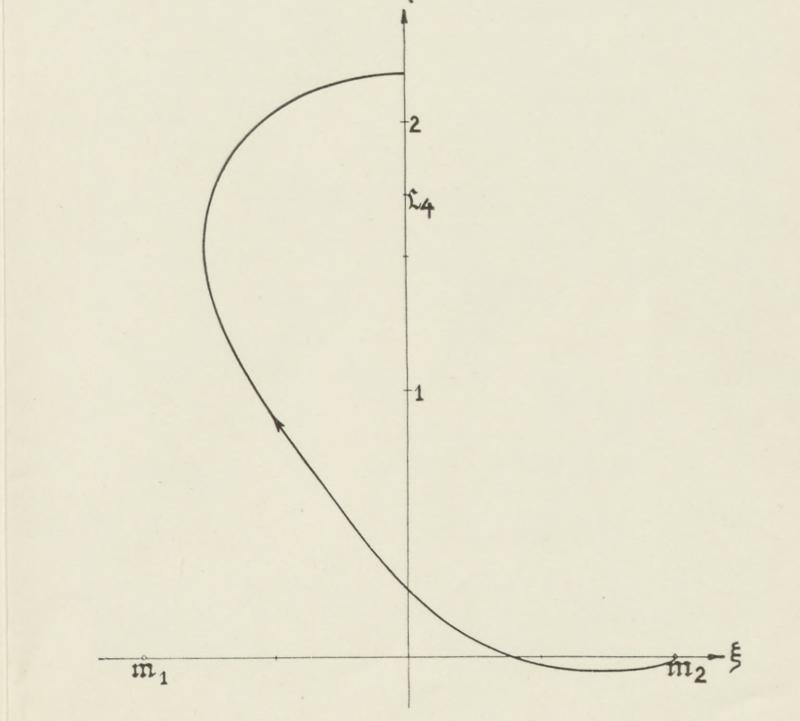


Fig. 17. Bahn C, 50.

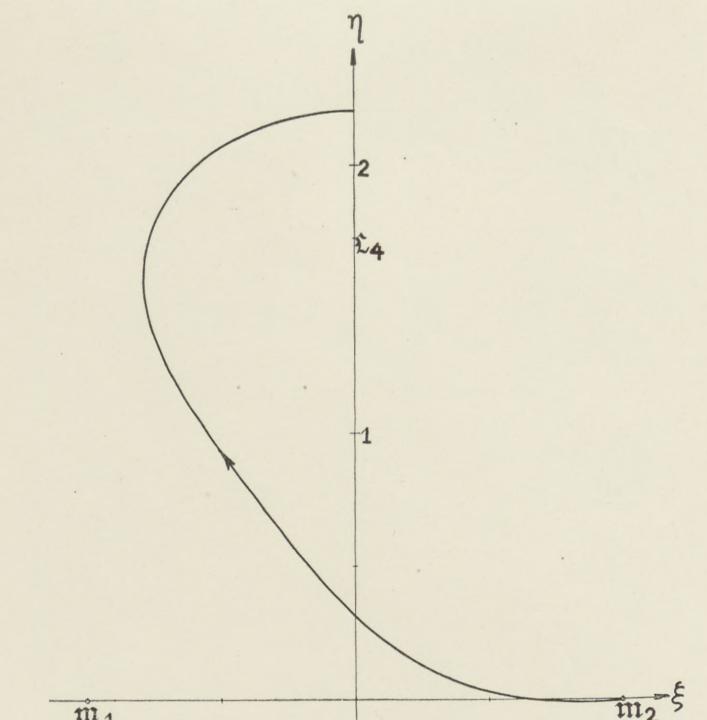


Fig. 18. Graphisch interpoliert zwischen C, 52 und C, 53.

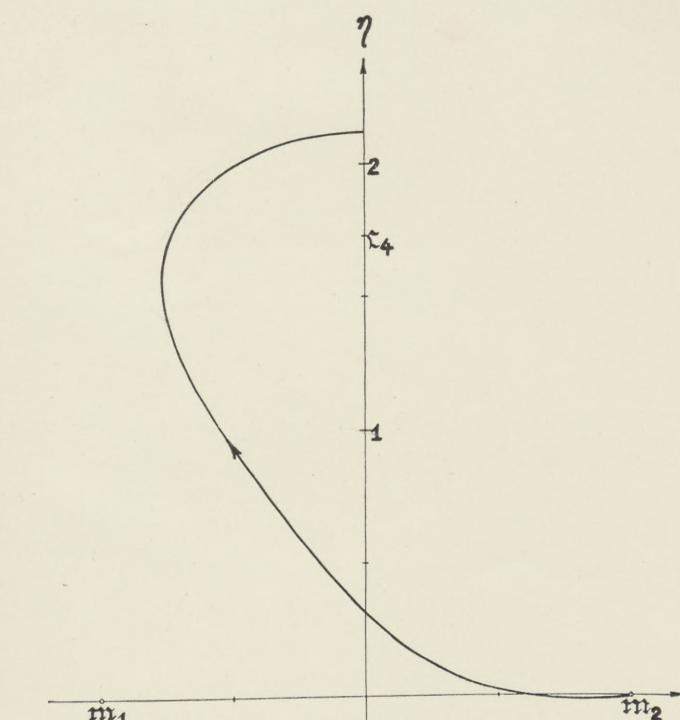


Fig. 19. Graphisch interpoliert zwischen C, 57 und C, 58.

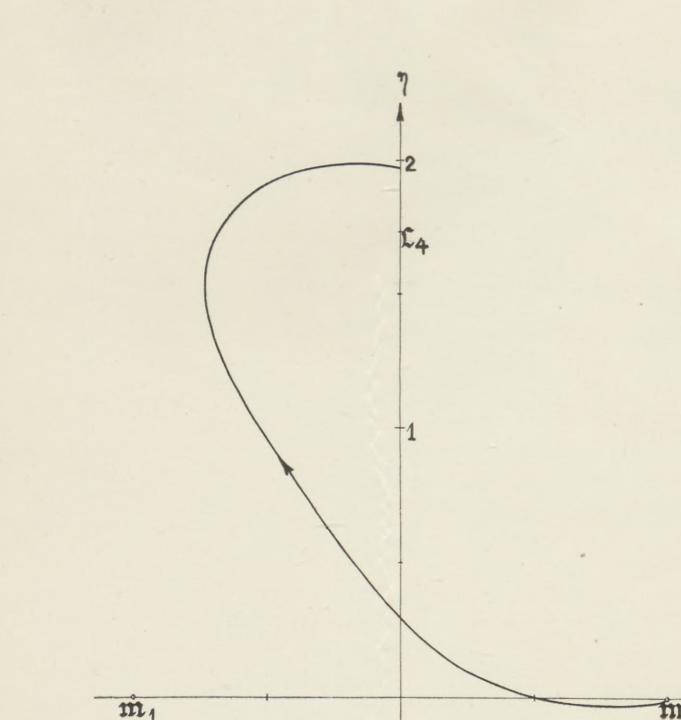


Fig. 20. Bahn C, 59.

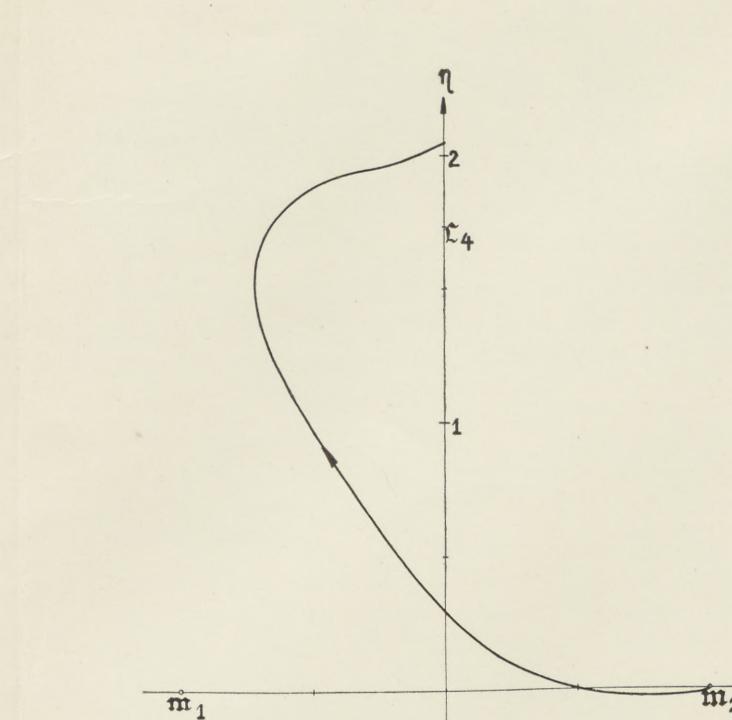


Fig. 21. Bahn C, 60.

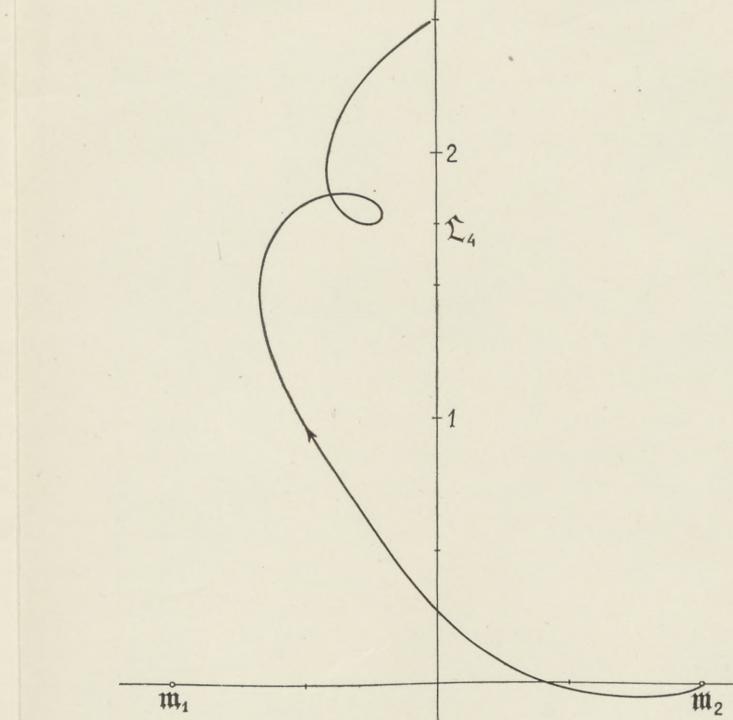


Fig. 22. Bahn C, 61.

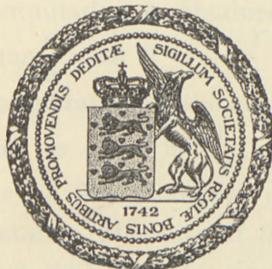
Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.  
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **XI**, 8.

---

TABLE GIVING  
 $\tan \frac{\nu}{2}$  IN PARABOLIC MOTION  
WITH ARGUMENT  $M = (t - T)q^{-3/2}$   
FROM  $M = 275$  TO  $M = 4515.$

BY

JENS P. MØLLER



KØBENHAVN

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

1932



The substitution of logarithms by calculating machines has been considerably hampered through the lack of tables adapted to the new methods of computation, the absence of even ordinary (non logarithmic) trigonometrical tables has been and is still partly felt. But even more the absence of tables has been felt at those domains, where the calculating machine has demanded new methods of computation. We have a typical example in the computation of an ephemeris for a parabolic orbit. Using logarithms the true anomaly  $v$  is found by the aid of Barker's table, and then the coordinates in the plane of the orbit  $r \cos v$  and  $r \sin v$  are computed; but with the calculating machine the determining of  $v$  is completely avoided, and a simplification of the computation is obtained through the direct determination of  $\tan \frac{v}{2}$  with  $M = \frac{t-T}{q^{\frac{v}{2}}}$  as an argument, and the subsequent computation of the coordinates in the plane of the orbit written as  $q \left(1 - \tan^2 \frac{v}{2}\right)$  and  $2q \tan \frac{v}{2}$ .

The first table of this kind was computed already in 1927 by B. STRÖMGREN (Memoirs of the British Astronomical Association vol. XXVII part 2, and Publ. of the Copenhagen Observatory No. 58). It gives with the interval 0.1 in  $M$  both  $\tan \frac{v}{2}$  and  $\tan^2 \frac{v}{2}$  with 5 decimals and goes to  $M = 300$  (corresponding to about  $v = 120^\circ$ ). Two years later a table by SUBBOTIN (Publ. of the Tashkent Observatory

vol. II) was published, which gives  $\tan \frac{v}{2}$  and  $\tan^2 \frac{v}{2}$  with seven decimals and the same interval in  $M$  till  $M = 144$  and with six decimals and an interval 10 times greater from  $M = 142$  till  $M = 300$ . Consequently this table has got the same extension as the table given by B. STRÖMGREN.

When  $q$  is not appreciably smaller than 1, these tables will be quite satisfactory, especially the table by B. STRÖMGREN, which has constant interval through the whole table (and a number of decimals suitable for ordinary purposes). But when  $q$  is very small, observations of the comet may ordinarily be obtained far beyond the region, which is covered by these tables. If for instance  $q = 0.1$ , the limit of the tables is reached already 10 days after perihelion.

The present table gives  $\tan \frac{v}{2}$  for values of  $M$  between 275 and 4515. For various reasons given below the table has not been computed for equidistant values of the argument  $M$ , but for equidistant values of  $\tan \frac{v}{2}$ .  $M$  has always been computed with 5 figures, corresponding to 5 significant figures in  $q$ . As the table is only used for small values of  $q$ , this usually corresponds to about the practical obtainable accuracy and will in any case be more than sufficient for the computation of an ordinary search-ephemeris, for which purpose the table mainly is meant.

The error in the value of  $\tan \frac{v}{2}$  found through the table will occur in the 5<sup>th</sup> decimal, and in the main part of the table it will not exceed 2 units. In a few exceptional cases immediately after  $M = 1000$  it rises to 4—5 units. At the end of the table a higher accuracy is once more reached.

As mentioned above the quantities  $\tan \frac{v}{2}$  and  $1 - \tan^2 \frac{v}{2}$  appear in the computation of ephemerides multiplied by  $q$ . If we assume  $q$  to be known to 5 significant figures, an

$$\tan \frac{v}{2} \text{ in Parabolic Motion with Argument } M = (t - T) q^{-\frac{3}{2}}. \quad 5$$

error in the 5<sup>th</sup> decimal (6<sup>th</sup> figure) in  $\tan \frac{v}{2}$  is irrelevant. Accordingly it is permissible that the second difference at a certain place in the table reaches 5 units in the last figure of  $M$ , in which cases the error through linear interpolation may rise to 0.6 units of the last figure. In any case the table gives a considerable higher accuracy than that obtained through 5-figure logarithmic computation.

Instead of the differences of the  $M$ -values the reciprocal differences have been given to facilitate the interpolation, so that the otherwise necessary division has been transformed into a multiplication. In this manner the computation to be performed is the same as in a usual interpolation in a table with equidistant values of the argument. To avoid zeroes in front of the significant figures, the tabulated reciprocal differences are  $\frac{1000}{\Delta M}$ , so that the result is obtained in units of the 5<sup>th</sup> decimal of  $\tan \frac{v}{2}$ .

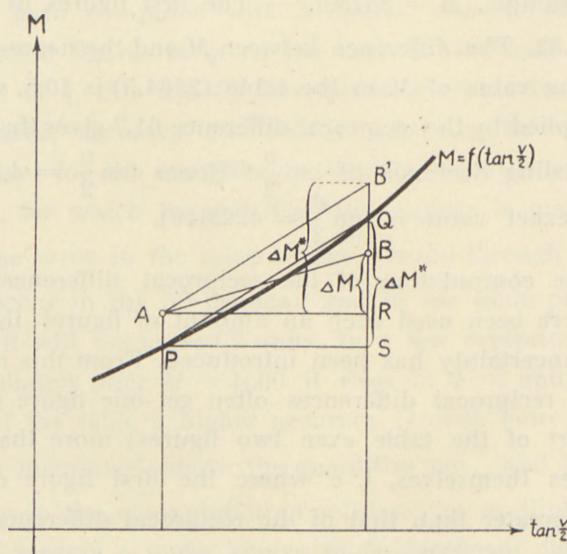
Example.  $M = 2575.0$ . — The first figures in  $\tan \frac{v}{2}$  are 4.32. The difference between  $M$  and the nearest preceding value of  $M$  in the table (2564.5) is 10.5, which multiplied by the reciprocal difference 61.7 gives the three succeeding decimals of  $\tan \frac{v}{2}$ . Hence  $\tan \frac{v}{2} = 4.32648$  (the exact value is  $\tan \frac{v}{2} = 4.32649$ ).

In the computation of the reciprocal differences has everywhere been used such an amount of figures that no further uncertainty has been introduced. From this results that the reciprocal differences often get one figure (for a short part of the table even two figures) more than the differences themselves, i. e. where the first figure of the latter is greater than that of the reciprocal differences. In these cases especially there may sometimes occur remark-

able irregular variation as seen for instance in the following part of the table:

$M$	$\frac{1000}{\Delta M}$	$\tan \frac{\nu}{2}$
1377.4	96.2	3.42
1387.8	94.3	3.43
1398.4	95.2	3.44
1408.9	93.5	3.45
1419.6		3.46

The tabulated reciprocal differences are as mentioned  $\frac{1000}{\Delta M}$ , where  $\Delta M$  means the difference corresponding to the tabulated 5-figure values of  $M$ . It might seem reasonable to carry out a smoothing and to replace  $\Delta M$  by the corresponding exact value  $\Delta M^*$  and to tabulate  $\frac{1000}{\Delta M^*}$  as reciprocal differences. But as is easily seen this means a di-



minished accuracy in the interpolation. In the plate the errors introduced by the rounding off of the last figure in two successive values of  $M$  are represented by  $PA$  and  $QB$ . Hence  $SQ = RB' = \Delta M^*$  and  $RB = \Delta M$ .

If the above mentioned smoothing is performed it means that the interpolation is carried out along the line  $AB'$ . In the other case the interpolation is done along the line  $AB$ , which evidently gives the best approximation. In both cases a possibility for errors rising to a unit in the last figure of  $M$  certainly exists (as in all interpolations); but while in the first case this possibility exists in the whole length of the interval, it is in the latter instance only found in the immediate neighbourhood of the ends  $A$  and  $B$  of the interval. Hence the irregular variation of  $\frac{1000}{\Delta M}$  has been retained.

Through tabulation using equidistant values of the function and reciprocal differences various advantages are obtained, the most important being the smaller size of the table and its greater uniformity. This method makes it possible to retain the same interval of the function through the whole table, while a constant interval of argument would mean an immense increase in the size of the table.

Furthermore the interpolation in a table of this kind is more simple than an ordinary interpolation, because the value of  $\tan \frac{v}{2}$  with its two first decimals may be written down immediately, the interpolation then directly supplies the following decimals, and after the performance of the interpolation no necessity exists for returning to the table. This is a common advantage in tables of this kind. It might be mentioned that in our case the use of an equidistant interval of the function has simplified the computation of the table in a considerable degree.

If  $\tan^2 \frac{\nu}{2}$  was wanted with  $M$  as an argument, it would require a special table. No essential advantage would be gained, because the process of squaring a number carried out on a calculating machine hardly requires more time, than the corresponding process of finding  $\tan^2 \frac{\nu}{2}$  in a table.

*Observatory Copenhagen*

1931 October 12.

JENS P. MØLLER.

$M$	$\frac{1000}{\Delta M}$	$\tan \frac{v}{2}$	$M$	$\frac{1000}{\Delta M}$	$\tan \frac{v}{2}$	$M$	$\frac{1000}{\Delta M}$	$\tan \frac{v}{2}$
274.40	311.5	1.70	404.62	232.6	2.05	576.14	179.2	2.40
277.61	308.6	1.71	408.92	231.5	2.06	581.72	178.3	2.41
280.85	305.8	1.72	413.24	228.8	2.07	587.33	176.7	2.42
284.12	304.0	1.73	417.61	227.8	2.08	592.99	175.4	2.43
287.41	300.3	1.74	422.00	225.7	2.09	598.69	174.5	2.44
290.74	298.5	1.75	426.43	223.7	2.10	604.42	173.0	2.45
294.09	295.0	1.76	430.90	222.2	2.11	610.20	171.8	2.46
297.48	293.3	1.77	435.40	220.8	2.12	616.02	170.6	2.47
300.89	290.7	1.78	439.93	218.8	2.13	621.88	169.5	2.48
304.33	288.2	1.79	444.50	216.9	2.14	627.78	168.4	2.49
307.80	285.7	1.80	449.11	215.5	2.15	633.72	167.2	2.50
311.30	283.3	1.81	453.75	214.1	2.16	639.70	166.1	2.51
314.83	280.9	1.82	458.42	212.3	2.17	645.72	165.0	2.52
318.39	278.6	1.83	463.13	210.5	2.18	651.78	163.7	2.53
321.98	276.2	1.84	467.88	209.2	2.19	657.89	162.9	2.54
325.60	274.0	1.85	472.66	207.5	2.20	664.03	161.6	2.55
329.25	271.0	1.86	477.48	205.8	2.21	670.22	160.5	2.56
332.94	269.5	1.87	482.34	204.5	2.22	676.45	159.2	2.57
336.65	267.4	1.88	487.23	202.8	2.23	682.73	158.5	2.58
340.39	264.6	1.89	492.16	201.6	2.24	689.04	157.2	2.59
344.17	263.2	1.90	497.12	199.6	2.25	695.40	156.2	2.60
347.97	260.4	1.91	502.13	198.4	2.26	701.80	155.0	2.61
351.81	258.4	1.92	507.17	197.2	2.27	708.25	154.3	2.62
355.68	256.4	1.93	512.24	195.3	2.28	714.73	153.1	2.63
359.58	254.5	1.94	517.36	194.2	2.29	721.26	152.0	2.64
363.51	252.5	1.95	522.51	192.7	2.30	727.84	151.3	2.65
367.47	250.0	1.96	527.70	191.2	2.31	734.45	149.9	2.66
371.47	248.1	1.97	532.93	190.1	2.32	741.12	149.3	2.67
375.50	246.3	1.98	538.19	188.3	2.33	747.82	148.1	2.68
379.56	244.5	1.99	543.50	187.3	2.34	754.57	147.3	2.69
383.65	242.1	2.00	548.84	185.9	2.35	761.36	146.2	2.70
387.78	240.4	2.01	554.22	184.5	2.36	768.20	145.3	2.71
391.94	238.1	2.02	559.64	183.2	2.37	775.08	144.3	2.72
396.14	237.0	2.03	565.10	181.8	2.38	782.01	143.5	2.73
400.36	234.7	2.04	570.60	180.5	2.39	788.98	142.5	2.74
404.62		2.05	576.14		2.40	796.00		2.75

$M$	$\frac{1000}{\Delta M}$	$\tan \frac{\nu}{2}$	$M$	$\frac{1000}{\Delta M}$	$\tan \frac{\nu}{2}$	$M$	$\frac{1000}{\Delta M}$	$\tan \frac{\nu}{2}$
796.00	141.6	2.75	1071.2	113.6	3.10	1408.9	93.5	3.45
803.06	140.6	2.76	1080.0	113.6	3.11	1419.6	93.5	3.46
810.17	139.9	2.77	1088.8	113.6	3.12	1430.3	93.5	3.47
817.32	138.9	2.78	1097.6	112.4	3.13	1441.0	92.6	3.48
824.52	138.1	2.79	1106.5	111.1	3.14	1451.8	91.7	3.49
831.76	137.2	2.80	1115.5	111.1	3.15	1462.7	91.7	3.50
839.05	136.2	2.81	1124.5	109.9	3.16	1473.6	90.9	3.51
846.39	135.5	2.82	1133.6	109.9	3.17	1484.6	90.9	3.52
853.77	134.6	2.83	1142.7	109.9	3.18	1495.6	90.1	3.53
861.20	133.7	2.84	1151.8	108.7	3.19	1506.7	89.3	3.54
868.68	133.0	2.85	1161.0	107.5	3.20	1517.9	89.3	3.55
876.20	132.1	2.86	1170.3	107.5	3.21	1529.1	88.5	3.56
883.77	131.2	2.87	1179.6	106.4	3.22	1540.4	88.5	3.57
891.39	130.4	2.88	1189.0	106.4	3.23	1551.7	87.7	3.58
899.06	129.7	2.89	1198.4	105.3	3.24	1563.1	87.7	3.59
906.77	128.9	2.90	1207.9	105.3	3.25	1574.5	87.0	3.60
914.53	128.0	2.91	1217.4	104.2	3.26	1586.0	86.2	3.61
922.34	127.4	2.92	1227.0	103.1	3.27	1597.6	86.2	3.62
930.19	126.4	2.93	1236.7	103.1	3.28	1609.2	85.5	3.63
938.10	125.8	2.94	1246.4	103.1	3.29	1620.9	85.5	3.64
946.05	125.0	2.95	1256.1	102.0	3.30	1632.6	84.7	3.65
954.05	124.2	2.96	1265.9	101.0	3.31	1644.4	84.0	3.66
962.10	123.5	2.97	1275.8	101.0	3.32	1656.3	84.0	3.67
970.20	122.9	2.98	1285.7	101.0	3.33	1668.2	83.3	3.68
978.34	122.0	2.99	1295.6	99.0	3.34	1680.2	82.6	3.69
986.54	121.2	3.00	1305.7	100.0	3.35	1692.3	82.6	3.70
994.79	120.6	3.01	1315.7	98.0	3.36	1704.4	82.6	3.71
1003.08	120.5	3.02	1325.9	98.0	3.37	1716.5	81.3	3.72
1011.4	119.0	3.03	1336.1	98.0	3.38	1728.8	81.3	3.73
1019.8	117.6	3.04	1346.3	97.1	3.39	1741.1	81.3	3.74
1028.3	117.6	3.05	1356.6	96.2	3.40	1753.4	80.6	3.75
1036.8	117.6	3.06	1367.0	96.2	3.41	1765.8	80.0	3.76
1045.3	116.3	3.07	1377.4	96.2	3.42	1778.3	80.0	3.77
1053.9	116.3	3.08	1387.8	94.3	3.43	1790.8	79.4	3.78
1062.5	114.9	3.09	1398.4	95.2	3.44	1803.4	78.7	3.79
1071.2		3.10	1408.9		3.45	1816.1		3.80

$M$	$\frac{1000}{\Delta M}$	$\tan \frac{v}{2}$	$M$	$\frac{1000}{\Delta M}$	$\tan \frac{v}{2}$	$M$	$\frac{1000}{\Delta M}$	$\tan \frac{v}{2}$
1816.1	78.7	3.80	2299.8	66.7	4.15	2867.1	57.1	4.50
1828.8	78.1	3.81	2314.8	66.2	4.16	2884.6	56.8	4.51
1841.6	77.5	3.82	2329.9	65.8	4.17	2902.2	56.5	4.52
1854.5	77.5	3.83	2345.1	65.8	4.18	2919.9	56.5	4.53
1867.4	76.9	3.84	2360.3	65.4	4.19	2937.6	56.2	4.54
1880.4	76.9	3.85	2375.6	65.4	4.20	2955.4	55.9	4.55
1893.4	76.3	3.86	2390.9	64.5	4.21	2973.3	55.9	4.56
1906.5	75.8	3.87	2406.4	64.5	4.22	2991.2	55.2	4.57
1919.7	75.8	3.88	2421.9	64.5	4.23	3009.3	55.2	4.58
1932.9	75.2	3.89	2437.4	63.7	4.24	3027.4	54.9	4.59
1946.2	74.6	3.90	2453.1	63.7	4.25	3045.6	54.9	4.60
1959.6	74.6	3.91	2468.8	63.3	4.26	3063.8	54.6	4.61
1973.0	74.1	3.92	2484.6	63.3	4.27	3082.1	54.1	4.62
1986.5	74.1	3.93	2500.4	62.9	4.28	3100.6	54.3	4.63
2000.0	73.5	3.94	2516.3	62.5	4.29	3119.0	53.8	4.64
2013.6	73.0	3.95	2532.3	62.1	4.30	3137.6	53.8	4.65
2027.3	72.5	3.96	2548.4	62.1	4.31	3156.2	53.5	4.66
2041.1	72.5	3.97	2564.5	61.7	4.32	3174.9	53.2	4.67
2054.9	71.9	3.98	2580.7	61.3	4.33	3193.7	52.9	4.68
2068.8	71.9	3.99	2597.0	61.3	4.34	3212.6	52.9	4.69
2082.7	71.4	4.00	2613.3	61.0	4.35	3231.5	52.4	4.70
2096.7	70.9	4.01	2629.7	60.6	4.36	3250.6	52.4	4.71
2110.8	70.9	4.02	2646.2	60.2	4.37	3269.7	52.4	4.72
2124.9	70.4	4.03	2662.8	60.2	4.38	3288.8	51.8	4.73
2139.1	69.9	4.04	2679.4	59.9	4.39	3308.1	51.8	4.74
2153.4	69.9	4.05	2696.1	59.5	4.40	3327.4	51.5	4.75
2167.7	69.4	4.06	2712.9	59.5	4.41	3346.8	51.3	4.76
2182.1	69.0	4.07	2729.7	59.2	4.42	3366.3	51.0	4.77
2196.6	68.5	4.08	2746.6	58.8	4.43	3385.9	51.0	4.78
2211.2	68.5	4.09	2763.6	58.5	4.44	3405.5	50.5	4.79
2225.8	68.5	4.10	2780.7	58.5	4.45	3425.3	50.5	4.80
2240.4	67.6	4.11	2797.8	57.8	4.46	3445.1	50.3	4.81
2255.2	67.6	4.12	2815.1	58.1	4.47	3465.0	50.3	4.82
2270.0	67.1	4.13	2832.3	57.5	4.48	3484.9	49.8	4.83
2284.9	67.1	4.14	2849.7	57.5	4.49	3505.0	49.8	4.84
2299.8		4.15	2867.1		4.50	3525.1		4.85

$M$	$\frac{1000}{\Delta M}$	$\tan \frac{v}{2}$	$M$	$\frac{1000}{\Delta M}$	$\tan \frac{v}{2}$	$M$	$\frac{1000}{\Delta M}$	$\tan \frac{v}{2}$
3525.1	49.5	4.85	3836.5	46.5	5.00	4166.5	44.1	5.15
3545.3	49.3	4.86	3858.0	46.5	5.01	4189.2	44.1	5.16
3565.6	49.3	4.87	3879.5	46.5	5.02	4211.9	43.7	5.17
3585.9	49.3	4.88	3901.0	46.1	5.03	4234.8	43.7	5.18
3606.4	48.8	4.89	3922.7	45.9	5.04	4257.7	43.5	5.19
3626.9	48.5	4.90	3944.5	45.9	5.05	4280.7	43.3	5.20
3647.5	48.3	4.91	3966.3	45.7	5.06	4303.8	43.1	5.21
3668.2	48.3	4.92	3988.2	45.5	5.07	4327.0	43.1	5.22
3688.9	47.8	4.93	4010.2	45.2	5.08	4350.2	42.7	5.23
3709.8	47.8	4.94	4032.3	45.2	5.09	4373.6	42.7	5.24
3730.7	47.6	4.95	4054.4	44.8	5.10	4397.0	42.4	5.25
3751.7	47.4	4.96	4076.7	44.8	5.11	4420.6	42.4	5.26
3772.8	47.2	4.97	4099.0	44.6	5.12	4444.2	42.2	5.27
3794.0	47.2	4.98	4121.4	44.4	5.13	4467.9	42.0	5.28
3815.2	46.9	4.99	4143.9	44.2	5.14	4491.7	42.0	5.29
3836.5		5.00	4166.5		5.15	4515.5		5.30

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **XI**, 9.

---

# RADIOMETER FORCE AND DIMENSIONS OF APPARATUS

BY

RASMUS E. H. RASMUSSEN



KØBENHAVN

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

1932



**I**t is a well-known fact that the radiometer force is dependent on the pressure of the gas, the temperature differences, and the dimensions of the apparatus.

In the following we shall describe some measurements of the radiometer force on a narrow platinum band blackened on one side and placed in the axis of a cylinder. The object is to determine how the radiometer force varies with the diameter of the cylinder.

The work has been carried out in Professor MARTIN KNUDSEN's laboratory and forms a kind of continuation of Professor KNUDSEN's work on radiometer forces and the coefficient of accommodation published in 1930<sup>1</sup>, his method of measuring the radiometer forces described in that work being applied without alteration.

A vertical section of the apparatus employed is shown in fig. 1.

*PP* is the platinum band which is soldered to the two copper wires *K*<sub>1</sub> and *K*<sub>2</sub>. *K*<sub>1</sub> is insulated and passed air-tightly through the thick brass plate *Bp*, by means of a glass tube *G*, tightened with Picein. *K*<sub>2</sub> is in conductive connection with *Bp* through the frame formed of the brass rods *M*<sub>1</sub>, *M*<sub>2</sub>, and *M*<sub>3</sub>.

Around *PP* may be placed copper cylinders of various diameters. Fig. 1 shows one of the 4 cylinders (*C*) employed.

<sup>1</sup> D. K. D. V. S. math.-fys. Medd. XI, 1.

The cylinder stands on the bottom plate in a circular groove; the upper end is fastened to a movable cross-piece which can be fastened to the vertical brass rods by means of a couple of nuts.

The whole apparatus is enclosed in the glass vessel  $G_1$ , which is cemented to the bottom plate with Picein so as to be airtight.

A glass tube connects this apparatus with the other parts of the system which are: a pipette system, which, in connection with a mercury manometer, serves to introduce a known amount of gas into the apparatus, and a pump aggregate.

In the glass tube there is a gas trap which is kept cool by means of liquid air during the measurements.

The temperature  $t$  of the copper cylinder is read on a mercury thermometer whose bulb by means of Woods metal is fused into a vertical hole in a small copper block soldered to the copper cylinder close to its lower end.

In order to enable the copper cylinders to be placed round the platinum band it was necessary to saw a

strip c. 3 mm wide out of the cylinder wall; in addition a 10 mm hole was drilled through the middle of each cylinder. Through this hole the platinum band is observed through a reading-microscope furnished with an eyepiece-micrometer.

The 4 copper cylinders are all 20 cm long, the cylinder

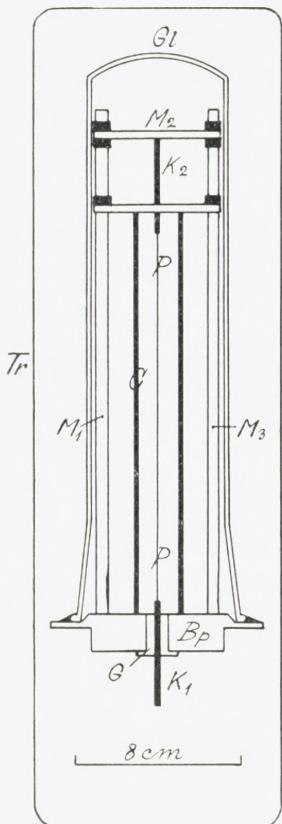


Fig. 1.

wall is c. 2.5 mm thick, and the internal diameters are respectively  $d = 4.11$  cm, 3.21 cm, 2.24 cm, and 1.27 cm.

The platinum band was cut out of a larger foil of the ordinary trade article, it was blackened with platinum black on one side. The constants are: the length = 15.63 cm, the width  $B = 0.2540$  cm, the thickness determined by weighing  $\tau = 0.000299$  cm, the electrical resistance at  $0^\circ R_0 = 2.4869$  Ohms.

The temperature coefficient for the resistance was measured for a strip cut from the same plate.  $\frac{R_t}{R_0} = 1 + \alpha t - \beta t^2$  where  $\alpha = 0.003085$   $\beta = 65 \cdot 10^{-8}$ .

In Professor KNUDSEN's paper it is described in detail how a radiometer force is measured by magnetic compensation<sup>1</sup>.

In what follows

$p$  denotes the pressure of the gas (hydrogen) in the apparatus measured in Bars.

$i_1$  Amp. denotes the heating current through the platinum band when the resistance is  $r$  Ohms and the mean temperature  $T^\circ$ .

$i_2$  Amp. denotes the current which produces the compensating magnetic field in the coil  $Tr$  (Fig. 1).

$V$  Volts denotes the drop in potential through the platinum band read on the compensation apparatus; hence  $i_1 = \frac{V}{r}$ .

$T_1 = T - t$  is the temperature difference between the platinum band and the copper cylinder.

$K_1$  Dyn/cm is the force exerted by the magnetic field on 1 cm of the length of the platinum band =  $k \cdot i_1 i_2$ , the numerical value of the constant  $k$  being determined

<sup>1</sup> L. c. p. 32.

at 0.2375 by measurement of the magnetic field of the coil.

$R_1$  Dyn/cm is the radiometer force per centimetre of the length of the band.

With these designations we have:

$$\frac{R_1}{T_1} = 0.2375 \left( \left( \frac{i_1 i_2}{T_1} \right)_p - \left( \frac{i_1 i_2}{T_1} \right)_0 \right)$$

when the indices  $p$  and 0 denote that the quantity in question has been measured respectively at the pressure  $p$  and in vacuum.

The measurements furnish data for the calculation of the amount of heat given off by conduction through the gas in the apparatus from the surface of the platinum band. The total amount of heat generated per sec. is  $i_1^2 \cdot r$  Watts. As regards corrections for radiation and for conduction from the ends of the band the reader is referred to Professor KNUDSEN's paper.

$Q$  being the corrected value of the heat conduction per sec. from the whole of the platinum band measured in Watts, we put

$$\frac{q}{T_1} = \frac{Q}{T_1} \cdot \frac{10^7}{3.97}$$

Erg/cm<sup>2</sup> sec. degree; hence  $q$  denotes the rate of heat loss by 1° temperature difference from 1 cm<sup>2</sup>, the area of the band being = 3.97 cm<sup>2</sup> = the length multiplied by the width.

### Results of the Measurements.

For each pressure  $p$ ,  $R_1$  and  $Q$  were measured for 4 different values of the temperature difference, each measurement being the mean value of two separate measurements.

The table below gives the values of  $10^5 \frac{R_1}{T_1}$ . Since  $\frac{R_1}{T_1}$  only varies slightly with  $T_1$ , this quantity is only given over each column where the mean value has been rounded off to whole degrees, whereas the division  $\frac{R_1}{T_1}$  has of course been made with the exact value of  $T_1$ .

Owing to exigencies of space the values for the loss of heat are not tabulated.

Table of  $10^5 \frac{R_1}{T_1}$ .

$p$	$d = 4.11 \text{ cm}$				$d = 3.21 \text{ cm}$				
	$48^\circ$	$85^\circ$	$122^\circ$	$160^\circ$	$p$	$48^\circ$	$85^\circ$	$122^\circ$	$160^\circ$
5.76	53	41	37	35	5.26	48	41	34	32
11.49	92	77	70	68	10.50	81	74	67	62
17.19	132	111	103	99	15.71	117	104	95	90
22.3	166	144	133	127	20.9	146	131	119	113
28.5	186	171	159	152	26.1	172	158	143	137
34.2	214	194	182	174	31.2	194	180	163	154
21.1	157	140	127	120	36.4	211	199	182	173
41.1	262	228	209	200	20.5	152	136	112	108
60.1	312	281	259	248	40.0	240	222	196	183
103.6	370	334	310	298	70.0	334	306	273	257
192	363	331	314	307	91.6	367	344	328	317
276	327	292	282	281	98.3	373	345	309	293
419	258	231	228	232	153	379	363	329	316
453	238	222	217	223	156	380	360	351	342
564	201	181	185	192	282	324	316	295	288
759	137	135	142	150	305	322	308	307	307
1021		105	108	113	405	266	262	250	248
1374		76	76	80	446	258	248	252	257
1808		42	51	60	634	182	185	183	185
2053		43	33	34	910	134	132	143	150
3696		8	15	19	930	122	122	128	136
3771		36	23	19	1253	76	81	85	97
8230		—1	—4	0	1650	46	51	56	63
					3175			23	26
					4290			0	4
					6680			—3	—3

Table of  $10^5 \frac{R_1}{T_1}$ .

$p$	$d = 2.24$ cm				$p$	$d = 1.27$ cm			
	$48^\circ$	$85^\circ$	$122^\circ$	$160^\circ$		$48^\circ$	$85^\circ$	$122^\circ$	$160^\circ$
6.06	57	48	44	38	6.22	50	53	50	45
12.09	91	85	78	72	12.41	107	99	94	86
18.09	137	126	115	109	18.57	159	144	133	124
24.1	175	159	143	133	24.7	206	189	172	165
30.0	206	191	172	161	30.8	250	228	212	202
36.0	238	217	197	190	36.9	288	266	246	236
41.9	267	247	222	209	26.8	228	214	197	187
21.6	158	146	126	116	53.4	388	361	335	322
42.1	263	248	220	205	77.5	497	462	430	416
56.3	315	296	267	260	100.3	567	532	498	483
61.5	338	317	281	262	124.0	612	580	546	542
85.8	413	386	353	336	161	638	611	590	573
107.8	434	417	386	367	242	642	641	603	587
125.0	460	433	398	381	354	582	587	575	568
168	433	418	388	374	460	512	523	520	518
210	444	438	412	398	568	465	470	481	493
308	391	394	378	373	700	385	396	403	415
400	343	347	335	336	929	300	315	328	341
614	247	256	255	257	1147	242	256	269	286
819	180	190	196	202	1744	141	146	158	170
1443	91	101	109	117	2520	107	96	106	121
2153	48	53	58	59	3908	43	29	49	56
4740	3	2	7	9	5365	23	17	25	30
4792	8	0	5	12					

If  $\log p$  is plotted against  $\frac{R_1}{T_1}$  in a rectangular system of coordinates, we shall obtain, in all, 16 radiometer curves, viz. 4 for each cylinder, corresponding to the 4 values of  $T_1$ .

Fig. 2 shows the 4 radiometer curves obtained for  $T_1 = 122^\circ$  for the 4 cylinders  $d = 4.11$  cm,  $3.21$  cm,  $2.24$  cm, and  $1.27$  cm. The same figure shows 4 curves representing the course of the heat conduction for the 4 cylinders and

for the same value of  $T_1$ . The curves have all been drawn as smoothly as possible through the points representing the separate measurements. These points have been omitted so as not to crowd the figure, but in fig. 3 a single radiometer curve and a curve of the heat conduction have

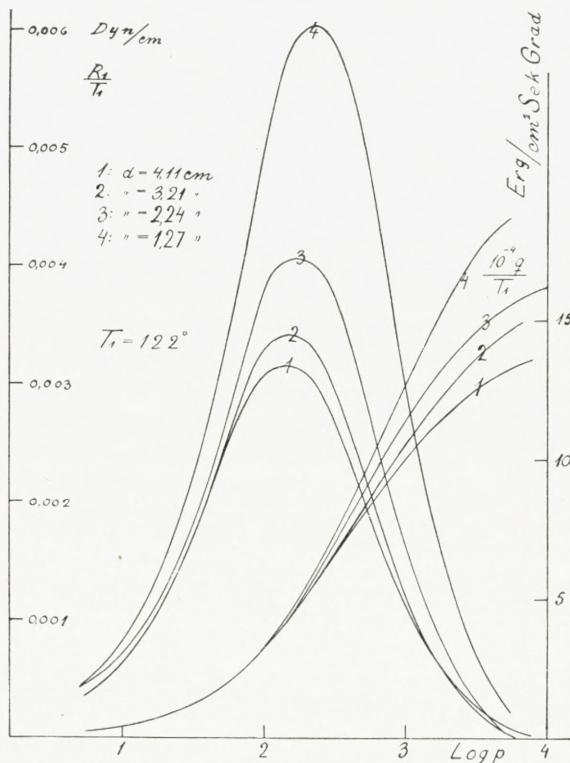


Fig. 2.

been drawn with the points of measurement included. This figure will convey an impression of the mutual agreement between the measurements.

From fig. 2 it will appear that the radiometer force increases rapidly with a decrease in the diameter of the surrounding cylinder, and this applies especially to high pressures and pressures about the maximum. At low pressures

the effect of the variations in the diameter of the cylinder is much less, without, however, entirely vanishing.

By means of the radiometer curves the pressure  $p_m$  can be found at which  $R_1$  has its maximum  $R_{1m}$ , if for each

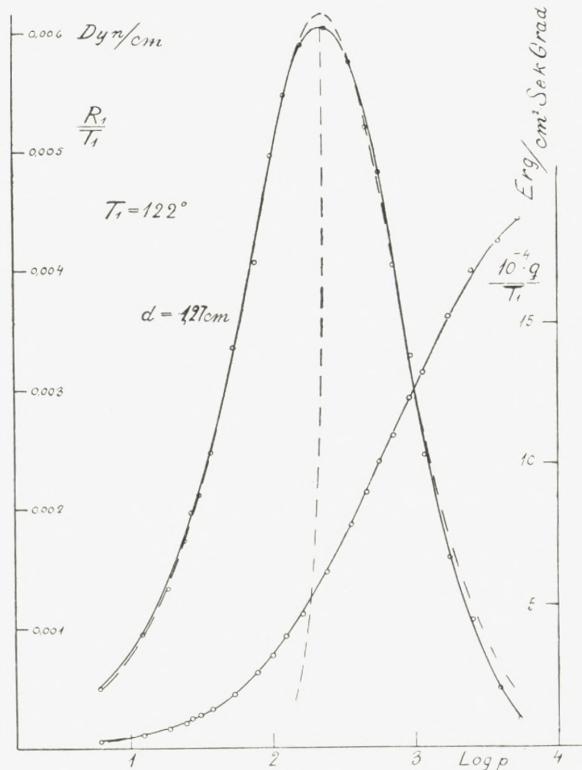


Fig. 3.

radiometer curve the line be drawn (the middle line) which connects the mid-points of the horizontal distances between the ascending and the descending part of the curve and its point of intersection with the curve be determined, the coordinates to the point of intersection being  $\log p_m$  and  $\frac{R_{1m}}{T_1}$ .

In fig. 3 the middle line is dotted.

The results of this graphic determination of  $p_m$  and  $\frac{R_{1m}}{T_1}$  are given in the following table.

$d$	$T_1 =$	$48^\circ$	$85^\circ$	$122^\circ$	$160^\circ$
4.11 cm.	$p_m =$	129	135	138	148
	$A =$	+ 1	+ 1	- 3	0
	$10^5 \cdot \frac{R_{1m}}{T_1} =$	375	342	321	309
	$A =$	+ 11	- 2	- 2	+ 6
3.21 cm.	$p_m =$	135	144	155	159
	$A =$	0	+ 1	+ 4	+ 1
	$10^5 \cdot \frac{R_{1m}}{T_1} =$	382	361	342	328
	$A =$	- 14	- 16	- 14	- 7
2.24 cm.	$p_m =$	151	166	170	182
	$A =$	0	+ 5	0	+ 3
	$10^5 \cdot \frac{R_{1m}}{T_1} =$	452	432	408	394
	$A =$	- 10	- 10	- 13	- 7
1.27 cm.	$p_m =$	195	214	229	234
	$A =$	- 3	+ 2	+ 3	- 6
	$10^5 \cdot \frac{R_{1m}}{T_1} =$	643	628	606	589
	$A =$	- 11	- 8	- 10	- 5

It has proved that  $p_m$  and  $\frac{R_{1m}}{T_1}$  may with fairly good approximation be represented by the following empirical expressions

$$\frac{R_{1m}}{T_1} = \frac{k_1 d_1 + k_2}{d_1} \quad p_m = \frac{k_3 d_1 + k_4}{d_1} \quad (1)$$

where  $d_1 = d - B$  = the diameter of the cylinder — the width of the band.

$k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ , and  $k_4$  are not dependent on  $d$  but vary slightly with the temperature, so that we must put

$$\begin{aligned}
 k_1 &= k_{10} (1 + \alpha_1 T_1) & k_{10} &= 0.00285 & \alpha_1 &= -0.0019 \\
 k_2 &= k_{20} (1 + \alpha_2 T_1) & k_{20} &= 0.00404 & \alpha_2 &= 0 \\
 k_3 &= k_{30} (1 + \alpha_3 T_1) & k_{30} &= 97 & \alpha_3 &= +0.0012 \\
 k_4 &= k_{40} (1 + \alpha_4 T_1) & k_{40} &= 85 & \alpha_4 &= +0.0031
 \end{aligned}$$

with the numerical values indicated for the quantities  $k$  and  $\alpha$ .

In the table of  $p_m$  and  $\frac{R_{1m}}{T_1}$  the difference  $\Delta$  between the numerical value and the value of the same quantity calculated by means of the above expression is given under each numerical value.

It is obvious that the expressions for  $p_m$  and  $\frac{R_{1m}}{T_1}$  cannot be employed for very small values of  $d_1$ . The case  $d_1 \ll B$  requires special investigation. If, however, we put  $d_1 = \infty$ , that is to say, if we consider a narrow band in a large cylinder, we get

$$\frac{R_{1m}}{T_1} = k_1 \quad p_m = k_3.$$

From this it will appear that  $k_1$  has the same dimensions as  $\frac{R_{1m}}{T_1}$  i. e.,  $\frac{\text{force}}{\text{length} \cdot \text{temperature}}$ . The dimensions of  $k_2$ ,  $k_3$ , and  $k_4$  are seen to be respectively  $\frac{\text{force}}{\text{temp.}}$ ,  $\frac{\text{force}}{\text{length}^2}$  and  $\frac{\text{force}}{\text{length}}$ .

For  $d_1 = \infty$   $p_m$  and  $\frac{R_{1m}}{T_1}$  are assumed to be solely dependent on the width of the band (and the coefficients of accommodation), the kind of gas and the absolute temperature  $T^\circ$  (that of the surroundings). The  $k$ 's must be capable of being expressed by these quantities.

The simplest form in which this can be done is

$$\begin{aligned} k_1 &= c_1 \cdot \frac{\lambda_1}{T_0} & k_3 &= c_3 \cdot \frac{\lambda_1}{B} \\ k_2 &= c_2 \cdot \frac{\lambda_1 \cdot B}{T_0} & k_4 &= c_4 \cdot \lambda_1 \end{aligned}$$

where the  $c$ 's are numerical constants and  $\lambda_1 = p \cdot \lambda$  = the mean free path at a pressure of 1 Bar.

Introducing these values in (1), we obtain

$$\frac{R_{1m}}{T_1} = \frac{c_1 \cdot \frac{\lambda_1}{T_0} \cdot d_1 + c_2 \cdot \frac{\lambda_1 B}{T_0}}{d_1} \quad p_m = \frac{c_3 \cdot \frac{\lambda_1}{B} \cdot d_1 + c_4 \lambda_1}{d_1}. \quad (2)$$

From this it will appear that both  $\frac{R_{1m}}{T_1}$  and  $p_m$  should be proportional to  $\lambda_1$  for all values of  $B$  and  $d_1$ .

On comparing the ratio  $\frac{R_{1m}}{T_1 \lambda_1}$  for various gases, it must, however, be kept in mind that the coefficients of accommodation enter into the numerical constants  $c$ , since both  $c_1$  and  $c_2$  must be assumed to be proportional to the difference  $a' - a''$  between the coefficients of accommodation for the two sides of the band so that

$$c_1 = \gamma_1 (a' - a''), \quad c_2 = \gamma_2 (a' - a'')$$

and hence

$$\frac{R_{1m}}{T_1 \lambda_1 (a' - a'')} = \frac{\gamma_1 d_1 + \gamma_2 B}{d_1} \cdot \frac{1}{T_0},$$

where the quantity to the right of the sign of equation should be the same for all gases and for large values of  $d$ , independent of the width of the band.

This may be tested in the following way. Professor KNUDSEN has found for the maximum radiometer pressure in hydrogen and helium per  $1^\circ$  temperature difference respectively 0.01342 Dyn/cm<sup>2</sup> and 0.02625 Dyn/cm<sup>2</sup>, the

differences of the coefficients of accommodation being 0.415 and 0.512<sup>1</sup>. The width of the band  $B = 0.2484$  cm.

The mean free paths  $\lambda_1$  in hydrogen and helium are respectively 12.42 and 19.76 cm.

From this we get that the ratio

$$\frac{R_{1m}}{T_1 \lambda_1 (a' - a'')} \quad \text{for hydrogen} = \frac{0.01342 \cdot 0.2484}{12.42 \cdot 0.415} = 0.000647$$

$$\text{for helium} = \frac{0.02625 \cdot 0.2484}{19.76 \cdot 0.512} = 0.000641.$$

With the largest cylinder  $d = 4.11$  cm we have for  $T_1 = 122^\circ$   $\frac{R_{1m}}{T_1} = 0.00321$  and for  $T_1 = 85^\circ$   $\frac{R_{1m}}{T_1} = 0.00342$ . Using the value  $a' - a'' = 0.415$  we find for the ratio in question respectively

$$\frac{0.00321}{12.42 \cdot 0.415} = 0.000612 \quad \text{and} \quad \frac{0.00342}{12.42 \cdot 0.415} = 0.000652.$$

From the expression for  $p_m$  it will be seen that

$$\frac{p_m}{\lambda_1} = \frac{c_3 \cdot \frac{d_1}{B} + c_4}{d_1}.$$

For  $p_m$  in hydrogen and helium Professor KNUDSEN found  $p_m = 134$  and 191 Bars.

The ratio  $\frac{p_m}{\lambda_1}$  is then for hydrogen  $= \frac{134}{12.42} = 10.8$

and for helium  $= \frac{191}{19.76} = 9.7$ .

The difference (11 %) between the two ratios is somewhat larger than might be expected even though the determination of  $p_m$  is essentially more uncertain than the determination of the radiometer force.

<sup>1</sup> L. c. p. 56.

With regard to the influence of the width of the band on  $p_m$  and  $R_{1,m}$  the expressions (2) give:

When  $d$  is large,  $\frac{R_{1,m}}{T_1}$  is but slightly dependent on  $B$ , whereas  $p_m$  is approximately inverse to  $B$ .

This relationship has not as yet been experimentally investigated since, as will easily be understood, the results of experiments with radiation radiometers cannot be employed.

Each individual radiometer curve may with good approximation be represented by an interpolation formula

$$\frac{R_1}{T_1} = \frac{ap}{1 + bp + b^2 p^2 + c^3 p^3} \quad (3)$$

where  $a$ ,  $b$ , and  $c$  are constants for each curve.

Differentiating with respect to  $p$  we find

$$\frac{d \frac{R_1}{T_1}}{dp} = 0 \quad \text{for} \quad b^2 p_m^2 + 2c^3 p_m^3 = 1.$$

If the member  $c^3 p^3$  which, since  $c^3$  is very small, will only influence the very highest pressures, is omitted from the denominator, the formula will give a symmetrical radiometer curve in a log — linear representation.

The empirical curves all deviate appreciably from symmetry, the radiometer force at the highest pressures (1000 10000 Bars) being less than it should be if the curve were symmetrical.

This has necessitated the inclusion of the member  $c^3 p^3$  in the denominator so as to obtain a tolerably good presentation.

The numerical value of the constant  $c$  is for all curves approximately  $\frac{1}{3} \cdot b$ , though the ratio between  $b$  and  $c$  seems to be somewhat dependent on the diameter  $d$  of the cylinder,  $\frac{c}{b}$  increasing somewhat when  $d$  decreases.

If, in order to facilitate calculation, we put  $c = \frac{1}{3} \cdot b$ , we find

$$b^2 p_m^2 + 2 \cdot \frac{1}{27} b^3 p_m^3 = 1$$

and from this  $b \cdot p_m = 0.9660$ .

If we had put  $c = 0$ , we should have obtained  $b \cdot p_m = 1$ .

Introducing the value  $b = \frac{0.9660}{p_m}$  in expression (3), we obtain

$$a = 2.9326 \cdot \frac{R_{1m}}{T_1 \cdot p_m},$$

when  $c = \frac{1}{3} \cdot b$ ,  $b = \frac{1}{p_m}$  giving  $a = 3 \cdot \frac{R_{1m}}{T_1}$  when  $c = 0$ .

Using the values of  $b$  and  $a$  corresponding to  $c = \frac{1}{3} \cdot b$  and introducing expressions (1) and (2) for  $\frac{R_{1m}}{T_1}$  and  $p_m$ , we obtain

$$\left. \begin{aligned} a &= 2.9326 \cdot \frac{c_1 d_1 + c_2 B}{c_3 \cdot \frac{d_1}{B} + c_4} \cdot \frac{1}{T_0} = 2.9326 \cdot \frac{k_1 d_1 + k_2}{k_3 d_1 + k_4} \\ b &= 0.9660 \cdot \frac{d_1}{c_3 \cdot \frac{\lambda_1}{B} \cdot d_1 + c_4 \lambda_1} = 0.9660 \cdot \frac{d_1}{k_3 d_1 + k_4} \\ \frac{R_1}{T_1} &= \frac{ap}{1 + bp + b^2 p^2 + \left(\frac{1}{3} bp\right)^3}, \end{aligned} \right\} (4)$$

with the previously given numerical values of the quantities  $k$  and  $\alpha$ .

In fig. 3 the calculated curve of  $\frac{R_1}{T_1}$  is dotted. The agreement between the calculated and experimental curves is about the same for the other 15 radiometer curves.

For low pressures expressions (4) give

$$\frac{R_1}{T_1} = \frac{2.9326 (c_1 d_1 + c_2 B)}{c_3 \frac{d_1}{B} + c_4} \cdot \frac{p}{T_0} \quad (5)$$

from which it is seen that when  $B \ll d$ , the radiometer force is proportional to the width of the band (surface effect) and independent of  $d_1$ . As mentioned above, the constants  $c_1$  and  $c_2$  are proportional to the difference between the coefficients of accommodation  $c_1 = \gamma_1 (a' - a'')$ ,  $c_2 = \gamma_2 (a' - a'')$ .

For large values of  $d_1$  the expression is in perfect agreement with Professor KNUDSEN's formula for the radiometer pressure at low pressures, which is

$$\frac{p' - p''}{T_1} = \frac{1}{4} p \cdot \frac{a' - a''}{T_0}$$

( $T_1$  = temperature difference) whilst the above formula gives

$$\frac{R_1}{T_1} = 2.9326 \cdot B \cdot p \cdot \frac{a' - a''}{T_0} \cdot \frac{\gamma_1}{c_3}$$

but

$$\frac{R_1}{B} = p' - p'', \quad \text{and} \quad \frac{\gamma_1}{c_3}$$

is dimensionsless.

When  $B$  and  $d_1$  are of the same order of magnitude, expression (5) does not show strict proportionality with  $B$  nor strict independence of  $d_1$ ; this is in good agreement with the measurements at low pressures, a slight increase of  $\frac{R_1}{T_1}$  having been found with decreasing  $d_1$ .

## Measurements at low Pressures

were only made with the temperature difference  $T_1 = \text{c. } 122^\circ$ .  $R_1$  being very nearly proportional to the pressure in this field, we only give the approximate value of  $p$  and the quotient  $\frac{R_1}{p \cdot T_1}$ .

Table of  $10^6 \cdot \frac{R_1}{p \cdot T_1}$ .

$p$	$d = 4.11 \text{ cm}$	$d = 3.21 \text{ cm}$	$d = 2.24 \text{ cm}$	$d = 1.27 \text{ cm}$
2	61	55	69	84
4	59	56	67	79
6	57	56	67	77
8	59	57	66	76
10	59	59	66	75
12	57	58	67	75
14	58	58	66	76
16	57	58	65	73
18	57	58	65	74
20	55	58	65	73
22	..	..	65	72
24	..	..	65	71

From (4) we find for large values of  $p$   $\frac{R_1}{T_1} = 27 \cdot \frac{a}{B \cdot b^3 p^2}$ . For large values of the diameter  $d_1$   $a = \text{constant} \cdot \frac{B}{T_0}$  and  $b = \text{constant} \cdot \frac{B}{\lambda_1}$ , hence  $\frac{R_1}{T_1} = \text{constant} \cdot \frac{\lambda_1^3}{B^2 p^2 T_0}$ . That  $R_1$  is here found to be inverse to  $B^2$  can hardly be correct. One would have expected independence of  $B$  or, at most,  $B$  in the denominator.

Here we would remark, however, that by putting the ratio  $\frac{c}{b} = \text{constant} = \frac{1}{3}$ , which was quite satisfactory for the numerical application of the interpolation formula, we have at the beginning introduced the presupposition that the radiometer force should, at the highest pressures, be

solely dependent on the same factors which determine  $R_m$  and  $p_m$ . This presupposition, however, is hardly correct since it must be assumed that the thickness  $\tau$  of the band, which at high pressures will be of the same order of magnitude as the mean free path, must also enter into the expression for the radiometer force.

$c^3$  is to be of the same dimension as  $b^3$  or as  $\left(\frac{B}{\lambda_1}\right)^3$ . This may be attained by putting  $c^3 = \text{constant} \cdot \frac{\tau}{\lambda_1} \cdot b^2$  which for large values of  $d$  gives  $c^3 = \text{constant} \cdot \frac{\tau \cdot B^2}{\lambda_1^3}$ .

From this we obtain  $\frac{R_1}{T_1} = \text{the numerical constant} \cdot \frac{\lambda_1^3}{B \tau p^2 T_0}$ .

The experiments here under consideration do not allow of any proof of the correctness of this expression.

P. S. EPSTEIN has calculated the radiometer force acting at high gas pressures on a circular disc, between the two sides of which there is a temperature difference of  $\Delta T$ . The force is due to the thermal sliding of the gas round the edge of the disc from the cold to the warm side. He finds<sup>1</sup>

$$K = \frac{8}{3} \cdot \frac{p \cdot \lambda^2}{T_0} \cdot \Delta T = \frac{8}{3} \cdot \frac{\lambda_1^2}{p} \cdot \frac{\Delta T}{T_0}.$$

Hence the force for constant  $\Delta T$  is in inverse proportion to  $p$  and in direct proportion to  $\lambda_1^2$ .

EPSTEIN's coefficient of accommodation being 1, his  $\Delta T$  denotes the difference between the gas temperatures on the two sides of the disc.

When the platinum band in our experiment is heated to  $T_1^\circ$  above the temperature of the cylinder, there occurs on either side of the band a rise in temperature of  $\Delta T'$  and  $\Delta T''$  which at high pressures is proportional to the mean free path and otherwise depends on the coefficient

<sup>1</sup> Zeitschrift f. Physik 54 p. 556, 1929.

of accommodation and the temperature gradient in the gas. For the rise in temperature with a plane surface Professor KNUDSEN gives the following formula<sup>1</sup>

$$\Delta T' = \frac{2-a'}{2a'} \cdot k \cdot \lambda \cdot \frac{dT}{dx},$$

where  $k$  is a constant.

If this is assumed to hold good for our platinum band, the temperature difference becomes

$$\begin{aligned}\Delta T &= \Delta T'' - \Delta T' = \frac{a'-a''}{a'a''} \cdot k \cdot \lambda \cdot \frac{dT}{dx} \\ &= \text{const. } (a'-a'') \frac{\lambda_1}{p} \cdot \frac{dT}{dx}\end{aligned}$$

where  $\frac{dT}{dx}$  = the temperature gradient at the surface of the platinum band which is here assumed to be the same on both sides.

$\frac{dT}{dx}$  is proportional to  $T_1$  and dependent on the dimensions of the apparatus.

On the assumption that the pressure dependence calculated by EPSTEIN also holds good for the radiometer force on the platinum band, introducing the expression for  $\Delta T$ , we find

$$R_1 = \text{const. } (a'-a'') \cdot \frac{\lambda_1^3}{p^2} \cdot \frac{dT}{dx}$$

which is in good agreement with the expressions given above for  $\frac{R_1}{T_1}$  at high pressures with respect to the factor  $\frac{\lambda_1^3}{p^2}$ .

That the deviation from symmetry of the radiometer curve at high pressures is due to horizontal currents is further supported by the fact that the conduction of heat

<sup>1</sup> MARTIN KNUDSEN D. K. D. V. S. Forh. 1911 No. 2, p. 199.

within the range of pressures where the deviation from symmetry is great (1000—10000 Bars) is no longer proportional to  $T_1$ , but increases more rapidly than  $T_1$ , which can only mean that, in addition to the ordinary conduction, a conveyance of heat by currents takes place. SOPHUS WEBER has investigated the effect of convention caused by changes in density<sup>1</sup> and pointed out that it is small in an apparatus with a vertical filament or band and notably small at low pressures. WEBER's measurements were made at pressures between 1 atmosphere and c. 0.2 mm Hg = c. 2500 Bars, his lowest pressure thus corresponding to our highest. Hence it is evident that the conveyance of heat by convection here observed is in the main due to horizontal currents.

We may say, therefore, that the deviation of the radiometer curve from symmetry is the greater, the greater the positive temperature coefficient to  $\frac{q}{T_1}$  at high pressures.

The following table shows the value of the temperature coefficient  $\alpha$ , with  $\frac{q}{T_1} = \left(\frac{q}{T_1}\right)_0 \cdot (1 + \alpha T_1)$ ; we give the value of  $\alpha \cdot 10^5$  for  $p = 2000$  and  $5000$  Bars

$d$	$p = 2000$	$p = 5000$
4.11	65	93
3.21	47	83
2.24	47	81
1.27	55	75

At low pressures and about  $p_m$   $\alpha$  is very approximately = 0.

---

<sup>1</sup> Undersøgelser over Luftparternes Varmeledningsevne, Copenhagen 1916. See p. 48.

If it is desired to ascertain the course of  $R_1$  for a constant heat supply per  $\text{cm}^2$  of the band and per sec. in order to compare the results with the experimental results

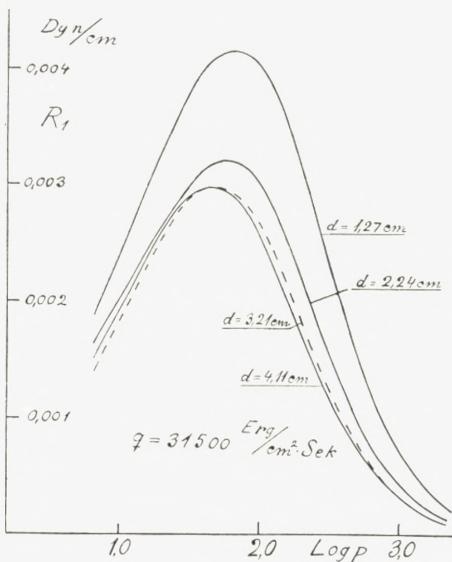


Fig. 4.

The ordinates of the 4 curves are  $R_1$ , corresponding to an arbitrarily selected but constant supply of energy per  $\text{cm}^2$ . per sec.

As will be seen, the pressure  $p_m$  at which  $R_1$  is maximum for  $q = \text{constant}$  is less than (c.  ${}^{1/3}$  of)  $p_m$  for  $T_1 = \text{constant}$ , and it will be noted that though  $R_1, m$  likewise increases with decreasing  $d$  for  $q = \text{constant}$  it is not nearly so much as for  $T_1 = \text{constant}$ .

In further illustration hereof we give the relative values of  $R_{1,m}$  for the different cylinders

	$d = 4.11 \text{ cm}$	$3.21 \text{ cm}$	$2.24 \text{ cm}$	$1.27 \text{ cm}$
$R_{1m}$ for $T_1 = \text{const.}$	1	1.07	1.27	1.88
$R_{1m}$ for $q = \text{const.}$	1	1.00	1.08	1.40

$R_{1,m}$  for the largest cylinder being in both cases put = 1.

<sup>1</sup> L. c. p. 63.

for radiation radiometers, the conversion from  $R_1$  (temperature difference) to  $R_1$  (power) may easily be done by means of the values of heat loss by radiation and conduction known from the measurements.

For the details the reader is referred to Professor KNUDSEN's aforementioned paper<sup>1</sup>.

Fig. 4 shows the main result of this calculation.

That the changes would tend in this direction could be known at the outset.

For, if  $T_1$  is kept constant and the wide cylinder ( $d = 4.11$  cm) is exchanged for the narrow one ( $d = 1.27$ ), we obtain for a certain pressure  $p$ , say  $a$  times as large a value of  $R_1$ , where  $a \geq 1$ , but varies with  $p$ .

If, on the other hand,  $q$  is kept constant and we make the same exchange, we obtain for the same pressure  $p$ , say  $b$  times as large a value of  $T_1$  where  $b \leq 1$ , but varies with  $p$ .

Hence for  $R_1$  which is very nearly proportional to  $T_1$ , we obtain by the latter exchange an  $a \cdot b$  larger value; but  $a \cdot b \leq a$ .

This furnishes a qualitative explanation of PRINGSHEIMS and NICHOLS's observation that in the construction of a sensitive radiometer the vane system should not be placed as close as possible to the wall of the container; on the contrary, the greatest sensitivity, i. e. the greatest radiometer force, for a given radiation is obtained by placing it at a certain small distance from the wall.

On comparing the above-mentioned results with experimental data for radiation radiometers it should always be kept in mind that in the radiation apparatus there occurs an effect due to the heating of the container by absorption of the radiation, and that this must be taken into account.

The author desires to thank Professor MARTIN KNUDSEN for good working conditions, and the Trustees of "EMIL HERBORG'S Legat" for a grant of funds.



Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.  
Mathematisk-fysiske Meddelelser **XI**, 10.

---

UNTERSUCHUNGEN ÜBER  
KUPFERAMMONIAKVERBINDUNGEN II.  
DIE KOMPLEXITÄTSKONSTANTE DES PENTAMMIN-  
KUPRIKOMPLEXES UND DIE ABSORPTIONSSPEKTREN  
DER AMMINKUPRIIONEN

VON

JANNIK BJERRUM



KØBENHAVN

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

1932

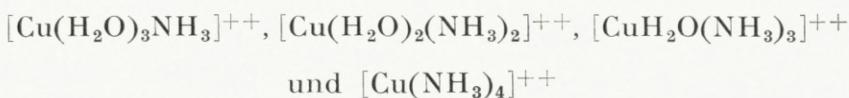


MITTEILUNG AUS DEM CHEMISCHEN LABORATORIUM DER  
KÖNIGLICHEN TIERÄRZTLICHEN UND LANDWIRTSCHAFT-  
LICHEN HOCHSCHULE IN KOPENHAGEN

---

## A. Einleitung.

In einer vorhergehenden Arbeit<sup>1</sup> wurden die Komplexitätskonstanten der Amminkupriionen



durch Ammoniaktensionsbestimmungen über Kupriammoniaklösungen in 2-molarem Ammoniumnitrat bestimmt. In der Arbeit wurde ohne nähere Begründung erwähnt, dass der Tetramminkomplex in der Lage ist weiterhin Ammoniak zu binden, wenngleich das 5. Ammoniakmolekül viel lockerer als die 4 ersten Ammoniakmoleküle gebunden wird. In dieser Arbeit wird das Material vorgelegt, das die Existenz und die Stabilität eines Pentamminkomplexes zeigt.

Der stärkste Beweis für die Existenz von Amminkomplexen mit mehr als 4 Ammoniakmolekülen pro Kupferatom ist die Farbenänderung, die Kupferammoniaklösungen mit der Ammoniakkonzentration zeigen selbst bei so grossen Ammoniakkonzentrationen, dass der Tetramminkomplex

<sup>1</sup> Untersuchungen über Kupferammoniakverb. I, Kgl. Danske Vid. Selsk. Math.-fys. Medd. XI, 5 (1931).

fertig gebildet ist. Früher war man der Ansicht, dass solche Lösungen in ihrer Farbe konstant seien<sup>1</sup>, bis WEIGERT<sup>2</sup> 1916 eine deutliche Änderung der Farbe mit der Ammoniakkonzentration entdeckte. WEIGERT hat die Absorptionspektren einer Reihe von Lösungen mit konstanter Kupferkonzentration und wechselnder Ammoniakkonzentration gemessen und dabei gefunden, dass sich das Absorptionsmaximum mit steigender Ammoniakkonzentration gegen Rot verschiebt. Die Veränderung der Farbe ist deutlich für das blosse Auge wahrnehmbar. Vergleicht man 2 Lösungen mit der gleichen Kupfer- und mit verschiedener Ammoniakkonzentration — z. B. eine 0,01-molare Kupfersulfatlösung in 1- und 10-molarem Ammoniakwasser —, so kann man leicht sehen, dass die 10-molare Ammoniaklösung heller und mehr rein blau als die 1-molare Lösung ist.

In einer späteren Arbeit<sup>3</sup> diskutiert WEIGERT die Ursache der Farbenänderung. Er ist nicht geneigt die Änderung in der Farbe auf chemischem Wege durch Komplexbildung zu erklären, sondern stellt eine neue Absorptions- und Dispersionstheorie auf, mit der er die Farbenänderung auf physikalischem Wege erklärt. Nach LEY<sup>4</sup> spricht aber die Farbenänderung, die er im Ultraviolet nachgewiesen hat, gegen diese Theorie, und aus den in dieser Arbeit ausgeführten Lichtabsorptionsmessungen scheint hervorzugehen, dass die Farbenänderung auf der Bildung eines Pentamminkomplexes beruhen muss.

Was für die Bildung eines Pentamminkomplexes spricht, ist kurz zusammengefasst folgendes: a) Bei konstanter Konzentration an freiem Ammoniak gilt das BEER'sche Gesetz.

<sup>1</sup> HANTZSCH und ROBERTSON, Ber. deutsch. chem. Ges. **41** (1908) 4332.

<sup>2</sup> F. WEIGERT, Ber. deutsch. chem. Ges. **49** (1916) 1529.

<sup>3</sup> F. WEIGERT, Ztschr. physikal. Chem. **101** (1922) 433.

<sup>4</sup> H. LEY, Ztschr. anorg. Chem. **164** (1927) 392.

b) Liegt die Ammoniakkonzentration zwischen ca. 0,5 und 10 Mol pro Liter, so zeigen die Absorptionsspektren, dass sich die Kupferammoniaklösungen als Mischungen zweier farbiger Bestandteile auffassen lassen. c) Nimmt man, was naheliegt, an, dass es sich um ein Gleichgewicht zwischen dem Tetramminkupriion und einem Pentamminkupriion handelt, so zeigt es sich, dass die Farbenänderung in Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz steht. d) Auch der Einfluss der Temperatur entspricht den Erwartungen, die bei einem chemischen Gleichgewicht gestellt werden können. e) Dass es sich wirklich um ein Gleichgewicht zwischen einem Tetrammin- und einem Pentamminkomplex handelt, wird weiterhin durch die Löslichkeitsverhältnisse, die Tetramminsalze (Chlorid, Rhodanid u. Nitrat) und Pentamminsalze (Chlorid) in Ammoniakwasser zeigen, bestätigt.

Die Abhandlung zerfällt in 3 Hauptabschnitte B, C und D. In Abschnitt B wird die spektroskopische Bestimmung des Gleichgewichtes zwischen den Tetrammin- und Pentamminkupriionen besprochen, in Abschnitt C die Löslichkeitsversuche mit den Kupferammoniaksalzen und in Abschnitt D einige Lichtabsorptionsmessungen, aus welchen mit Hilfe der bekannten Komplexitätskonstanten die Spektren von allen Amminkupriionen vom Kupriion bis Pentamminion berechnet werden können.

## B. Optische Bestimmung der Pentammin-konstante.

### 1. Methode.

Zu den Extinktionsmessungen wurde ein KÖNIG-MARTENS'sches Spektralphotometer benutzt. Als Lichtquelle

diente eine 1000 Watt Philips Projektionslampe. Mit Hilfe eines mit Wasser gefüllten Rundkolbens wurde das Licht auf dem Spalt der Beleuchtungseinrichtung gesammelt. Bei den Messungen im lichtschwachem Rot war der Kolben mit einer salzauren Lösung von Methylrot gefüllt, um die Hauptmenge des blauen Lichts, das ungeschwächt durch die Kupferammoniaklösungen geht, zu entfernen. Die Wellenlängetrommel wurde mit Hilfe des Quecksilberspektrums, der Wasserstoff- und Heliumlinien der GEISSLER'schen Röhre sowie mittels Flammenspektren (Natrium- und Lithiumlinie) justiert. Schliesslich wurde noch die Grösse eines Spektralgebietes, das einem gegebenen Objektiv- und Okularspalt entsprach, bestimmt.

Bei den Extinktionsmessungen wurde die Länge der Absorptionsröhren so abgestimmt, dass die gemessenen Extinktionen soweit wie möglich zwischen 0,5 und 2 lagen. Da weiterhin eine Messung auf einer grossen Anzahl von Einstellungen des Apparates beruhte — gewöhnlich waren es 36 —, so lag die Unsicherheit einer Extinktionsbestimmung im allgemeinen um  $\frac{1}{2}\%$  herum.

Die Länge der Absorptionsröhren wurde sorgfältig nachgemessen, besonders die 1 mm-Röhre. Diese Röhre, die dadurch hergestellt wurde, dass man einen 1,9 cm langen Glaszyylinder in eine 2 cm-Röhre einlegte, wurde mit dem Sphärometer ausgemessen. Die Schichtdicke betrug 0,948 mm, mit einer Genauigkeit von ca. 0,002 mm.

Bei Messungen in grösseren Schichtdicken bringen in den Lösungen befindliche Staubteilchen eine recht beträchtliche Fehlerquelle herein. Wenn man nur kurze Röhren von höchstens 5 cm Länge benutzt, so ist es nicht nötig besondere Vorkehrungen zu treffen, um sich absolut staubfreie Lösungen zu verschaffen.

Die Kupferammoniaklösungen wurden aus Stammlösungen von Kuprichlorid und Ammoniakwasser hergestellt. Das Kuprichlorid stammte von Kahlbaum, das Ammoniakwasser war dänische Handelsware. Die Konzentration der Kuprichloridlösungen wurde durch elektrolytische Kupferbestimmung in ammoniakalischer Lösung und durch Chlortitration nach VOLHARD bestimmt.

## 2. Das Hauptmaterial.

In Tabelle 1 ist das Hauptmaterial wiedergegeben. Durch das ganze sichtbare Spektrum wurde eine Reihe von Lösungen gemessen, die alle 0,2-molar an Kuprichlorid waren und deren Ammoniakkonzentration von 1,2- bis 19-molar<sup>1</sup> wechselte. Die Absorption ist stets durch den molaren Extinktionskoeffizienten ( $E_m$ ), die Wellenlänge ( $\lambda$ ) in  $m\mu$  angegeben. Die Temperatur betrug  $15^\circ \pm 1^\circ$ .

Figur 1 gibt den besten Überblick über die Verhältnisse. Man sieht dass alle Absorptionskurven ( $E_m$ - $\lambda$ -Kurven) bei Konzentrationen an freiem Ammoniak zwischen ca. 0,5- und 12-molar (Kurve I bis VI) durch einen Punkt laufen ( $E_m = 50,4$ ,  $\lambda = 574 m\mu$ ). Dies ist dahin zu deuten, dass man die Spektren als Mischungen der Absorptionsspektren nur zweier Komplexe betrachten kann.

Um Mischungen nur zweier Komplexe zu sein, müssen die Absorptionskurven die weitere Bedingung erfüllen, dass die Abstände zwischen den Kurven bei verschiedenen Wellenlängen proportional sind. Dies wurde in der Weise nachgeprüft, dass man das Material in grossem Maßstab aufzeichnete und bei verschiedenen Wellenlängen den Ab-

<sup>1</sup> Die 19-molare gesättigte Lösung wurde mittels Ammoniak aus der Bombe hergestellt. Die Ammoniakkonzentration wurde kontrolliert, nachdem die Lösung gemessen war.

Tabelle 1.

## Molarextinktionen von Kupriammoniaklösungen.

Nr. 10. JANNIK BJERRUM:

I	II	III	IV	V	VI	VII							
$C_{CuCl_2} = 0,2009$	$C_{CuCl_2} = 0,2013$												
$C_{NH_3} = 1,220$	$C_{NH_3} = 1,527$	$C_{NH_3} = 2,552$	$C_{NH_3} = 5,090$	$C_{NH_3} = 9,139$	$C_{NH_3} = 12,78$	$C_{NH_3} = 19,33$							
$[NH_3] = 0,414$	$[NH_3] = 0,691$	$[NH_3] = 1,67$	$[NH_3] = 4,16$	$[NH_3] = 8,17$	$[NH_3] = 11,8$	$[NH_3] = 18,3$							
693 ± 10	35,75	700 ± 10	37,2	693 ± 10	47,2	693 ± 10	59,1	693 ± 15	68,7	693 ± 15	74,4	693 ± 15	75,9
651 ± 5	45,1	676 ± 7,5	42,0	663,5 ± 6	53,2	663,5 ± 7,5	65,0	663,5 ± 10	73,4	663,5 ± 10	79,0	663 ± 10	81,75
621 ± 4	51,4	663,5 ± 5	45,1	630 ± 4	58,8	630 ± 4	69,0	640 ± 5	76,1	640 ± 6	80,8	640 ± 7,5	84,65
595,5 ± 4	52,5	651 ± 5	48,4	604 ± 4	58,8	612,5 ± 4	67,1	621 ± 4	74,7	621 ± 4	77,9	621 ± 4	82,7
578 ± 1	50,8	630 ± 4	52,5	588 ± 4	55,1	595,5 ± 4	61,7	600 ± 4	67,1	604 ± 4	71,2	604 ± 4	76,0
568 ± 3	47,6	612,5 ± 4	54,8	578 ± 1	51,5	578 ± 1	52,4	578 ± 1	53,0	588 ± 4	62,3	588 ± 4	65,2
555 ± 3	42,9	595,5 ± 4	54,5	561 ± 2,5	44,25	561 ± 2,5	42,1	561 ± 3	40,9	578 ± 1	54,6	578 ± 1	57,4
546	38,8	578 ± 1	51,3	546	35,65	546	32,3	546	30,0	561 ± 3	40,55	561 ± 2,5	43,1
522,5 ± 3	27,0	575 ± 4	51,0	527 ± 2,5	25,8	529,5 ± 2,5	23,4	500 ± 5	7,67	546	30,0	546	30,7
500 ± 3	15,25	546	38,15	482 ± 5	6,52	489 ± 5	6,37	472 ± 5	2,29	532 ± 3	20,6	500 ± 3	6,68
482 ± 5	7,79	535 ± 3	32,7	458 ± 4	2,22	469 ± 5	2,72	436	0,317	504 ± 5	8,07	489 ± 3	4,03
458 ± 4	2,70	527 ± 3	28,4	436	0,727	436	0,457	...	...	469 ± 5	1,66	472 ± 2,5	1,83
436	0,940	482 ± 5	7,51	...	...	...	...	...	...	436	0,303	449,5 ± 4	0,582
...	...	458 ± 4	2,66	...	...	...	...	...	...	...	...	436	0,317
...	...	442 ± 4	1,24	...	...	...	...	...	...	...	...	418 ± 5	0,181
...	...	436	0,841	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...

stand zwischen den Absorptionskurven im Verhältnis zum Abstand zwischen Kurve III und IV ausmass. Die Tabelle 2 zeigt, dass das Material wirklich innerhalb der Versuchsgenauigkeit diese Bedingung erfüllt.

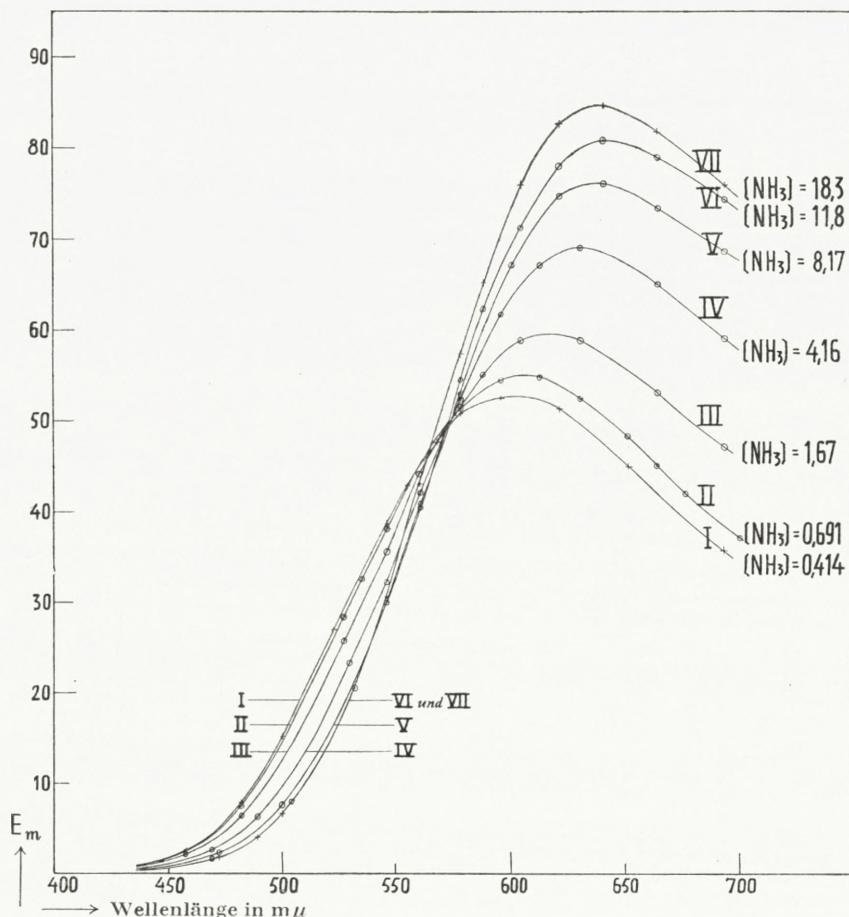


Fig. 1. Absorptionskurven von Kupriammoniaklösungen bei verschiedenen Ammoniakkonzentrationen.

Wenn man bedenkt, dass es sich um kleine Extinktionsdifferenzen zwischen grossen Extinktionen handelt (in der untersten Reihe von Tabelle 2 ist das Verhältnis der Extinktionen von Lösung III zu den Extinktionsdifferenzen aus-

Tabelle 2.

Die relativen Absorptionsänderungen zwischen den gemessenen Kupriammoniaklösungen bei verschiedenen Wellenlängen.

Wellenlänge in $m\mu$	690	660	640	620	600	574	546	530	480	465	Mittelwerte
Gewichte	1	3	4	2	1	—	1	2	1	1	—
VII—VI	0,14	0,24	0,34	0,55	0,68	—	-0,21	0,03	0,08	0,08	(0,25)
VI—V	0,46	0,46	0,42	0,37	0,46	—	0	0,42	0,49	0,24	0,39
V—IV	0,78	0,71	0,67	0,73	0,67	—	0,68	0,71	0,66	0,61	0,69
IV—III	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
III—II	0,71	0,66	0,61	0,67	0,59	—	0,73	0,66	0,71	0,76	0,66
II—I	0,23	0,26	0,22	0,28	0,41	—	0,19	0,26	0,15	0,11	0,24
III	4,0	4,6	5,1	7,0	10,8	—	10,5	7,3	4,0	3,3	...

gerechnet), so liess sich überhaupt keine bessere Übereinstimmung als die gefundene erwarten.

Um aus dem Material eine gute Reihe von mittleren Differenzen herauszuziehen, wurden den Messungen bei den verschiedenen Wellenlängen angemessene Gewichte zugeordnet und zwar je nach der Genauigkeit, mit der wir die Differenzen bestimmt zu haben glauben. Ausser der relativen Grösse der Differenzen wurde dabei berücksichtigt, dass die Messungen nicht in allen Teilen des Spektrums gleich gut waren (am besten waren sie im orangefarbigen Licht). Unter Benutzung der angegebenen Gewichte wurde eine Reihe von Mitteldifferenzen ausgerechnet (letzte Spalte). Da Kurve VII von den übrigen Kurven abweicht und ausserhalb des Schnittpunktes der übrigen Kurven liegt, wurde die Mitteldifferenz VII—VI in Klammer gesetzt.

### 3. Berechnung der Pentamminkonstante.

Bei kleinen Ammoniakkonzentrationen liegt das Kupfer hauptsächlich als Tetramminkomplex vor. Nimmt man an, dass die Änderung in den Absorptionsspektren mit der Ammoniakkonzentration auf der Bildung eines Pentamminkomplexes beruht, z. B. nach der Gleichung:



so kann man prüfen, ob diese Annahme in Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz steht. Nach WERNER wäre dem Pentamminkomplex die wahrscheinliche Formel  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{++}$  zuzuschreiben. Diese Annahme führt mit sich, dass das Kupfer auch im Tetramminkomplex die Koordinationszahl 6 hat. Dieser erhält dann die Formel  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{++}$ .

Als Massenwirkungsausdruck, der dieser Konstitution des Pentamminkomplexes entspricht, erhält man:

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5] = k_5 \cdot [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] [\text{NH}_3] \cdot f_{\text{NH}_3}/a_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Da der Tetrammin- und der Pentamminkomplex die gleiche Ladung besitzen und gleich gebaut sind, haben sie wahrscheinlich beinahe den gleichen Aktivitätskoeffizienten. Dagegen ist zu berücksichtigen, dass in den starken Ammoniaklösungen der Aktivitätskoeffizient des Ammoniaks grösser und die aktive Masse des Wassers geringer ist als in reinem Wasser. Zur Berechnung von  $f_{\text{NH}_3}$  und  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  in den gemessenen Lösungen wurden PERMAN's Tensionsmessungen<sup>1</sup> herangezogen. Bei der Berechnung von  $f_{\text{NH}_3}$

<sup>1</sup> PERMAN, Journ. chem. Soc. 83 (1903) 1168.

in der 19-molaren Ammoniaklösung wurden die Angaben von T. K. SHERWOOD<sup>1</sup> benutzt.

In Tabelle 3 wurden  $f_{\text{NH}_3}$  und  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  für die Konzentrationen an freiem Ammoniak, die die gemessenen Lösungen enthielten, bei der Versuchstemperatur von 15° ausgerechnet. Für Konzentrationen an freiem Ammoniak, die kleiner als 1-molar sind, gilt das HENRY'sche Gesetz, und  $f_{\text{NH}_3}$  und  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  können mit hinreichender Genauigkeit gleich 1 gesetzt werden. Die Messungen PERMAN's, namentlich die des Wasserdampfdruckes, sind nicht besonders genau; die für  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  angegebenen Werte wurden durch graphischen Ausgleich seiner Messungen bestimmt.

In den gemessenen Kupferammoniaklösungen konnte die Konzentration an freiem Ammoniak nicht unmittelbar ausgerechnet werden, da das komplex gebundene Ammoniak (ca. 1 Mol im Liter) im Verhältnis zur totalen Ammoniakmenge nicht gering war. Erst nachdem ein vorläufiger Wert für die Pentamminkonstante ausgerechnet war, war es möglich die Konzentration an freiem Ammoniak mit hinreichender Genauigkeit auszurechnen.

Tabelle 3.

Die Aktivitätskoeffizienten des Ammoniaks und die Aktivität des Wassers in wässrigen Ammoniaklösungen bei 15°.

Nr.	[NH <sub>3</sub> ]	$f_{\text{NH}_3}$	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	$[\text{NH}_3] \cdot f_{\text{NH}_3}$	$[\text{NH}_3] \cdot f_{\text{NH}_3} / a_{\text{H}_2\text{O}}$
I	0,414	1	1	0,414	0,414
II	0,691	1	1	0,691	0,691
III	1,670	1,06	0,98	1,77	1,81
IV	4,155	1,29	0,91	5,36	5,89
V	8,165	1,73	0,80	14,1	17,6
VI	11,79	2,39	0,69	28,2	40,9
VII	18,33	4,57	0,47	83,7	178

<sup>1</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN-Tabellen 5. Aufl. 1. Ergänz.bd.

Zur Berechnung der Pentamminkonstante genügt es die Absorption von 3 Lösungen, die nur Tetrammin- und Pentamminkomplex enthalten, zu kennen. Bezeichnet man die Bruchteile an Kupfer, die sich in den 3 Lösungen als Pentamminkomplexe vorfinden, mit x, y und z, so sind die entsprechenden Mengen des Tetramminkomplexes  $1 - x$ ,  $1 - y$  und  $1 - z$ . Zur Bestimmung der 4 Unbekannten x, y, z und  $k_5$  hat man 4 Gleichungen, nämlich ausser den 3 Massenwirkungsausdrücken eine Gleichung, die die Absorption der einen Lösung mit Hilfe der beiden anderen ausdrückt (eine Beziehung zwischen x, y, z und den Mitteldifferenzen in Tabelle 2). Bei der Berechnung der Pentamminkonstante gilt es Absorptionskurven zu wählen, für welche die Annahme erlaubt ist, dass das Kupfer allein als Tetrammin- und Pentamminkomplex vorhanden ist, und die gleichzeitig so weit wie möglich voneinander liegen. Die Berechnung wurde mit den Kurven II, III und V und mit den Kurven II, IV und V durchgeführt. Nimmt man die Kurven II, III und V, und bezeichnet man den Pentammingehalt mit x, y, bzw. z, so hat man folgende Gleichungen zur Bestimmung von  $k_5$ :

$$(1) \quad x = k_5 \cdot (1 - x) \cdot 0,691$$

$$(2) \quad y = k_5 \cdot (1 - y) \cdot 1,81$$

$$(3) \quad z = k_5 \cdot (1 - z) \cdot 17,6$$

$$(4) \quad \frac{z - y}{y - z} = \frac{1 + 0,69}{0,66}.$$

Löst man (1), (2) und (3) für x, y und z auf und setzt in (4) ein, so erhält man eine Gleichung zweiten Grades zur Bestimmung von  $k_5$ . Die positive Wurzel der Gleichung ist  $k_5 = 0,325$ . Benutzt man die Kurven II, IV und V, so findet man  $k_5 = 0,317$ . Dieses Ergebnis zeigt, dass die Absorp-

tion der 4 Lösungen in Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz steht. Im Mittel erhält man  $k_5 = 0,321$ . Die Berechnung der Pentamminkonstante wurde auch unter der Voraussetzung durchgeführt, dass die Änderung in der aktiven Masse des Wassers keine Rolle spielt. Dies ist z. B. der Fall, wenn die Pentamminbildung einfach nach der Gleichung



vor sich geht. Bei Verwendung der Kurven II, III und V wurde unter dieser Voraussetzung  $k_5 = 0,315$  und bei Benutzung der Kurven II, IV und V  $k_5 = 0,318$ , Mittelwert  $k_5 = 0,317$ , gefunden.

#### 4. Diskussion der Pentamminkonstante.

In Tabelle 4 wurde die Zusammensetzung der gemessenen Lösungen, sowohl mit wie ohne Berücksichtigung der aktiven Masse des Wassers berechnet. Da man für die Pentam-

Tabelle 4.  
Zusammensetzung der gemessenen Kupriammoniak-  
lösungen.

Nr.	$k_5 = 0,321$ ( $a_{\text{H}_2\text{O}}$ berücksichtigt)			$k_5 = 0,317$ ( $a_{\text{H}_2\text{O}}$ nicht berücksichtigt)		
	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3$ %	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$ %	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_5$ %	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3$ %	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$ %	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_5$ %
I	1,1	87,3	11,6	1,1	87,4	11,5
II	0,6	81,4	18,0	0,6	81,6	17,8
III	0,2	63,1	36,7	0,2	64,0	35,8
IV	0	34,6	65,4	0	37,1	62,9
V	0	15,0	85,0	0	18,3	81,7
VI	0	7,1	92,9	0	10,1	89,9
VII	0	1,7	98,3	0	3,6	96,4

minkonstante ungefähr denselben Wert erhält, ob man sie unter der einen oder unter der anderen Voraussetzung ausrechnet, so macht sich eine gewisse Abweichung in der Zusammensetzung der Lösungen erst bei grösseren Ammoniakkonzentrationen geltend. Auf Grund der Kenntnis der 4 ersten Komplexitätskonstanten wurde der Gehalt der Lösungen an Triamminkomplex berücksichtigt. Man sieht, dass der Triamminkgehalt von Lösung II und III, die bei der Berechnung der Pentamminkonstante benutzt wurden, so klein war, dass man sie mit Recht als reine Mischungen des Tetrammin- und des Pentamminkomplexes betrachten konnte.

Tabelle 5 zeigt, wie die auf verschiedene Art berechneten Pentamminkonstanten den optischen Messungen entspre-

Tabelle 5.

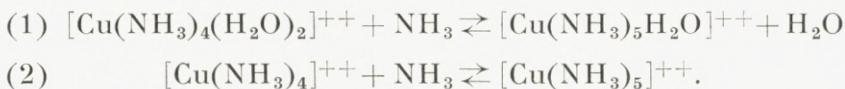
Vergleich der gefundenen und der berechneten relativen Absorptionsdifferenzen.

	Gefunden	Berechnet ( $a_{H_2O}$ berück- sichtigt)	Berechnet ( $a_{H_2O}$ nicht berücksichtigt)
II—I . . . . .	0,24	0,22	0,23
III—II . . . . .	0,66	0,652	0,665
IV—III . . . . .	1	1	1
V—IV . . . . .	0,69	0,683	0,695
VI—V . . . . .	0,39	0,28	0,30
VII—VI . . . . .	(0,25)	(0,19)	(0,24)

chen. Die Mitteldifferenzen von Tabelle 2 sind verglichen mit den Differenzen, die man aus den in Tabelle 4 ausgerechneten Molprozenten an Pentamminkomplex berechnen kann. Lösung VI befriedigt die Mischungsbedingungen noch, die berechneten Differenzen VI—V sind jedoch etwas

zu klein. Bedenkt man, dass Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz bei den grossen Ammoniakkonzentrationen, bei denen sich das Medium stark verändert, nicht undenkbar sind, so scheint die gefundene Übereinstimmung vollständig genügend. Die Differenzen VII—VI sind eingeklammert, da die Absorptionskurve VII deutlich vom Zustand einer reinen Tetrammin-Pentammin-Mischung abweicht. Die Abweichung ist vielleicht der Bildung eines Hexamminkomplexes zuzuschreiben, sie kann jedoch auch auf einer Deformation der Spektren, die durch die grosse Änderung des Mediums verursacht wird, beruhen.

Durch Tabelle 5 wird es wahrscheinlich gemacht, dass die Farbenänderung mit der Ammoniakkonzentration durch Pentamminbildung zu erklären ist. Dagegen ist es auf diesem Weg nicht möglich zu entscheiden, nach welcher der folgenden Gleichungen die Pentamminbildung vor sich geht:



HANTZSCH und ROBERTSEN<sup>1</sup> haben einige Lichtabsorptionsmessungen ausgeführt, die zu zeigen scheinen, dass der absorbierende Tetramminkomplex kein Aquokomplex ist. Sie finden nämlich, dass eine wässrige und eine alkoholische Kupferammoniaklösung ungefähr dieselbe Farbe besitzen. Das deutet darauf hin, dass die Pentamminbildung nach (2) vor sich geht, obwohl sich aus HANTZSCH' und ROBERTSEN's spärlichem Material kein sicherer Schluss ziehen lässt. Auf der anderen Seite haben PFEIFFER und seine Mitarbeiter<sup>2</sup> kürzlich auf Grund der Zusammensetzung

<sup>1</sup> HANTZSCH und ROBERTSEN, Ber. deutsch. chem. Ges. **41** (1908) 4333.

<sup>2</sup> P. PFEIFFER, FLEITMANN und INONE, Ztschr. anorg. Chem. **192** (1930) 351.

einer Reihe von Ammoniakaten und Hydraten organischer Kuprisalze hervorgehoben, dass es am wahrscheinlichsten ist, dass das Kupriion die Koordinationszahl 6 hat. Es wurde vorgezogen im folgenden den Pentammingehalt von Kupferammoniaklösungen unter der Annahme, dass die Pentamminbildung nach (1) vor sich geht, zu berechnen. Im übrigen spielt es keine grosse Rolle, ob man nach der einen oder der anderen Methode rechnet, da man für die Pentamminkonstante in beiden Fällen ungefähr denselben Wert bekommt.

Schon in der ersten Abhandlung<sup>1</sup> wurde die Abhängigkeit der Komplexitätskonstanten (auch die der Pentamminkonstante) vom Medium und von der Temperatur erörtert. Tabelle 6 gibt die in der früheren Abhandlung angeführten konsekutiven Komplexitätskonstanten nochmals wieder.

Tabelle 6.  
Die Komplexitätskonstanten der Amminkupriionen.

	In 2-molarem $\text{NH}_4\text{NO}_3$ bei $18^\circ$	In Wasser bei $18^\circ$	In Wasser bei $25^\circ$
$k_1 \dots \dots \dots \dots$	$20,5 \cdot 10^3$	$17,9 \cdot 10^3$	$14,5 \cdot 10^3$
$k_2 \dots \dots \dots \dots$	$4,67 \cdot 10^3$	$4,07 \cdot 10^3$	$3,30 \cdot 10^3$
$k_3 \dots \dots \dots \dots$	$1,098 \cdot 10^3$	$0,957 \cdot 10^3$	$0,78 \cdot 10^3$
$k_4 \dots \dots \dots \dots$	$0,201 \cdot 10^3$	$0,175 \cdot 10^3$	$0,142 \cdot 10^3$
$k_5 \dots \dots \dots \dots$	0,345	0,301	0,261

Die für die Pentamminkonstante angeführten Werte sind aus dem jetzt gefundenen Wert bei  $15^\circ$  ( $k_5 = 0,321$ ) berechnet, wobei  $d \ln k_5 / dT = -0,02$  angenommen wurde. Der Temperaturkoeffizient wurde nach BOUZAT's Messungen der

<sup>1</sup> Kgl. Danske Vid. Selsk. Math.-fys. Medd. XI, 5 (1931) S. 46.

Vid. Selsk. Math.-fys. Medd. XI, 10.

Wärmetönung<sup>1</sup> berechnet und die Umrechnung auf 2-molares Ammoniumnitrat erfolgte unter der Voraussetzung, dass nur die Änderung im Aktivitätskoeffizienten des Ammoniaks und in der aktiven Masse des Wassers eine Rolle spielt ( $a_{H_2O}/f_{NH_3} = 0,872$  in 2-molarem  $NH_4NO_3$ ).

Tabelle 7.

Zusammensetzung von Kupriammoniaklösungen bei abgerundeten Konzentrationen an freiem Ammoniak.

[NH <sub>3</sub> ]	18°	25°	a <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	In Wasser bei 18°		In Wasser bei 25°		In 2-mol. NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> bei 18°	
				f <sub>NH<sub>3</sub></sub>	f <sub>NH<sub>3</sub></sub>	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> %	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> %	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> %	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> %
1	1	1	1	76,6	23,0	78,9	20,6	74,0	25,6
1,5	1,04	1,04	0,99	67,7	32,1	70,8	29,1	64,6	35,2
2	1,08	1,07	0,97	59,8	40,1	63,2	36,6	56,4	43,5
3	1,16	1,14	0,94	47,3	52,7	51,2	48,7	44,0	56,0
4	1,26	1,22	0,92	37,7	62,3	41,9	58,1	34,6	65,4
5	1,35	1,31	0,89	30,4	69,6	34,1	65,9	27,7	72,3
6	1,45	1,40	0,86	24,8	75,2	28,1	71,9	22,3	77,7
8	1,68	1,61	0,81	16,6	83,4	19,3	80,7	14,9	85,1
10	1,98	1,90	0,75	11,5	88,5	13,1	86,9	9,9	90,1

Bei der Anwendung der Pentamminkonstante ist zu berücksichtigen, dass bei grösseren Ammoniakkonzentrationen  $f_{NH_3}$  und  $a_{H_2O}$  von 1 abweichen. Zum Gebrauch im nachfolgenden sind in Tabelle 7 der Tetrammin- und der Pentammingehalt in Wasser bei 18° und bei 25° und in

<sup>1</sup> Nach BOUZAT berechnet sich die Wärmetönung bei der Bindung des 5. Ammoniakmoleküls zu ca. 3,5 kcal. (s. Kgl. Danske Vid. Selsk. Math.-fys. Medd. XI, 5 (1931) S. 50). Diese Wärmetönung lässt sich auch aus den Messungen von R. PORTILLO (Anales Soc. Española Fisica Quimica 27 (1929) 552) bestimmen. PORTILLO bestimmt die Lösungswärme von Tetramminkuprinitrat in Ammoniakwasser verschiedener Konzentration. Aus diesen Messungen berechnet sich die Bildungswärme des Pentamminkomplexes in guter Übereinstimmung mit den Messungen von BOUZAT zu 3,2—3,5 kcal.

2-molarem  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  bei  $18^\circ$ <sup>1</sup> für einige abgerundete Ammoniakkonzentrationen zwischen 1 und 10 angegeben.

An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass P. JOB<sup>2</sup> versucht hat die Stabilität des Tetramminkomplexes mittels einer optischen Methode zu bestimmen. JOB berechnet die Tetramminkonstante  $k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4$  zu ca.  $2 \cdot 10^{11}$ , wogegen meine Berechnung  $2,11 \cdot 10^{13}$  (in 2-molarem Ammoniumnitrat bei  $18^\circ$ ) ergibt. Dass JOB nicht einmal die richtige Größenordnung erhält, ist sicher darauf zurückzuführen, dass er von der fehlerhaften Annahme ausgeht, dass das Kupriion direkt in das Tetramminion übergeht.

## 5. Über die Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes für die Amminkuprikomplexe.

Da die prozentuale Verteilung der Komplexe durch die Konzentration an freiem Ammoniak bestimmt wird, so ist zu erwarten, dass das BEER'sche Gesetz gilt, wenn man diese konstant hält. Zur Nachprüfung hiervon besitzen wir das Material in den Tabellen 8, 9 und 10 zusammen mit Tabelle 1, die die Hauptserie enthält. In Fig. 2 ist die Molarextinktion für verschiedene Wellenlängen als Funktion der Konzentration des freien Ammoniaks aufgezeichnet<sup>3</sup>. Bei 650 und 630 m $\mu$  steigt die Molarextinktion bei konstanter Ammoniakkonzentration bis zu 5 %, wenn die Kupferkonzentration von 0,01- bis 0,20-molar wechselt. Bei 578 und 574, wo die Absorption ziemlich unabhängig von der Ammoniakkonzentration ist, steigt die Molarextinktion um

<sup>1</sup> Bei der Rechnung ist vorausgesetzt, dass die prozentuale Veränderung von  $f_{\text{NH}_3}$  und  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  in Wasser und in 2-molarem Ammoniumnitrat gleich ist.

<sup>2</sup> P. JOB, Compt. rendus de l'Academie des Sciences **184** (1927) 204.

<sup>3</sup> Das Material in Tabelle 1 wurde graphisch für die Wellenlängen 650, 630 u. 574 m $\mu$  interpoliert.

## Die Molarextinktion von Kupriammoniaklösungen.

Tabelle 8.

 $C_{\text{CuCl}_2} = 0,009814$ . Temp.  $15-18^\circ$ .

$C_{\text{NH}_3}$	[NH <sub>3</sub> ]	578	546
0,160	0,121	42,4	32,7
0,266	0,226	45,1	35,5
0,399	0,359	49,2	36,7
0,665	0,624	50,2	38,4
1,33	1,29	50,5	37,5
2,66	2,62	51,6	35,2
5,32	5,27	52,3	32,6
10,6	10,6	53,0	29,5

Tabelle 9.

 $C_{\text{CuCl}_2} = 0,04918$ . Temp.  $20-22^\circ$ .

$C_{\text{NH}_3}$	[NH <sub>3</sub> ]	578	546
0,49	0,29	48,4	37,0
1,08	0,87	51,1	38,2
2,16	1,94	51,4	35,8
5,41	5,18	52,1	32,0
10,8	10,6	53,0	30,2

Tabelle 10.

 $C_{\text{CuCl}_2} = 0,009818$ . Temp.  $17-19^\circ$ .

Nr.	$C_{\text{NH}_3}$	[NH <sub>3</sub> ]	650	630	574
I	0,246	0,207	44,35	45,3	44,35
II	0,616	0,576	46,6	50,1	48,1
III	1,231	1,19	51,1	54,35	49,2
IV	2,461	2,42	57,9	59,7	48,7
V	4,94	4,90	66,2	67,5	48,9
VI	7,41	7,36	72,0	71,0	49,0
VII	10,91	10,86	77,2	77,15	50,4

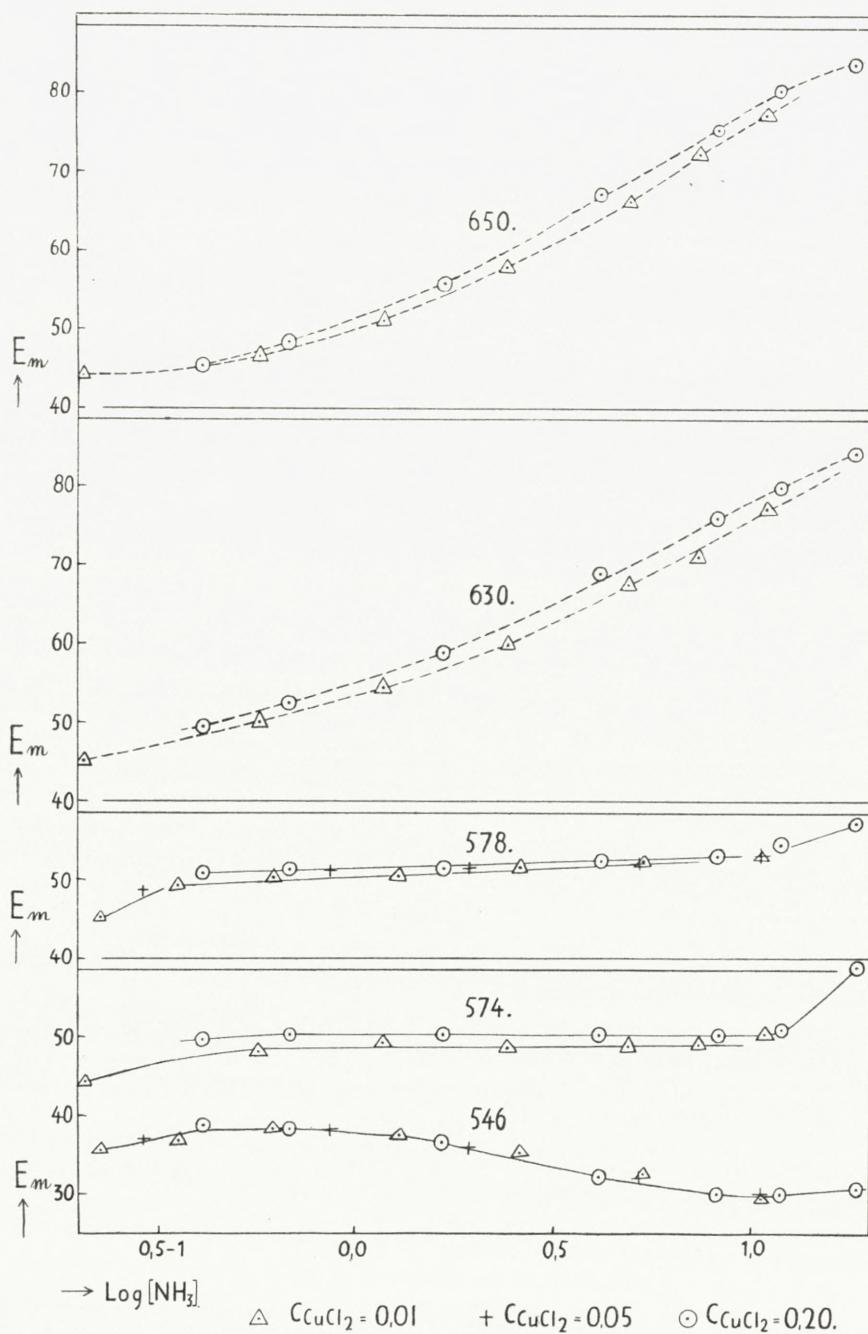


Fig. 2. Die Gültigkeit des BEER'schen Gesetzes für die Ammin-kuprikomplexe.

ungefähr 2 %, während sie bei 546 mit steigender Kupferkonzentration durchgehend fällt. Diese kleinen Abweichungen vom BEER'schen Gesetz sind vielleicht einer Deformation der Spektren zuzuschreiben, ähnlich der, die HALBAN und EISENBRAND<sup>1</sup> beim Spektrum des Nitrations gefunden haben.

Bei der Berechnung der Pentamminkonstante aus der Hauptserie wurde die genaue Gültigkeit des BEER'schen Gesetzes für die einzelnen Amminkomplexe vorausgesetzt. Diese Voraussetzung wurde sicher auch erfüllt, da alle Lösungen in der Hauptserie dieselbe totale Komplex-Elektrolytkonzentration besitzen, und man annehmen muss, dass Abweichungen vom BEER'schen Gesetz hauptsächlich entstehen, wenn die Salzkonzentration wechselt. Die Richtigkeit dieser Annahme müsste sich zeigen, wenn man für die Pentamminkonstante den gleichen Wert erhält, ob man sie aus Kupferammoniaklösungen mit grosser oder mit kleiner Salzkonzentration berechnet, sofern man sie nur aus Lösungen mit der gleichen Salzkonzentration berechnet.

Die Hauptserie ist in Bezug auf Kupfer 0,20-molar, während die Kupriammoniaklösungen in der Tabelle 10 nur 0,01-molar in Bezug auf Kupfer sind. In Tabelle 11 ist untersucht, ob das Material von Tabelle 10 trotzdem mit der aus der Hauptserie berechneten Pentamminkonstante übereinstimmt.

Innerhalb des Gebietes, in dem die Lösungen als reine Mischungen des Pentammin- und Tetramminkomplexes betrachtet werden können (Lösung II—VI), wurden die relativen Differenzen, die die Absorption bei den Wellenlängen 650 und 630 zeigt, ausgerechnet. Betrachtet man die Differenzen (IV—III, 0,82 und 0,69), so mag die Abweichung von ca. 15 % gross erscheinen. Bedenkt man aber, dass

<sup>1</sup> HALBAN und EISENBRAND, Ztschr. physikal. Chem. **132** (1928) 401.

Tabelle 11.  
Gefundene und berechnete relative Extinktionsdifferenzen.

	Diff. bei 650 m $\mu$	Diff. bei 630 m $\mu$	Diff. Mittel $C_{Cu} = 0,01\text{-m}$	Diff. ber. $C_{Cu} = 0,20\text{-m}$
III—II . . . . .	0,66	0,54	0,60	0,50
IV—III . . . . .	0,82	0,69	0,76	0,82
V—IV . . . . .	1	1	1	1
VI—V . . . . .	0,70	0,45	0,57	0,52

die Differenzen nur ungefähr 10 % der gemessenen Extinktionen ausmachen und den Fehler von 4 Extinktionsbestimmungen enthalten, so sieht man, dass sich die Abweichung durch Fehler in den einzelnen Extinktionsmessungen, die weit kleiner als 1 % sind, erklären lassen.

Die Ausrechnung der Differenzen in der letzten Spalte erfolgte in der Weise, dass der Pentammingehalt der Lösungen mit Hilfe des Materials von Tabelle 7 graphisch bestimmt wurde. Wie man sieht ist die Übereinstimmung mit den experimentellen Mitteldifferenzen genügend.

## 6. Optische Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Pentamminkonstante.

Kupferammoniaklösungen ändern mit der Temperatur ihre Farbe wenn auch nur in geringem Grad. In Tabelle 12 sind einige vereinzelte Messungen angegeben, die dies zeigen.

Infolge der geringen Grösse des Effekts ist ihre Bestimmung ziemlich unsicher. Die Messungen zeigen jedoch deutlich die Tendenz. Der Temperatureffekt ist negativ, wenn die Wellenlänge grösser als der Schnittpunkt der Absorptionskurven bei 574 m $\mu$  ist, und positiv, wenn die Wellen-

Tabelle 12.

Die Molarextinktion von Kupriammoniaklösungen bei verschiedenen Temperaturen.

$$1) \quad C_{\text{Cu}} = 0,2009. \quad C_{\text{NH}_3} = 1,220. \quad [\text{NH}_3] = 0,414.$$

$\lambda$	$E_m (25^\circ)$	$E_m (15^\circ)$
578	50,0	50,8
546	38,15	38,8

$$2) \quad C_{\text{Cu}} = 0,2013. \quad C_{\text{NH}_3} = 12,78. \quad [\text{NH}_3] = 11,8.$$

$\lambda$	$E_m (25^\circ)$	$E_m (15^\circ)$
640	79,7	80,8
604	70,2	71,2
561	41,1	40,55

$$3) \quad C_{\text{Cu}} = 0,009818. \quad C_{\text{NH}_3} = 4,94. \quad [\text{NH}_3] = 4,90.$$

$\lambda$	$E_m (30^\circ)$	$E_m (18^\circ)$
650	65,0	66,2
630	65,4	67,5

länge kleiner als  $574 \text{ m}\mu$  ist. Dies scheint darauf hinzuweisen, dass der optische Temperatureffekt als eine Gleichgewichtsverschiebung aufzufassen ist. Übereinstimmend mit den aus BOUZAT's Messungen der Wärmetonung berechneten Temperaturkoeffizienten findet man, dass steigende Temperaturen das Gleichgewicht zugunsten der ammoniakärmeren Komplexe verschieben.

Wenn der optische Temperatureffekt in einer Gleichgewichtsverschiebung besteht, muss er namentlich in Lösungen zum Ausdruck kommen, die ungefähr gleich viel an Pentammin- und an Tetramminkomplex enthalten und

bei Wellenlängen, wo der Unterschied zwischen der Absorption der beiden Komplexe gross ist. Es ist schwierig quantitative Vergleiche anzustellen, da der Effekt nahe bei der Messgenauigkeit liegt; eine qualitative Betrachtung zeigt aber doch, dass der Temperatureffekt, wie auch zu erwarten war, bei Lösung 3 am grössten ist.

Tabelle 13.  
Berechnung des Temperaturkoeffizienten der  
Pentamminkonstante.

$\lambda$	$E_m(18^\circ) - E_m(30^\circ)$	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> % (18°)	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> % (30°)	$\frac{k_5(18^\circ) - k_5(30^\circ)}{(30 - 18) \cdot k_5(18^\circ)}$
	$\frac{E_5 - E_4}{100}$			
650	3,0	69,0	64,5	0,015
630	6,0 } 4,5			

Tabelle 13 gibt den Versuch wieder, den Temperaturkoeffizienten der Pentamminkonstante mit Hilfe der Messungen an Lösung 3 zu berechnen. In der 2. Spalte ist ein Mittelwert für den prozentualen Unterschied im Pentammingehalt bei 18° und bei 30° ausgerechnet.  $E_5 - E_4$  gibt den Extinktionsunterschied zwischen den beiden reinen Komplexen an (s. Tab. 14). Die Molprozente an Pentamminkomplex bei 18° in der 3. Spalte sind aus dem Material von Tabelle 7 graphisch interpoliert. In der letzten Spalte endlich ist der Temperaturkoeffizient mit Hilfe der Massenwirkungsrelation berechnet.

Die Übereinstimmung zwischen dem gefundenen Temperaturkoeffizienten von 1,5 % und dem thermodynamisch berechneten von etwa 2 % ist in Anbetracht der grossen Unsicherheit des optischen Wertes als gut zu bezeichnen.

Bei der Untersuchung über die Gültigkeit des BEER'schen Gesetzes bei konstanter Ammoniakkonzentration (Fig. 2)

wurde nicht berücksichtigt, dass die verschiedenen Serien nicht bei genau derselben Temperatur gemessen wurden. Aus obigem geht hervor, dass der Unterschied in der Absorption bei  $15^\circ$  und bei  $18^\circ$  so klein ist, dass es berechtigt war ihn zu vernachlässigen.

### 7. Die Absorptionskurven des Pentammin- und des Tetramminkuprikomplexes.

In Tabelle 14 wurde die Absorption des Pentammin- und Tetramminkomplexes bei einigen Wellenlängen angegeben. Die Spektren wurden aus der Hauptserie unter der Voraussetzung berechnet, dass die Lösung V 85 % und die Lösung II 18 % an Pentamminkomplex enthält (s. Tab. 4). In Fig. 3 sind die Absorptionskurven der Komplexe eingezeichnet.

Zum Vergleich mit der Pentamminkurve ist die Absorptionskurve für die 19-molare Ammoniaklösung eingezeichnet (Tab. 1, Lösung VII). Diese Lösung müsste, sofern kein Hexamminkomplex gebildet wird, 98,3 % Pentamminkomplex enthalten (s. Tab. 4), zeigt aber doch eine etwas grösere Absorption als das berechnete Pentamminspektrum. Die Abweichung ist jedoch so klein, dass es sich vielleicht nur um eine Deformation des Pentamminspektrums handelt. Auf jeden Fall sieht man, dass der Pentamminkomplex

Tabelle 14.  
Die Molarextinktionen des Pentammin- und des  
Tetramminkomplexes.

$\lambda = \text{m}\mu$	690	660	640	620	600	574	546	530	480	465
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{++} \dots$	75,9	80,1	81,8	79,2	69,8	50,4	28,2	19,0	2,6	1,1
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++} \dots$	31,3	38,6	43,6	48,5	51,6	50,4	40,3	32,4	7,8	4,3

beinahe fertig gebildet werden kann, ehe eine eventuelle Hexamminbildung einsetzt.

Mit Hilfe der Absorptionskurven für die reinen Amminkomplexe und die Pentamminkonstante ist es möglich, das

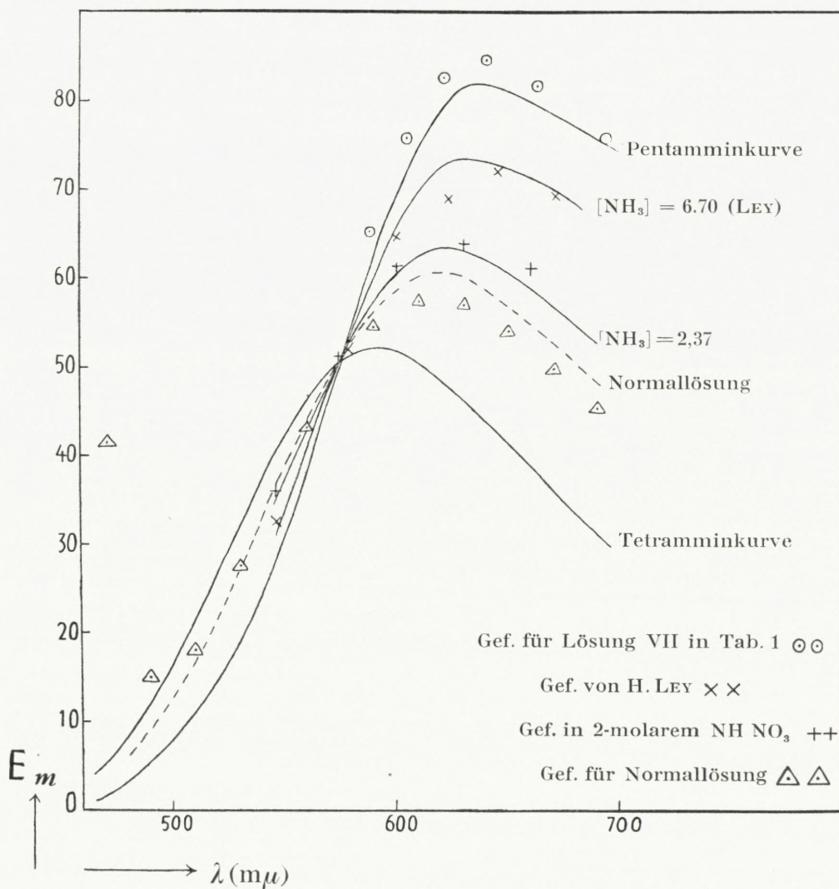


Fig. 3. Absorptionskurven der Pentammin- und Tetramminkomplexe und der Mischungen dieser Komplexe.

Spektrum einer Kupferammoniaklösung zu berechnen, wenn die Konzentration an freiem Ammoniak bekannt ist. Fig. 3 zeigt uns ein paar Beispiele hierfür. Eine einzelne Absorptionskurve wurde in 2-molarem Ammoniumnitrat gemessen (s. Tab. 15). Wie man sieht liegen die experimentellen

Tabelle 15.

Die Molarextinktion von einer Kupriammoniaklösung  
in 2-molarem Ammoniumnitrat bei 18°.

$$C_{\text{CuCl}_2} = 0,01972. \quad C_{\text{NH}_3} = 2,46.$$

[NH <sub>3</sub> ]	650	630	600	574	546
2,37	61,2	63,8	61,2	51,2	35,9

Punkte in der Nähe der berechneten Absorptionskurve. Die Übereinstimmung zeigt, dass das Ammoniumnitrat trotz seiner hohen Konzentration nur wenig deformierend auf das Spektrum der Amminkomplexe einwirkt. In Fig. 3 ist ausserdem eine von H. LEY<sup>1</sup> gemessene Absorptionskurve eingezeichnet. Die gemessene Lösung besass die Zusammensetzung:  $C_{\text{CuSO}_4} = 0,01$ ,  $C_{\text{NH}_3} = 6,74$ . Ein einziger von LEY's Punkten fällt weit aus der berechneten Kurve heraus und muss als Versuchsfehler angesehen werden. Im übrigen sieht man, dass LEY's Werte ca. 1—2 % tiefer als die berechnete Kurve liegen. Damit stimmt überein, dass die Kurve mit Hilfe der Hauptserie (0,2-molar an Kupfer), die eine etwas grössere Absorption als eine 0,01-molare Kupferlösung zeigt (s. Fig. 2), berechnet wurde.

### 8. Weigert's Normallösung für photometrische Messungen.

Eine äquimolare Lösung von Kupfersulfat und Kaliumchromat in 2-molarem Ammoniakwasser wird als Vergleichsspektrum bei einer von WEIGERT<sup>2</sup> ausgearbeiteten Methode zur Bestimmung von Extinktionskurven benutzt. Die Lö-

<sup>1</sup> H. LEY, Ztschr. anorg. Chem. **164** (1927) 393.

<sup>2</sup> F. WEIGERT, Ber. deutsch. chem. Ges. **49** (1916) 1517.

sung zeichnet sich durch eine deutliche, wenngleich recht verschiedene Absorption durch das ganze sichtbare Spektrum aus.

Auf Aufforderung von Prof. WEIGERT habe ich eine solche Lösung durchgemessen. In Tabelle 16 sind WEIGERT's<sup>1</sup>

Tabelle 16.

Die Molekularextinktion von WEIGERT's Normallösung.

$\lambda$	WEIGERT	Eigene Werte	$\lambda$	WEIGERT	Eigene Werte
690	43,4	45,4	590	53,7	54,5
670	48,8	49,8	578	50,1	51,1
660	51,3	52,3	560	42,6	43,2
650	53,2	54,1	546	35,4	36,1
640	54,7	55,9	530	27,1	27,5
630	55,8	56,8	510	17,5	18,1
620	56,4	57,6	490	15,3	15,1
610	56,1	57,3	470	39,2	41,5
600	55,4	56,4	..	..	..

und meine Werte verglichen. Die von mir gemessene Lösung besass folgende Zusammensetzung:  $C_{\text{CuSO}_4} = 0,01005$ ,  $C_{\text{K}_2\text{CrO}_4} = 0,00996$  und  $C_{\text{NH}_3} = 2,00^2$ . Die gefundenen Werte liegen durchgehend um ca. 2 % höher als die von WEIGERT. In Fig. 3 sind meine Werte für die Normallösung mit einer Absorptionskurve verglichen, die aus dem Pentammin- und dem Tetramminspektrum und der Konzentration an freiem Ammoniak von 1,96 berechnet ist. Da die Chromatabsorption im Verhältnis zur Absorption der Amminkomplexe bei Wellenlängen von über 530 m $\mu$  verschwindend ist, müsste in diesem Wellenlängengebiet die so berechnete

<sup>1</sup> S. F. WEIGERT, Optische Methoden der Chemie, S. 221 (1927).

<sup>2</sup> Bei Wellenlängen über 490 m $\mu$  wurde die Molekularextinktion aus der Kupferkonzentration, bei Wellenlängen unter 490 m $\mu$  aus der Chromatkonzentration berechnet.

Absorptionskurve mit der Absorptionskurve der Normallösung zusammenfallen. Die berechnete Kurve fällt mit der der Normallösung von 530 bis 578 m $\mu$  einigermassen zusammen, liegt aber im Rot durchschnittlich 5 % höher als meine und 7 % höher als WEIGERT's Werte für die Normallösung. Die einzige Erklärung, die möglich erscheint, ist, dass das Chromation trotz seiner geringen Konzentration auf die eine oder andere Weise das Spektrum des Amminkomplexes beeinflusst.

### C. Löslichkeitsversuche mit Ammin-kuprisalzen.

Aus den optischen Messungen ging nicht nur die Existenz eines Pentamminkomplexes mit Wahrscheinlichkeit hervor, sondern seine Konzentration wurde auch berechnet. Im folgenden wurde der Versuch unternommen nachzuweisen, wie weit die Löslichkeit einer Reihe von Amminkuprisalzen mit dem auf diese Weise optisch bestimmten Tetrammin-Pentammin-Gleichgewicht übereinstimmt. Ausser eigenen Löslichkeitsversuchen mit Tetrammin- und Pentammin-kuprichlorid und mit Tetramminnitrat wurden hierzu die in der Litteratur vorliegenden Löslichkeitsversuche mit Diammin- und Tetramminkuprirhodanid<sup>1</sup> herangezogen.

#### 1. Die Löslichkeitskurven für Tetrammin- und Pentammin-kuprichlorid bei 18°.

Unsere Kenntnisse von den Amminkuprichloriden verdanken wir in der Hauptsache BOUZAT<sup>2</sup>. Nach seinen An-

<sup>1</sup> D. W. HORN, Amer. chem. Journ. **37** (1907) 471.

<sup>2</sup> BOUZAT, Ann. chim. phys. (7) **29** (1903) 344.

gaben stellt man das Tetramminsatz  $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in der Weise her, dass man zu einer schwach ammoniaka-lischen Lösung Alkohol zugibt, während man das Pentamminsatz  $\text{CuCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  in reichlicher Ausbeute durch Einleiten von Ammoniak in eine Kuprichlorid-ammoniaklösung bei  $0^\circ$  gewinnt.

Übereinstimmend mit diesen Angaben von BOUZAT wurde gefunden, dass sich die Löslichkeitskurve für das eben erwähnte Tetramminsatz schneidet mit einer Löslichkeitskurve, deren stabiler Bodenkörper das Pentammin-satz ist.

#### a. Löslichkeitsbestimmungen.

Mit Amminkuprichlorid gesättigte Lösungen werden direkt aus Kuprichlorid, Wasser und Ammoniak hergestellt. Durch Einleiten von Ammoniak in einen Brei von Kupfer-chlorid und Wasser bis alles basische Salz verschwunden war, wurde eine Stammlösung gewonnen, die einen reichlichen Niederschlag von grossen Tetramminsatzkristallen absetzt. Indem man in diese Lösung mehr oder weniger Ammoniak einleitete, wurde eine Reihe von Lösungen, die mit Amminsatz gesättigt waren, hergestellt. Diese Lösungen wurden ins Gleichgewicht gebracht, indem man sie in Reagenzgläsern mit dichtschliessenden Gummistopfen im Thermostaten bei  $18^\circ$  schüttelte.

Zur Analyse wurden Proben von 1—3 g in kleine Wäge-gläser abpipettiert. Nach der Einwage wurde mit Schwefel-säure angesäuert und im Messkolben bis zur Marke ver-dünnt. Der Chlorgehalt wurde in einem aliquoten Teil durch Titration nach VOLHARD, der Ammoniakgehalt durch eine KJELDAHL-Destillation bestimmt.

Die Zusammensetzung der Lösungen ist mit der Bestim-

mung ihres Ammoniak- und Chlorgehalts vollständig festgestellt, da der letztere den Gehalt an Kuprichlorid angibt, so dass man das Wasser als Differenz berechnen kann.

Da die Amminchloride an der Luft Wasser und Ammoniak abgeben, war es schwierig den Bodenkörper in den

Tabelle 17.

Löslichkeit von  $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  bei verschiedener Ammoniakkonzentration bei  $18^\circ$ .

Mol  $\text{NH}_3$  und Mol  $\text{H}_2\text{O}$  pro Mol  $\text{CuCl}_2$ .

Nr.	Lösung		Niederschlag + anhaft. Lösung		Nr.	Lösung		Niederschlag + anhaft. Lösung	
	Mol $\text{NH}_3$	Mol $\text{H}_2\text{O}$	Mol $\text{NH}_3$	Mol $\text{H}_2\text{O}$		Mol $\text{NH}_3$	Mol $\text{H}_2\text{O}$	Mol $\text{NH}_3$	Mol $\text{H}_2\text{O}$
1	3,89	6,93	3,96	2,68	10	5,50	8,89	...	...
2	4,01	7,33	3,98	2,24	11	6,43	10,56	...	...
3	4,11	7,12	...	...	12	7,85	12,39	...	...
4	4,26	7,02	4,01	2,15	13	7,91	12,45	...	...
5	4,39	6,47	4,31	2,73	14	8,50	13,14	...	...
6	4,49	7,05	...	...	15	10,32	15,56	6,94	6,59
7	4,60	7,09	4,74	3,75	16	12,86	18,07	...	...
8	4,79	7,63	4,82	1,35	17	17,26	22,00	5,47	2,34
9	5,40	8,62	...	...	...	...	...	...	...

gesättigten Lösungen in reinem Zustand zu isolieren; dafür werden deshalb Gemische von Bodenkörper und Mutterlauge analysiert. In Tabelle 17 ist die Zusammensetzung der analysierten Lösungen und der entsprechenden feuchten Bodenkörper als Mol  $\text{NH}_3$  und Mol  $\text{H}_2\text{O}$  pro Mol  $\text{CuCl}_2$  angegeben.

In Fig. 4 ist das Material graphisch behandelt. In der Abbildung muss der Punkt, der die Zusammensetzung des Bodenkörpers angibt, auf der Linie liegen, die die Punkte, die den gesättigten Lösungen und den analytischen feuchten

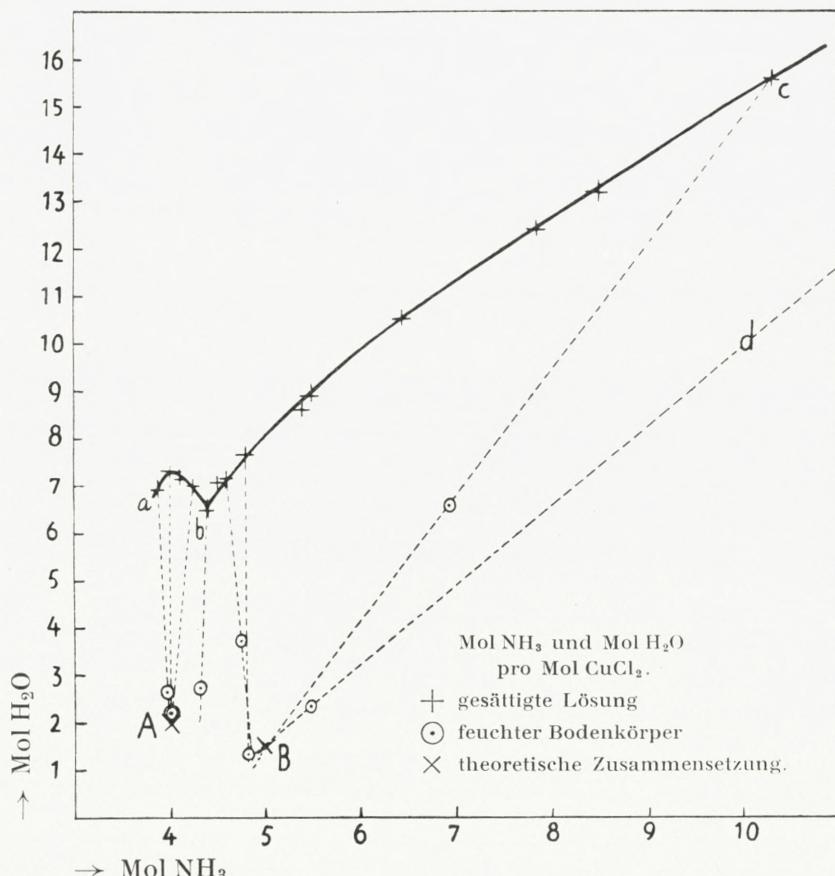


Fig. 4. Die Löslichkeitskurven für  $\text{CuCl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuCl}_2 \cdot 5 \text{NH}_3 \cdot 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  bei  $18^\circ$ . Die den Lösungen 16 und 17 von Tabelle 17 entsprechenden Punkte liegen ausserhalb des Diagramms. Die Linie d ist von dem der Lösung 17 entsprechenden Punkt ausgezogen.

Bodenköpern entsprechen, verbindet. Der Schnittpunkt, durch den alle diese Linien gehen, gibt den Bodenkörper für das betreffende Kurvenstück an<sup>1</sup>.

In dem Diagramm findet man 2 solcher Schnittpunkte: A (bei  $4 \text{NH}_3$  und  $2 \text{H}_2\text{O}$ ) und B (bei  $5 \text{NH}_3$  und  $1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ).

<sup>1</sup> Diese Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung eines Bodenkörpers wurde früher von vielen Forschern benutzt, s. z. B. MEERBURG, Zeitschr. anorg. Chem. 37 (1903) 207.

Dies ist ein direkter Beweis dafür, dass die stabilen Bodenkörper die von BOUZAT hergestellten Salze:  $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  sind. Das kleine Kurvenstück (a—b) ist die Löslichkeitskurve für das Tetramminsalz und das Kurvenstück (b—c) die Löslichkeitskurve für das Pentamminsatz. Der Schnittpunkt b entspricht der Lösung 6 in Tabelle 17. Dass diese Lösung wirklich mit beiden Salzen gesättigt ist, geht daraus hervor, dass die Linie für den Bodenkörper mitten zwischen den Punkten A und B, die dem Tetrammin- und dem Pentamminsatz entsprechen, verläuft. Übrigens konnte man direkt sehen, dass der Bodenkörper aus zweierlei Kristallen bestand. Beide Arten von Amminkristallen sind blau-violett, aber die Kristalle des Pentamminsatzes sind durchgehend kleiner und regelmässiger als die des Tetramminsatzes.

Die Löslichkeitskurve des Tetramminsatzes kann man nicht weit unter 4 Mol Ammoniak pro Kupferatom verfolgen, da solche Lösungen basische, diamminhaltige Niederschläge absetzen. Bereits bei Lösung 1 scheint der Bodenkörper nicht aus reinem Tetramminsatz zu bestehen. Bei der Beobachtung unter dem Mikroskop bemerkt man neben den Tetramminkristallen einige ganz kleine Partikelchen, die jedoch kaum in analytisch nachweisbarer Menge vorhanden waren.

#### b. Diskussion der Löslichkeitsbestimmungen.

Wie Fig. 4 zeigt, hat die Tetramminkurve ein Maximum (die Löslichkeit ein Minimum), wenn die Lösung 4 Mol Ammoniak pro Kupferatom enthält. Dies scheint darauf hinzudeuten, dass der Teil des Kupfers, der in Lösung als Tetramminkomplex vorliegt, nachdem er bei dieser Zusammensetzung ein Maximum passiert hat, wieder mit der

Ammoniakkonzentration abnimmt. Diese Erscheinung weist auf die Bildung von ammoniakreicherem Komplexen in der Lösung hin. Da nun die Löslichkeit des Pentamminsalzes mit der Ammoniakkonzentration ständig fällt, so spricht dies stark zu Gunsten der Existenz eines Pentamminkomplexes, der mit steigender Ammoniakkonzentration mehr vorzuherrschen beginnt. Die Löslichkeitsverhältnisse schei-

Tabelle 18.

Berechnung der Löslichkeitsprodukte von Pentammin- und Tetramminkuprichlorid bei 18°.

Nr.	Pro 1000 g Lösung		Dichte (geschätzt)	$C_{\text{CuCl}_2}$	[NH <sub>3</sub> ]	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_5$ %	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$ %	$L_5^c$	$L_4^c$
	Mol CuCl <sub>2</sub>	Mol NH <sub>3</sub>							
1	3,07	11,9	1,3	3,99	0,037	1	87	..	221
2	2,99	12,0	1,3	3,88	0,09	3	92	..	215
3	3,01	12,6	1,3	3,91	0,25	8	90	..	215
4	3,00	12,9	1,3	3,90	0,5	14	85	(33) <sup>1</sup>	202
5	3,07	13,5	1,3	3,99	0,75	20	79	51	201
6	2,96	13,3	1,3	3,84	0,9	25	75	57	(170) <sup>1</sup>
7	2,94	13,5	1,3	3,82	1,2	29	71	65	..
8	2,835	13,6	1,25	3,54	1,5	35	65	62	..
9	2,62	14,15	1,2	3,14	2,7	53	47	66	..
11	2,305	14,85	1,2	2,76	4,8	71	29	60	..
13	2,025	16,05	1,15	2,33	7,2	82	18	42	..
14	1,94	16,5	1,1	2,14	7,8	85	15	34	..
15	1,695	17,5	1,05	1,86	10,0	90	10	23	..

<sup>1</sup> Nicht Löslichkeitsprodukt, sondern Ionenprodukt in ungesättiger Lösung.

nen so qualitativ mit den optischen Messungen übereinzustimmen. Das Löslichkeitsprodukt für das Komplexsalz [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]Cl<sub>2</sub> ist:

$$L_n = f_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_n} \cdot f_{\text{Cl}}^2 [\text{Cu}(\text{NH}_3)_n][\text{Cl}]^2 = F^3 \cdot 4 \alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_n} \cdot C_{\text{CuCl}_2}^3,$$

worin F den mittleren Aktivitätskoeffizienten des Salzes,  $\alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_n}$  den Bruchteil an Kupfer, der in Form des betreffen-

den Komplexes vorliegt und  $C_{\text{CuCl}_2}$  die molare Kupferkonzentration bezeichnet. In Tabelle 18 ist das Konzentrationslöslichkeitsprodukt  $L_n^c = 4 \alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_n} \cdot C_{\text{CuCl}_2}^3$  für das Tetrammin- und für das Pentamminsalz ausgerechnet worden.

Da die Lösungen nach Gewicht analysiert wurden, konnten die molaren Konzentrationen nicht genau ausgerechnet werden. Die benutzten Dichten in der Spalte 4 sind auf Grund der Dichte der Lösungen 2 und 4, die 1,32 bzw. 1,34 betragen, geschätzt, indem im übrigen der Kupfer- und Ammoniakgehalt berücksichtigt wurden. Die prozentuale Verteilung des Kupfers auf den Tetrammin- und den Pentamminkomplex in Spalte 7 und 8 wurde unter der Voraussetzung, dass die Lösungen keinen Chlorokomplex enthalten aus den Komplexitätskonstanten in 2-molarem Ammoniumnitrat bei  $18^\circ$  berechnet. Die Berechnung wurde nach der früher<sup>1</sup> beschriebenen Methode mit Benutzung des Materials aus Tabelle 7 durchgeführt.

Das Konzentrationslöslichkeitsprodukt des Pentamminsalzes zeigt in Anbetracht der Variation der Verteilung des Kupfers auf die Amminkomplexe einigermassen Konstanz, wenn die Ammoniakkonzentration von 0,75- bis 5-molar variiert. Der starke Abfall im Löslichkeitsprodukt bei grösseren Ammoniakkonzentrationen, der sich aus einer verhältnismässig kleinen Änderung im Aktivitätskoeffizienten ( $F$ ) des Salzes erklären lässt, ist nicht merkwürdig, wenn man die grossen Änderungen der Ammoniakkonzentration und damit des Mediums in Betracht zieht. Der Abfall des Löslichkeitsproduktes deutet darauf hin, dass die Ammin-kuprichloride in Ammoniak weit schwerer löslich sind als in Wasser. In diesem Zusammenhang ist die Tatsache, dass

<sup>1</sup> Kgl. Danske Vid. Selsk. Math.-fys. Medd. XI, 5 (1931) S. 25.

das Hexamminchlorid in flüssigem Ammoniak völlig unlöslich ist<sup>1</sup>, von Interesse.

Das Konzentrationslöslichkeitsprodukt des Tetramminsalzes zeigt mit fallender Konzentration an freiem Ammoniak ein schwaches Ansteigen, trotzdem die Salzkonzentration beinahe konstant ist. Diese Erscheinung findet möglicherweise ihre Erklärung in einem kleinen Gehalt an Triamminchlorokomplex.

Die mit den Amminkuprichloriden ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen eignen sich wohl kaum zu quantitativen Schlüssen. Aber man kann doch sagen, dass sie die Annahme stützen, dass in Kupferammoniaklösungen ein Tetrammin-Pentammin-Gleichgewicht existiert.

## 2. Diskussion der Horn'schen Löslichkeitsbestimmungen von Diammin- und Tetramminkuprhirhodanid.

D. W. HORN<sup>2</sup> hat Löslichkeitsbestimmungen mit Diammin- und Tetramminkuprhirhodanid bei 25° ausgeführt. In Tabelle 19, Spalte 2 und 3, sind seine Löslichkeitsdaten auf molare Konzentrationen umgerechnet angegeben. Die Lösungen 1—6 sind mit Tetramminsatz, 7—9 mit Diamminsatz gesättigt. Die Molprozente an Diammin- und Tetramminkomplex sind mit Hilfe der Komplexitätskonstanten in Wasser bei 25° berechnet. Rein qualitativ sieht man, dass die Löslichkeit grösser wird, wenn der Gehalt der Lösung an dem betreffenden Komplex abnimmt. In der Tabelle findet man das Konzentrationslöslichkeitsprodukt  $L_n^c = 4 \alpha_{Cu(NH_3)_n} \cdot C_{Cu(Rh)_2}^3$  für beide Salze ausgerechnet.

Das Löslichkeitsprodukt des Tetramminsatzes steigt gleichmässig mit der Ammoniakkonzentration an, ist aber

<sup>1</sup> HORN, Amer. chem. Journ. **39** (1908) 184.

<sup>2</sup> Amer. chem. Journ. **37** (1907) 471.

Tabelle 19.

Löslichkeitsprodukte von Diammin- und Tetramminkupprirhodanid bei 25° berechnet nach Horn's Löslichkeitsbestimmungen.

Nr.	$C_{Cu(Rh)_2}$	$C_{NH_3}$	[NH <sub>3</sub> ]	$Cu(NH_3)_2 \text{ } \%_0$	$Cu(NH_3)_4 \text{ } \%_0$	$L_2^c$	$L_4^c$
1	0,850	12,6	8,52	..	17,5	..	0,0433
2	0,628	9,74	6,75	..	24,5	..	0,0243
3	0,442	5,79	3,78	..	44,0	..	0,0153
4	0,3625	3,70	2,12	..	62,0	..	0,0119
5	0,342	3,09	1,62	..	69,6	..	0,0111
6	0,327	2,46	1,09	..	78,0	..	0,0109
7	0,279	1,435	0,304	0,0089	..	0,0000077	..
8	0,224	1,145	0,244	0,0140	..	0,0000063	..
9	0,1355	0,460	(0,0067)	(9,0)	..	(0,00090)	..

doch, wenn die Ammoniakkonzentrationen von 1- bis 2-molar variieren, einigermassen konstant. Der grosse Anstieg des Löslichkeitsproduktes bei grösseren Ammoniakkonzentrationen, der einer Änderung des Mediums zuzuschreiben ist, scheint zu zeigen, dass die Amminkupprirhodanide in Ammoniak leichter löslich sind als in Wasser. In diesem Zusammenhang wäre zu bemerken, dass das Pentamminkupprirhodanid in flüssigem Ammoniak sehr leicht löslich ist<sup>1</sup>.

Das berechnete Löslichkeitsprodukt des Diamminsalzes ist in Lösung 7 und 8 einigermassen gleich, ist aber in Lösung 9 anscheinend etwa 100 Mal so gross wie in diesen Lösungen. Dieses Verhältnis kann vielleicht dadurch erklärt werden, dass in der Lösung 9 ein Rhodanokomplex vorliegt. Es bildet sich auch mit  $C_{NH_3}/C_{Cu} = 3,40$  hier kein basischer Niederschlag, was in einer Nitrat- oder Chloridlösung entsprechender Zusammensetzung augenblicklich der

<sup>1</sup> Amer. chem. Journ. **39** (1908) 184.

Fall sein sollte. Auch dieses kann auf einen grossen Gehalt an Rhodanokomplex deuten. Nimmt man an, dass 78 % des Kupfers in Lösung 9 in Form von Triamminrhodanokomplex vorhanden sind, so berechnet sich  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2] \cdot [\text{Rh}]^2$  zu 0,000007 ebenso wie in Lösung 7 und 8. Bei einem so grossen Gehalt an Rhodanokomplex in Lösung 9 ist es sicher nicht zulässig den Gehalt an Rhodanokomplex in den ammoniakreicher Lösungen 7 und 8 ganz zu vernachlässigen. Versucht man, das Löslichkeitsprodukt für diese Lösungen unter der Voraussetzung berechnen, dass sie Rhodanokomplex, entsprechend zu 78 % Rhodanokomplex in Lösung 9 enthalten, so berechnet sich  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2] \cdot [\text{Rh}]^2$  zu ca. 0,000002.

### 3. Löslichkeit von Tetramminkuprinitrat in 2-molarem Ammoniumnitrat bei verschiedener Ammoniakkonzentration.

Bereits in der vorigen Abhandlung<sup>1</sup> wurde erörtert, dass die Gerhardtikurve in 2-molarem Ammoniumnitrat sich bei grösseren Ammoniakkonzentrationen in einer Löslichkeitskurve des Tetramminkuprinitrats fortsetzt. Mit diesem Salz wurden Löslichkeitsbestimmungen in 2-molarem Ammoniumnitrat ausgeführt in der Hoffnung eine quantitative Bestätigung des Tetrammin-Pentammin-Gleichgewichts erhalten zu können, da die Ionenstärke der Lösungen recht konstant ist.

#### a. Löslichkeitsbestimmungen.

Mit Tetramminkuprinitrat gesättigte Lösungen wurden so hergestellt, dass man 2-molaren Ammoniumnitrat-

<sup>1</sup> Kgl. Danske Vid. Selsk. Math.-fys. Medd. XI, 5 (1931) S. 44.

lösungen mit verschiedener Ammoniakkonzentration<sup>1</sup> Kristalle dieses Salzes zufügte. Die so hergestellten Lösungen wurden in einem Thermostaten bei 17,84° ins Gleichgewicht gebracht. Proben zur Analyse wurden mit der Pipette entnommen. Der Kupfer- und Ammoniakgehalt wurden wie bei den Löslichkeitsbestimmungen mit Gerhardt<sup>2</sup> festgestellt. Da die Ammoniakkonzentration in diesem Falle viel grösser als bei den Gerhardtversuchen war, konnte die Ammoniaktitration mit grosser Sicherheit ausgeführt werden.

Das Tetramminkuprinitrat wurde nach der Vorschrift von HORN<sup>3</sup> hergestellt. Es ist ein schönes, dunkelblaues Salz, das an der Luft beständig ist. In der 3. Spalte der Tabelle 20 ist eine Analyse des hergestellten Tetramminsalzes angegeben.

Tabelle 20.  
Analysenwerte von Tetramminkuprinitrat.

	Ber. für $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$	Anal. des präp. Salzes	Anal. des Bodenkörp. in Lös. 4	Anal. des Bodenkörp. in Lös. 6
% Cu . . . . .	24,87	24,75	24,35	24,25
% NH <sub>3</sub> . . . . .	26,65	26,62	26,4	26,3

In Spalte 2 und 3 der Tabelle 21 sind der totale Kupfer- und Ammoniakgehalt der analysierten Lösungen angegeben. Lösung 1, die ausser mit Tetramminsatz mit Gerhardt<sup>2</sup> gesättigt ist, wurde bereits in der vorigen Abhandlung angeführt. Die bei den Lösungen 2, 3, 4 und 8 angegebenen

<sup>1</sup> Da der Zusatz von Tetramminsatz das Volumen der Lösung etwas verändert, wurden die Lösungen im Messkolben hergestellt, der erst dann bis zur Marke gefüllt wurde, wenn die Lösungen an Tetramminsatz bei nahe gesättigt waren.

<sup>2</sup> Kgl. Danske Vid. Selsk. Math.-fys. Medd. XI, 5 (1931) S. 32.

<sup>3</sup> Amer. chem. Journ. 39 (1908) 216.

Tabelle 21.

Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt von Tetramminkuprinitrat ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ ) in 2-molarem Ammoniumnitrat bei  $17,84^\circ$ .

Nr.	$C_{\text{Cu}}$	$C_{\text{NH}_3}$	[ $\text{NH}_3$ ]	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4 \text{ } \%_0$	[ $\text{NO}_3$ ]	$L_4^c$
1	0,2230	0,764	0,00546	48,2	2,45	0,645
2	0,1406	0,563	0,0239	81,7	2,28	0,597
3	0,1260	0,767	0,255	90,3	2,25	0,577
4	0,1326	1,205	0,653	81,2	2,27	0,555
5	0,1622	2,940	2,22	53,3	2,32	0,467
6	0,1849	5,00	4,14	33,5	2,37	0,348
7	0,2310	11,23	10,10	9,7	2,46	0,1357
8	0,2937	15,06	13,60	4,5	2,59	0,0885

Kupferkonzentrationen, sowie die Ammoniakkonzentrationen der Lösungen 3 und 8 sind Mittelwerte aus Doppelbestimmungen, die jedoch höchstens 0,3—0,4 % von einander abweichen; im übrigen wurden nur Einzelbestimmungen ausgeführt. Bei den Lösungen 4 und 6 wurde der Bodenkörper analysiert. Die Analysen, die in Tabelle 20 angeführt sind, zeigen, dass der Bodenkörper bei beiden Lösungen aus Tetramminnitrat besteht; die etwas zu niedrigen Kupfer- und Ammoniakgehalte sind sicher darauf zurückzuführen, dass die analysierten Präparate nicht ganz trocken waren. Da nun die Löslichkeitskurve des Amminsalzes (s. Fig. 5) ohne Knick verläuft, so kann man als feststehend annehmen, dass alle analysierten Lösungen mit Tetramminkuprinitrat gesättigt waren.

### b. Diskussion der Löslichkeitsbestimmungen.

Fig. 5 gibt die Löslichkeit des Tetramminsalzes in Abhängigkeit von der Konzentration an freiem Ammoniak wieder. Qualitativ sieht man, dass die Löslichkeit bei einer

Ammoniakkonzentration von ca. 0,1, bei der der Tetramminkomplex am meisten vorherrscht, am geringsten ist.

In Tabelle 21 sind die Konzentration an freiem Ammoniak und die Molprozente an Tetramminkomplex in den analysierten Lösungen mit Hilfe der Komplexitätskonstan-

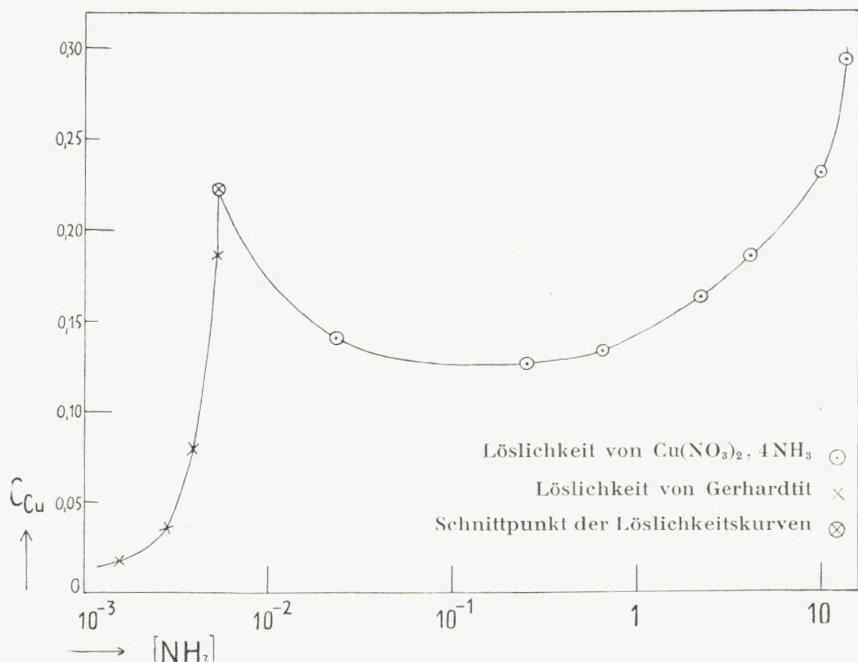


Fig. 5. Löslichkeitskurve des Tetramminkuprinitrates. Im Diagramm sind einige Punkte der Löslichkeitskurve des Gerhardtits eingezeichnet (s. Kgl. Danske Vid. Selsk. Math.-fys. Medd. XI, 5 (1931) Tab. 12).

ten in 2-molarem Ammoniumnitrat ausgerechnet. In der letzten Spalte ist das Konzentrationslöslichkeitsprodukt  $L_4^c = \alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4} \cdot C_{\text{Cu}} \cdot [\text{NO}_3]^2$  angegeben. Für die 4 ersten Lösungen ist das Löslichkeitsprodukt einigermassen konstant, aber dann nimmt es mit steigender Ammoniakkonzentration stark ab. Wenn die optisch bestimmte Pentamminkonstante richtig ist, so erklärt sich dieses Abfallen des Löslichkeitsproduktes ganz einfach mit einem Ansteigen des

Aktivitätskoeffizienten des Salzes. Um zu prüfen, ob das Konzentrationslöslichkeitsprodukt mit steigender Ammoniakkonzentration wirklich fallen muss, wurden einige Löslichkeitsbestimmungen mit Bariumnitrat in 2-molarem Ammoniumnitrat bei verschiedenen Ammoniakkonzentrationen ausgeführt. Das verwandte Salz muss notwendig vom Typus  $\text{MeX}_2$  sein. Bariumnitrat wurde vor anderen Salzen gewählt, weil es ungefähr die gleiche Löslichkeit wie Tetrammin-kuprinitrat besitzt und nur in geringem Grad mit Ammoniak Komplexe bildet<sup>1</sup>.

Die Löslichkeitsbestimmungen mit Bariumnitrat. Das Barium in den gesättigten Lösungen wurde durch Fällung als Sulfat bestimmt. Die entnommenen Proben wurden aufs 10—20-fache verdünnt und mit Salzsäure angesäuert. Die Fällung mit Schwefelsäure erfolgte in der heißen Flüssigkeit unter Rühren. Nach 24 Stunden wurde der Niederschlag abfiltriert und hierauf bis zum konstanten Gewicht geglättet. Aus Tabelle 22, in der die ausgeführten

Tabelle 22.  
Löslichkeit von Bariumnitrat in 2-molarem  
Ammoniumnitrat bei  $17,84^\circ$ .

Nr.	$C_{\text{Ba}}$	$C_{\text{Ba}}$	Mittel-werte	$C_{\text{NH}_3}$	$[\text{NO}_3]$	$L_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}^c$ <sup>1</sup>
1	0,1344	0,1354	0,1350	0	2,27	0,698
2	0,1239	0,1239	0,1239	1,850	2,25	0,629
3	0,1130	0,1127	0,1129	4,485	2,23	0,563
4	0,1326	0,1321	0,1324	10,28	2,26	0,677

<sup>1</sup> In der gesättigten wässerigen Lösung bei  $18^\circ$ , die 0,340-molar an Bariumnitrat ist, ist  $L_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}^c$  nur 0,158.

<sup>1</sup> Nach GAUS (Ztschr. anorg. Chem. **25** (1900) 254) ist die Komplexbildung bei Bariumionen nur gering, jedenfalls weit geringer als bei den übrigen Metallen der Calciumgruppe.

Löslichkeitsbestimmungen angegeben sind, geht hervor, dass die Bariumbestimmungen reproduzierbar sind. Die Löslichkeitsbestimmungen zeigen, dass Ammoniak in der Tat eine aussalzende Wirkung auf Bariumnitrat ausübt. Bei grossen Ammoniakkonzentrationen wird sie jedoch von einer Steigerung der Löslichkeit abgelöst. Die gefundene Vergrösserung der Löslichkeit bei grossen Ammoniakkonzentrationen lässt sich nur so erklären, dass das Bariumion bis zu einem gewissen Grad mit dem Ammoniak Komplexe bildet, so dass die gefundene Aussalzung bei einem idealen Salz, bei dem keine Komplexbildung erfolgt, noch grösser gewesen wäre.

In Tabelle 23 ist das erscheinende Ansteigen des Aktivitätskoeffizienten des Tetramminnitrates mit der Ammoniakkonzentration mit der Änderung der Aktivitätskoeffizienten des Bariumnitrats und des Ammoniaks verglichen. In den ersten Spalten der Tabelle 23 sind die Nitratkonzentrationen und die Konzentration an freiem Ammoniak in den 8 Tetramminsalzlösungen angegeben. Der mittlere Aktivitäts-

Tabelle 23.

Die Aktivitätskoeffizienten von Tetramminkuprinitrat, Bariumnitrat und Ammoniak in Abhängigkeit von der Ammoniakkonzentration.

Nr.	[NH <sub>3</sub> ]	[NO <sub>3</sub> ]	F <sup>3</sup>	f <sup>3</sup> <sub>Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></sub>	f <sup>3</sup> <sub>NH<sub>3</sub></sub>
1	0,00546	2,45	0,93	..	..
2	0,0239	2,28	1	1	1
3	0,255	2,25	1,03	1,02	1,01
4	0,653	2,27	1,07	1,04	1,04
5	2,22	2,32	1,28	1,14	1,30
6	4,14	2,37	1,71	1,23	2,05
7	10,10	2,46	4,40	1,05	8,15
8	13,60	2,59	6,74	..	22,5

koeffizient ( $F$ ) des Tetramminnitrats wurde in Lösung 2 willkürlich gleich 1 gesetzt, wodurch sich für den Aktivitätskoeffizienten der Ausdruck  $F^3 = 0,597/L_4^c$  ergibt. Die Variation des Aktivitätskoeffizienten des Bariumnitrats mit der Ammoniakkonzentration wurde aus dem Material von Tabelle 22 berechnet. Der Aktivitätskoeffizient wurde in der Lösung ohne Zusatz von Ammoniak gleich 1 gesetzt, woraus sich folgender Ausdruck ergibt:  $f_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}^3 = 0,698/L_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}^c$ . Das Löslichkeitsprodukt des Bariumnitrats wurde graphisch für die Konzentration an freiem Ammoniak in den Tetraminsalzlösungen interpoliert. Die für den Aktivitätskoeffizienten des Ammoniaks in 3. Potenz angeführten Werte wurden aus den Tensionsmessungen von PERMAN<sup>1</sup> bei 18° berechnet.

Tabelle 23 zeigt deutlich, dass Ammoniak in fast demselben Grad erhöhend auf  $F$  und  $f_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}$  wirkt, solange es sich um kleine Ammoniakkonzentrationen handelt. Es ist erlaubt die Variation in der Salzkonzentration nicht zu beachten, da diese bei kleinen Ammoniakkonzentrationen in den Bariumnitrat- und in den Kupferammoniaklösungen beinahe die gleiche ist. Den Einfluss der Salzkonzentration auf die Aktivitätskoeffizienten kann man übrigens schätzen, wenn man den Aktivitätskoeffizienten des Tetramminnitrats in den Lösungen 1 und 2, in denen man den Einfluss des Ammoniaks vernachlässigen kann, betrachtet. Dass  $f_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}$  bei grösseren Ammoniakkonzentrationen weit kleiner als  $F$  ist, ist natürlich der überhandnehmenden Komplexbildung zuzuschreiben.

Der Grund  $F$  und  $f_{\text{NH}_3}$  zu vergleichen war der naheliegende Gedanke, dass Ammoniak seinen eigenen Aktivitätskoeffizienten in gleicher Weise wie die anderen Akti-

<sup>1</sup> PERMAN, Journ. chem. Soc. **83** (1903) 1168

vitätskoeffizienten der Lösung verändert. Die Tatsache, dass die Variation von  $F$  und  $f_{\text{NH}_3}$  in der gleichen Größenordnung liegt, bildet eine starke Stütze für die Richtigkeit der vorgebrachten Deutung der Löslichkeitsverhältnisse des Tetramminnitrats. Kurz zusammengefasst kann man sagen, dass die angeführten Löslichkeitsversuche ausgezeichnet mit der optisch bestimmten Pentamminkonstante zu vereinbaren sind und gleichzeitig einen Beitrag zum Verständnis der Löslichkeitsverhältnisse des Salzes in Ammoniakwasser geben.

## D. Die Absorptionsspektren der Amminkupriionen.

In diesem Abschnitt werden Lichtabsorptionsmessungen von einer Reihe von Kupriammoniaklösungen in 2-molarem Ammoniumnitrat behandelt. Aus den Messungen wurden mit Hilfe der bekannten Komplexitätskonstanten die Spektren der einzelnen Komplexe berechnet und im Zusammenhang mit der Konstitution der Amminkupriionen diskutiert.

### 1. Lichtabsorptionsmessungen.

Die Messungen wurden mit einem KÖNIG-MARTENS'schen Spektralphotometer genau wie im Abschnitt B, 1 beschrieben ausgeführt.

Tabelle 24 enthält das Versuchsmaterial, aus dem die Spektren der Amminkupriionen berechnet wurden. Im oberen Teil der Tabelle steht die Zusammensetzung der gemessenen Lösungen. In der 2. Spalte ist die Kupferkonzentration angegeben. Die Lösungen IX—XII sind Kuprinitratlösungen, die Lösungen I—VIII dagegen Kupri-

Tabelle 24.  
Lichtabsorption von Kupriammoniaklösungen in  
2-molarem Ammoniumnitrat bei ca. 18°.  
Zusammensetzung der gemessenen Lösungen.

Nr.	C <sub>Cu</sub>	C <sub>NH<sub>3</sub></sub>	[NH <sub>3</sub> ]	$\alpha_{Cu}$	$\alpha_{Cu(NH_3)}$	$\alpha_{Cu(NH_3)_2}$	$\alpha_{Cu(NH_3)_3}$	$\alpha_{Cu(NH_3)_4}$	$\alpha_{Cu(NH_3)_5}$
I	0,01972	2,46	2,37	0	0	0	0	0,512	0,488
II	0,01972	0,4930	0,4119	0	0	0	0,011	0,866	0,123
III	0,01972	0,1842	0,1057	0	0	0	0,044	0,924	0,032
IV	0,01972	0,0987	0,0232	0	0	0,007	0,175	0,812	0,006
V	0,01972	0,07173	0,00513	0	0,003	0,081	0,428	0,488	0
VI	0,01972	0,05954	0,001968	0	0,026	0,242	0,525	0,207	0
VII	0,01972	0,04920	0,000908	0,005	0,097	0,415	0,410	0,073	0
VIII	0,01972	0,03571	0,000333	0,045	0,297	0,473	0,174	0,011	0
IX	0,02143	0,03429	0,0002415	0,077	0,373	0,430	0,114	0,006	0
X	0,02143	0,02272	0,0001021	0,242	0,498	0,234	0,026	0	0
XI	0,03224	0,01712	0,0000356	0,533	0,398	0,067	0,002	0	0
XII	0,04282	0	..	1	0	0	0	0	0

Gefundene und berechnete Molarextinktionen.

$\lambda$	700 ± 9	676 ± 9	650 ± 6	630 ± 4	610 ± 4	590 ± 4	578 ± 1	546	520 ± 3
I gef.	..	..	61,2	63,8	(63,5)	(58,3)	(53,3)	35,9	..
II { gef.	..	39,15	46,0	50,7	54,35	54,8	53,0	41,6	27,5
ber.	..	39,1	45,7	49,6	53,9	54,5	52,8	41,6	27,3
III { gef.	..	35,35	41,95	46,9	51,1	53,0	52,15	42,45	27,7
ber.	..	35,2	42,0	48,1	51,3	53,0	52,0	42,1	27,9
IV { gef.	29,8	34,35	40,45	44,6	48,5	49,2	48,2	38,0	25,25
ber.	29,7	34,6	40,7	44,5	48,7	49,8	48,4	37,3	25,1
V { gef.	31,9	34,9	39,2	41,8	42,45	41,4	38,4	27,25	16,95
ber.	31,6	34,9	39,1	41,5	42,6	41,4	38,7	27,9	17,4
VI { gef.	31,6	34,2	35,9	36,15	35,05	31,65	28,5	18,5	10,6
ber.	32,2	34,2	36,0	36,6	35,0	31,7	28,3	18,0	10,5
VII { gef.	30,8	31,6	31,6	30,8	27,8	23,6	20,2	11,8	6,39
ber.	30,5	31,5	31,5	30,4	27,4	23,2	19,9	11,7	6,46
VIII { gef.	..	25,35	23,45	21,1	17,4	(13,3)	10,95	5,75	..
ber.	..	25,3	23,5	21,0	17,5	13,6	11,12	6,11	..
IX { gef.	..	22,68	20,46	17,70	14,35	10,94	8,70	4,66	..
ber.	..	22,9	20,7	18,0	14,6	11,0	8,88	4,77	..
X { gef.	..	16,46	13,68	11,14	8,37	5,92	4,48	1,97	..
ber.	..	16,3	13,6	11,0	8,23	5,75	4,33	2,00	..
XI { gef.	..	10,46	7,98	5,95	4,05	2,65	1,91	0,68	..
ber.	..	10,5	7,99	5,96	4,00	2,66	1,83	0,59	..
XII gef.	..	5,00	3,31	2,18	1,27	(0,76)	(0,54)	(0,20)	..

chloridlösungen<sup>1</sup>. Die Konzentration an freiem Ammoniak in der 4. Spalte und die Grösse  $\alpha$ , die Verteilung des Kupfers auf die verschiedenen Komplexe, wurden mit Hilfe der bekannten Komplexitätskonstanten in 2-molarem Ammoniumnitrat ausgerechnet<sup>2</sup>.

Es ist zu bemerken, dass die Lösungen VIII und IX in Bezug auf Gerhardtit ziemlich stark übersättigt waren<sup>3</sup>. Sie blieben jedoch während der paar Stunden, die die Messungen dauerten, völlig klar und schieden erst nach einem Tag einen Niederschlag aus.

In der 2. Hälfte von Tabelle 24 sind die gefundenen Molarextinktionen wiedergegeben<sup>4</sup>. Von den Extinktionen sind einige eingeklammert; diese Werte wurden nicht direkt gemessen, sondern sind interpoliert oder extrapoliert. Die gemessenen Extinktionen von Lösung I wurden schon früher in Tabelle 15 angeführt. Mit Hilfe der hier angeführten Werte wurde graphisch für die Wellenlängen 610, 590 und 578 m $\mu$  interpoliert. Bei Lösung XII, die das Spektrum des Kupriions in 2-molarem Ammoniumnitrat zeigt, wurden die eingeklammerten Werte einigermassen sicher für 2-molares Ammoniumnitrat auf Grund der entsprechenden Extinktionen von verdünnten wässrigen Kuprisalzen extrapoliert<sup>5</sup>.

Die Zimmertemperatur lag während der Messungen bei 18—20°.

<sup>1</sup> Es ist zulässig Kuprichlorid zu verwenden, da die Kupferkonzentration im Verhältnis zur Konzentration an Ammoniumnitrat ständig klein ist.

<sup>2</sup> Die Berechnung erfolgte auf graphischem Wege, mit Hilfe des in der vorhergehenden Abhandlung ausgerechneten Materials; s. Kgl. Danske Vid. Selsk. Math.-fys. Medd. XI, 5 (1931) S. 22.

<sup>3</sup> s. loc. cit. S. 29.

<sup>4</sup> Die Bedeutung der berechneten Molarextinktionen, die neben den gefundenen Werten angeführt sind, wird später erklärt.

<sup>5</sup> Über die Absorption des Kupriions in Wasser und Ammoniumnitratlösungen s. übrigens Tab. 27.

In Figur 6 sind die Absorptionskurven der gemessenen Lösungen eingetragen. Das für jede Kurve angeführte N

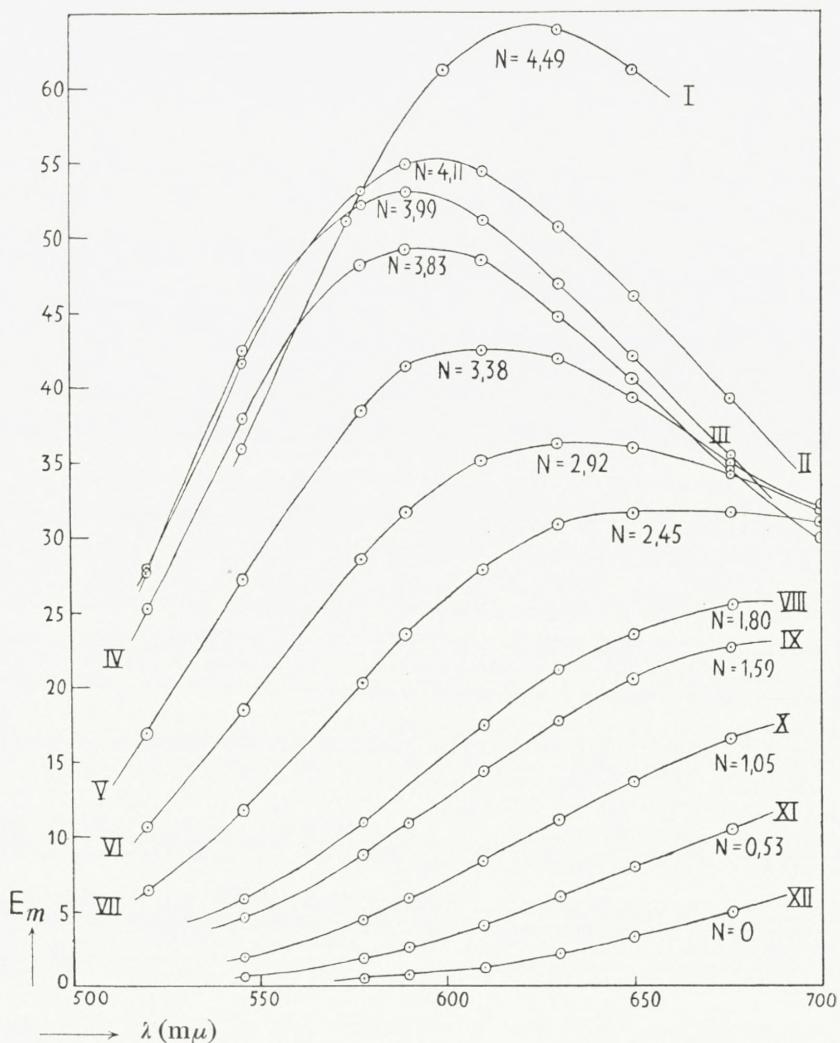


Fig. 6. Die Absorptionskurven der gemessenen Kupriammoniaklösungen in 2-molarem Ammoniumnitrat.

bezeichnet wie gewöhnlich die Anzahl der komplexe gebundenen Ammoniakmoleküle pro Kupferatom. Man sieht, wie die Absorption mit wachsendem N ständig steigt. Es ist

interessant, dass das Absorptionsmaximum vom Ultrarot mit wachsendem N ständig weiter in das sichtbare Spektrum verschoben wird bis N gleich 4 ist, um hierauf wieder dem Ultrarot zuzuwandern<sup>1</sup>. Bereits diese Figur gibt uns eine Vorstellung von den Spektren der einzelnen Amminkomplexe.

Um die Gültigkeit des BEER'schen Gesetzes für Amminkomplexe in 2-molarem Ammoniumnitrat zu zeigen, wurde eine Lösung mit gleichem N, also der gleichen Verteilung zwischen den Komplexen wie in Lösung IX, aber nur mit einer halb so grossen Kupferkonzentration gemessen.

Tabelle 25.  
Die Gültigkeit des BEER'schen Gesetzes in 2-molarem  
Ammoniumnitrat.

$C_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}$	0,01068	0,02143
$C_{\text{NH}_3}$	0,01712	0,03429
N . . . . .	1,58	1,59
676	22,40	22,68
650	20,38	20,46
630	17,80	17,70
610	14,46	14,35

In Tabelle 25 sind die Absorptionen der beiden Lösungen bei 4 Wellenlängen miteinander verglichen. Man sieht, dass das BEER'sche Gesetz innerhalb der Versuchsgenauigkeit gilt, wie dies für ein Medium mit einer grossen und konstanten Konzentration an einem bestimmten Salz auch im voraus zu erwarten war.

<sup>1</sup> Vergl. H. LEY, Ztschr. anorg. Chem. **164** (1927) 391.

## 2. Berechnung der Absorptionskurven.

Die gemessenen Lösungen waren bekannte Gemische von Amminkomplexen. Die Aufgabe bestand darin, aus den gefundenen Absorptionskurven die Absorptionskurven der einzelnen Amminkomplexe zu berechnen.

Bei jeder der benutzten Wellenlängen kann man die Molarextinktion der gemessenen Lösungen als Summe der Molarextinktionen der einzelnen Komplexe ausdrücken. Bezeichnet man die Molarextinktionen der Komplexe vom Kupri- bis zum Pentamminkupriion mit  $E_0, E_1, \dots$  bzw.  $E_5$  und die entsprechenden Größen für  $\alpha$  mit  $\alpha_0, \alpha_1, \dots$  bzw.  $\alpha_5$ , so erhält man für jede der gemessenen Lösungen:

$$\alpha_0 \cdot E_0 + \alpha_1 \cdot E_1 + \alpha_2 \cdot E_2 + \alpha_3 \cdot E_3 + \alpha_4 \cdot E_4 + \alpha_5 \cdot E_5 = E_m.$$

Die Unbekannten in diesen Gleichungen sind  $E_1, \dots, E_5$ , die Molarextinktionen der Amminkomplexe in 2-molarem Ammoniumnitrat, während  $E_0$  gleich der Molarextinktion der gemessenen Kupferlösung ohne Zusatz von Ammoniak (Lösung XII, Tab. 24) ist.

Betrachtet man Tabelle 24, so sieht man, dass der Pentamminkomplex nur in Lösung I stark hervortritt. Benutzt man deshalb zur Berechnung von  $E_1, E_2, \dots, E_4$  die Lösungen II—XI, so kann man für  $E_5$  die für die verdünnte wässrige Lösungen bekannten Werte, die in Tabelle 14<sup>1</sup> angegeben sind, einsetzen ohne einen grösseren Fehler zu begehen. Nachdem  $E_4$  berechnet ist, kann man Lösung I, die ein reines Tetrammin-Pentammin-Gemisch darstellt, zur Bestimmung von  $E_5$  in 2-molarem Ammoniumnitrat benutzen.

<sup>1</sup> Aus Fig. 3 geht weiter hervor, dass die Absorption des Pentamminkomplexes in Wasser und 2-molarem Ammoniumnitrat nicht sehr verschieden ist.

Die Lösungen II—XI geben bei jeder der 7 Wellenlängen von 676 bis 546 m $\mu$  10 Gleichungen zur Bestimmung von E<sub>1</sub>, . . . E<sub>4</sub>. Die 7 Gleichungsreihen wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate aufgelöst<sup>1</sup>. Hat man erst eine Reihe von Gleichungen gelöst, sind die übrigen verhältnismässig leicht zu lösen, da alle 7 Gleichungsreihen dieselben  $\alpha$ -Koeffizienten haben. Da bei den Wellenlängen 700 und 520 m $\mu$  Lösungen, bei denen der Monamminkomplex vorherrschte, nicht gemessen worden sind, wurde E<sub>1</sub> für diese Wellenlängen extrapoliert und danach E<sub>2</sub>, . . . E<sub>4</sub> aus den vorliegenden Messungen berechnet.

Tabelle 26.  
Molarextinktionen der Amminkupriionen.

$\lambda$	In 2-molarem Ammoniumnitrat					In Wasser	
	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sup>..</sup>	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>..</sup>	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>..</sup>	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>..</sup>	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> <sup>..</sup>	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>..</sup>	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> <sup>..</sup>
700	(18,0)	28,4	36,4	28,0	..	28,8	74,2
676	14,6	29,2	37,7	33,6	..	34,6	78,0
650	10,9	26,9	39,6	40,8	82,6	41,0	81,0
630	8,0	23,0	40,9	45,2	83,3	46,2	81,1
610	5,0	18,7	37,7	51,1	76,6	50,4	75,4
590	3,3	13,1	33,1	53,6	63,2	52,0	62,4
578	1,9	10,8	27,8	53,1	53,5	51,1	53,0
546	0	6,8	13,8	43,9	27,5	40,4	28,2
520	..	4,0	6,5	29,4	..	27,7	14,5

In Tabelle 26 sind die nach der beschriebenen Methode berechneten Molarextinktionen der 5 Amminkomplexe in 2-molarem Ammoniumnitrat angegeben. Fig. 7 zeigt die Absorptionskurven der Komplexe. Die + Punkte geben die berechneten Werte in 2-molarem Ammoniumnitrat wieder,

<sup>1</sup> Für die Ausführung der sehr grossen Rechnungen bin ich Herrn stud. act. Poul JOHANSEN zu grossem Dank verpflichtet.

und man sieht, dass dieselben sauber auf glatten Kurven liegen, trotzdem  $E_1, E_2, \dots, E_5$  bei jeder Wellenlänge für

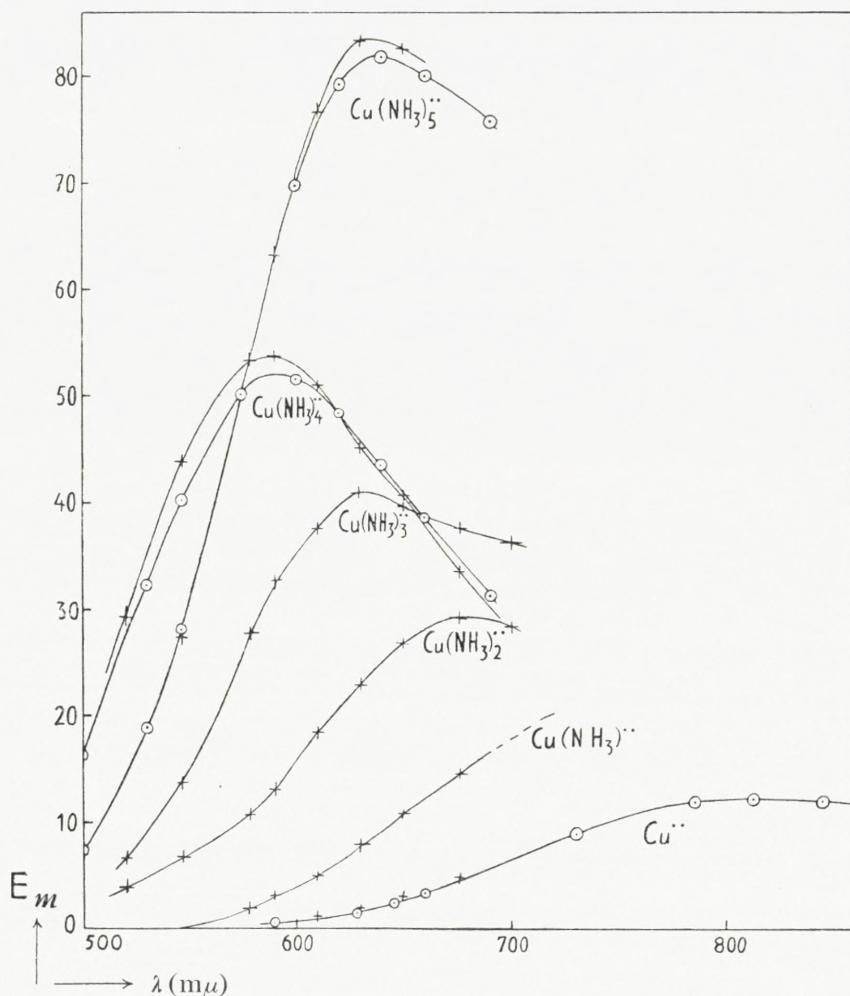


Fig. 7. Die berechneten Absorptionskurven der Amminkupriionen in Wasser und 2-molarem Ammoniumnitrat. Die + Punkte zeigen die Spektren in 2-molarem Ammoniumnitrat und die ○ Punkte die Spektren in verdünnter wässriger Lösung.

sich berechnet wurden. Da bei der Berechnung der Spektren der Amminkomplexe weit mehr Gleichungen benutzt wurden als notwendig gewesen wäre, interessiert es zu sehen,

wie gut die berechneten Molarextinktionen das experimentelle Material befriedigen. Dies geschah in der Weise, dass man rückwärts rechnete und die Absorption der 10 Lösungen II—XI, die bei der Berechnung von  $E_1$ ,  $E_2$ , .  $E_4$  benutzt wurden, berechnete. Tabelle 24 enthält den Vergleich zwischen den berechneten und den gefundenen Extinktionen dieser Lösungen. Wie man sieht ist die Übereinstimmung gut. Die berechneten und die gefundenen Werte weichen im allgemeinen weniger als 1% und nur ganz ausnahmsweise mehr als 3 % von einander ab. Da die Extinktionsdifferenzen von der Grösse der Extinktionen recht unabhängig sind, sind die prozentualen Abweichungen bei den kleinen Extinktionen am grössten. Man sieht, dass ungefähr gleich viele Abweichungen nach der positiven wie nach der negativen Seite vorkommen, und dies zeigt, dass das experimentelle Material gut ausgeglichen ist. Die Tatsache, dass die ausgeführten Absorptionsmessungen mit einer Genauigkeit, die innerhalb der Versuchsfehlergrenze liegt, von den für die Amminkomplexe berechneten Extinktionskoeffizienten bestätigt werden — was nicht der Fall zu sein brauchte —, ist eine indirekte Bestätigung dafür, dass wirklich die Spektren der Amminkomplexe berechnet wurden.

In den beiden letzten Spalten der Tabelle 26 ist zum Vergleich die Absorption des Tetrammin- und des Pentamminkomplexes in verdünnter wässriger Lösung angeführt<sup>1</sup>. Wie man sieht ist die Absorption der beiden Komplexe in Wasser und in 2-molarem Ammoniumnitrat einigermassen gleich (siehe auch Fig. 7). Besonders interessant ist, dass die Extinktionskoeffizienten für den Tetramminkomplex, die in Wasser von Tetrammin-Pentammin-Gemischen und in 2-mo-

<sup>1</sup> Die angeführten Werte sind mit Hilfe des Materials von Tabelle 14 für die betreffenden Wellenlängen interpoliert.

larem Ammoniumnitrat von Diammin-Triammin-Tetrammin-Gemischen berechnet wurden, einigermassen übereinstimmen. Die durchgehend etwas grössere Absorption in 2-molarem Ammoniumnitrat beruht vermutlich auf einer Deformation der Spektren, die durch die grosse Salzkonzentration verursacht wird; sie kann aber auch auf Versuchsfehlern beruhen.

Tabelle 27.

Molarextinktionen des Kupriions in Wasser, in 2-molarem und in 5-molarem Ammoniumnitrat.

	In Wasser		In 2-molarem $\text{NH}_4\text{NO}_3$ $C_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} = 0,04282$		In 5-molarem $\text{NH}_4\text{NO}_3$ $C_{\text{CuCl}_2} = 0,01972$	
	$C_{\text{CuSO}_4} = 0,6159$	$C_{\text{CuCl}_2} = 0,01972$	gef.	korr.	gef.	korr.
676	..	4,44	5,00	4,78	5,79	5,32
650	2,74	2,83	3,31	3,14	3,96	3,59
630	1,83	1,89	2,18	2,05	2,67	2,38
610	1,16	1,14	1,27	1,19	1,61	1,43
590	0,67	..	..	..	0,91	0,78
578	0,47	..	..	..	..	..
546	0,17	..	..	..	..	..

In Tabelle 27 sind einige Messungen angeführt, die die Absorption des Kupriions in Wasser, 2- und 5-molarem Ammoniumnitrat zeigen. In Wasser sind neben eigenen Messungen einer 0,01972-molaren Kuprichloridlösung<sup>1</sup> einige Werte einer von GRÜNBAUM<sup>2</sup> gemessenen 0,6159-molaren Kuprisulfatlösung angegeben. Diese Werte wurden, wenn man die Hg-Linien 578 und 546 m $\mu$  ausnimmt, für die entsprechenden Wellenlängen graphisch interpoliert. Bei den

<sup>1</sup> Diese Lösung wurde bei einer Schichtdicke von 12 cm gemessen.

<sup>2</sup> F. GRÜNBAUM, Ann. d. Physik (4) 12 (1903) 1008.

Ammoniumnitratlösungen geben die mit »gef.« bezeichneten die direkt gemessenen Werte wieder. Ausser den gefundenen Molarextinktionen in 2-molarem Ammoniumnitrat, die bereits früher in Tabelle 24 angeführt wurden, sind noch einige Messungen einer 0,01972-molaren Kuprichloridlösung in 5-molarem Ammoniumnitrat angegeben.

Aus dem in Tabelle 27 angeführten Material geht hervor, dass die Absorption des Kupriions selbst in recht starken Sulfatlösungen<sup>1</sup> nicht sehr verschieden von der Absorption in verdünnter wässriger Lösung ist, wogegen Ammoniumnitrat das Spektrum des Kupriions in ganz beträchtlichem Grad verändert. Die vom Ammoniumnitrat verursachte Änderung des Spektrums ist recht gesetzmässig; die prozentuale Extinktionserhöhung ist nämlich bei den verschiedenen Wellenlängen ungefähr gleich gross und der Konzentration an Ammoniumnitrat ziemlich proportional.

Es spricht einiges dafür, dass die grössere Absorption des Kupriions in Ammoniumnitratlösungen gegenüber in Wasser auf einen kleinen Gehalt an Amminkomplexen in diesen Lösungen zurückzuführen ist. Das Kupriion muss doch in einem gewissen Maasse im Stande sein Ammoniak vom Ammoniumion zu binden; ob das in diesem Zusammenhang von Bedeutung ist, darüber kann aber nur eine Berechnung Aufschluss geben. Zur Berechnung des Gehaltes von Amminkomplexen in Ammoniumkuprisalzlösungen hat man folgende Gleichungen: In Ammoniumsalzlösungen gilt  $[NH_3][H^+] = [NH_4^+] \cdot k_{H_2O}/k_{NH_3}$ , wobei  $k_{H_2O}/k_{NH_3} = 10^{-14}/10^{-4.75} = 10^{-9.25}$  ist. Bringt man zum Ausdruck, dass die Wasserstoffionenkonzentration und die totale Ammoniakkonzentra-

<sup>1</sup> Über die Gültigkeit des BEER'schen Gesetzes in Kuprisulfatlösungen s. R. MECKE und H. LEY, Ztschr. physik. Chem. **111** (1924) 391.

tion gleich gross sind, so erhält man weiterhin  $[H^+] = [NH_3] + C_{Cu} \cdot N$ ; da N klein ist, so ist  $N = [Cu(NH_3)^{\cdot\cdot}]/[Cu^{\cdot\cdot}]$ , so dass man  $N = k_1 \cdot [NH_3]$  setzen kann, wobei  $k_1 = 20,5 \cdot 10^3$  die Komplexitätskonstante des Monamminkomplexes ist. Setzt man die bekannten Werte für  $[NH_4^+]$  und  $C_{Cu}$  in diese Gleichungen ein, so berechnet sich der Gehalt der 2-molaren Ammoniumnitratlösung an Monamminkomplex zu 2,3 % und der der 5-molaren Ammoniumnitratlösung zu 5,4 %.<sup>1</sup>

Mit Hilfe des auf diese Weise berechneten Gehalts an Monamminkomplex wurden die korrigierten Werte für die Absorption des Kupriions in Tabelle 27 berechnet. Für die Absorption des Monamminkomplexes wurden die aus Tabelle 26 bekannten Molarextinktionen eingesetzt. Man sieht, dass der Gehalt an Amminkomplexen in Ammoniumnitratlösungen wirklich einen nicht geringen Teil der scheinbaren Deformation des Spektrums der Kupriionen erklärt, aber dass doch noch eine gewisse Deformation bleibt, die man der Salzwirkung zuschreiben muss.

Es spielt keine grosse Rolle, dass es bei der Berechnung der Spektren der Amminkomplexe nicht berücksichtigt wurde, dass die Kuprisalzlösung in 2-molarem Ammoniumnitrat ca. 2 % Monamminkomplex enthält. Es macht höchstens einige wenige Promille bei den berechneten Molarextinktionen des Monamminkomplexes aus und ist für die übrigen Spektren bedeutungslos.

<sup>1</sup> Für die Richtigkeit der so berechneten Gehalte an Amminkomplex ist es natürlich eine Voraussetzung, dass das verwandte Ammoniumnitrat vollständig neutral ist. Dass diese Bedingung hinreichend erfüllt ist, geht daraus hervor, dass das HENRY'sche Gesetz für Ammoniak mit einer Genauigkeit von einigen Promille bis herunter zu einer Konzentration von 0,005 in 2-molaren Lösungen des Salzes gilt (s. Kgl. Danske Vid. Selsk. Math.-fys. Medd. XI, 5 (1931) S. 14).

### 3. Diskussion der Spektren der Amminkupriionen.

Aus den Komplexitätskonstanten der Amminkomplexe konnte man schliessen, dass die Aufnahme des 5. Ammoniakmoleküls einen ganz anderen Charakter hat, als die Aufnahme der 4 ersten<sup>1</sup>. Fig. 7 zeigt sehr schön, dass dies auch aus den gefundenen Absorptionsspektren der Amminkomplexe hervorgeht. So sieht man, dass sich das Absorptionsspektrum vom Kupriion<sup>2</sup> zum Tetrammin-ion regelmäßig verändert, um sich hierauf bei Einführung des 5. Ammoniakmoleküls in den Komplex auf ganz andere Art zu verändern. Die Tatsache, dass jedes der 4 ersten Ammoniakmoleküle das Absorptionsmaximum ziemlich genau um  $35 \cdot 10^{12}$  Frequenzen nach dem sichtbaren Spektrum zu verschiebt, während das 5. Ammoniakmolekül das Absorptionsmaximum um eine ähnliche Frequenzzahl nach der entgegengesetzten Richtung verschiebt, ist ein deutlicher Beweis dafür, dass die Konstitution des Pentamminkomplexes von der der übrigen Amminkomplexe verschieden sein muss.

Die gefundenen Absorptionsspektren der Amminkomplexe dürften gerne schmäler sein, d. h. eine selektivere Absorption als die direkt gemessenen Mischungsspektren zeigen. Um dies nachzuprüfen, wurde die Grösse  $\Delta v = v_{1/2 \text{ max.}} - v_{\text{max.}}$  ausgerechnet, wobei  $v_{\text{max.}}$  die dem Absorptionsmaximum und  $v_{1/2 \text{ max.}}$  die der halben Maximalabsorption (auf der Seite des Bandes, die gegen Blau gewendet ist) entsprechende Frequenz

<sup>1</sup> Untersuch. über Kupferammoniakverb. I, Kgl. Danske Vid. Selsk. Math.-fys. Medd. XI, 5 (1931) S. 19.

<sup>2</sup> Die Absorptionskurve des Kupriions ist auf Grund der Messungen von MECKE und LEY (Zeitschr. physik. Chem. **111** (1924) 391) von Kuprisulfatlösungen im sichtbaren und im ultraroten Spektrum gezeichnet. Die eingetragenen + Punkte sind eigene, korrigierte Werte in 2-molarem Ammoniumnitrat.

angibt. Tabelle 28 enthält die Angabe von  $\Delta\nu$  für die Amminkomplexe und für einige der direkt gemessenen Mischungsspektren (s. Fig. 6). Man sieht, dass die berechneten Amminspektren wirklich etwas schmäler als die entsprechenden Mischungsspektren sind. Nur für N = ca. 4 ist der Unterschied klein, was daher kommt, dass dann beinahe reine Tetramminlösungen vorliegen. Die Tatsache, dass die berechneten Spektren der Amminkomplexe eine selektivere Absorption als die gemessenen Mischungsspektren zeigen, ist eine Stütze für deren Richtigkeit.

Tabelle 28.

Die Bandbreite der berechneten Spektren im Vergleich  
zur Bandbreite der direkt gemessenen Mischungs-  
spektren.

	Cu <sup>II</sup>	$\Delta\nu = 70$ .
N = 2,45	$\Delta\nu = 80$	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>..</sup> $\Delta\nu = 62$
N = 2,92	$\Delta\nu = 79$	
N = 3,38	$\Delta\nu = 73$	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>..</sup> $\Delta\nu = 58$
N = 3,83	$\Delta\nu = 74$	
N = 3,99	$\Delta\nu = 73$	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>..</sup> $\Delta\nu = 70$
N = 4,11	$\Delta\nu = 78$	
N = 4,49	$\Delta\nu = 90$	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> <sup>..</sup> $\Delta\nu = 59$

## E. Zusammenfassung.

a) WEIGERT hat früher (1916) gezeigt, dass die Farbe von Kupferammoniaklösungen von der Ammoniakkonzentration abhängig ist. Um diese mit der Ammoniakkonzentration verbundene Farbenänderung näher zu untersuchen, wurden Lichtabsorptionsmessungen mit Kuprichloridammono-

niaklösungen ausgeführt. Es wurde durch das ganze sichtbare Spektrum hindurch untersucht, in welcher Weise die Absorption mit der Kupfer- und Ammoniakkonzentration variiert.

b) Aus den Messungen geht hervor, dass die Molarextinktion bei konstanter Konzentration an freiem Ammoniak beinahe unabhängig von der Kupferkonzentration ist: Das BEER'sche Gesetz ist also unter diesen Umständen für die Kupriammoniaklösungen annähernd gültig. Die beobachteten kleinen Abweichungen von diesem Gesetz können darauf zurückgeführt werden, dass Änderungen in der Kupferkonzentration (Elektrolytkonzentration) in einem gewissen Maasse deformierend auf das Spektrum der Amminkomplexe wirken (vgl. dazu die Deformation, die HALBAN und EISENBRAND beim Spektrum des Nitrations gefunden haben).

c) Bei Lösungen mit konstanter Kupfer- und wechselnder Ammoniakkonzentration gehen die Absorptionskurven, wenn die Konzentration an freiem Ammoniak zwischen 0,5 und 10 liegt, alle durch einen Punkt und befriedigen alle Bedingungen, die an Absorptionsspektren von Gemischen nur zweier Stoffe zu stellen sind. Bei der Ammoniakkonzentration 0,5 liegt das Kupfer beinahe ausschliesslich als Tetramminkomplex vor. Es ist deshalb naheliegend anzunehmen, dass die Absorptionsänderung mit steigender Ammoniakkonzentration auf die Bildung eines Pentamminkomplexes zurückzuführen ist. Unter dieser Annahme konnten aus den Messungen die Komplexitätskonstante des Pentamminkomplexes sowie die Spektren des Tetrammin- und des Pentamminkomplexes berechnet werden. Die Komplexitätskonstante des Pentamminkomplexes wurde bei 15° mit

$$k_5 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{NH}_3]} \cdot \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{NH}_3}} = 0,321$$

gefunden. Die so berechnete Pentamminkonstante befriedigte innerhalb der Versuchsgenauigkeit das ganze experimentelle Material.

d) Durch Messung der geringen Farbenänderung, die Kupferammoniaklösungen bei Temperaturverschiebungen zeigen, war es möglich die Größenordnung des Temperaturkoeffizienten der Pentamminkonstante zu berechnen. Auf diesem Wege wurde  $d \ln k_5 / dT$  zu ca.  $-0,015$  bestimmt, während man aus BOUZAT's Messungen der Wärmetonung  $d \ln k_5 / dT$  zu  $-0,02$  berechnet. Aus letzterem Temperaturkoeffizienten berechnet sich  $k_5$  bei  $18^\circ$  zu  $0,301$  und bei  $25^\circ$  zu  $0,261$ .

e) Mit Tetramminkuprichlorid ( $\text{CuCl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) und Pentamminkuprichlorid ( $\text{CuCl}_2 \cdot 5 \text{NH}_3 \cdot 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ) wurden Löslichkeitsbestimmungen bei verschiedenen Ammoniakkonzentrationen ausgeführt. Die Löslichkeitsverhältnisse stimmten qualitativ mit der Existenz eines Tetrammin-Pentammin-Gleichgewichts überein. Im Verhältnis zu den recht grossen Variationen der Kupfer- und Ammoniakkonzentrationen zeigten die Konzentrationslöslichkeitsprodukte einigermassen Konstanz. Das Löslichkeitsprodukt  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n][\text{Cl}]^2$  bei  $18^\circ$  betrug für das Tetramminsatz ca. 200 und für das Pentamminsatz ca. 50.

f) Es wurden die Löslichkeitsbestimmungen von D. W. HORN von Diammin- und Tetramminkupprirhodanid in Ammoniakwasser bei  $25^\circ$  diskutiert.

g) Es wurden Löslichkeitsbestimmungen mit Tetramminkuprinitrat in Ammoniakwasser, das in Beziehung auf Ammoniumnitrat 2-molar war, bei  $18^\circ$  ausgeführt. Die Löslich-

keitsversuche stimmten qualitativ gut mit dem Tetrammin-Pentammin-Gleichgewicht überein, eine quantitative Übereinstimmung bestand aber nur bei kleinen Ammoniakkonzentrationen. Das Löslichkeitsprodukt des Tetramminsalzes  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] [\text{NO}_3]^2$  lag bei Konzentrationen an freiem Ammoniak von 0,005 bis 0,5 bei 0,6, es nahm aber bei höherer Ammoniakkonzentration ab und betrug in 10-molarem Ammoniakwasser nur noch 0,13. Einige Löslichkeitsversuche mit Bariumnitrat in 2-molarem Ammoniumnitrat legten klar, dass auch das Löslichkeitsprodukt dieses Salzes mit steigender Ammoniakkonzentration in ähnlicher Weise fällt, und es liegt deshalb die Vermutung nahe, dass es sich in beiden Fällen um eine Aussalzungswirkung des Ammoniaks handelt.

h) Es wurden die Absorptionsspektren von 11 Kupriammoniaklösungen in 2-molarem Ammoniumnitrat gemessen. In den gemessenen Lösungen variierte das Verhältnis von Ammoniak zu Kupfer von 0 bis weit über 4. Mit Hilfe der bekannten Komplexitätskonstanten wurden aus den gemessenen Mischungsspektren die Absorptionsspektren der einzelnen Amminkupriionen berechnet. Um das ganze Material auszunutzen, wurden die Messungen mittels der Methode der kleinsten Quadrate ausgeglichen. Die berechneten Absorptionsspektren zeigten eine selektivere Absorption als die direkt gemessenen Mischungsspektren. Sie befriedigten innerhalb der Versuchsgenauigkeit das gesamte experimentelle Material.

i) Aus den berechneten Absorptionsspektren geht hervor, dass die Konstitution des Pentammin-ions artverschieden von der Konstitution der übrigen Amminkupriionen ist. So wird das Absorptionsmaximum vom Kupriion zum Tetrammin-ion je Ammoniakmolekül um ca.  $35 \cdot 10^{12}$  Frequenzen gegen

Blau, vom Tetrammin- zum Pentammin-ion dagegen um ca.  $35 \cdot 10^{12}$  Frequenzen nach Rot verschoben.

Herrn Professor, Dr. NIELS BJERRUM möchte ich an dieser Stelle meinen Dank für die Erlaubnis zur Ausführung dieser Arbeit im chemischen Laboratorium der Kgl. tierärztlichen und landwirtschaftlichen Hochschule aussprechen.

Bemerkung bei der Korrektur. Nach der Einlieferung dieser Arbeit zur Gesellschaft ist eine Arbeit von F. ROSENBLATT (Zeitschr. anorg. Chem. 204 (1932) 351) erschienen, in welcher auch die Existenz des Pentamminkuprikomplexes nachgewiesen wird. Die von ROSENBLATT angegebene Stabilität dieses Komplexes steht in guter Übereinstimmung mit der hier gefundenen.

---

## INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
A. Einleitung .....	3
B. Optische Bestimmung der Pentamminkonstante .....	5
1. Methode .....	5
2. Das Hauptmaterial .....	7
3. Berechnung der Pentamminkonstante .....	11
4. Diskussion der Pentamminkonstante .....	14
5. Über die Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes für die Ammin-kuprikomplexe .....	19
6. Optische Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Pentamminkonstante .....	23
7. Die Absorptionskurven des Pentammin- und des Tetrammin-kuprikomplexes .....	26
8. Weigert's Normallösung für photometrische Messungen .....	28
C. Löslichkeitsversuche mit Amminkupralsalzen .....	30
1. Die Löslichkeitskurven für Tetrammin- und Pentamminkupri-chlorid bei 18° .....	30
a. Löslichkeitsbestimmungen .....	31
b. Diskussion der Löslichkeitsbestimmungen .....	34
2. Diskussion der Horn'schen Löslichkeitsbestimmungen von Diammin- und Tetramminkuprinhodanid .....	37
3. Löslichkeit von Tetramminkuprinitrat in 2-molarem Ammoniumnitrat bei verschiedener Ammoniakkonzentration .....	39
a. Löslichkeitsbestimmungen .....	39
b. Diskussion der Löslichkeitsbestimmungen .....	41
D. Die Absorptionsspektren der Amminkupriionen .....	46
1. Lichtabsorptionsmessungen .....	46
2. Berechnung der Absorptionskurven .....	51
3. Diskussion der Spektren der Amminkupriionen .....	58
E. Zusammenfassung .....	59

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.  
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **XI**, 11.

---

# DANNELSEN AF AMMONIAK VED ELEKTRONSTØD

AF

E. BUCH ANDERSEN



KØBENHAVN

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

1932



**I**et tidligere Arbejde<sup>1</sup> blev det forsøgt at studere Mekanismen af en kemisk Reaktion i Gasfase, idet den til Processen fornødne Aktiveringsenergi skulde tilføres Molekylerne ved Elektronstød. Det blev fundet, at Dannelsen af Ammoniak af Komponenterne var egnet til en saadan Undersøgelse, og at man ved at paavirke en Kvælstof-Brint Blanding med Elektroner fra en Glødekatode kunde faa dannet Ammoniak, medens den glødende Wolframtraad alene ikke i mærkbar Grad reagerede med Luftblandingen under de anvendte Forsøgsbetingelser.

De væsentlige Resultater i dette Arbejde er senere blevet verificeret gennem forskellige Undersøgelser fra anden Side<sup>2</sup>. Man har endvidere anstillet teoretiske Betragtninger om Reaktionens Natur, men er ingenlunde naaet til Klarhed i dette Spørgsmaal. Et større sammenhængende Eksperimentarbejde af Forf.<sup>3</sup> tilvejebragte heller ikke Materiale af afgørende Karakter til Belysning af Processens enkelte Trin.

Blandt de i Henvisningen nævnte Forskere er der med en enkelt Undtagelse (CARESS og RIDEAL) Enighed om, at Reaktionen ved voksende Elektronenergier sætter ind ganske

<sup>1</sup> E. BUCH ANDERSEN. Zs. f. Phys. 10. 54. 1922.

<sup>2</sup> STORCH og OLSON. Journ. Am. Ch. Soc. 45. 1605. 1923. — CARESS og RIDEAL. Proc. Roy. Soc. A. 115. 684. 1927. — KUNSMAN. Phys. Rev. 31. 307. 1928. — BRETT. Proc. Roy. Soc. A. 129. 319. 1930. — KEITH BREWER og MILLER. Journ. Am. Ch. Soc. 53. 2968. 1931.

<sup>3</sup> E. BUCH ANDERSEN. Disputats. Kbh. 1926. I det følgende citeret som E. B. A. Disp.

skarpt ved Luftmassens Ionisationsspænding (ca. 17 Volt) og derefter vokser springvis. Denne Omstændighed viser nu straks, at man her staar overfor en Reaktion af speciel Karakter, idet den til Ionisationsspændingen svarende Aktiveringsenergi maa anses for at være alt for høj til ogsaa at gælde for den sædvanlige termiske Reaktion. Det var ikke muligt at skelne mellem Brintens og Kvælstoffets Ionisations-spændinger, men det kunde paa forskellig Maade sandsynliggøres, at Kvælstoffets Ionisation var den væsentlige Faktor.

Skønt altsaa Reaktionens Indtraeden er nøje knyttet til en Elektronhastighed lig med eller større end Ionisationsspændingen, kunde der dog anføres forskellige Grunde, som taler imod, at den kemiske Proces forløber over Ioner. Da nemlig Rekombination ude i Luftrummet under de givne Forsøgs-betingelser maa være en yderst sjælden Proces, kan de dannede positive Ioner kun aflades ved at komme i Berøring med Katoden, som har en Temperatur paa henimod  $2000^{\circ}$ , og af rent kemiske Grunde er det lidet sandsynligt, at et Ammoniakmolekyle eller eventuelle Mellemprodukter ved dets Dannelse skulde kunne taale et saadant Sammenstød uden Sønderdeling. Hertil kommer yderligere, at det ved masse-spektrografisk Undersøgelse<sup>1</sup> af de i Luftmassen dannede Ioner ikke lykkedes at paavise andre Produkter end dem, der ogsaa faas ved Elektronstød i ren Brint eller rent Kvælstof.

Tilsyneladende staar man her overfor et Paradoks. Man kunde imidlertid endnu tænke sig, at f. Eks. en  $N_2^+$ -Ion ved Stød mod den glødende Katode aflades og dissocieres, og at de frie Kvælstofatomer derpaa enten adsorberet paa Traaden eller efter at være diffunderet ud i Luftrummet reagerer med Brint. I saa Fald kan Ammoniakdannelsen kun i uegentlig Forstand kaldes en Reaktion

<sup>1</sup> E. B. A. Disp. 118.

ved Elektronstød. Det blev tidligere anset for eksperimentelt umuligt at prøve denne Hypotese. Hastigheden for Ammoniakkannelsen viser omtrentlig Proportionalitet med Elektronstrømstyrken, og det skønnedes, at det ikke vilde være muligt at opnå maalelige kemiske Effekter med de Elektronstrømme, som lader sig udløse fra en kold Katode. Fornylig er imidlertid dette Spørgsmaal taget op til Undersøgelse igen, og det har da vist sig, at Sagen eksperimentelt stiller sig væsentligt gunstigere end ventet. I nærværende Arbejde berettes om en Forsøgsrække over Ammoniakkannelsen ved Elektronstød i et Apparat, hvor Elektronerne frigøres fotoelektrisk fra en kold Katode.

Som Katodemateriale anvendtes Platin. Dette Metal er først fotoelektrisk følsomt for Kvarts-Ultraviolet, og den fotoelektriske Følsomhed overhovedet er ikke stor; men disse Ulempes maatte tages med af Hensyn til den kemiske Renlighed. Først anvendtes et Apparat, i hvilket Platinkatoden blev bestraaledt med Lyset fra en Kvarts-Kviksølvlampe gennem en paa Apparatet kittet Rude af Kvarts. I ca. 10 mm's Afstand fra Katoden og parallel med denne var anbragt et stormasket Platinnet, der tjente som Anode. Reaktionsprodukter blev frosset ud med flydende Luft, og Reaktionen kunde følges ved at maale Trykket i Apparatet paa et MacLeod Manometer. For at gøre Effekten saa stor som mulig var alle Apparatdeles og Tilledningsrørs Rumfang gjort saa smaa, som Forholdene tillod.

Ved Brugen af dette Apparat viste det sig nu for det første, at Platinets fotoelektriske Følsomhed i Løbet af den første Tid steg fra en ganske ringe Værdi op til en saadan Størrelse, at der uden Vanskelighed kunde arbejdes med Strømme paa  $10^{-5}$  Amp. Denne forøgede fotoelektriske Følsomhed skyldes Brint, som adsorberes i eller paa Platinet,

og er et velkendt fotoelektrisk Fænomen. Endvidere viste det sig, at der ved Indvirkning af Elektronstød paa en Blanding af Kvælstof og Brint foregik en Reaktion, som var led-saget af en Trykformindskelse. Der optraadte imidlertid tillige uvedkommende Trykændringer af generende Størrelse. Paa Grund af Kitningen ved Kvartsruden kunde Apparatet ikke varmes under Udpumpningen, og det var derfor umuligt med denne Anordning at foretage blot nogen-lunde nøjagtige Maalinger. Det kunde dog med Sikkerhed ses, at Reaktionen hidrørende fra Elektronstødene ikke afhang paa samme karakteristiske Maade af Luftblandingens Kvælstofindhold som Ammoniakdannelsen i Glødetraads-apparaterne<sup>1</sup>.

For at muliggøre nøjagtigere Maalinger blev der derefter konstrueret et Apparat af sammenblæst Kvarts og Glas. Dets Indretning er vist i Fig. 1. Reaktionsrummet *R* er et fladt cylindrisk Kammer af klar Kvarts, i hvilket der er anbragt en cirkulær Platinplade *P*, der tjener som Katode, og et Platinnet *N* med Maskevidde paa 10 mm, som er Anode, og gennem hvilket Katoden bestraales. Gennem Røret *A*, som bestaar af Kvarts i den ene Ende og Glas i den anden, er Kvartskammeret sammenblæst med den øvrige Del af Apparatet, der er af Glas. Ved Hjælp af to andre Kvarts-Glasrør er Elektrodetilledningerne ført ind. Røret *B* kan under Forsøgene køles med flydende Luft. Resten af Apparatet er et sædvanligt MacLeod Manometer. Røret *D* fører gennem Haner til henholdsvis et Vakuumbog og et Trykreservoir, der tjener til at bevæge Kviksølvet. Røret *C* fører til Gasreservoir og Pumpe. Naar Apparatet udpumpes eller fyldes med Luftblanding, stilles Kviksolv-overfladen ved *a*; under Forsøgene stilles den ved *b*, saa-

<sup>1</sup> E. B. A. Disp. 73.

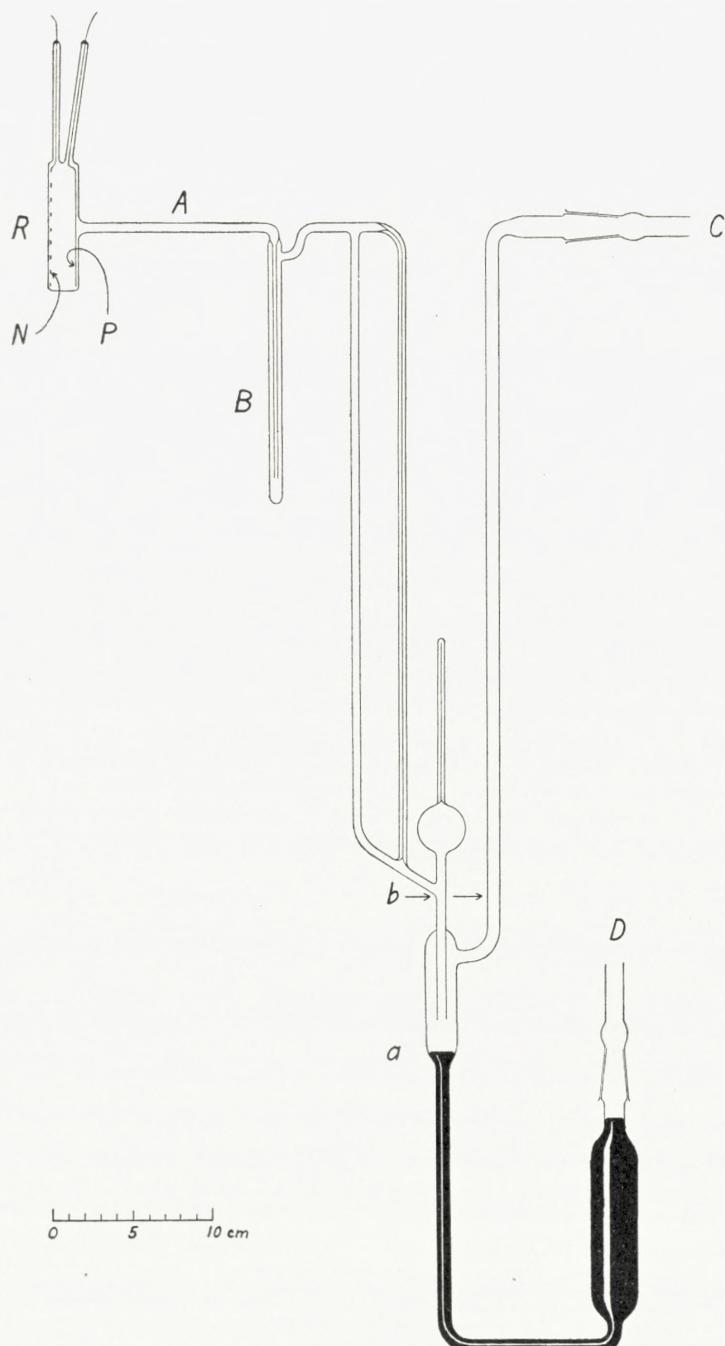


Fig. 1.

ledes at den i Apparatet indesluttede Luftmasse (ca. 60 cm<sup>3</sup>) er helt afspærret fra Hanefedt. Med denne Anordning lykkes det under Anvendelse af en Strøm paa  $10^{-5}$  Amp. at naa et klart Resultat.

For at afgøre om den iagttagne Trykforminskelse skyldes en Dannelse af Ammoniak, anvendtes den samme Frem-

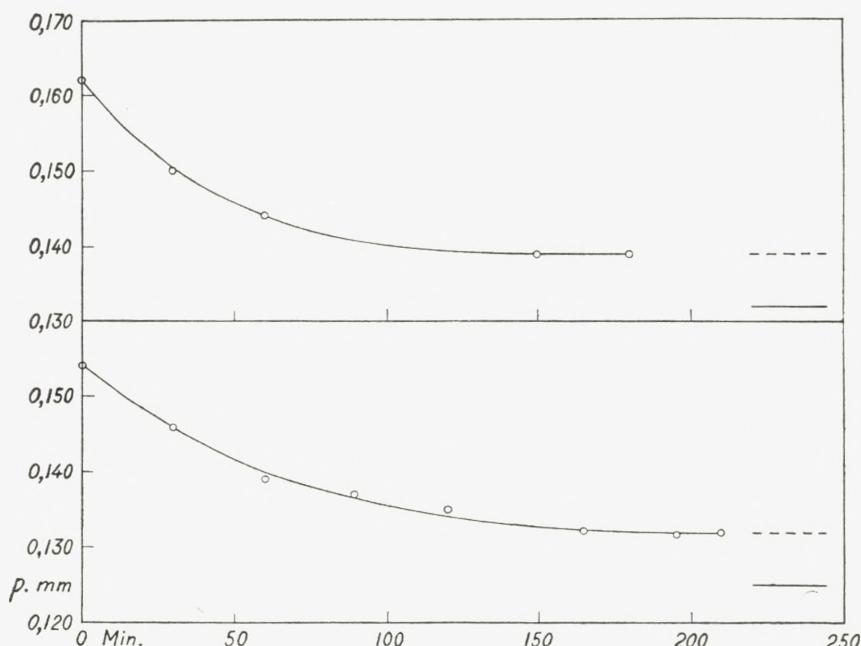


Fig. 2.

gangsmaade som i den tidligere Undersøgelse, nemlig at lade Reaktionen løbe til Ende i en ikke-støkiometrisk Luftblanding og bestemme det Tryk, ved hvilket Processen standser. I en Række Forsøg viste det sig da, at Reaktionen hører op, naar der er indtraadt en Trykforminskelse lig Brintens Partialtryk i Blandingen. Fig. 2 gengiver grafisk to af disse Bestemmelser.

Totaltrykket i Apparatet (i mm Hg) er afsat som Ordinat, Tiden som Abscisse; begge Kurver refererer sig til en Luft-

blanding med 14 % Brint og en accelererende Spænding paa 90 Volt. Den punkterede vandrette Linie til høje for hver Kurve angiver det Tryk, ved hvilket Processen skal ophøre, saafremt kun Brinten forbruges, medens den optrukne vandrette Linie nedenunder angiver Slutningstrykket under Forudsætning af, at Brint forener sig med Kvælstof i Forholdet 3 : 1 og forsvinder fra Gasfasen. Det ses ganske tydeligt, at der kun har været Tale om en Okklusion af

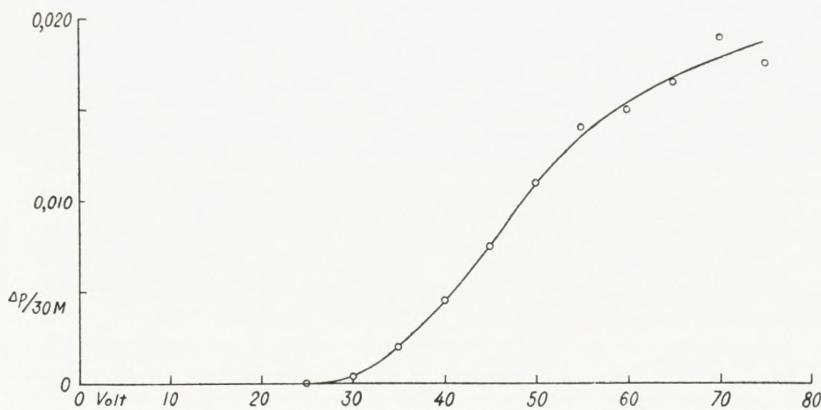


Fig. 3.

Brint, samt at der indenfor Maalenjagtigheden (0.0005 mm Hg) ikke har fundet nogen Ammoniakdannelse Sted i de Tidsrum, Forsøgene har strakt sig over, da Kurverne ellers vilde gaa ned under den punkterede Grænse-linie. At det virkelig er Brinten, som forsvinder, viser sig yderligere derved, at en saadan Trykformindskelse som Følge af Elektronstød ogsaa kan faas i ren Brint, endog uden Anvendelse af flydende Luft, medens der i rent Kvælstof under samme Forhold ikke iagttages nogen Trykændring hverken med eller uden flydende Luft.

Hvad der sker med Brinten er ikke opklaret. Processen synes ikke at indtræde skarpt ved nogen bestemt Elektron-

hastighed. Reaktionen begynder at blive mærkbar ved ca. 30 Volt, og Reaktionshastigheden stiger derfra jævnt med voksende Elektronenergi.

Fig. 3 viser Reaktionshastigheden, maalt ved Trykfaldet (i mm Hg) i 30 Minutter, som Funktion af den accelererende Spænding og ved en Strømstyrke paa  $10^{-5}$  Amp. Kurven

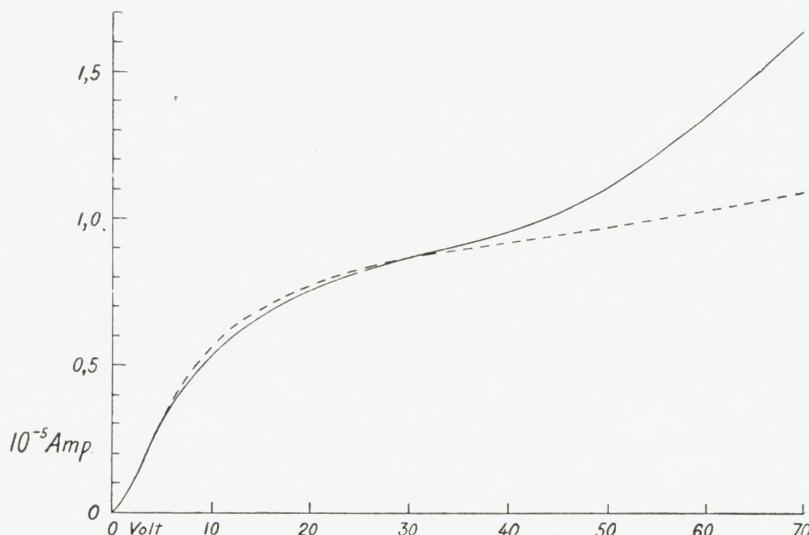


Fig. 4.

er optaget for en støkiometrisk Luftblanding med et Totaltryk paa ca. 0,150 mm Hg. Ionisationsspændingen eller andre karakteristiske Potentialer giver sig ikke til Kende i Kurvens Forløb. Men Reaktionen er dog utvivlsomt knyttet til en Ionisation i Luftmassen. I Fig. 4 viser den punkterede Kurve Apparatets Karakteristik ved et Tryk paa 0,0005 mm Hg af støkiometrisk Blanding. Den optrukne Kurve viser Karakteristiken under ellers samme Forhold, men med støkiometrisk Blanding af 0,150 mm's Tryk i Apparatet. I elektrisk Henseende repræsenterer Anordningen jo en gasfyldt fotoelektrisk Celle, der som bekendt ikke kan

give Mætningsstrøm, men derimod paa Grund af Ionisationen har en med Spændingen stadig stigende Karakteristik. Ionisationsspændingen (ved 15,4 Volt) mærkes slet ikke, da Katoden har saa stor Overflade, at Rumladningen ikke kan gøre sig gældende. Men fra 15,4 Volt og opefter maa en Del af den maalte Strøm skyldes positive Ioner, og denne Del maa af rumgeometriske Grunde vokse med Spændingen. Ved ca. 30 Volt begynder den optrukne Kurve at fjerne sig fra den punkterede, d. v. s. omrent ved denne Spænding naar Strømmen hidrørende fra de positive Ioner en mærkbar Størrelse. Omrent ved samme Spænding tager Okklusionen af Brint sin Begyndelse, hvilket tyder paa en Sammenhæng mellem de to Fænomener.

Det maa vel betragtes som sandsynligt, at de i Luftpummet dannede  $H_2^+$ -Ioner ved Anslaget mod Katoden adsorberes paa eller i denne (clean up) eller ved Afladningen dissocieres, hvorefter de frie Brintatomer diffunderer ud og adsorberes paa Apparatvæggene. Da denne Proces slet ikke mærkedes i Glødetraadsapparaterne, er den første Mulighed vel den sandsynligste. Reaktionen var, som det fremgaar af Fig. 3, sædeles reproducerbar, og nogen Art af Mætning blev ikke iagttaget i det Tidsrum, Forsøgene strakte sig over.

De eksperimentelle Resultater i nærværende Arbejde maa i høj Grad modifcere Tydningen af tidlige Forsøg over Ammoniakdannelse i Apparater med Glødetraad. Dennes Tilstedeværelse er aabenbart en væsentlig Forudsætning for Ammoniakdannelsen, som altsaa kun indirekte er en Elektronstødreaktion. Da ingen tidlige Teori for Processens Mekanisme<sup>1</sup> har taget dette Forhold i Betragtning,

<sup>1</sup> E. B. A. Disp. 89. — OLSON. Journ. Am. Ch. Soc. 48. 1298. 1926.  
CARESS og RIDEAL. Proc. Roy. Soc. A. 115. 684. 1927. — KEITH BREWER og MILLER. Journ. Am. Ch. Soc. 53. 2968. 1931.

maa de alle tages op til Revision. Til Gengæld er Ionisations-spændingens Betydning som kritisk Potential for Processen blevet forstaaelig, ligesom det ogsaa er opklaret, hvorfor der ikke massespektrografisk kunde eftervises ladede Reaktionsprodukter.

Det maa stadig betragtes som overvejende sandsynligt, at Dannelsen af Kvælstofioner er det første væsentlige Led i Processen (jvnf. dog CARESS og RIDEAL<sup>1</sup>). Nærværende Forsøg viser, at disse Ioner ikke reagerer med Brint under de givne eksperimentelle Betingelser. Derimod bliver en Reaktion mulig, naar Ionerne har stødt sammen med Glødetraaden. Man kan da tænke sig enten, at Afladningen under disse Forhold er ledsaget af en Dissociation, og at de frie Kvælstofatomer reagerer ude i Luftrummet, eller at Reaktionen er knyttet til selve Traadoverfladen. Der foreligger for Tiden intet Materiale, som tillader en sikker Afgørelse mellem disse to Muligheder. Videre Forsøg, i hvilke Reaktionens Kinetik tages op til fornyet Behandling, er blevet nødvendige. Betydningen af Brintens Ionisation trænger ogsaa til nærmere Belysning.

Fra Undersøgelser over aktivt Kvælstof, der delvis bestaar af frie Atomer, vides det, at Kvælstofatomer kun i ringe Grad reagerer med Brintmolekyler (under Dannelsel af Hydrazin), men derimod let danner Ammoniak med Brintatomer (STEINER<sup>2</sup>, LEWIS<sup>3</sup>). Dette tyder i Retning af enten, at ogsaa Brinten maa ioniseres og dissocieres, eller at Reaktionen finder Sted ved Traadoverfladen; den rent termiske Brinthdisociation leverer næppe et tilstrækkeligt Antal Brintatomer. Glødetraadens Betydning for Processen

<sup>1</sup> CARESS og RIDEAL. I. c.

<sup>2</sup> STEINER. Zs. f. Elektroch. 36. 807. 1930.

<sup>3</sup> LEWIS. Journ. Am. Ch. Soc. 50. 27. 1928.

understreges forøvrigt allerede ved en tidligere Iagttagelse af STORCH og OLSON<sup>1</sup>. De finder, at tynde Glødetraade under ellers samme Forhold giver bedre Ammoniakudbytte end tykke, og mener at staa overfor en Virkning af Rumladningen. Paa Baggrund af nærværende Arbejdes Resultater kan man ogsaa heri se en Virkning af de tynde Traades højere Temperatur.

En Ammoniakdannelse som ren Elektronstødreaktion har der altsaa slet ikke været Tale om ved noget af de foran citerede Arbejder, og denne Kendsgerning stemmer godt med forskellige andre Forhold. F. Eks. faas efter BUSSE og DANIELS<sup>2</sup> ved Behandling af en Kvalstof-Brint Blanding med Elektroner fra et Coolidge-Rør kun en ganske ringe og for Maalinger utilgængelig Ammoniakdannelse. Endvidere har WARBURG og RUMP<sup>3</sup> paavist, at Ammoniakdannelsen i et Siemens-Rør hovedsagelig foregaar ved Karvæggen, og at Udbyttet pr. Coulomb er eksceptionelt lille i Sammenligning med andre Reaktioner i Siemens-Røret. Derimod faar LIND og BARDWELL<sup>4</sup> Ammoniak i godt Udbytte (0,2—0,3 Molekyler pr. Ionpar) ved at paavirke en Kvalstof-Brint Blanding med  $\alpha$ -Partikler. Dette sidste viser i Overensstemmelse med andre Undersøgelser, at Ammoniakdannelse som homogen Reaktion er mulig, naar Bedtingelserne for Dannelsen af frie Atomer i tilstrækkelig Mængde er til Stede.

Med en Apparatur som den, der er beskrevet i dette Arbejde, kan man undersøge en Række Systemer, som ikke kunde behandles i et Apparat med glødende Katode, og det vil være af Interesse at søge efter en Reaktion, der egner

<sup>1</sup> STORCH og OLSON. Journ. Am. Ch. Soc. 45. 1605. 1923.

<sup>2</sup> BUSSE og DANIELS. Journ. Am. Ch. Soc. 50. 3284. 1928.

<sup>3</sup> WARBURG og RUMP. Zs. f. Phys. 40. 557. 1926.

<sup>4</sup> LIND og BARDWELL. Journ. Am. Ch. Soc. 50. 745. 1928.

sig til Studiet af den rene Elektronstod-Aktivering. Paa Forhaand kan det siges, at et saadant System (saafremt der anvendes Platinkatode) ikke maa indeholde fri Brint og naturligvis ikke maa være fotokemisk følsomt for Kvarts-Ultraviolet; for at faa en maalelig Virkning maa endvidere de aktiverede Molekylers Levetid mindst være af Størrelsesordenen  $10^{-5}$  Sek., eller ogsaa maa der kunne dannes Reaktionskæder. Endelig maa Reaktionen kunne følges manometrisk. Skulde det lykkes at finde en Proces, som opfylder disse Betingelser, og som lader sig iværksætte ved Elektronstød, vil det efter al Sandsynlighed vise sig, at Ionisationsspændingen ikke har den fundationale Betydning, som den havde ved Ammoniakdannelsen i Glødetraadsapparaterne.

### Resumé.

Tidlige Undersøgelser over Ammoniakdannelsen ved Elektronstød i Apparater med Glødetraad viste, at Processen begynder, naar de stødende Elektroner har Energi nok til at ionisere Kvælstof-Brint Blanding. Ladede Reaktionsprodukter kunde ikke eftervises massespektrografisk.

Ammoniakdannelse kan slet ikke paavises, naar en Kvælstof-Brint Blanding udsættes for Stød af Elektroner, der udløses fotoelektrisk fra en kold Platinkatode. Ved tilstrækkelig Elektronenergi sker der en Okklusion af Brint alene.

Den glødende Wolframtraads Nærværelse er altsaa en væsentlig Betingelse for Ammoniakdannelsen ved Elektronstød. Herved bliver Ionisationsspændingens Betydning som kritisk Potential for Processen forstaaelig.

Februar 1932.

*Den polytekniske Læreanstalts  
kemiske Laboratorium A.*