

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **XII**, 1.

---

GENERAL BASIC CATALYSIS ON THE  
ISOMERISATION OF NITROMETHANE

THE DISSOCIATION OF PSEUDO-ACIDS

BY

KAI JULIUS PEDERSEN



KØBENHAVN

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

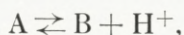
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI A/S

1932





According to BRØNSTED's<sup>1</sup> definition of acids and bases any neutral molecule or ion which can split off a proton is called an acid, and any neutral molecule or ion which can take up a proton is called a base. When



A is an acid and B the corresponding base. The proton being unable of independent existence, an acid can only give off a proton to a base. Thus the characteristic acid and base function is the transference of protons from the acid to the base. BRØNSTED<sup>2</sup> calls this a protolytic reaction.

It has been found, especially by BRØNSTED and his coworkers, that many reactions are catalyzed by acids or bases in general, that is, all sufficiently strong acids or bases catalyze, and the effect increases with increasing acid or basic strength. BRØNSTED<sup>3</sup> has developed a theory of general acid and basic catalysis. According to this the velocity depends on the velocity of transference of protons between the substrate and the catalyst.

One of the best known forms of reversible isomerisation is that characterized by the change of position in the

<sup>1</sup> BRØNSTED, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 42 (1923) 718.

<sup>2</sup> BRØNSTED, *Z. angew. Chem.* 43 (1930) 229.

<sup>3</sup> BRØNSTED, "Om Syre- og Basekatalyse" *Festskrift. University of Copenhagen.* (1926). — *Chem. Reviews* 5 (1928) 231. — *Trans. Faraday Soc.* 24 (1928) 630.

molecule of a hydrogen atom. LOWRY<sup>1</sup> has called this form of isomerism prototropy.

From the work in this field it seems justified to conclude that the hydrogen atom cannot move spontaneously from one place in the molecule to the other. Isomerisation can only take place in the presence of an acid and a base. The prototropic molecule gives off a proton to the base and receives one in another place of the molecule from the acid. In addition, a rearrangement of valency electrons in the molecule takes place. This point of view has been discussed more thoroughly in another paper which is ready for publication. Thus the prototropic change depends on protolytic reactions. Consequently prototropic isomerisations show general acid or basic catalysis or both. This has been experimentally established in a number of cases. The mutarotation of glucose<sup>2</sup> and the enolisation of acetone<sup>3</sup> are catalyzed by both acids and bases. The enolisation of acetoacetic ester and acetoacetic acid are only catalyzed by bases.<sup>4</sup>

In this paper it is shown that the prototropic isomerisation of aliphatic nitrocompounds to the aci-form



is catalyzed by bases in general.

JUNELL<sup>5</sup> has studied the velocity of bromination and chlorination of nitromethane, mono- and di-bromo nitromethane and secondary nitropropane in 1 n. hydrogen halide.

<sup>1</sup> LOWRY, Chem. Reviews 4 (1927) 231.

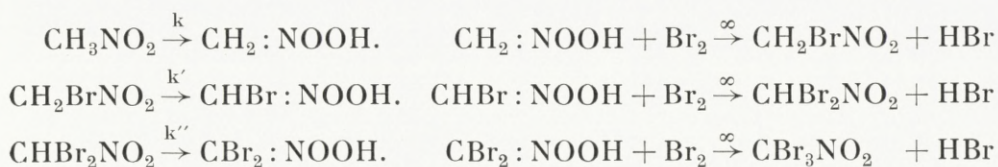
<sup>2</sup> BRÖNSTED and GUGGENHEIM, J. Amer. Chem. Soc. 49 (1927) 2554.

<sup>3</sup> DAWSON, J. Chem. Soc. (1929) 1217.

<sup>4</sup> PEDERSEN, Ber. om 18. skandinaviske Naturforsker møde (1929) 451 and yet unpublished work.

<sup>5</sup> JUNELL, Z. physik. Chem. A 141 (1929) 71.

He finds that the reaction is always of the first order with respect to the nitrocompound. The velocities of bromination and chlorination are the same, and the concentration of the halogen is without influence. Consequently, it must be assumed that the velocity is determined by the unimolecular rearrangement of the nitrocompound to the aci-form, which takes up halogen instantaneously. According to JUNELL the rate of bromination of nitromethane is determined by three consecutive unimolecular reactions. The ratio of their constants  $k$ ,  $k'$  and  $k''$  is approximately 1 : 270 : 13000. The mechanism is assumed to be



JUNELL found for the first step at  $69.85^\circ$   $k = 36 \cdot 10^{-5}$ , at  $59.93^\circ$   $k = 14 \cdot 10^{-5}$  and at  $49.91^\circ$   $k = 4.9 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{min}^{-1}$ ). From this we find by extrapolation, if we assume that the heat of activation is independent of the temperature, at  $20^\circ$   $k = 1.4 \cdot 10^{-6}$  or  $k^* = 0.6 \cdot 10^{-6}$ . By an asterisk we denote that the constant has been calculated by means of decadic logarithms. Thus  $k^* = 0.4343 k$ .

In the present paper are described some very rough determinations of the velocity of bromination of nitromethane in solutions of acetic acid + sodium acetate, glycolic acid + sodium glycolate and chloroacetic acid + sodium chloroacetate. The experiments were carried out at room temperature in wide cylindrical weighing glasses with ground glass stoppers. The nitromethane was purified by distillation (b.p.  $100.7^\circ$ - $100.9^\circ$ ). Nitromethane solution and buffer solution were mixed. The reaction was started by adding a certain



volume of bromine water of known strength. The time  $t$  in minutes from the start to the disappearance of the brown colour was determined. The volume during the reaction was always 50 cc. The results are given in the Tables 1—5.  $c$  is the initial concentration of nitromethane, and  $x$  that of bromine in equivalents per l.

Table 1.

Bromination of nitromethane. Temp.  $22^\circ$  (in No. 1 about  $20^\circ$ ).

Nr.	(CH <sub>3</sub> COOH)	(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Na)	$c$	$x \cdot 10^3$	$t$	$k_B^* 10^3$
1	0.00	0.00	0.105	7.4	4560	..
2	0.20	0.20	0.105	7.4	17	1.5
3	0.10	0.10	0.105	7.4	36	1.4
4	0.20	0.20	0.105	7.4	17.5	1.5
5	0.20	0.20	0.070	7.4	28.5	1.4
6	0.60	0.20	0.070	7.4	28.5	1.4
7	0.20	0.20	0.105	7.4	17.5	1.5
8	0.20	0.20	0.070	5.0	17.5	1.5

In Exp. 1 (Table 1) nitromethane was brominated at about  $20^\circ$  in water without addition of a catalyst. The reaction is extremely slow. It is possible to calculate a very rough value of the constant  $k$ , when we use the result found by JUNELL that  $k'' > k' \gg k$ , that is, the rearrangement of the nitromethane is instantaneously followed by a disappearance of 6 atoms of bromine per mole nitromethane. From Exp. 1 we thus find

$$k^* = \frac{1}{4560} \log \frac{0.1050}{0.1050 - \frac{1}{6} 0.0074} = 10^{-6}.$$

From JUNELL's determination in 1 n. HBr was calculated  $k^* = 0.6 \cdot 10^{-6}$  at  $20^\circ$ . A better agreement could not be expected.

In Exps. 2—8 the rate of bromination was determined in different acetic acid - sodium acetate solutions. In Exps. 2 and 3 the initial concentrations of nitromethane and bromine were the same as in Exp. 1. The velocity is several hundred times as great. The experiments show that the velocity at constant hydrogen ion concentration is proportional to the acetate concentration.

Exps. 4 and 5 show that the velocity in a given acetate buffer is proportional to the nitromethane concentration.

Exps. 5 and 6 show that the concentration of acetic acid at constant acetate concentration is without influence. Consequently, the hydrogen and hydroxyl ion concentration of the buffer are without influence as long as the acetate concentration is kept constant.

Exps. 7 and 8 show, that the bromine which is decolourized in a certain time in a given acetate buffer is proportional to the nitromethane concentration. From this result and the fact that the reaction is of first order with respect to nitromethane it follows that the concentration of bromine is without influence on the velocity of bromination in the buffer solution.

In Exps. 1—8 it is established that acetate ions have a very marked catalytic effect on the rearrangement of the nitromethane, while acids do not catalyze. In the last column of Table 1 the catalytic constant  $k_B^* = k^*/(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)$  has been calculated from the experiments. The constancy of  $k_B$  shows that the experiments agree among themselves.  $k^*$  has been calculated by means of the equation

$$k^* = \frac{1}{t} \log \frac{c}{c - \frac{x}{6}} \quad (1)$$

that is, we have assumed that here, as in 1 n. HBr, the rearrangement of mono- and di-bromo nitromethane are practically instantaneous compared with that of nitromethane.

Table 2.

Bromination of nitromethane in  
0.30 m  $\text{CH}_3\text{COOH} + 0.30 \text{ m } \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$  at  $22^\circ$ .  $c = 0.0210$ .

$x \cdot 10^3$	t	$\log \frac{c}{c - \frac{x}{6}}$	$k \cdot 10^5$
1.48	11	0.0052	47
4.44	36	0.0156	43
8.88	76	0.0317	42
13.22	121	0.0485	40

Mean value  $k^* = 43 \cdot 10^{-5}$ .  $k_B^* = 1.4 \cdot 10^{-3}$  ( $22^\circ$ ).

In Table 2  $k_B^*$  for the acetate ion has been calculated from 4 experiments in  $0.30 \text{ m } \text{CH}_3\text{COOH} + 0.30 \text{ m } \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$  at  $22^\circ$ . The value agrees well with that found in Table 1.

Table 3.

Bromination of nitromethane in  
 $0.60 \text{ m } \text{CH}_3\text{COOH} + 0.60 \text{ m } \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$  at  $20^\circ$ .  $c = 0.0192$ .

$x \cdot 10^3$	t	$\log \frac{c}{c - \frac{x}{6}}$	$k \cdot 10^5$	$10^5 \frac{1}{t} \log \frac{c}{c - \frac{x}{2}}$	$10^5 \frac{1}{t} \log \frac{c}{c - \frac{x}{4}}$
8.87	50	0.0348	70	229	107
17.7	104	0.0727	70	258	109
26.6	161	0.1139	71	318	115
35.5	237 <sup>1</sup>	0.1598	(67)	474	114
44.3	319 <sup>1</sup>	0.2111	(66)	$\left(c < \frac{x}{2}\right)$	117

Mean value  $k^* = 70 \cdot 10^{-5}$ .  $k_B^* = 1.17 \cdot 10^{-3}$  ( $20^\circ$ ).

<sup>1</sup> The solution was opaque at the end of the experiment.



Table 3 contains the results of 5 experiments in 0.60 m  $\text{CH}_3\text{COOH} + 0.60 \text{ m } \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$  at  $20^\circ$ . The constancy of  $k$  calculated by means of equation (1) is good. In the two last experiments, where rather much bromine was taken up, the solutions were opaque at the end of the experiments. From the value of  $k^*$  we calculate  $k_B^* = 1.17 \cdot 10^{-3}$  at  $20^\circ$ . In order to compare this result with that at  $22^\circ$  we assume that the temperature coefficient of the acetate catalysis is the same as that found in 1 n. HBr by JUNELL. From the experiments in Table 3 we then find  $k_B^* = 1.5 \cdot 10^{-3}$  at  $22^\circ$  in good agreement with the values found in the other acetate solutions. It has thus been shown that  $k_B^*$  is constant even when the acetate concentration varies from 0.1 to 0.6 m.

In addition to using equation (1)  $k^*$  in Table 3 has been calculated according to the assumption that the nitromethane is brominated to mono- or di-bromo nitromethane instead of tri-bromo nitromethane. The results are given in the two last columns of the table. The first assumption is disproved,  $\frac{1}{t} \log \frac{c-x}{c-\frac{x}{2}}$  being not constant. Furthermore, in the last experiment more bromine than corresponds to monobromo nitromethane has been used. The experiments are not accurate enough to disprove the second possibility. However, it seems most probable that also in acetate solutions the rearrangement of mono- and di-bromo nitromethane are so much quicker than that of nitromethane, that only the latter determines the rate of disappearance of 6 atoms of bromine per mole of nitromethane.

In the Tables 4 and 5 are given the results of similar experiments in glycolate and chloroacetate buffers. Also there  $k^*$  was found to be proportional to the basic component



Table 4.

Bromination of nitromethane in glycollic acid - sodium glycolate solutions at 20°.  $c = 0.0516$ .

(CH <sub>2</sub> OHCOOH)	(CH <sub>2</sub> OHCO <sub>2</sub> Na)	$\times 10^3$	t	$k^* 10^5$	$k_B^* 10^4$
0.109	0.145	2.40	71	4.8	3.3
0.109	0.145	7.57	250	4.3	3.0
0.109	0.145	12.70	450	4.2	2.9
0.075	0.087	7.57	390	2.8	3.2

Mean value  $k_B^* = 3.1 \cdot 10^{-4}$ .

Table 5.

Bromination of nitromethane in chloroacetic acid - sodium chloroacetate solutions at 20°.  $c = 0.1032$ .

(CH <sub>2</sub> ClCOOH)	(CH <sub>2</sub> ClCO <sub>2</sub> Na)	$\times 10^3$	t	$k^* 10^5$	$k_B^* 10^5$
0.52	0.47	2.46	61	2.8	6.0
0.52	0.47	7.62	173	3.1	6.6
0.52	0.47	12.78	283	3.2	6.8
0.31	0.28	7.68	298	1.8	6.4

Mean value  $k_B^* = 6.5 \cdot 10^{-5}$ .

of the solution. It is seen that the catalytic effect decreases rapidly with decreasing basic strength of the catalyst (Table 7).

In the theory of general basic catalysis, the reaction in water without added catalyst is ascribed to the basic catalysis of the water. If we assume that the concentration of the water is 55.5, the catalytic constant of water is roughly  $k_{H_2O}^* = 10^{-6}/55.5$ .

The simplest explanation of the general basic catalysis on the isomerisation of nitromethane is that the reaction measured is the transference of protons from the nitromethane to the basic catalyst, that is, its velocity of dissociation in

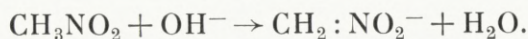
Table 6.

The reaction between nitromethane and hydroxyl ions. From conductivity measurements of HANTZSCH and VEIT in  $\frac{1}{16}$  m  $\text{CH}_3\text{NO}_2 + \frac{1}{16}$  n  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  at  $0^\circ$ .

t	0	1	2	3	4	15	20
$\mu$ .....	(122)	54.1	50.9	48.9	47.8	45.7	45.7
$ak_{\text{OH}^-}$ .....	..	8.1	6.8	7.6	8.8	..	..

Mean value  $ak_{\text{OH}^-} = 8$ .

the presence of the base. The neutralization of nitromethane with hydroxyl ions is a reaction of the same type, but is much quicker owing to the great basic strength of the hydroxyl ion. HANTZSCH and VEIT<sup>1</sup> have found that the velocity of neutralization of nitromethane is not immeasurably great. They have followed the decrease with the time of the conductivity of  $\frac{1}{16}$  m  $\text{CH}_3\text{NO}_2 + \frac{1}{16}$  n  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  at  $0^\circ$ . From their values of the equivalent conductivity  $\mu$ , which are given in Table 6, it is possible to get a rough estimation of the velocity constant of the reaction



The value of  $\mu$  at  $t = 0$  is the equivalent conductivity of  $\frac{1}{16}$  n  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  at  $0^\circ$ . This value has been found by extrapolation to  $0^\circ$  of the values given in "International Critical Tables" VI (1929) 246. If we call the initial concentration of undissociated nitromethane  $c$ , and the concentration at the time  $t$   $x$ , the following equation holds

$$k_{\text{OH}^-} = \frac{1}{t} \frac{1}{a} \frac{x}{a - x}.$$

<sup>1</sup> HANTZSCH and VEIT, Ber. Deutschen Chem. Ges. 32 (1899) 615.

If we denote by  $\mu_t$  the equivalent conductivity at the time  $t$ , we have

$$\frac{\mu_0 - \mu_t}{\mu_t - \mu_\infty} = \frac{x}{a - x}.$$

Consequently,

$$ak_{\text{OH}^-} = \frac{1}{t} \frac{\mu_0 - \mu_t}{\mu_t - \mu_\infty}.$$

In the third line of Table 6  $ak_{\text{OH}^-}$  has been calculated from this equation.  $ak_{\text{OH}^-}$  is approximately constant. The mean value is 8. We thus find at  $0^\circ$   $k_{\text{OH}^-}^* = 0.4343 \cdot 16 \cdot 8 = 56$ . In order to compare it with the catalytic constants found in this paper we must know its value at  $20^\circ$ . If we assume that the temperature coefficient is the same here as for the water reaction in 1 n. HBr, we find at  $20^\circ$   $k_{\text{OH}^-}^* \approx 500$ .

In a number of reactions with general basic catalysis it has been shown that the dependence of the catalytic constant  $k_B$  upon the basic strength  $K_B^\circ$  of the catalyst is given approximately by the equation

$$\frac{1}{q} k_B = G \left( \frac{p}{q} K_B^\circ \right)^\beta, \quad (2)$$

Table 7.

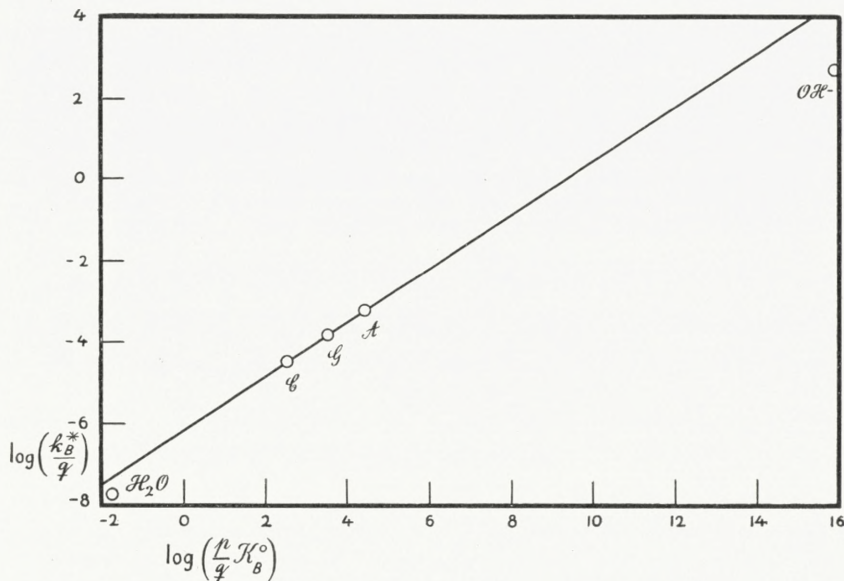
The dependence of catalytic constant upon basic strength.

Catalyst	$k_B^*$	$K_A$	p	q	$\log \left( \frac{1}{q} k_B^* \right)$	$\log \left( \frac{p}{q} K_B^\circ \right)$	$G \cdot 10^7$ ( $\beta = 0.67$ )
H <sub>2</sub> O	$10^{-6}/55.5$	55.5	1	1	0.26 — 8	— 1.74	2.6
CH <sub>2</sub> ClCO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$6.5 \cdot 10^{-5}$	$1.41 \cdot 10^{-3}$	1	2	0.51 — 5	2.55	6.3
CH <sub>2</sub> OHCO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$3.1 \cdot 10^{-4}$	$1.48 \cdot 10^{-4}$	1	2	0.19 — 4	3.53	6.7
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$1.17 \cdot 10^{-3}$	$1.79 \cdot 10^{-5}$	1	2	0.77 — 4	4.44	6.3
OH <sup>-</sup>	500	$10^{-14.15}/55.5$	1	1	2.7	15.9	0.12



where  $G$  and  $\beta$  are constants and  $p$  and  $q$  are statistical factors.<sup>1</sup>  $K_B^\circ$  is the reciprocal of the acid strength (dissociation constant)  $K_A^\circ$  of the corresponding acid.

In Table 7 the catalytic constants for nitromethane at  $20^\circ$  are compiled together with  $K_A^\circ$ . In order to test equation (2)  $\log\left(\frac{1}{q} k_B^*\right)$  is plotted against  $\log\left(\frac{q}{p} K_B^\circ\right)$ . As seen from



Basic catalysis on the isomerisation of nitromethane. The dependence of catalytic constant  $k_B^*$  upon basic strength  $K_B^\circ$ . A, Acetate ion. G, Glycolate ion. C, Chloroacetate ion.

the Figure the points for the three bases of the same type, acetate, glycolate and chloroacetate ions, fall on a straight line with the slope  $\beta = 0.67$ . The point for water does not fall much below the line. The point for hydroxyl ions falls a good deal too low. However, when we take into account the very great difference in basic strength, the agreement is sufficient.

<sup>1</sup> BRØNSTED, "Om Syre- og Basekatalyse" p. 110. Chem. Reviews 5 (1928) 325.

In conclusion, the importance of modern ideas of prototropic mobility for the theory of pseudo-acids will be discussed.

According to HANTZSCH<sup>1</sup>, a pseudo-acid is a hydrogen compound which only after a rearrangement is able to split off hydrogen ions. This idea of the mechanism of the dissociation is expressed in the scheme



HR is a pseudo-acid. The genuine acid HS is called the aci-form. In pseudo-acids the undissociated acid and the ion have different constitution. HANTZSCH gives many examples of pseudo-acids, e.g. the aliphatic nitrocompounds  $\text{CR}'\text{R}''\text{HNO}_2$ . Thus the mechanism of the dissociation of nitromethane is assumed to be

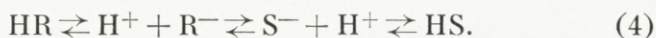


As one of the most important characteristics of pseudo-acids he mentions the following. An acid which does not react instantaneously with hydroxyl ions is a pseudo-acid. From the fact that the neutralization of the ordinary acids is practically instantaneous he concludes, that a slow neutralization shows that the substance only after an isomerisation is able to give off hydrogen ions. According to HANTZSCH the measured velocity of neutralization is the velocity of the reaction  $\text{HR} \rightarrow \text{HS}$ .

It is still the most general opinion, that the scheme (3) expresses the mechanism of the dissociation of these substances. However, the points of view given in this paper do not support this opinion. The prototropic change  $\text{HR} \rightarrow \text{HS}$  cannot take place spontaneously, but demands a basic or acid catalyst. If we add sodium hydroxide to a solution

<sup>1</sup> HANTZSCH, Ber. Deutschen Chem. Ges. 32 (1899) 575.

of HR, the mechanism will be a transference of protons from HR to  $\text{OH}^-$ . This is an ordinary dissociation of the ordinary acid HR. The reaction is slow if the acid HR is sufficiently weak. The ion  $\text{R}^-$  will probably instantaneously isomerize to the ion  $\text{S}^-$ . Thus the reaction which determines the velocity is the slow dissociation of HR and not the rearrangement  $\text{HR} \rightarrow \text{HS}$ . Instead of scheme (3) the following scheme expresses the mechanism



HR and HS are in thermodynamic equilibrium, but not in direct kinetic equilibrium.

For theoretical reasons we assume that the velocity of transference of protons from an acid to the hydroxyl ion decreases with decreasing acid strength. All ordinary acids which are strong enough for the detection of their acidity in aqueous solution in the ordinary way react as far as we know exceedingly rapidly with hydroxyl ions. The only exceptions are the pseudo-acids. Consequently, these must be extremely weak acids. The reason why they are usually considered as relatively strong acids is that the equilibrium  $\text{R}^- \rightleftharpoons \text{S}^-$  is strongly displaced in favour of  $\text{S}^-$ .

The pseudo-acids are not false acids, but acids with false strength. There is no principal difference between the acid character of the pseudo- and the aci-form. They are both genuine acids, but the pseudo-form is a much weaker acid than the aci-form. In a wider sense all prototropic systems are pseudo-acids. Their dissociation may be expressed by scheme (4). The ordinary apparent dissociation constant is

$$K = (\text{H}^+) \frac{(\text{R}^-) + (\text{S}^-)}{(\text{HR}) + (\text{HS})}.$$



The real acid strengths of the two acids HR and HS are

$$K_{HR} = (H^+) \frac{(R^-)}{(HR)} \quad \text{and} \quad K_{HS} = (H^+) \frac{(S^-)}{(HS)}.$$

The value of K is between the values of  $K_{HR}$  and  $K_{HS}$ .

The aliphatic nitrocompounds afford a good opportunity of examining the effect of different substituents on the basic catalysis and thus increasing our understanding of this important problem. In another paper it is hoped to give more accurate measurements of catalysis on a series of aliphatic nitrocompounds.

*Chemical Laboratory of the Royal Veterinary  
and Agricultural College. Copenhagen.*

March 1932.



Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

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

---

THE HEATS OF DISSOCIATION OF  
ACETOACETIC ETHYL ESTER AND  
OF NITROMETHANE

BY

KAI JULIUS PEDERSEN



KØBENHAVN

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

1932



In the study of the kinetics of prototropic rearrangement it was of interest to know the heat of dissociation of the prototropic substance. In this paper the heats of dissociation of acetoacetic ester and of nitromethane in dilute aqueous solution were determined.

If the heat of dissociation of the acid HA in aqueous solution is denoted by  $U_{\text{HA},\text{H}_2\text{O}}$ , and, similarly, the heats of neutralization of HA and of the oxonium ion by  $U_{\text{HA},\text{OH}^-}$  and  $U_{\text{H}_3\text{O}^+,\text{OH}^-}$ , the following relation holds

$$U_{\text{HA},\text{H}_2\text{O}} = U_{\text{HA},\text{OH}^-} - U_{\text{H}_3\text{O}^+,\text{OH}^-}. \quad (1)$$

$U_{\text{H}_3\text{O}^+,\text{OH}^-}$  has been determined with great accuracy by RICHARDS and ROWE<sup>1</sup>. They find at 20° and infinite dilution  $U_{\text{H}_3\text{O}^+,\text{OH}^-} = 13.65 \text{ kcal}_{20^\circ}$ .

In this paper the ratio  $U_{\text{HA},\text{OH}^-}/U_{\text{H}_3\text{O}^+,\text{OH}^-}$  has been determined by calorimetric measurements, HA being the two weak acids acetoacetic ethyl ester and nitromethane. From this ratio it is easy to calculate the heat of dissociation of the acids by means of equation (1) and the above value for  $U_{\text{H}_3\text{O}^+,\text{OH}^-}$ .

The acetoacetic ester was purified through the sodium bisulphite compound as described by ELION<sup>2</sup>. A deter-

<sup>1</sup> RICHARDS and ROWE, J. Amer. Chem. Soc. 44 (1922) 684.

<sup>2</sup> ELION, Rec. trav. chim. Pays-Bas 3 (1884) 246.

mination of the sodium hydroxide used for hydrolysis of the purified preparation gave 100.1% of the calculated. The nitromethane was purified by several distillations. Its boiling point was 100.7°—100.9°.

The measurements consisted in a determination of the temperature increase by adding 100 cc. solution containing about 0.5 moles of sodium hydroxide to 2040 cc. solution containing about 0.2 moles of hydrochloric acid, acetoacetic ester or nitromethane. In order to find the rise in temperature due to the neutralization, that caused by the dilution of the sodium hydroxide solution must be subtracted. For each series of measurements a blank experiment was carried out. In this the sodium hydroxide solution was added to 2040 cc. of water. The (negative) rise in temperature in the blank experiment was subtracted in the experiments with acid. A small content of carbonate in the sodium hydroxide solution is without importance, the solution being strongly alkaline (about 0.15 n NaOH) after the reaction. An impurity of carbon dioxide in the acid solution may effect the rise of temperature, but the error cancels out, because the blank experiment, which was always done with water from the same bottle as used for the acid solution, has the same error.

Before the reaction the acetoacetic ester and the nitromethane are practically completely undissociated. After this they are almost completely dissociated. From the dissociation constants at 25° of water<sup>1</sup>  $10^{-13.98}$ , of acetoacetic ester<sup>2</sup>  $2 \cdot 10^{-11}$  and of nitromethane<sup>3</sup>  $0,7 \cdot 10^{-11}$  it is calcu-

<sup>1</sup> BJERRUM and UNMACK, Kgl. Danske Vid. Selsk. Math.-fys. Medd. 5 (1929) No. 1.

<sup>2</sup> GOLDSCHMIDT and OSLAN, Ber. Deutschen Chem. Ges. 33 (1900) 1146.

<sup>3</sup> HANTZSCH and LEY, Ber. Deutschen Chem. Ges. 39 (1906) 3152.



lated that  $\frac{1}{3}$  % of the acetoacetic ester and 1 % of the nitromethane is undissociated in the 0.15 n NaOH.

The experiments were carried out in a copper calorimeter. All metallic parts which touched the solution were gilt. The calorimeter was placed inside a brass vessel, and thus quite surrounded by an air jacket. The brass vessel stood in a water bath at room temperature. Before an experiment 2040 cc. acid solution were poured into the calorimeter. 100 cc. sodium hydroxide solution were pipetted out into a thin-walled glass flask of the shape shown in the Figure. The flask was immersed in the acid solution up to the lower part of the neck, which went up through a hole in the cover of the calorimeter. The flask was held at the top by means of a clamp, and closed by a rubber stopper. Before the experiment the loaded calorimeter was left sufficiently long time for the attainment of temperature equilibrium between the two solutions. During the last 10 minutes before the mixing of the solutions took place, the temperature of the acid solution was read off on a BECKMANN thermometer. The mixing was performed by putting a glass rod down into the thin-walled flask which was broken by a light blow on the top of the rod. After this the temperature was again read off every minute until the rate of change had been constant for some time. In the experiments with acetoacetic ester and, to a smaller degree, in those with nitromethane there was found a constant increase of temperature in the period after the neutralization. In the case of acetoacetic ester this was undoubtedly caused by a slow hydrolysis of the ester. The



Table 1.

100 cc. of sodium hydroxide solution (0.524 moles)+2040 cc. of acetoacetic ester solution (0.1820 moles). The time is given in minutes calculated from the moment of mixing.

Time	Temp.	Time	Temp.	Time	Temp.	Time	Temp.
-10	1.383	-5	1.378	0	(1.933)	6	1.975
-9	1.381	-4	1.377	1	1.940	7	1.982
-8	1.381	-3	1.376	2	1.947	8	1.989
-7	1.380	-2	1.376	3	1.952	9	1.998
-6	1.379	-1	1.374	4	1.959	10	2.005
		0	(1.373)	5	1.968		

Temperature increase.....	0.560°
Correction for the dilution of the sodium hydroxide ...	+ 0.047°
Correction for incomplete dissociation ( $1/3$ o/o).....	+ 0.002°
Temperature increase (corrected).....	0.609°
Temperature increase per mole acid .....	3.346°

rise in temperature due to the mixing of the solutions was found by simple linear extrapolation of the readings before the mixing and of those after the mixing where the rate of change was constant. The result of an experiment with acetoacetic ester is given in Table 1.

The object was only to determine the ratio between the heat evolved in the different experiments and it was therefore unnecessary to know the accurate absolute value of the units on the BECKMANN thermometer. The readings were only corrected for relative errors in the calibration of the thermometer capillary, which were determined by comparing the length of a short separated mercury column at different parts of the thermometer scale. It is assumed that the heat capacity of the loaded calorimeter is with sufficient approximation the same in all the experiments. This is probably permissible because the sodium hydroxide solution was always the same, and there was always used



the same volume of the diluted acid solution containing 0.2 moles of one of the three acids. All the glass flasks used had approximately the same weight. The ratio between the temperature increases found in the different experiments is a direct measure of the ratio between the heats evolved.

The temperature increase in each experiment was first corrected for the heat of dilution of the sodium hydroxide solution by subtraction of the result of the blank experiment. Finally, it was corrected for incomplete dissociation by adding  $\frac{1}{3}$  % in the acetoacetic ester experiments and 1 % in the nitromethane experiments. The increase per mole acid was found by dividing with the number of moles of the acid used in the experiment. The results are compiled in Table 2. The temperature after the mixing was not the same in all the experiments. According to RICHARDS and ROWE<sup>1</sup> the temperature coefficient of the heat of neutralization of the oxonium ion is  $-0.0544$  kcal per degree or  $-0.40$  % per degree. By means of this value the results of the 5 hydrochloric acid experiments were recalculated to the temperature  $20.5^\circ$ , which is the mean of the temperatures after the mixing in the acetoacetic ester and nitromethane experiments. The values given in the last column of Table 2 agree well among themselves.

The mean values of the molar temperature increases found are

for hydrochloric acid ( $20.5^\circ$ ) .....	6.261°
for acetoacetic ester ( $20.4^\circ$ ).....	3.340°
and for nitromethane ( $20.6^\circ$ ) .....	3.383°

Consequently the ratio of the heats of neutralization of the oxonium ion, acetoacetic ester and nitromethane is

<sup>1</sup> RICHARDS and ROWE, loc. cit.



Table 2.

Moles of acid	Temp. after mixing. °C.	Temp. rise, uncorr.	Corr. for dilution of NaOH	Corr. for incomplete diss.	Temp. rise, corr.	Molar temp. rise	Molar temp. rise. 20.5°
Hydrochloric acid							
0.2020	21.3	1.220	0.039	..	1.259	6.232	6.252
0.2020	20.8	1.219	0.041	..	1.260	6.237	6.245
0.2018	21.2	1.210	0.046	..	1.256	6.223	6.243
0.2018	20.8	1.220	0.047	..	1.267	6.278	6.286
0.2018	20.6	1.220	0.047	..	1.267	6.278	6.281
Acetoacetic ester							
0.2000	20.8	0.618	0.046	0.002	0.666	3.333	..
0.1820	20.0	0.560	0.047	0.002	0.609	3.346	..
Nitromethane							
0.1950	20.7	0.612	0.039	0.007	0.658	3.374	..
0.1984	20.4	0.625	0.041	0.007	0.673	3.392	..

1 : 0.5335 : 0.5403. If we assume that the ratio is the same at 20° and infinite dilution we get from equation (1) and RICHARDS and ROWE's value of the heat of neutralization of the oxonium ion 13.65 kcal<sub>20°</sub> the following values of the heats of dissociation at 20° and infinite dilution

for acetoacetic ester ..... — 6.37 kcal<sub>20°</sub>  
 and for nitromethane ..... — 6.28 kcal<sub>20°</sub>

In conclusion I wish to thank PROFESSOR BJERRUM for his kind interest in my work.

*Chemical Laboratory of the Royal Veterinary  
 and Agricultural College. Copenhagen.*

March 1932.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.  
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **XII**, 3.

---

EINE BEMERKUNG  
ZUM BEWEISE EINES SATZES ÜBER  
FASTPERIODISCHE FUNKTIONEN

VON

R. LÜNEBURG



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: LEVIN & MUNKSGAARD

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI A/S

1932



Einer der Hauptsätze aus der Theorie der fastperiodischen Funktionen besagt, dass zwischen den Fourierkoeffizienten  $a_\nu = M\{f(x) e^{-i\lambda_\nu x}\}$  einer fastperiodischen Funktion  $f(x)$  und dem Mittelwert  $M\{|f|^2\}$  die »Parsevalsche Gleichung«

$$(1) \quad \Sigma |a_\nu|^2 = M\{|f|^2\}$$

besteht.

Für diesen zuerst von H. BOHR bewiesenen Satz sind verschiedene Beweise angegeben worden, deren Hauptgedanken im folgenden zunächst kurz skizziert seien.

Nach H. BOHR<sup>1</sup> wird die fastperiodische Funktion  $f(x)$  durch eine rein periodische Funktion  $F(x)$  ersetzt, die im Intervall  $-T \leq x < T$  mit  $f(x)$  übereinstimmt und ausserhalb dieses Intervalls periodisch mit der Periode  $2T$  verläuft. Für  $F(x)$  gilt die Parsevalsche Gleichung; durch den Grenzübergang  $T \rightarrow \infty$  folgt ihre Gültigkeit auch für  $f(x)$ .

Derselbe Gedanke, den Satz unter Voraussetzung seiner Gültigkeit für reinperiodische Funktionen auf allgemeine fastperiodische Funktionen zu übertragen, liegt dem späteren Beweise von DE LA VALLÉE POUSSIN<sup>2</sup> zu Grunde. Das Ziel dieses Beweises ist allerdings nicht die Parsevalsche Gleichung sondern der Eindeutigkeitsatz in

<sup>1</sup> H. BOHR, Zur Theorie der fastperiodischen Funktionen. Acta Math. 45 (1925).

<sup>2</sup> Annales de la Soc. Sci de Bruxelles A 47, 141 (1927).



der Form: Eine fastperiodische Funktion  $f(x)$  verschwindet identisch, wenn ihre Fouriersche Reihe leer ist. Man erkennt jedoch leicht, dass die Parsevalsche Gleichung eine unmittelbare Folge des Eindeutigkeitssatzes ist und umgekehrt.

Ein anderer Grenzübergang wird von N. WIENER<sup>1</sup> zum Beweise benutzt:  $F(x)$  sei eine Funktion, die im Intervall  $-T < x < T$  mit  $f(x)$  übereinstimmt und sonst identisch verschwindet. Die Parsevalsche Gleichung ergibt sich jetzt im Limes  $T \rightarrow \infty$  auf Grund einiger von WIENER bewiesener allgemeiner Sätze über Fouriersche Integrale.

Der Beweis von H. WEYL<sup>2</sup> beruht auf der Bemerkung, dass die Fourierkoeffizienten von  $f(x)$  die Eigenwerte  $\gamma$  der Funktionalgleichung

$$\gamma \varphi(x) = M_t \{ f(x-t) \varphi(t) \}$$

sind. Durch Uebertragung der Methode der iterierten Kerne wird nachgewiesen, dass eine abzählbare Folge von Eigenwerten existiert und dann auf Grund gruppentheoretischer Sätze geschlossen, dass die zugehörigen Eigenfunktionen Exponentialpolynome sind. Daraus folgt die Parsevalsche Gleichung.

Dieser Beweis wurde sodann von HAMMERSTEIN<sup>3</sup> insofern modifiziert, als mit Hilfe der direkten Methoden der Variationsrechnung unter der Voraussetzung  $f(x) \not\equiv 0$  zunächst die Existenz eines Eigenwertes  $\Gamma$  und einer zugehörigen fastperiodischen Eigenfunktion  $G(x)$  gezeigt wird.

<sup>1</sup> N. WIENER, On the representation of functions by trigonometrical integrals. Math. Zeitschr. 24 (1926).

<sup>2</sup> H. WEYL, Integralgleichungen und fastperiodische Funktionen. Math. Ann. 97 (1927).

<sup>3</sup> A. HAMMERSTEIN, Über die Vollständigkeitsrelation in der Theorie der fastperiodischen Funktionen. Sitzungsber. preuss. Akad. 1928.

Diese Eigenfunktion wird wie bei WEYL als Exponentialpolynom gekennzeichnet, woraus sich der Eindeutigkeitsatz in der Form ergibt: Wenn  $f(x)$  nicht identisch verschwindet, so ist die Fouriersche Reihe von  $f(x)$  nicht leer.

Ich möchte hier, einer Anregung von Herrn H. BOHR folgend, zeigen, wie sich die Tatsache, dass  $G(x)$  ein Exponentialpolynom sein muss, auch ohne Benutzung von Sätzen aus der Gruppentheorie erkennen lässt.

Mit  $G(x)$  ist die Funktion  $G(x+s)$  bei beliebigem  $s$  eine fastperiodische Lösung der Gleichung

$$(2) \quad \Gamma G(x) = M_t \{ f(x-t) G(t) \}$$

und daher, falls  $p(s)$  eine beliebige im Intervall  $-1 \leq s \leq 1$  stetige Funktion ist, wegen der in  $x$  gleichmässigen Existenz des Mittelwertes, auch die Funktion

$$P(x) = \int_{-1}^1 G(x+s) p(s) ds.$$

Nehmen wir an, dass  $p(s)$  eine stetige Ableitung besitzt und  $p(-1) = p(1) = 0$  gilt, so folgt wegen

$$P(x) = \int_{x-1}^{x+1} G(s) p(s-x) ds,$$

dass  $P(x)$  für alle  $x$  stetig differenzierbar ist und zwar gilt

$$P'(x) = - \int_{-1}^1 G(x+s) p'(s) ds.$$

Allgemein ist  $P(x)$   $n$  mal stetig differenzierbar, falls dies für  $p(s)$  im Intervall  $-1 \leq s \leq +1$  zutrifft und ausserdem  $p(s)$  und die  $n-1$  ersten Ableitungen  $p'(s), \dots, p^{(n-1)}(s)$  in den Punkten  $-1$  und  $+1$  verschwinden.

Nun sind aber mit  $P(x)$  auch die Ableitungen  $P^{(\nu)}(x)$  ( $\nu = 1, \dots, n$ ) wegen der Integraldarstellung der Ableitungen zu  $T$  gehörige fastperiodische Eigenfunktionen der Gleichung (2). Ist daher  $m$  die (endliche) Anzahl der voneinander linear unabhängigen Eigenfunktionen und wählen wir  $n \geq m$ , so muss zwischen den Funktionen  $P^{(\nu)}(x)$  eine Relation

$$a_0 P(x) + a_1 P'(x) + \dots + a_n P^{(n)}(x) = 0$$

bestehen, wobei die  $a_\nu$  Konstante sind. Beschränkte Lösungen dieser Differentialgleichung sind notwendig Exponentialpolynome mit rein imaginären Exponenten; also folgt

$$P(x) = \sum_{\nu} b_{\nu} e^{i\lambda_{\nu} x}.$$

Hier können nicht alle  $b_{\nu}$  verschwinden, falls nicht  $P(x)$  identisch verschwindet. Dies können wir durch geeignete Wahl von  $p(s)$  aber stets ausschliessen. Denn ist im Intervall  $x_0 - \delta \leq x \leq x_0 + \delta$ ;  $0 < \delta < 1$  etwa

$$\Re G(x) \geq \alpha > 0$$

(ein derartiges Intervall muss wegen  $G(x) \not\equiv 0$  für  $G(x)$  oder  $-G(x)$  existieren), so setzen wir z. B.

$$p(s) = \begin{cases} \frac{(\delta - s)^{n+1} (\delta + s)^{n+1}}{\int_{-\delta}^{\delta} (\delta - s)^{n+1} (\delta + s)^{n+1} ds}, & \text{für } |s| \leq \delta \\ 0, & \text{für } |s| > \delta \end{cases}$$

und erhalten

$$\Re P(x_0) = \int_{-\delta}^{\delta} \Re G(x_0 + s) p(s) ds \geq \alpha \int_{-\delta}^{\delta} p(s) ds = \alpha > 0.$$



Dass die Fouriersche Reihe von  $f(x)$  nicht leer sein kann, erkennen wir nunmehr sofort, indem wir

$$P(x) = \sum_{\nu} b_{\nu} e^{i\lambda_{\nu}x}$$

in (2) eintragen. Es folgt

$$\sum_{\nu} b_{\nu} [\Gamma - M_t \{ f(t) e^{-i\lambda_{\nu}t} \}] e^{i\lambda_{\nu}x} = 0,$$

also wegen der linearen Unabhängigkeit der Exponentialfunktionen:

$$\Gamma = M_t \{ f(t) e^{-i\lambda_{\nu}t} \}.$$





Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

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

---

UNTERSUCHUNGEN  
ÜBER KRISTALLKERNBILDUNG BEI  
PIPERONAL UND ALLOZIMTSÄURE

VON

EINAR BIILMANN UND ANDREAS KLIT



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: LEVIN & MUNKSGAARD  
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI A/S

1932





## I. Einleitung.

VOR etwa 20 Jahren hat der eine von uns<sup>1</sup> gefunden, dass LIEBERMANN's Isozimtsäure (Schmp. 58°), LIEBERMANN's Allozimtsäure (Schmp. 68°) und ERLÉNMEYER sen.'s Isozimtsäure (Schmp. 42°) durch Schmelzen und Impfen in einander quantitativ verwandelt werden können und sich somit wie drei Gattungen eines trimorphen Körpers verhalten. Von dieser Auffassung ausgehend wurde die eigentümliche Geschichte der drei Körper dann so erklärt, dass von den drei Gattungen, die wir hier nach BILMANN als 42°-Säure, 58°-Säure und 68°-Säure bezeichnen werden, weil diese Namen sich eingebürgert haben, die 68°-Säure die stabilste Modifikation ist. LIEBERMANN und ERLÉNMEYER haben seinerzeit die beiden anderen, weniger stabilen Modifikationen in den Händen gehabt. Nach einiger Zeit sind diese Körper entweder in festem Zustande oder während einer Kristallisation in die stabilere 68°-Säure verwandelt worden, und von dem Augenblick an, wo mit dieser Gattung im Arbeitsraum gearbeitet wurde, konnte man die labilen Modifikationen nicht erhalten, weil der Arbeitsraum mit Impfkernen der 68°-Säure infiziert worden war.

Diese Erklärung stimmt mit wiederholten Erfahrungen im hiesigen und anderen Laboratorien überein.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> E. BILMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 182, 1443 (1909); **43**, 568 (1910); **44**, 827, 3152 (1911).

<sup>2</sup> Sieh z. B. LIEBERMANN und TRUCHSÄSS. Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4661 (1909).

Wenn die drei Säuren nur die drei Gattungen eines trimorphen Körpers darstellen, dann müssen sie im flüssigen und im gelösten Zustande identisch sein. Dementsprechend hat man gefunden, dass die drei Säuren in wässriger Lösung dieselben Dissoziationskonstanten haben<sup>1</sup>, und dass die Schmelzen der drei Säuren denselben Brechungsindex besitzen<sup>2</sup>. Weitere Beweise für die chemische Identität der drei Säuren wurden von JULIUS MEYER<sup>3</sup> gebracht.

Weiter hat DE JONG<sup>4</sup> versucht auf rein chemischen Wege einen Beweis für die Identität der Säuren zu bringen, während J. MEYER und K. PUKALL<sup>5</sup> meinen, durch Messung der Geschwindigkeit der Bromaddition einen Beweis gegen die Identität gebracht zu haben. Wir kommen auf diese beiden Arbeiten am Schlusse dieser Abhandlung zurück.

Indessen haben schon die Untersuchungen von BILMANN erwiesen, dass die 68°-Säure eine Schmelze gibt, die geneigt ist bei spontaner Kristallisation wieder die 68°-Säure zu bilden, und dieses Verhalten, das auch von LIEBERMANN<sup>6</sup> beobachtet wurde, hat dann später zu Abhandlungen Anlass gegeben, in denen die Autoren den Schluss ziehen, dass die drei Säuren doch nicht chemisch identisch seien<sup>7</sup>. Wir können auf eine eingehende Besprechung dieser Abhandlungen schon deshalb verzichten, weil das durch diese Arbeiten beigebrachte Versuchsmaterial eigentlich nur die vor vielen Jahren von LIEBERMANN und von BILMANN gemachten Erfahrungen erweitert,

<sup>1</sup> N. BJERRUM, Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 571 (1910).

<sup>2</sup> H. STOBBE und F. REUSS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2735 (1911).

<sup>3</sup> JULIUS MEYER, Z. Elektrochem. **17**, 976, (1911).

<sup>4</sup> A. W. K. DE JONG, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **49**, 216 (1930).

<sup>5</sup> J. MEYER und K. PUKALL, Z. physikal. Ch. (A) **145**, 360 (1929).

<sup>6</sup> C. LIEBERMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 1029 (1909).

<sup>7</sup> Sieh z. B. H. STOBBE und C. Schönburg, Liebigs Ann. **402**, 187 (1912).



und die einzige Frage ist, ob man den bevorzugten Rückfall der geschmolzenen 68°-Säure zu der kristallinen 68°-Säure bei spontaner Kristallisation als Beweis für einen chemischen Unterschied zwischen der 68°-Säure und den beiden anderen Gattungen anerkennen muss.

Um diese Frage zu beleuchten schien es uns nützlich das Verhalten der Allozimtsäure mit dem Verhalten eines nicht polymorphen Körpers bei spontaner Kristallisation (also ohne Impfen) zu vergleichen, und als Vergleichskörper haben wir das Piperonal gewählt, weil dieser Körper schon in vielen Hinsichten von OTHMER in TAMMANN'S Laboratorium untersucht worden ist.

Wir teilen erst unsere Versuche mit Piperonal mit, dann die Untersuchungen mit Allozimtsäuren. Die theoretischen Überlegungen folgen dann. Das Ziel der Untersuchungen war ursprünglich nur zu zeigen, dass die Kernbildung bei spontaner Kristallisation bei den Allozimtsäuremodifikationen genau denselben Gesetzen folgt wie bei dem Piperonal. Die Untersuchungen über die Kristallkernbildung bei Piperonal führten uns jedoch zu Überlegungen von allgemeinerer Art.

## II. Kristallkernbildung bei Piperonal.

P. OTHMER<sup>1</sup> hat in TAMMANN'S Laboratorium eine umfassende Untersuchung über die Kristallkernbildung<sup>2</sup> in

<sup>1</sup> P. OTHMER, Z. anorg. Ch. **91**, 209 (1915).

<sup>2</sup> Um jede Unklarheit zu vermeiden sei darauf aufmerksam gemacht, dass wir mit dem Wort »Kristallkerne« die in der Schmelze vorhandenen Kristallisationszentren bezeichnen, die unter den benutzten Versuchsbedingungen sich zu wahrnehmbaren Kristallen entwickeln. Die Zahl der Kerne ist also mit bestimmten Versuchsbedingungen verknüpft, und eine Schmelze kann unter verschiedenen Umständen mit verschiedenen Kernzahlen auftreten.

Schmelzen von Piperonal und gewissen anderen Körpern ausgeführt. Er führt seine Versuche so aus, dass er die Körper bei einer gewissen Temperatur in engen Röhren schmilzt, dann zur Kernbildung auf eine etwas unter dem Schmelzpunkt liegende Temperatur abkühlt und sie dann auf eine höhere Temperatur bringt, die wenig unter dem Schmelzpunkt liegt. Bei dieser Temperatur werden die Kristallkerne gezählt. Seine Hauptergebnisse sind: Je höher die Temperatur, bei der geschmolzen wird, und je länger die Dauer des Erhitzens auf diese Temperatur, um so niedriger wird die Kernzahl. Bei Temperaturen, die nicht zu weit unter dem Schmelzpunkte des Körpers liegen, wurde gefunden, dass die Kernzahl mit fallender Temperatur wächst.

Wir haben unsere Versuche auf ähnliche Weise ausgeführt. Dünne, U-förmige, an den Enden rechtwinklig gebogene Röhren von Jenaglas wurden durch Saugen mit geschmolzenem Piperonal beschickt. Sie wurden mit Kohlensäure gefüllt, weil es sich erwies, dass das Piperonal sich sonst beim wiederholten Schmelzen oben dunkler färbt, und es von Bedeutung ist, möglichst viele Versuche mit denselben Röhrchen ausführen zu können.

Um die Röhren mit Kohlensäure zu füllen wurden sie in einen Vakuumexsiccator eingestellt. Nach Evakuieren wurde Kohlensäure eingelassen. Nach Wiederholung dieser Behandlung wurden sie mit geschmolzenem Piperonal beschickt und dann im Vakuumexsiccator mit Kohlensäure nachgefüllt. Endlich wurden die Rohrenden in einer Kohlensäureatmosphäre mit Siegellack geschlossen. Der Piperonalstrang war im ganzen etwa 200 mm lang und sein Gewicht betrug 100—200 mg.

Die Röhre wurden in Wasserthermostaten erhitzt, deren



Gefässe Bechergläser waren, und die auf den gewünschten Temperaturen  $\pm 0,1^\circ$  reguliert wurden. Die Schmelztemperaturen waren  $40^\circ$ ,  $60^\circ$  und  $70^\circ$ . Nach dem Schmelzen wurden die Röhren in einen Thermostat von  $34^\circ$  gebracht, dann weiter in einen Thermostat mit der Kernbildungstemperatur, die in unseren Versuchen  $30^\circ$ ,  $27,5^\circ$  oder  $25^\circ$  war, und schliesslich wieder auf  $34^\circ$ , bei welcher Temperatur die Kerne gezählt wurden. Die Dauer des Aufenthaltes bei der Kernbildungstemperatur war gewöhnlich zwischen 5 und 60 Sekunden, in einigen Reihen länger. Es liegt nahe zu fragen, ob nicht bei dem Transport der Röhren durch die Luft sich Abkühlungen geltend machen, die es unmöglich machen mit so kurzen Aufenthalten bei der Kernbildungstemperatur zu arbeiten. Dass dies nicht der Fall ist, geht aus Versuchen hervor, in denen die Kernbildung teils nach einem Aufenthalt bei  $34^\circ$ , teils ohne diese Zwischenstufe gezählt wurde. Die Versuche wurden mit 4 Röhren ausgeführt, und dasselbe Rohr wurde immer abwechselnd nach oder ohne Aufenthalt bei  $34^\circ$  in den Kernbildungsthermostat gebracht. Die Dauer des eingeschalteten Aufenthaltes bei  $34^\circ$  war mindestens 30 Sekunden. Die Dauer jedes Transports durch die Luft schätzen wir zu  $\frac{1}{4}$  Sekunde.

Tabelle 1.

Piperonal. Versuche mit oder ohne Aufenthalt bei  $34^\circ$  zwischen Schmelzen und Kernbildung. Vergleich der Kernsummen.

Schmelzen bei	Kernbildung bei $25^\circ$	Zählungen in jeder Gruppe	Kernsumme	
			mit Aufenthalt bei $34^\circ$	ohne
$70^\circ$	15 Sekunden	4	66	67
$70^\circ$	10 —	15	208	209
$40^\circ$	15 —	10	549	551
$40^\circ$	10 —	24	1242	1224



Für die Ausführung der Versuche ist dieses Ergebnis sehr günstig, weil man danach mehrere Röhren gleichzeitig schmelzen, sie dann bei  $34^\circ$ , wo keine Kernbildung und bei kurzem Aufenthalt keine Änderung der Kernzahl eintritt, aufbewahren kann, um sie darauf einzeln in rascher Folge weiter zu behandeln.

Tabelle 2.

## Piperonal. Kernsumme in 10 Röhren.

60 Sek. bei  $60^\circ$ ; 30 Sek. bei  $34^\circ$ ; x Sek. bei  $y^\circ$ . Zählung bei  $34^\circ$ .

Nummer der Kurven	Kernbildungs- temperatur ( $y$ )	Kernbildungszeit (x)				
		5	10	20	40	80 Sek.
I.	$25^\circ$	→ 74	88	91	98	
		69	83	96	99	←
		Mittel: 71,5 85,5 93,5 98,5				
III.	$27,5^\circ$	→ 47	64	67	68	
		39	52	66	66	←
		→ 41	56	59	67	
Mittel: 42,3 57,3 64 67						
V.	$30^\circ$	→ 10	21	29	29	36
		13	20	26	33	37 ←
		Mittel: 11,5 20,5 27,5 31 36,5				
60 Sek. bei $70^\circ$ ; 30 Sek. bei $34^\circ$ ; x Sek. bei $y^\circ$ . Zählung bei $34^\circ$ .						
II.	$25^\circ$	→ 58	68	79	82	
		56	66	72	84	←
		Mittel: 57,3 67 75,5 83				
IV.	$27,5^\circ$	→	51	51	67	
			44	52	62	←
		→	47	55	64	
	30	47	55		←	
→ 32	46	50	57			
Mittel: 31 47 52,6 62,5						
VI.	$30^\circ$	→ 11	14	14	15	19 24
		10	9	14	18	21 24 ←
		Mittel: 10,5 11,5 14 16,5 20 24				

Wir haben gefunden, dass frisch beschickte Röhren andere Kernzahlen geben, als wenn der Rohrinhalt mehrmals geschmolzen und wieder auskristallisiert worden ist. Die Werte ändern sich dann nach und nach zu einem den Versuchsbedingungen entsprechenden Normalwert. Die Röhren müssen also »gealtert« werden, bevor man sie zu den Versuchsreihen benutzt. Auch haben wir gefunden, dass die Röhren, die sehr lange auf hohe Temperaturen erhitzt worden sind, wiederholt unter den benutzten oder naheliegenden Versuchsumständen erhitzt und kristallisiert werden müssen um wieder normale Werte zu geben; aber dann stellen sie sich wieder sehr gut auf die Normalwerte ein.

In Tab. 2 sind die Messungen mit Kernbildung bei  $30^\circ$ ,  $27,5^\circ$  und  $25^\circ$  gesammelt dargestellt. Die Zahlen in der ersten Kolonne links entsprechen den Zahlen, womit die Kurven in Fig. 1 (S. 10) bezeichnet sind, geben aber nicht die Reihenfolge an, in der die Messungen ausgeführt wurden. Die Reihenfolge war II, IV, VI, V, III, I. Die Folge der Behandlungen in jeder Gruppe wird von den Pfeilen angegeben. In Gruppe I wurden somit erst alle zehn Röhren nach Kernbildung in 5 Sekunden gezählt (Kernsumme 74), dann nach 10, 20, 40, 40, 20 Sek. u. s. w. gezählt. Wir haben dadurch gesucht einen eventuellen Einfluss der nächstvorausgehenden Behandlung auszugleichen.

In Fig. 1 sind die Messungen in Kurven veranschaulicht. Rechts sind die Schmelztemperaturen und Kernbildungstemperaturen angegeben, also bei Kurve I: geschmolzen bei  $60^\circ$  (in sämtlichen Versuchen 60 Sekunden), Kernbildung bei  $25^\circ$  in den auf der Abscisse angegebenen Zeiten. Man sieht erstens, dass bei steigenden Schmelztemperaturen kleinere Kernzahlen erhalten werden, indem jede der Kurven für  $70^\circ$  unter der entsprechenden Kurve für  $60^\circ$  liegt.

Dieses stimmt mit den Beobachtungen OTHMERS überein. Ausserdem aber zeigen die Kurven den Einfluss der Dauer des Aufenthaltes bei der Kernbildungs-

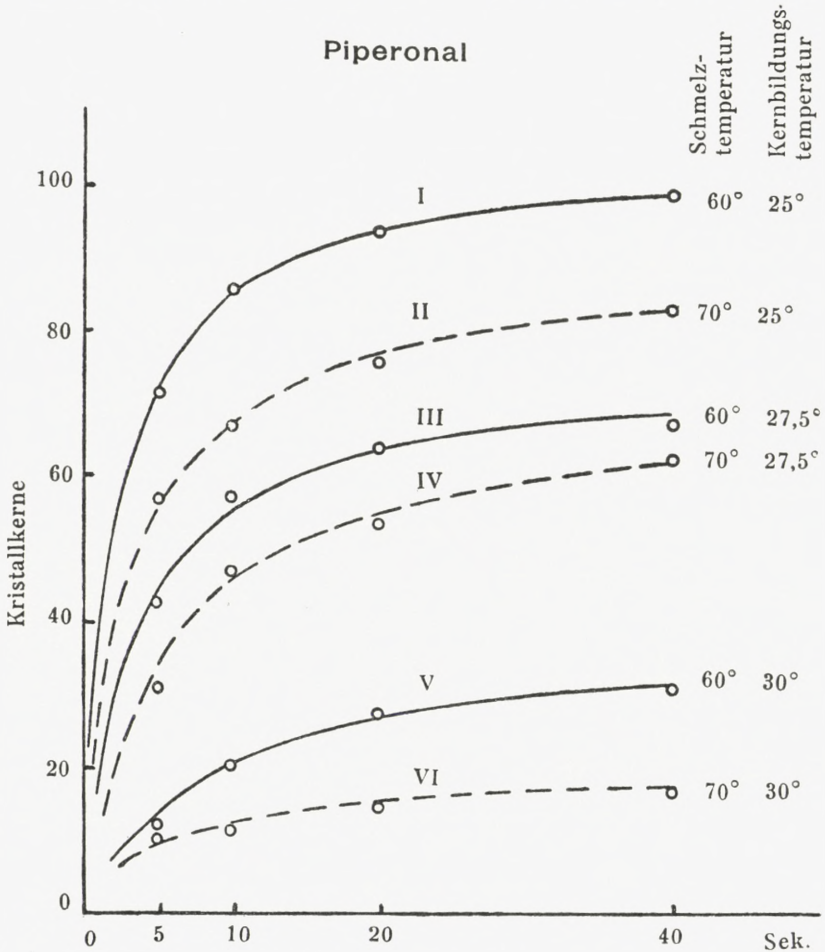


Fig. 1.

temperatur sehr klar. Man sieht, dass in Vergleich mit der Zahl der bei 20 Sekunden gebildeten Kerne der Zuwachs bei Verdoppelung des Aufenthaltes bei der Kernbildungstemperatur verhältnismässig gering ist. Man darf sich jedoch nicht von dem Verlauf der Kurven zu unrichtigen Schlüssen verleiten lassen. Kurve III konnte, für sich allein



betrachtet, zu der Anschauung Anlass geben, dass bei 40 Sekunden Aufenthalt bei  $27,5^\circ$  fast alle Kernbildungsmöglichkeiten der auf  $60^\circ$  erhitzten Schmelzen zur Entwicklung gelangt sind, da die Kernzahl bei 40 Sekunden mit dem Werte 67 nur 3 Einheiten höher liegt als die Kernzahl bei 20 Sekunden, die gleich 64 ist. Diese Auffassung würde aber falsch sein. Denn Kurve I und Kurve III entspricht genau derselbe Anfangszustand: Erhitzen auf  $60^\circ$  in 60 Sekunden. Bei der der Kurve I entsprechenden niedrigeren Kernbildungstemperatur kommt aber ein weit grösserer Teil der Kernbildungsmöglichkeiten zur Entwicklung, nämlich 93,5 in 20 Sekunden und 98,5 in 40 Sekunden.

OTHMER hat schon die Frage behandelt, ob der Vorgang beim Erhitzen des Piperonals reversibel ist (l. c. 232). Er erhitzte 1 Minute auf  $50^\circ$  und fand für die mittlere Kernzahl 10,6. Wurde eine Minute auf  $40^\circ$  und dann eine Minute auf  $50^\circ$  erhitzt, so wurde die Kernzahl zu 10,1 gefunden. Wurde das letzte Verfahren umgekehrt, indem erst eine Minute auf  $50^\circ$  und dann eine Minute auf  $40^\circ$  erhitzt wurde, so erhielt er die Kernzahl 10,8, also wieder den für  $50^\circ$  charakteristischen Wert (10,6).

Wir haben diese Frage auch untersucht und zwar bei  $40^\circ$  und  $70^\circ$  und mit einem sehr langen Aufenthalt bei  $40^\circ$ . Die Versuche sind in Tabelle 3 gesammelt. Es wurden 4

Tabelle 3.

Piperonal. Kernbildung in 10 Sekunden bei  $25^\circ$  nach

	Aufenthalt in Min.		Kernsumme	
	bei $70^\circ$	und bei $40^\circ$	II + IV	I + V
a . . . . .	0	1	130	112
b . . . . .	1	0	34	26
c . . . . .	1	2	35	26
d . . . . .	1	100	20	16
e . . . . .	1	915	9	[7]
f . . . . .	0	915	[82]	66

Röhren (II, IV, I und V) benutzt. Die Kernbildung wurde in 10 Sekunden bei  $25^\circ$  bewirkt, und die Kerne wurden bei  $34^\circ$  gezählt. Es sind die Summen der Kerne in je zwei Röhren, die angegeben sind. In Versuch b war die Dauer des Erhitzens auf  $25^\circ$  jedoch 15 Sekunden. Da die Möglichkeit nicht vorlag, den Versuch mit den benutzten Röhren mit 10 Sekunden zu wiederholen, ist der für 15 Sekunden gefundene Wert auf 10 Sekunden umgerechnet durch Abzug von  $10\%$ , übereinstimmend mit Kurve II in Figur 1. Die in Versuch e und f in Parenthese angeführten Kernzahlen sind aus dem ziemlich konstanten Verhältnis zwischen den Kernzahlen für II + IV und I + V berechnet. Die Tabelle zeigt den Einfluss der Temperatur auf die Kernzahl (a und b) und den relativ geringeren Einfluss der Dauer des Erhitzens (a und f). Sie zeigt weiter, dass die Vorgänge nicht reversibel sind. Eine auf  $40^\circ$  eine Minute erhitzte Schmelze hat die Kernzahlen 130 und 112, eine Minute bei  $70^\circ$  gibt nur 34 und 26, und wird ausser einer Minute auf  $70^\circ$  noch 100 oder 915 Minuten auf  $40^\circ$  erhitzt, so sinkt die Kernzahl noch weiter, und zwar macht sich die Wirkung der einen Minute bei  $70^\circ$  noch nach 915 Minuten, also nach mehr als 15 Stunden, bei  $40^\circ$  gelten, wie ein Vergleich zwischen e und f zeigt.

Der Einfluss der Dauer des Erhitzens geht ausserdem aus folgenden mit Rohr I erhaltenen Kernzahlen hervor.

Tabelle 4.

Piperonal. Schmelztemp.  $70^\circ$ , Kernbildung 10 Sek. bei  $25^\circ$ , Zählung bei  $34^\circ$ .

Schmelzzeit	60 Sek.	Kernzahl	7,	7,	8,	8
—	$100 \times 60$ —	—	5			
—	60 —	—	7,	8,	8	
—	$1270 \times 60$ —	—	1			



Auf Grund der Messungen bei 60 Sek.,  $100 \times 60$  Sek. und dann wiederum 60 Sek. konnte man geneigt sein zu glauben, dass ein Gleichgewicht fast erreicht sei, da ein so geringer Unterschied zwischen 60 Sekunden und der hundertfachen Erhitzungsdauer besteht. Der Versuch bei  $1270 \times 60$  Sekunden, der nur 1 Kern gab, zeigt jedoch, dass dies nicht der Fall gewesen ist.

Wir wollen noch untersuchen, was geschieht, wenn die Piperonalschmelze längere Zeit bei  $34^\circ$ , also in flüssigem, untergeköhltem Zustande, gehalten wird.

Die Röhren II und IV wurden 5 Minuten auf  $40^\circ$  erhitzt, dann zur Kernbildung 15 Sekunden auf  $25^\circ$ . Kernsumme 128 und 134 in zwei Versuchen. Dann wurde 1 Minute auf  $40^\circ$  und 15 Sekunde auf  $25^\circ$  erhitzt. Kernsumme in drei Versuchen 128, 138, 135. Die Kerne wurden bei  $34^\circ$  gezählt.

Dann wurden die Röhren wieder 5 Minuten auf  $40^\circ$  erhitzt und ohne vorausgehendes Köhlen auf  $25^\circ$  direkt in den Thermostat bei  $34^\circ$  gebracht und da beobachtet, im ganzen in 140 Minuten. Unter diesen Umständen wurden im Rohr IV gar keine Kerne gebildet, im Rohr II einige wenige, und zwar

	in	20	40	80	140 Minuten
Rohr II		2	3	3	3 Kerne.

Die Röhren waren nun noch in dem dem Erhitzen auf  $40^\circ$  entsprechenden Zustand, denn als sie nun 15 Sekunden lang auf  $25^\circ$  geköhlt wurden, gaben sie wie sonst Kerne, die bei  $34^\circ$  wie üblich gezählt wurden. Die Kernsumme wurde zu 128 gefunden. Die Kernzahl war somit nicht merkbar geändert worden und jedenfalls, trotz des 140



Tabelle 5.

Versuch Nr.	Aufenthalt bei			Rohr						
	70°	40°	34°	5	6	7	10	11	12	13
1—7		60 Sek.	30—300 Sek.							Ohne
8		—	—	53	33	64	38	48	71	55
9		—	—	56	37	61	34	49	69	50
10		—	18 St.	33	20	42	19	32	43	33
11		—	30—300 Sek.	35	24	46	24	38	53	43
12—17		—	—							Ohne
18		—	—	49	35	68	32	45	62	53
19		—	—	52	32	58	33	46	66	52
20		—	17 St.	25	18	43	15	26	44	34
21		—	30—300 Sek.	29	25	52	18	38	46	35
22—27		—	—							Ohne
28		—	—	51	28	52	30	45	66	52
29		—	—	45	30	50	32	46	62	56
30		17 St.	—	22	15	23	12	29	39	29
31		60 Sek.	—	24	16	36	18	33	43	40
32—37		—	—							Ohne
38		—	—	42	31	55	26	47	58	55
39		—	—	49	29	59	31	44	61	54
40	60 Sek.		—	5	3	5	1	1	7	1
41	—		—	2	2	4	0	1	9	0
42	—		—	4	2	6	0	1	11	2
43	—		—	2	2	6	2	2	9	1
44	—	16 St.	—	0	1	2	2	0	4	0
45	—		—	0	1	2	1	0	4	1
46	—		—	0	1	2	2	1	3	2
47	—		—	2	1	2	2	0	3	1
48	—		—	0	1	3	1	1	5	1
49		60 Sek.	—	19	12	20	3	20	27	14
50		—	—							Ohne
51		—	—	26	18	29	7	30	36	34
52		—	—	31	22	34	11	45	39	37
53—56		—	—							Ohne
57		—	—	41	24	45	18	47	59	49
58—59		—	—							Ohne
60		—	—	46	26	50	20	47	59	46
61		—	—	51	28	52	22	47	55	53
62—65		—	—							Ohne
66		—	—	54	31	57	20	53	64	51

Piperonal.

Nr.				Summe der 11 Röhren	Rohr Nr.								Summe der 7 Röhren	Summe der 18 Röhren
15	16	17	18		1	2	3	4	8	9	14			
Zählung					Ohne Zählung									
46	64	59	52	583	58	52	60	75	69	38	50	402	985	
45	75	65	48	589	68	54	71	71	77	38	52	431	1020	
28	50	45	33	378	K	K	47	K	K	K	K	(47)	(425)	
34	56	48	35	436	52	44	50	52	53	24	33	308	744	
Zählung					Ohne Zählung									
38	74	61	46	563	59	55	68	61	70	38	48	399	962	
47	67	65	43	561	67	60	58	65	74	40	54	418	979	
25	46	43	22	341	39	42	K	K	K	K	K	(81)	(422)	
29	50	57	37	416	57	57	48	46	45	21	29	303	719	
Zählung					Ohne Zählung									
50	66	58	51	549	66	57	62	61	66	30	45	387	936	
46	67	66	46	546	70	61	63	63	64	40	40	401	947	
22	34	28	28	281	42	32	31	40	31	16	28	220	501	
31	45	35	33	354	51	42	39	48	49	28	28	285	639	
Zählung					Ohne Zählung									
45	64	54	45	522	70	70	59	59	67	27	44	396	918	
41	61	50	42	521	71	58	64	67	71	33	43	407	928	
2	4	3	2	34	5	5	6	5	4	2	1	28	62	
2	2	5	2	29	4	5	6	5	4	1	2	27	56	
3	1	5	3	38	6	6	6	5	4	1	4	32	70	
2	2	5	3	36	7	4	7	5	2	2	4	31	67	
1	1	0	0	11	1	0	0	0	1	1	0	3	14	
1	2	2	0	14	1	0	1	2	0	1	0	5	19	
2	2	2	1	18	3	0	1	4	0	1	0	9	27	
1	2	2	1	17	3	1	2	3	1	1	0	11	28	
2	2	2	1	19	3	1	1	3	1	1	0	10	29	
13	18	16	16	178	17	21	24	27	34	6	16	145	323	
Zählung					Ohne Zählung									
20	34	36	24	294	28	40	32	31	36	13	25	205	499	
30	38	35	32	354	47	48	33	44	46	24	39	281	635	
Zählung					Ohne Zählung									
32	58	40	37	450	51	49	44	56	53	27	38	318	768	
Zählung					Ohne Zählung									
35	63	34	41	467	56	48	48	58	66	30	48	354	821	
35	64	44	49	500	62	52	44	59	60	35	41	353	853	
Zählung					Ohne Zählung									
36	59	47	39	511	67	59	46	53	69	44	50	388	899	

Minuten langen Aufenthaltes der Schmelze bei  $34^{\circ}$ , also unter der Schmelztemperatur, nicht höher geworden.

Endlich haben wir die Wirkung einer sehr langen Unterkühlung der Schmelze bei  $34^{\circ}$  untersucht. Die Dauer des Aufenthaltes bei  $34^{\circ}$  war etwa 17,5 Stunden, und man konnte nicht verhindern, dass bei so langem Verweilen bei einer unter dem Schmelzpunkte liegenden Temperatur in einigen Fällen spontane Kernbildung eintrat. Im ganzen wurde mit 18 neu beschickten Röhren gearbeitet, und mit 11 von diesen Röhren gelang es die ganze Versuchsreihe rein, ohne spontane Kernbildung bei  $34^{\circ}$ , durchzuführen, während die übrigen 7 Röhren im Laufe eines oder mehrerer Versuche schon während des langen Aufenthaltes bei  $34^{\circ}$  spontane Kernbildung und darauffolgendes Erstarren der Schmelze aufwiesen (in Tabelle 5 mit K bezeichnet). Die 11 Röhren dagegen gaben erst Kernbildung nachdem sie noch weiter auf  $25^{\circ}$  gekühlt waren. Das ganze Material in dieser Versuchsreihe ist in Tab. 5, mitgeteilt und kann als gutes Beispiel eines Kernzählungmaterials dienen. Die für den Vergleich der Kernsummen in Betracht kommenden 11 Röhren haben die Nummern 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18. Die in der Versuchsbeschreibung in Klammern gesetzten Nummern sollen die Orientierung in der Tabelle 5 erleichtern.

Der Versuchsgang war der folgende: Die Röhren wurden erst wiederholt 60 Sekunden lang auf  $40^{\circ}$  erhitzt, dann 30 Sekunden bei  $34^{\circ}$  und 10 Sekunden bei  $25^{\circ}$  gehalten, und endlich bei  $34^{\circ}$  gezählt. Nach 7 Behandlungen (1—7) war die Kernzahl genügend konstant; in 2 Versuchen (8—9) wurde die Kernsumme 583 und 589 für die 11 Röhren gefunden.

Sie wurden dann (10) wiederum 60 Sekunden bei  $40^{\circ}$  geschmolzen, darauf 18 Stunden bei  $34^{\circ}$  gehalten, dann



10 Sekunden auf  $25^{\circ}$  gekühlt und schliesslich bei  $34^{\circ}$  gezählt. Kernsumme 378.

Die Röhren wurden darauf wiederum durch wiederholtes Schmelzen bei  $40^{\circ}$  60 Sekunden lang und Erstarren (11—19) auf den Anfangszustand gebracht. Die Kernzahl stieg dabei von 436 bis 563 und 561 bei der achten und neunten Behandlung.

Dann wurde der Versuch mit  $40^{\circ}$  60 Sekunden lang,  $34^{\circ}$  17 Stunden lang und  $25^{\circ}$  10 Sekunden lang, wiederholt (20). Kernsumme 341.

Die Röhren wurden nun durch Behandlung bei  $40^{\circ}$  während 60 Sekunden und Erstarren wieder auf den Anfangszustand gebracht (21—29). Die Kernsumme stieg dabei von 416 auf 549 und 546 bei der siebenten und achten Behandlung.

Endlich wurden die Röhren 17 Stunden auf  $40^{\circ}$  erwärmt, dann 30 Sekunden auf  $34^{\circ}$  und 10 Sekunden auf  $25^{\circ}$  (30). Kernsumme 281.

Man sieht, dass die Kernsumme beim Aufbewahren der unterkühlten Schmelze bei  $34^{\circ}$  ganz erheblich abnimmt, da 60 Sekunden bei  $40^{\circ}$  die Kernsummen 583, 589 und 549, 546 gaben, während diese Behandlung in Verbindung mit 17—18 Stunden bei  $34^{\circ}$  die Kernsummen 378 und 341 gab. 17 Stunden bei  $40^{\circ}$  gaben endlich die noch kleinere Kernsumme 281, die sich jedoch nicht sehr viel von den bei  $34^{\circ}$  erhaltenen Kernsummen unterscheidet.

Im Vergleich hiermit ist die Wirkung eines kurzen Ehrhitzens auf  $70^{\circ}$  augenfällig. Die Röhren wurden durch 9 Schmelzungen und Kristallisationen (31—39) von 354 auf 522 und 521 Kerne gebracht, dann 60 Sekunden auf  $70^{\circ}$  erhitzt und wie üblich nach einer Kernbildungszeit von 10 Sekunden bei  $25^{\circ}$  die Kernsumme bei  $34^{\circ}$  bestimmt.

Vier Versuchsreihen (40—43) gaben für die 11 in Betracht kommenden Röhren die Kernsummen 34, 29, 38, 36, also sehr gut übereinstimmende Werte, die jedoch, wie man sieht, weit niedriger sind, als die nach ca. 17-stündigem Erhitzen auf  $34^\circ$  oder auf  $40^\circ$  beobachteten Werte. Der Einfluss der höheren Temperatur kommt hier sehr klar zum Vorschein.

Die Röhren wurden nun wieder (44) 60 Sekunden lang auf  $70^\circ$  erhitzt, dann 16 Stunden bei  $40^\circ$  aufbewahrt und schliesslich nach 10 Sekunden bei  $25^\circ$ , die Kerne bei  $34^\circ$  gezählt. Es wurde die Kernsumme 11 gefunden. Die unmittelbar vorausgehenden Versuche (40—43) machen es wahrscheinlich, dass das Erhitzen während 60 Sekunden auf  $70^\circ$  für sich eine Kernsumme von etwa 34 geben würde. Wir sehen also, dass der Aufenthalt bei  $40^\circ$  einen weiteren Abbau von dem der Kernsumme 34 zu dem der niedrigen Kernsumme 11 entsprechenden Zustande der Schmelze bewirkt hat.

Die angeführten Kernsummen gelten für die 11 Röhren. Auch wenn wir sämtliche 18 Röhren betrachten, was ja in diesem Falle möglich ist, kommt die Wirkung zum Vorschein. Für die 18 Röhre geben die Versuche (40—43) die Kernsummen 62, 56, 70, 67 (Mittel 63), für Versuch (44) den Wert 14. Proportionalität kann man natürlich nicht erwarten bei den niedrigen Kernzahlen in Versuch (44), die weniger als einem Kern in jedem Rohr entsprechen.

Nachdem die Röhren in Versuch (44) auf eine so niedrige Kernzahl gebracht waren, gaben sie, nach dem Schmelzen während 60 Sekunden bei  $70^\circ$ , Kernbildung während 10 Sekunden bei  $25^\circ$  und Kernzählung bei  $34^\circ$ , in 4 Reihen (45—48) ganz niedrige Werte, nämlich die Kernsummen 14, 18, 17, 19, statt wie in den Reihen (40—43) durch-

schnittlich 34. Es sind hier wieder die 11 Röhren, die wir betrachten. Es wurde versucht die Röhren durch Schmelzen bei 40° während 60 Sekunden und Kristallisation wieder auf den ursprünglichen Zustand zu bringen. Die erste Behandlung (49) gab die Kernsumme 178, und durch Wiederholungen (50—66) wurde die Kernsumme zuletzt auf 511 gebracht; achtzehnmal geschmolzen und kristallisiert hatten die Röhre also noch nicht den in Versuch (8—9) gefundenen Wert 583—589 erreicht. Aber schon in den vorausgehenden Versuchen ist ganz allgemein ein Abnehmen der Kernsumme zu beobachten.

In Tabelle 6 haben wir die Kernzählungen mit sämt-

Tabelle 6.  
Piperonal.

Rohr Nr.	Inhalt mg	Kernzahl in Versuch Nr.					Kern- summe
		9	19	29	39	66	
10	109	34	33	32	31	20	150
15	113	45	47	46	41	36	215
11	128	49	46	46	44	53	238
18	129	48	43	46	42	39	218
6	133	37	32	30	29	31	159
2	148	54	60	61	58	59	292
9	148	38	40	40	33	44	195
16	148	75	67	67	61	59	329
14	152	52	54	40	43	50	239
1	156	68	67	70	71	67	343
12	161	69	66	62	61	64	322
17	165	65	65	66	50	47	293
13	173	50	52	56	54	51	263
3	183	71	58	63	64	46	302
7	194	61	58	50	59	57	285
4	221	71	65	63	67	53	319
5	224	56	52	45	49	54	256
8	230	77	74	64	71	69	355
Kernsumme							
in 18 Röhren:		1020	979	947	918	899	
in 11 Röhren:		589	561	546	521	511	



lichen 18 Röhren gesammelt, die in fünf verschiedenen Serien (Nr. 9, 19, 29, 39, 66) als Schlusswerte nach wiederholtem Erhitzen auf  $40^{\circ}$  während 60 Sekunden und nachfolgendem Kristallisation gefunden wurden. Die Röhren sind in dieser Tabelle nach steigendem Inhalt geordnet, und die Mengen an Piperonal sind in der zweiten Kolonne in Milligramm angegeben. Man sieht, dass die Kernzahlen der einzelnen Röhren sich unregelmässig auf und ab bewegen. Im ganzen aber nehmen sie ab, was man aus den unten angegebenen Kernsummen der einzelnen Messreihen sieht. Der Endwert 899 liegt etwa  $12\%$  unter dem Anfangswert 1020, hat sich aber auf diesen Wert durch 18 Schmelzungen und Kristallisationen (Tab. 5, Nr. 49—66) von dem Werte 323 in Nr. 49 heraufgearbeitet.

Die Kolonne rechts gibt die Kernsummen der einzelnen Röhren in den 5 Reihen an. Man sieht unmittelbar, dass keine Proportionalität zwischen Masse und Kernzahl besteht, und bei Betrachtung der Kernsummen der einzelnen Röhre findet man sogar keine Übereinstimmung zwischen der Reihenfolge nach Stoffmenge und der Reihenfolge nach Kernsumme. Einen Einfluss muss ja aber die Masse haben, und dieser kommt auch zum Vorschein, wenn man z. B. die Gesamtmassen und Gesamtkernsummen der ersten 6, der mittleren 6 und der letzten 6 Röhren vergleicht. Man findet dann die Werte:

mg Stoff:	760	930	1225
Kernsumme:	1272	1721	1778

Wie oben bemerkt, wurden die Röhren bei wiederholtem Schmelzen und Erstarren »gealtert«, denn ihre Kernzahlen nähern sich bei dieser Behandlung einem bestimmten, für die Versuchsbedingungen charakteristischen

Normalwert. Um auf das Wesen des »Alterns« vielleicht etwas Licht zu werfen, haben wir die folgende Versuchsreihe angestellt.

Es wurden 10 Kapillarröhren der von uns benutzten Form durch Saugen mit geschmolzenem Piperonal beschickt, und zwar so, dass nur die untere Biegung und der eine Schenkel des U-rohres den Strang von Piperonal enthielt, während der andere leer, das heisst mit Luft gefüllt, war. Der leere Schenkel wurde zugeschmolzen. Der Piperonalstrang konnte dann zu Schmelz- und Erstarrungsversuchen benutzt werden, ohne dass er sich dabei in den anderen Schenkel hinein verschob. Die Röhren wurden nun, wie in mehreren der oben beschriebenen Versuche, 60 Sekunden lang bei  $40^{\circ}$  geschmolzen, dann 30 Sekunden bei  $34^{\circ}$  aufbewahrt, 10 Sekunden bei  $25^{\circ}$  gekühlt, um Kernbildung hervorzurufen, und die Kerne bei  $34^{\circ}$  gezählt, indem festgestellt wurde, wie viele Kerne im Schenkel und wie viele in der Biegung des Rohres auftraten. Sie sind in der Tabelle 7 unter K und B angeführt. Nach drei solchen Behandlungen (a, b, c) wurden sie wiederum 60 Sekunden bei  $40^{\circ}$  geschmolzen (d). Während des darauffolgenden Aufenthaltes bei  $34^{\circ}$  wurde aber nun das Ende des zugeschmolzenen Schenkels mit einem Diamanten geritzt und dann abgebrochen. Die Schmelze bewegte sich dann in den bisher nur mit Luft gefüllten Schenkel hinein, und durch Neigen des Rohres im Bade bei  $34^{\circ}$  konnte sie leicht gleichmässig auf die beiden Schenkel verteilt werden. Dann wurde wie vorher 10 Sekunden lang bei  $25^{\circ}$  die Kernbildung bewirkt und dann bei  $34^{\circ}$  gezählt, und zwar so, dass jetzt erster Schenkel, Biegung und zweiter Schenkel (in der Tabelle mit L bezeichnet) jeder für sich gezählt wurden. Die Röhren wurden noch zweimal (e, f) gezählt

und die Kernzahlen bestimmt. In der Tabelle bedeutet S die Summe  $K + B$ , resp.  $K + L + B$ .

Tabelle 7.  
Piperonal.

Versuch...	a			b			c			d				e				f			
	K	B	S	K	B	S	K	B	S	K	L	B	S	K	L	B	S	K	L	B	S
I .....	9	2	11	9	2	11	10	3	13	5	7	1	13	8	6	2	16	10	8	1	19
II .....	11	2	13	14	5	19	15	5	20	7	10	5	22	11	11	4	26	11	9	5	25
III .....	15	1	16	17	2	19	21	2	23	10	11	3	24	11	9	4	24	11	11	5	27
IV .....	7	1	8	7	2	9	7	4	11	6	7	4	17	9	8	4	21	9	7	5	21
V .....	19	7	26	26	7	33	27	6	33	14	14	8	36	13	15	7	35	17	16	9	42
VI .....	11	0	11	12	4	16	12	2	14	6	8	4	18	6	8	4	18	6	8	4	18
VII .....	28	2	30	24	3	27	26	4	30	10	18	6	34	8	21	5	34	12	20	7	39
VIII .....	13	5	18	12	8	20	12	8	20	7	11	5	23	8	14	5	27	8	13	3	24
IX .....	22	3	25	27	6	33	23	9	32	16	16	5	37	17	13	8	38	19	15	8	42
X .....	10	0	10	13	0	13	12	0	12	11	6	0	17	12	5	0	17	10	5	0	15

Wir werden erst die mit d bezeichneten Versuche betrachten. Wir gehen hier von einem in dem einen Schenkel und in der Biegung sich befindlichen Strang von Piperonal aus. Nach dem Schmelzen fließt ein Teil der Schmelze in den leeren Schenkel hinein, und die nachfolgende Kernbildung findet also teils im Schenkel statt, wo der Körper kristallinisch vor dem Schmelzen sich befand, teils im Schenkel, wo noch keine Kristalle von Piperonal gewesen sind. Die korrespondierenden Kernzahlen in den beiden Schenkeln sind:

K:	5	7	10	6	14	6	10	7	16	11
L:	7	10	11	7	14	8	18	11	16	6

Diese Zahlen scheinen auszusagen, dass das Altern der Röhren nicht auf einer Wirkung zwischen Piperonal und Gefäßwand beruht.



Betrachten wir die Kernsummen der Messungen mit allen 10 Röhren, so finden wir, dass die Kernzahl mit jeder Schmelzung zunimmt, beim Übergang von 1 zu 2 Schenkeln findet man jedoch einen relativ grossen Zuwachs der Kernsumme. Die Zahlen sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8.

	K	B	Summe		K	B	L	Summe
a....	145	23	168	d....	92	41	108	241
b...	161	39	200	e....	103	43	110	256
c....	165	45	210	f....	113	47	112	272

Wir haben auch untersucht, ob ein vorausgehendes Erhitzen der Rohrwand auf die Kernzahl einen Einfluss hat. Der eine Schenkel eines U-förmigen Kapillarrohres wurde in einer Gasflamme bis zum Erweichen des Glases erhitzt. Nach Erkalten wurde das Rohr mit geschmolzenem Piperonal beschickt, indem das Piperonal durch den Schenkel eingesaugt wurde, der erhitzt worden war. Nach Kristallisation wurde bei 40° 1 Minute geschmolzen, dann 10 Sekunden bei 25° gekühlt, und schliesslich wurden die Kerne bei 34° gezählt. Zwei nach einander ausgeführte Behandlungen gaben folgende Kernzahlen:

Erhitzter Schenkel	Nicht erhitzter Schenkel
18	23
20	24

Der Unterschied ist so klein, dass man die Hitzebehandlung als unwesentlich für die Kernzahl betrachten kann.

Schliesslich haben wir den Einfluss der Schwere auf das Auftreten der Kerne untersucht. Verschiedene Erfahrungen schienen anzudeuten, dass die Kerne häufiger im unteren Teile der Röhre auftreten als in den oberen.

Die Versuchsergebnisse gaben jedoch keine deutliche Auskunft über einen Einfluss der Schwere, auch wenn die Röhren 20 Stunden bei  $94^\circ$  gehalten wurden.

Wir versuchten dann die Wirkung der Schwere durch Zentrifugieren zu steigern, und es gelang uns dadurch eine deutliche Wirkung zum Vorschein zu bringen.

Für die Versuche wurden 8 Kapillarröhren benutzt, die etwa 10 cm lang waren. Sie waren mit Piperonal beschickt, und die Länge des Piperonalstranges war etwa 8 cm. Beide Enden der Röhren waren zugeschmolzen.

Die Röhren wurden 5 Minuten lang auf  $96^\circ$  erhitzt. Dann wurden sie rasch in den Glasbecher der Zentrifuge gebracht, wobei sie durch eine einfache, aus Kupferdraht hergestellte Einrichtung senkrecht gehalten wurden. Die Schutzkappe und der Glasbecher waren beide auf  $96^\circ$  erhitzt, und der Becher wurde vor dem Einstecken der Kapillarröhre mit warmem Wasser gefüllt. Dann wurde 5 Minuten lang zentrifugiert mit einer Tourenzahl von etwa 3000 pro Minute. Die Kernbildung wurde bei  $21^\circ$  beobachtet und zwar gezählt für obere und untere Hälfte.

In dem ersten der unten angeführten 4 Versuche mit je 8 Röhren wurden die Röhren ohne vorausgehendes Erhitzen auf  $96^\circ$  direkt in das heisse Wasser des Zentrifugenbeckers gesteckt und dort geschmolzen. Da wir im Laufe dieses Versuches einen Temperaturunterschied im Wasser beobachteten, wurde in den folgenden Versuchen auf  $96^\circ$  5 Minuten lang erhitzt, da wir nach unseren schon beschriebenen Erfahrungen voraussetzen können, dass ein Temperaturunterschied von  $2^\circ$ — $3^\circ$  bei niedrigeren Temperaturen während 5 Minuten dann ohne merkbaren Einfluss auf die Kernzahl ist.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 9 zusammenge-

stellt. Nach Versuch 2 wurden die Röhren umgekehrt in den Glasbecher der Zentrifuge eingesteckt.

Tabelle 9.

Kernzahlen in zentrifugierten Piperonalschmelzen.

Versuch Nr. ....	1	2	3	4
Minuten Aufenthalt bei 96°	0	5	5	5
Temp. des Wassers vor d. Zentrifugieren .....	83°	83°	81°	83°
Nach d. Zentrifugieren				
oben .....	47,6°	47,5°	43,5°	43,5°
unten .....	44,6°	44,5°	42,0°	42,0°
Kernsumme der 8 Röhren				
obere Hälfte .....	15	10	12	9
untere Hälfte .....	30	20	12	16

Die Versuche zeigen deutlich, dass die Kernbildungsfähigkeit beim Zentrifugieren in die Richtung der Schwere verschoben wird. Bemerkt sei noch, dass in allen vier Versuchen in allen acht Röhren Kerne ganz unten am Boden auftraten.

In Versuch 2 waren  $\frac{2}{3}$  der Kerne nach der unteren Hälften der Röhre geschleudert. Nach dem Umkehren der Röhre verteilen sich die Kerne in Versuch 3 gleichmässig auf die beiden Hälften, und in Versuch 4 ist wieder die Mehrzahl der Kerne nach unten geschleudert.

### III. Allozimtsäure.

Die Kristallisationsversuche mit den Allozimtsäuremodifikationen wurden nicht in so grossem Umfange wie die Versuche mit Piperonal ausgeführt, denn der Zweck war bei der Allozimtsäure nur der Nachweis, dass die Allozimtsäuremodifikationen sich bei spontaner Kristallisation auf dieselbe Weise wie das Piperonal verhalten.



Für die Versuche wurde ein vor mehreren Jahren dargestelltes Präparat von Allozimtsäure (68°-Modifikation) verwendet. Die Säure wurde durch Überführung in das saure Anilinsalz und Kristallisation der daraus gewonnenen freien Säure aus Benzin (Hexan) frisch gereinigt. Es wurde so vorerst die 68°-Säure erhalten. Durch Schmelzen der Säure im Dampftrockenschranke und Kühlen mit Eis wurde daraus 42°-Säure erhalten, und durch Kristallisation einer im Dampftrockenschranke geschmolzenen 68°-Säure aus Hexan erhielten wir glatt die 58°-Säure, so dass wir also die alten Angaben BILMANN's bestätigen konnten. Die Behandlungen wurden unter dem von BILMANN vorgeschriebenen Schutz gegen Infectionen ausgeführt.

Wir haben die Kernbildung bei den drei Modifikationen, aber besonders bei der 68°-Säure untersucht, weil die Neigung dieser Säure nach Schmelzen wieder als 68°-Säure zu kristallisieren besonders zu der Behauptung einer Isomerie, im Gegensatz zu der von BILMANN befürworteten Trimorphie, Anlass gegeben hat.

Ausserdem haben wir die Kristallisationsgeschwindigkeiten der drei Säuregattungen gemessen und zugleich die Geschwindigkeiten, mit denen sich eine niedriger schmelzende kristallinische Modifikation in eine der höher schmelzenden Modifikationen verwandelt, wenn sie auf einer Stelle mit der höher schmelzenden Modifikation geimpft wird.

### 1. Kristallkernbildung bei Allozimtsäure.

Die Versuche wurden auf ähnliche Weise wie bei der Untersuchung des Piperonals ausgeführt. Für die Beschickung der Röhren wurde die Säure im Dampftrockenschranke geschmolzen. Der Inhalt mehrerer Röhren hatte

selbst nach 14-tägigem Aufenthalt bei Zimmertemperatur nicht angefangen Kristallkerne zu bilden.

Die Kernbildungsversuche mit der Allozimtsäure wurden nicht mit U-förmigen Röhren ausgeführt, da diese geneigt waren beim wiederholten Schmelzen und Erstarren der Allozimtsäure zu springen. Wir haben später gefunden, dass dieses davon herrührte, dass die U-Röhren längere Zeit vor der Benutzung dargestellt worden waren und sich während der Aufbewahrung geändert hatten; denn Röhren aus derselben Darstellung hatten bei den Versuchen mit Piperonal sich gut bewährt und frisch gebogene U-Röhren waren, wie wir später fanden, auch bei Beschickung mit Allozimtsäure gut verwendbar. Für die Versuche, die wir jetzt beschreiben werden, wurden aber gerade Röhren benutzt. Die verschiedenen Röhren sind in den Tabellen mit den Buchstaben A, B und D bezeichnet.

a.  $42^{\circ}$ -Säure. Rohr B wurde benutzt. Die Säure wurde während der in Tabelle 10 angegebenen Zeit in einen auf  $60^{\circ}$  oder  $50^{\circ}$  erhitzten Wasserthermostaten eingetaucht, dann ca. 20 Sekunden bei  $34^{\circ}$  gehalten, zur Kernbildung 10 Sekunden bei  $0^{\circ}$  oder  $5^{\circ}$  gehalten, und schliesslich wurden die Kerne während 60 Sekunden bei  $34^{\circ}$  gezählt. Die ziemlich niedrigen Temperaturen für die Kernbildung waren notwendig, da eine Schmelze der  $42^{\circ}$ -Säure bei Zimmertemperatur zu Kernbildung sehr wenig geneigt ist,

Tabelle 10.  
 $42^{\circ}$ -Allozimtsäure.

Schmelzen	Kernbildung	Zahl der Bestimm.	Mittlere Kernzahl Rohr B
$60^{\circ}$ in 20 Sek.	$5^{\circ}$ in 10 Sek.	3	0,7
$60^{\circ}$ - 20 —	$0^{\circ}$ - 10 —	3	etwa 75
$50^{\circ}$ - 20 —	$5^{\circ}$ - 10 —	7	12,9
$50^{\circ}$ - 40 —	$5^{\circ}$ - 10 —	5	3,2

während bei  $0^\circ$  so viele Kerne gebildet wurden, dass sie nicht sicher gezählt werden konnten. Die zuletzt ausgeführten Schmelzungen bei  $50^\circ$  zeigen, dass keine Kerne der  $58^\circ$ -Säure oder der  $68^\circ$ -Säure entstanden sind.

b. Die  $58^\circ$ -Säure wurde auf ähnliche Weise mit den Röhren A und D untersucht, indem bei  $75^\circ$  oder  $65^\circ$  geschmolzen wurde. Dann wurden sie 20 Sekunden bei  $52,5^\circ$  gehalten. Zur Kernbildung wurde auf  $45^\circ$  gekühlt, und die Kerne wurden im Laufe von 60 Sekunden bei  $52,5^\circ$  gezählt. Mit jedem Rohr wurde die in der dritten Kolonne angegebene Zahl von Kernzählungen ausgeführt.

Tabelle 11.

$58^\circ$ -Allozimtsäure.

Kernbildung bei  $45^\circ$  während 10 Sekunden.

Schmelzen	Zahl der Bestimm.	Mittlere Kernzahl	
		A	D
$75^\circ$ in 300 Sek.	1	0	1
$65^\circ$ - 45 —	5	4,8	6,0
$75^\circ$ - 40 —	5	1,4	3,4

Die erste und letzte Versuchsreihe zeigt den Einfluss der Dauer des Erhitzens auf die Kernzahl. Der Einfluss der Temperatur beim Schmelzen auf die Kernzahl geht aus den beiden letzten Versuchsreihen hervor. Man bemerkt, dass auf  $65^\circ$  45 Sek., auf  $75^\circ$  nur 40 Sekunden erhitzt wurde. Die Zeiten wurden so gewählt, weil es sich ergab, dass der Rohrinhalt bei  $75^\circ$  im Laufe von etwa 5 Sekunden schmolz, während das Schmelzen bei  $65^\circ$  etwa 5 Sekunden länger dauerte.

c.  $68^\circ$ -Säure. Diese Säure wurde bei  $10^\circ$  höheren Temperaturen als die  $58^\circ$ -Säure geschmolzen, also bei  $85^\circ$  oder  $75^\circ$ . Die Kernbildung geschah bei  $55^\circ$ , also auch  $10^\circ$



höher als bei der 58°-Säure, und die Schmelzdauer war 20, 40 oder 300 Sekunden, wenn bei 85° geschmolzen war, während bei der Schmelzung bei 75° die Dauer 45 Sekunden war, also hier wie bei der 58°-Säure 5 Sekunden länger als in einer der Versuchsreihen mit Schmelztemperatur 85°, wegen des langsameren Schmelzens bei der niedrigeren Temperatur. Die Schmelzen wurden 20 Sekunden lang im Thermostaten bei 60° gehalten, dann zur Kernbildung in den Thermostaten von 55° eingetaucht und schliesslich bei 60° in etwa 60 Sekunden gezählt. Nach der Zählung wurden sie 90—120 Sekunden bei 20° zu vollständiger Kristallisation stehen gelassen, dann wiederum geschmolzen u. s. w. Wir fanden nämlich, dass auch die Dauer des Aufbewahrens zwischen den Schmelzungen auf die Kernzahl einen Einfluss hat. Die mittleren Kernzahlen sind in Tabelle 12 gesammelt.

Tabelle 12.

## 68°-Allozimtsäure.

Kernbildung bei 55° während 10 Sekunden.

Schmelzen	Zahl der Bestimm.	Mittlere Kernzahl	
		A	D
85° in 300 Sek.	1	3	1
85° - 40 —	5	1,2	2,2
85° - 20 —	10	4,7	7,5
85° - 40 —	5	2,8	4,4
85° - 20 —	10	4,1	5,6
75° - 45 —	10	3,9	4,8

Bei allen drei Gattungen der Allozimtsäure hat man somit ganz denselben Einfluss der Dauer des Erhitzens und der Temperatur, auf welche erhitzt wird, wie bei Piperonal: höhere Temperatur oder längeres Erhitzen gibt eine niedrigere Kernzahl.

d. Beim Piperonal haben wir gezeigt, dass eine auf be-

stimmte Weise zubereitete Schmelze, die längere Zeit unter dem Schmelzpunkt in flüssigem, also unterkühltem Zustande gehalten wird, eine niedrigere Kernzahl gibt als ohne diese Nachbehandlung. Wir haben dann auch die 68°-Allozimtsäure in dieser Richtung untersucht. Dafür wurden 6 U-förmige Kapillarröhren mit Allozimtsäure beschickt. Die Röhren waren kurz vor der Benutzung hergestellt, und wir hatten mit diesen gar nicht die Schwierigkeiten, die uns bei der Arbeit mit Röhren begegneten, die längere Zeit aufbewahrt waren (cfr. Seite 27). Wir suchten erst die »normale« Kernsumme der sechs Röhren bei einer bestimmten Vorbehandlung zu bestimmen, um den Einfluss einer Nachbehandlung bei Unterkühlung beobachten zu können. Die normale Vorbehandlung war

Schmelzen . . . . .	bei 70°	während 45 Sekunden		
Aufenthalt . . . . .	- 64°	—	15	—
Kernbildung . . . . .	- 54°	—	10	—
Zählung . . . . .	- 64°			
Fertigkristallisation bei Zimmertemperatur.				

Die Versuche wurden also so ausgeführt, dass die Zeit zwischen zwei Versuchen mit demselben Rohr immer 30 Minuten war (Tabelle 13).

Man sieht, dass die Kernsumme der 6 Röhren von einem

Tabelle 13.

Rohr Nr.	Kernzahl						
1 . . . . .	16	10	4	6	2	3	5
2 . . . . .	10	6	2	3	4	6	2
3 . . . . .	4	5	3	2	1	0	4
4 . . . . .	6	4	2	1	3	2	2
5 . . . . .	6	3	0	3	1	1	2
6 . . . . .	5	2	1	2	1	1	1
Summe	47	30	12	17	12	13	16

anfangs höheren Wert zu einem niedrigeren Wert abnimmt, der nach den 5 letzten Kernsummen etwa 14 ist.

Die Röhren wurden 45 Sekunden auf  $75^\circ$  erhitzt, dann aber 15 Stunden in einem Paraffinölthermostat bei  $64^\circ$  gehalten. Die über das Paraffinöl hinausreichenden Teile der Röhren waren durch Fächeln mit einer Gasflamme erhitzt um Kernbildung und dadurch verursachtes Hineinwachsen in die Schmelze möglichst zu vermeiden. Trotzdem war sowohl ein Hineinwachsen wie auch Kernbildung in sämtlichen Röhren eingetreten. Es war jedoch möglich eine angenäherte Kernzählung durchzuführen, indem die Röhre erst zu Kernbildung 10 Sekunden bei  $54^\circ$  gehalten und die Kerne dann bei  $64^\circ$  gezählt wurden. Die Kernsumme war 11. Der Versuch gab somit keine klare Antwort auf die gestellte Frage. Die Röhren wurden dann durch 4 Schmelzungen wieder in den normalen Zustand gebracht. Die Kernzahlen sind in Tabelle 14 zusammengestellt.

Tabelle 14.

Rohr Nr.	Kernzahl			
1.....	0	5	3	1
2.....	0	5	4	3
3.....	2	1	2	2
4.....	1	1	2	3
5.....	1	1	0	0
6.....	0	4	0	3
Summe	4	17	11	12

Die erste Summe ist sehr niedrig und scheint eine Nachwirkung der langen Unterkühlung, wie bei Piperonal, anzudeuten. Die letzten drei Kernsummen geben im Durchschnitt 13,3 was ja gut mit dem aus Tabelle 13 abgeleiteten Wert 14 übereinstimmt.

Die Röhren wurde dann wiederum 45 Sekunden lang,



aber diesmal bei  $70^\circ$ , geschmolzen und darauf 7 Stunden bei  $66^\circ$  gehalten. Die Unterkühlung betrug also nun nur  $2^\circ$ . Die Rohrenden waren mit der Flamme erhitzt. Hineinwachsen in die Schmelze wurde nicht beobachtet; in Rohr Nr. 1 und 3 war aber je 1 Kern gebildet. Kernbildung kann also bei Allozimtsäure so nahe am Schmelzpunkte eintreten. Die Röhren wurden 10 Sekunden bei  $54^\circ$  gehalten und dann bei  $64^\circ$  beobachtet. Es entstand dabei 1 Kern in Rohr Nr. 2, keine in den anderen Röhren.

Die Kernsumme betrug somit nun nur 3. Als die Röhren dann auf gewöhnliche Temperatur gebracht wurden, trat Kernbildung ein, und zwar in Rohr Nr. 4 ein Kern der  $42^\circ$ -Säure neben Kernen der  $68^\circ$ -Säure.

Die Röhren wurden dann wiederum durch wiederholte »Normalbehandlungen« in den Normalzustand gebracht. Die Kernzahlen sind in Tabelle 15 gesammelt.

Tabelle 15.

Rohr Nr.	Kernzahlen			
1.....	0	4	1	4
2.....	1	7	2	1
3.....	0	5	0	5
4.....	2	5	3	2
5.....	0	2	0	0
6.....	0	6	4	3
Summe	3	29	10	15

Dann wurde wiederum 45 Sekunden lang bei  $70^\circ$  geschmolzen, und darauf wurden die Röhren  $10\frac{1}{2}$  Stunden bei  $66^\circ$ , dann 10 Sekunden bei  $54^\circ$  gehalten und bei  $64^\circ$  beobachtet. In diesem Versuche entstanden überhaupt keine Kerne.

Als die Röhren dann bei gewöhnlicher Temperatur gehalten wurden, trat in Nr. 3 und 6 ein Hineinwachsen

von 68°-Säure von dem oberen Teile des Rohres ein. In Nr. 1, 2 und 3 wurden Kerne der 42°-Säure gebildet, Nr. 5 blieb flüssig.

Nach Impfen mit 68°-Säure wurden die Röhren der »Normalbehandlung« unterworfen und gaben dabei die in Tabelle 16 gesammelten Kernzahlen.

Tabelle 16.

Rohr Nr.	Kernzahlen		
1.....	1	0	3
2.....	2	2	1
3.....	0	2	1
4.....	2	0	1
5.....	0	1	0
6.....	0	2	0
Summe	5	7	6

Man sieht deutlich die auch bei dem Piperonal beobachtete Nachwirkung der Vorbehandlung.

## 2. Kristallisationsgeschwindigkeit der Allozimtsäuremodifikationen.

Wir haben die Kristallisationsgeschwindigkeiten der Allozimtsäuremodifikationen untersucht, indem die betreffende Modifikation in geraden unten zugeschmolzenen Kapillarröhren (lichte Weite 1,5 mm) bei den unten angegebenen Temperaturen 2 Minuten lang geschmolzen wurde. (Siehe jedoch die Versuche in Tabelle 18). Das Rohr wurde dann im Wasserthermostat auf die gewünschte Temperatur gekühlt. Auf den Röhren waren die Längen 0—50 und 50—100 mm markiert. Die Schmelzen wurden oben mit der zu untersuchende Allozimtsäuremodifikation geimpft und fingen sofort an von oben nach unten kristallinisch zu erstarren. Die Teilung der ganzen Strecke in zwei Hälften

war nützlich, weil sie es ermöglichte die Geschwindigkeit zu messen, auch wenn eine Kernbildung während der Kristallisation der oberen Hälfte in der unteren, noch flüssigen Hälfte auftrat. Das Auftreten von Kernen in der unteren Hälfte ist in den Tabellen mit K bezeichnet. Die Zeiten sind in Sekunden angegeben.

Tabelle 17.

Kristallisationsgeschwindigkeit der 42°-Säure.

Schmelzen 2 Minuten bei 60°, Kristallisation bei 20°.

Rohr	A	A	B	B	C	D	D
0—50.....	680	675	675	685	700	685	690
50—100.....	690	K	685	685	675	700	705

Mittlere Geschwindigkeit: 50 mm in 687 Sekunden, das ist 0,073 mm pro Sekunde bei 20°.

Wir haben auch die Geschwindigkeit der 42° Säure bei 9° gemessen, indem wie vorher 2 Minuten bei 60° geschmolzen wurde. Bei der niedrigeren Temperatur traten Kernbildungen reichlich auf. Doch gelang es mit Rohr B und C die Geschwindigkeiten 265 und 270 Sekunden für 0—50 mm zu messen, das ist 0,187 mm pro Sekunde bei 9°.

Tabelle 18.

Kristallisationsgeschwindigkeit der 58°-Säure.

Schmelzen 2 Minuten bei 75°. Kristallisation bei 20°, 30°, 40° und 45°.

Rohr	20°		30°		40°		45°	
	0—50	50—100	0—50	50—100	0—50	50—100	0—50	50—100
A .....	56	61	53	54 <sup>2</sup>	53	59	59	K
D .....	56	58	51	53	54	K	58	K
A .....	56	61	52	55	53	60	59	K
D .....	58	58 <sup>1</sup>	52	52	53	K	60	63
Mittel (Sek.)	58		52,8		55,8		59,8	
mm/Sek. .	0,86		0,95		0,90		0,84	

<sup>1</sup> 6 Minuten bei 75°. <sup>2</sup> 4 Minuten bei 75°.



Die Kristallisationsgeschwindigkeit bei der 58°-Säure scheint in der Nähe von 30° ein Maximum zu haben. Wir haben auch die Kristallisation bei 50° beobachtet. Bei dieser Temperatur schreitet das Erstarren der Schmelze nicht kompakt vorwärts, sondern es entstehen wohl-ausgebildete Kristalle, die in die Schmelze hineinwachsen. Dadurch werden Unregelmässigkeiten verursacht, so dass übereinstimmende Werte nicht gefunden werden. Rohr A und D gaben für 0—50 mm die Werte 82 und 105 Sekunden.

Tabelle 19.

Kristallisationsgeschwindigkeit der 68°-Säure.  
Schmelzen bei 85°, Kristallisation bei 20°, 30°, 40° und 50°.

Rohr	20°		30°		40°		50°	
	0—50	50—100	0—50	50—100	0—50	50—100	0—50	50—100
A . . . . .	34	35	35	34	34	35	54	56
A . . . . .	34	35	33	34	34	35	57	56
Mittel (Sek.)	34,5		34		34,5		55,8	
mm/Sek. . .	1,45		1,47		1,45		0,90	

Die Geschwindigkeit der 68°-Säure ändert sich nicht erkennbar zwischen 20° und 40°, nimmt aber bei noch höherer Temperatur ab. Bei 60° trat Kernbildung ein schon bevor die Kristallisation von 0 zu 50 fortgeschritten war. Die Zeit für 19 mm wurde zu 405 Sekunden gefunden. Hieraus wird die Geschwindigkeit bei 60° zu 0,047 mm/Sek. berechnet, also etwa  $\frac{1}{20}$  der Geschwindigkeit bei 50°.

Um die Geschwindigkeiten zu vergleichen sind sie unten zusammengestellt; man sieht keine deutliche Beziehungen zwischen Geschwindigkeit und Unterkühlungstemperatur. Die 58°-Säure und die 68°-Säure haben zwar die Geschwindigkeit 0,90 mm/Sek. bei gleicher Unterkühlung, bei anderen Temperaturen besteht diese Übereinstimmung jedoch nicht.

Tabelle 20.

Übersicht über die Kristallisationsgeschwindigkeiten.

mm/Sek.	9°	20°	30°	40°	45°	50°	60°
42°-Säure ...	0,187	0,073	..	..	..	..	..
58°-Säure ...	..	0,86	0,95	0,90	0,84	..	..
68°-Säure ...	..	1,45	1,47	1,45	..	0,90	0,047

JULIUS MEYER<sup>1</sup> hat vor Jahren die Kristallisationsgeschwindigkeiten in Röhren von 3 mm lichte Weite gemessen und bei 25° die folgenden Werte gefunden:

42°-Säure 0,48; 58°-Säure 0,52; 68°-Säure 0,66 mm/Sek.

Die Reihenfolge der Geschwindigkeiten der drei Modifikationen ist dieselbe wie die von uns gefundene, die absoluten Werte aber sind ganz verschieden von den von uns beobachteten<sup>2</sup>.

### 3. Umwandlungsgeschwindigkeit der kristallinen Allozimsäuremodifikationen.

Die Umwandlungsgeschwindigkeit einer festen Allozimsäuremodifikation in eine andere höher schmelzende haben wir auf folgende einfache Weise untersucht. Ein mit der zu untersuchende Modifikation beschicktes, unten zugeschmolzenes Kapillarrohr wurde senkrecht so aufgestellt, dass etwa 1 cm des unteren Teiles des Rohres in Wasser eintauchte, dessen Temperatur ein paar Grad über dem Schmelzpunkt der betreffenden Modifikation gehalten

<sup>1</sup> JULIUS MEYER, Z. Elektrochem. **17**, 976, (1911).

<sup>2</sup> Nachdem dieses geschrieben war, erschien im Mai-Heft der Berichte eine Abhandlung von C. WEYGAND und H. BAUMGÄRTEL, die die Kristallisationsgeschwindigkeiten der Allozimsäuremodifikationen unter Deckglas im Mikroskop gemessen haben. Sie fanden (bei 22°) 68°- und 58°-Säure: 0,5 mm/sec. und 42°-Säure: 0,05 mm/sec.

wurde (Fig. 2). Oben wurde auf einer kleinen Strecke (A B) die Allozimtsäure geschmolzen durch kurzes Erhitzen mit einer kleinen Gasflamme. Dann wurde mit der höher schmelzenden Allozimtsäuremodifikation geimpft durch Einstecken eines Platindrahtes mit Kristallen dieser Modifikation in die geschmolzene Säure, die dann augenblicklich erstarrte und innige Berührung (bei B) zwischen der höher schmelzenden und der niedriger schmelzenden Modifikation herstellte. Die Zeit wurde notiert. Die Umwandlung der niedriger schmelzenden Modifikation in die höher schmelzende fing dann an sich durch den kristallisierten Strang zu vollziehen, und wenn die Umwandlung bis zu C fortgeschritten war, fing die unten sich befindende Allozimtsäure an zu erstarren, weil die Temperatur des Wassers unter dem Schmelzpunkt der benutzten höher

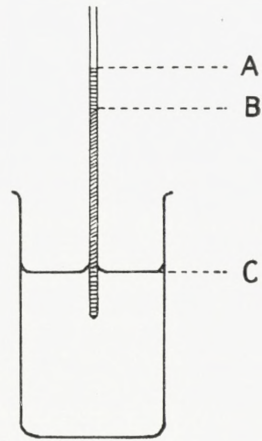


Fig. 2.

schmelzenden Modifikation gehalten wurde. Da das Erstarren der geschmolzenen Säure viel schneller verläuft als die Umwandlung der festen Säure, konnte die der vollständigen Umwandlung entsprechende Zeit hinlänglich genau bestimmt werden.

Wir haben auf diese Weise die Umwandlungen von  $42^\circ$ -Säure in  $58^\circ$ -Säure und  $68^\circ$ -Säure und von  $58^\circ$ -Säure  $68^\circ$ -Säure untersucht, wobei die Temperatur der Luft etwa  $27^\circ$  war. Die Versuche wurden mit 2 Röhren E und F ausgeführt; die Messungen sind in Tabelle 21 zusammengestellt.

Man sieht, dass die beiden Röhren bei übereinstimmender Behandlung nicht übereinstimmende Umwandlungsgeschwindigkeiten geben. Dieses rührt wahrscheinlich



Tabelle 21.

Umwandlungsgeschwindigkeit der festen Allozimtsäuren  
bei 27°.

Durchwachsen von	Rohr	mm.	Min.	mm/Min.
58°-Säure durch 42°-Säure	E	65	21	3,10
— — —	F	47	8,8	5,34
68°-Säure durch 58°-Säure	E	16	35	0,46
— — —	F	49	50	0,98
68°-Säure durch 42°-Säure	E	18	2,4	7,50
— — —	F	21	3	7,00

davon her, dass der Strang von fester Allozimtsäure das Rohr nicht gleichmässig füllt. Beim Erstarren der Säure zieht sich diese zusammen und es entstehen luftgefüllte Räume in der Masse. Die Umwandlung schreitet dann nicht gleichmässig fort. Die Zahlen zeigen jedoch sehr deutlich, dass die Umwandlungen mit verschiedenen Geschwindigkeiten sich fortpflanzen, am schnellsten bei der Umwandlung von 42°-Säure in die 68°-Säure, langsamer bei der Umwandlung der 42°-Säure in die 58°-Säure und noch langsamer endlich bei der Umwandlung von 58°-Säure in die 68°-Säure. Die beobachteten Umwandlungsgeschwindigkeiten machen es verständlich, dass die niedriger schmelzenden Modifikationen gegen Impfkern der höher schmelzenden sorgfältig geschützt werden müssen um Umwandlungen zu vermeiden.

Ganz interessant scheint ein Vergleich der Geschwindigkeiten, mit denen die Säuren in einer Schmelze und in einer niedriger schmelzenden Modifikation kristallisieren. Sie sind in Tabelle 22 zusammengestellt. Die Umwandlungsgeschwindigkeiten sind hier in mm/Sek. angegeben.

Man sieht, dass die Geschwindigkeiten in Schmelzen ein Mehrfaches der Geschwindigkeiten bei entsprechenden Umwandlungen der festen Modifikationen sind. Die Unter-

schiede sind jedoch nicht so gross, wie man vielleicht erwarten würde. So vollzieht sich z. B. die Kristallisation der Schmelze zu 58°-Säure nur 10—20 Mal schneller als

Tabelle 22.

Vergleich der Kristallisations- und Umwandlungsgeschwindigkeiten.

Umwandlung	Temp.	mm/Sek.
Flüssig → 58°-Säure fest.....	30°	0,95
42°-Säure fest → 58°-Säure fest...	27°	0,052—0,089
Flüssig → 68°-Säure fest.....	30°	1,47
42°-Säure fest → 68°-Säure fest...	27°	0,117—0,125
58°-Säure fest → 68°-Säure fest...	27°	0,008—0,016

die Umwandlung der festen 42°-Säure in feste 58°-Säure und die Kristallisation der Schmelze zu 68°-Säure nur 10 Mal schneller als die Umwandlung der festen 42°-Säure in die feste 68°-Säure, aber 60—160 Mal schneller als die entsprechende Umwandlung der 58°-Säure<sup>1</sup>.

#### IV. Zusammenfassung und theoretische Betrachtungen.

Nachdem wir oben unsere Experimente mitgeteilt haben, werden wir jetzt die Hauptergebnisse zusammenstellen und eine Erklärung der Ergebnisse suchen.

<sup>1</sup> Nach dem Abschluss dieser Untersuchung haben C. WEIGAND und K. BAUMGÄRTEL Messungen über die Umwandlungsgeschwindigkeiten im Mai-Heft der Berichte der Dtsch. chem. Ges. veröffentlicht. Sie fanden bei 22°: 58° → 68°-Säure 0,0015/sec.; 42° → 58°: 0,015 mm/sec. und 42° → 68°: 0,030 mm/sec. Die absoluten Werte weichen stark von den von uns beobachteten ab. Betrachtet man aber das Verhältnis zwischen den Geschwindigkeiten, ist die Übereinstimmung so gut, wie man es bei Messungen unter ganz verschiedenen Bedingungen erwarten kann.

## 1. Versuche mit Piperonal.

a. Die Messungen bestätigen ganz den Befund OTHMERS, dass die Kernzahl um so kleiner wird, je höher die Temperatur des Schmelzbades (Tab. 2) und je länger die Dauer des Erhitzens (Tab. 3 und 4) gewesen ist.

Wenn man erst bei einer höheren Temperatur schmilzt und dann die Schmelze eine Zeitlang bei einer niedrigeren Temperatur hält, dann gibt sie nicht eine der niedrigeren Temperatur entsprechende Kernzahl, sondern die Wirkung der beiden Erhitzungen summieren sich (Tab. 3 und 5).

b. Auch wenn die Schmelze in unterkühltem Zustande gehalten wird, nimmt die Kernzahl nicht zu. Vielmehr haben wir gefunden, dass die Kernzahl einer Schmelze bei sehr langer Unterkühlung abnimmt (Tab. 5). In dieser Hinsicht besteht also kein Wesensunterschied zwischen Temperaturen über und unter dem Schmelzpunkt des Körpers, so lange dieser sich nur im flüssigen Zustand befindet.

c. Es besteht keine Proportionalität zwischen Stoffmasse und Kernzahl, wenn kleine Stoffmassen betrachtet werden (Tab. 6).

d. Die Kernzahl hängt nicht allein von den bei der Schmelzung und Kernbildung herrschenden Bedingungen ab, sondern wird auch von den diesen Behandlungen vorausgehenden Umständen beeinflusst. Röhren, die durch starkes oder langes Erhitzen auf niedrige Kernzahlen gebracht worden sind, geben nach vollständiger Kristallisation und darauffolgender Schmelzung bei einer niedrigeren Temperatur nicht die dieser Temperatur entsprechende Kernzahl, sondern eine niedrigere. Durch wiederholte Schmelzungen bei der niedrigeren Temperatur und dar-



auffolgende Kristallisation steigen die Kernzahlen der Röhren wiederum und nähern sich nach und nach der dieser Temperatur entsprechenden Kernzahl (Tab. 5). Die Röhren mussten deshalb für bestimmte Versuchsbedingungen durch derartige Behandlungen »gealtert« werden.

e. ( $\alpha$ ) Bei übereinstimmender Behandlung der Röhren während des Schmelzens und der Kernbildung erhält man übereinstimmende Kernzahlen.

( $\beta$ ) Bei übereinstimmender Behandlung während des Schmelzens, aber bei verschiedenen Kernbildungstemperaturen hängt die Kernzahl auch von der Kernbildungstemperatur ab und zwar so, dass die niedrigere Kernbildungstemperatur die höhere Kernzahl gibt, wenn die Temperaturen nicht zu weit unter dem Schmelzpunkte liegen.

( $\gamma$ ) Bei übereinstimmender Behandlung während des Schmelzens und übereinstimmender Kernbildungstemperatur hängt die Kernzahl von der Dauer des Aufenthaltes der Schmelze bei der Kernbildungstemperatur in der Weise ab, dass für die Bildung der Hauptmenge der Kerne schon etwa 10 Sekunden ausreichen. Nach 20 Sekunden werden nur sehr wenige neue Kerne gebildet. Dieses ist für die Zählung der Kerne sehr wichtig, weil das Anwachsen der Kerne die mögliche Dauer der Beobachtung begrenzt.

f. Was man beobachten kann, sind die hinreichend grossen Kristallkerne. Die Schmelze ändert ihren Zustand, nachdem das Schmelzen eingetreten ist, denn die Zahl der Kerne nimmt mit zunehmender Temperatur des Schmelzbades und zunehmender Dauer des Aufenthaltes im Schmelzbade ab. Die sichtbaren Kerne entwickeln sich aus unsichtbaren Molekülkomplexen, die unmittelbar nach dem Schmelzen eines kristallinen Körpers in reichlicher

Menge vorhanden sind, deren Zahl aber mit steigender Temperatur abnimmt. Aus diesen unsichtbaren »Kernbildnern« entstehen die sichtbaren Kerne. Die »Kernbildner« können aber nicht alle gleich sein; denn je nach der Kernbildungstemperatur kommt nur eine gewisse Zahl sichtbarer Kerne zum Vorschein. Man kann es sich so vorstellen, dass das Kernbildungsvermögen der Kernbildner graduiert ist. Betrachten wir z. B. die in Fig. 1 dargestellten Versuche mit Schmelzen bei  $60^\circ$ , dann ist die Vorbehandlung beim Schmelzen identisch in den zu den Kurven V, III und I entsprechenden Versuchen. Bei  $30^\circ$  (Kurve V) kommt ein gewisser Bruchteil der Kernbildner zu Entwicklung, bei  $27,5^\circ$  ein grösserer Anteil, bei  $25^\circ$  ein noch grösserer Anteil, und eine noch niedrigere Temperatur würde ein weiteres Ansteigen der Kernzahl geben. Für die Berechtigung dieser Betrachtungsweise ist es von Bedeutung, dass keine Kernbildner während der Zeit der Zählung der Kerne vernichtet werden (Tab. 1).

g. Falls die Kernbildner alle die gleiche Kernbildungsfähigkeit besitzen, muss man einen einer monomolekularen Reaktion entsprechenden Verlauf der Kurven (Fig. 1) erwarten, was mit der Form dieser Kurven nicht übereinstimmt. Dagegen stimmt das rasche Ansteigen und der bald eintretende fast horizontale Verlauf der Kurven mit der Annahme einer graduierten Kernbildungsfähigkeit der Kernbildner gut überein: Die Kernbildner, die z. B. auch bei  $30^\circ$  oder  $27,5^\circ$  aktiv sind, geben bei  $25^\circ$  schon in 5–10 Sekunden sichtbare Kerne, die sich zu den Kernen summieren, die aus Kernbildnern entstehen, die erst zwischen  $27,5^\circ$  und  $25^\circ$  aktiv sind und, wie die Kurve zeigt, im Laufe von etwa 20 Sekunden fast ganz zur Entwicklung gelangen. Wir haben die Auffassung, dass die in



Fig. 1 dargestellten Versuche zeigen, dass die Reproduzierbarkeit der Kernzahlen nicht nur bedeutet, dass wir durch übereinstimmende Behandlung einen reproduzierbaren Anteil der Kernbildner als sichtbare Kerne zum Vorschein bringen, sondern auch dass die Kernzahl mit sehr grosser Annäherung der Zahl der bei der benutzten Kernbildungstemperatur aktiven Kernbildner gleich ist.

h. Die Bildung und Vernichtung der Kernbildner in einer Schmelze ist keine reversible Reaktion (siehe oben *d*), und die in den unter verschiedenen Umständen bereiteten Schmelzen beobachteten Kernzahlen entsprechen nicht Gleichgewichten in den Schmelzen.

i. Die Kernbildner vertragen das Erhitzen auf Temperaturen, die so hoch über dem Schmelzpunkte des Piperonal liegen, dass die Kernbildner nicht einfach als kleine, das Schmelzen überlebende Kristalle aufgefasst werden können. Sie können auch nicht einfach als Anhäufungen von Molekülen aufgefasst werden, die durch niedrigen Energiegehalt oder besondere Gestalt für eine Kristallkernbildung besonders geeignet sind. Solche Anhäufungen würden nicht ohne weiteres so beständig sein. Es scheint deshalb angemessen nach besonderen Ursachen zu suchen, die die Beständigkeit solcher Anhäufungen verständlich machen können, und hier scheint es natürlich an die stabilisierende Wirkung einer Adsorption zu denken. Wir haben dann erst unsere Aufmerksamkeit auf die Glaswand der Kapillarröhre gerichtet, da die Kerne, die sich in den engen Röhren bilden, anscheinend hauptsächlich an der Glaswand entstehen. Jedoch haben wir die Erfahrung gemacht, dass auch im Inneren des Piperonalstranges frei schwebende Kerne entstehen, und in Versuchen, die wir mit Röhren grösserer Weite ausführten, beobachteten wir



reichliche Bildung frei schwebender Kerne. Ganz ausschlaggebend sind endlich die in Tabelle 9 mitgeteilten Versuche, nach welchen die Kernbildner in den Röhren durch Zentrifugieren nach unten geschleudert werden. Diese Versuche zeigen, dass die nicht sichtbaren Kernbildner ein Gewicht haben müssen, das ein sehr grosses vielfaches vom Gewicht des Piperonalmolekels ist. Dieses führt uns weiter dazu eine von HINSHELWOOD und HARTLEY<sup>1</sup> schon 1922 und von W. T. RICHARDS<sup>2</sup> vor kurzem ausgesprochene Hypothese über Kristallkernbildung zur Erklärung unserer experimentellen Ergebnisse heranzuziehen.

HINSHELWOOD und HARTLEY haben mit einer Reihe von Körpern (Salol, Phenol, Paratoluidin, Orthonitrophenol) die Wahrscheinlichkeit des Eintretens der Kristallisation untersucht, indem sie etwa 100 Röhren mit jedem dieser Körper beschieden, die Röhren über den Schmelzpunkt der betreffenden Körper erhitzen und dann bei einer unter dem Schmelzpunkte liegenden Temperatur das Auftreten des ersten Kristallkerns in den verschiedenen Röhren beobachteten. Sie bestimmten so die Zahl der Röhren, in denen zu verschiedenen Zeiten Kristallisation eingetreten war. Indem sie die Abhängigkeit zwischen Dauer des Aufenthaltes bei der Kernbildungstemperatur und Zahl der Röhren, in denen Kristallisation eingetreten war, in Kurven abbilden, sind sie zu Kurven gelangt, die erst ein starkes Ansteigen aufweisen und dann fast horizontal verlaufen.

HINSHELWOOD und HARTLEY meinen, dass die Kristallkernbildung verursacht wird durch kolloidale Staubpartikel, die aus der Luft in die betreffenden Körper hineingeraten sind. Durch Adsorption werden diese Partikel mit einer

<sup>1</sup> Phil. Mag. [6] **43**, 78 (1922).

<sup>2</sup> J. Am. Chem. Soc. **54**, 479 (1932).

Schicht von Molekülen des geschmolzenen Körpers bekleidet, und diese adsorbierten Moleküle sind auf bestimmte Weise orientiert.

Bei einer bestimmten Temperatur unter dem Schmelzpunkte des Körpers haben nun diese mit orientierten Molekülen bekleideten Partikel von einer von der Temperatur abhängigen Dimension ab die Eigentümlichkeit, dass sie sofort eine Kristallisation einleiten. Partikel, die kleiner sind, werden aber bei der betrachteten Temperatur nur dann aktiv, falls sie durch wiederholte Anlagerungen von Molekülschichten die Dimension erreichen, die notwendig ist um die Kristallisation bei der betreffenden Temperatur sofort einzuleiten.

Was HINSHELWOOD und HARTLEY experimentell festgelegt haben, ist die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten der Kernbildung in Abhängigkeit von der Dauer des Aufenthaltes bei einer Kernbildungstemperatur, also dasselbe, was wir mit einer ganz anderen Versuchsanordnung und mit einem anderen Körper untersucht haben. Dessen ungeachtet haben die Kurven bei HINSHELWOOD und HARTLEY einen ganz ähnlichen Verlauf wie die von uns hier in Fig. 1 wiedergegebenen, und zwar haben wir in unseren Versuchen mit Piperonal auch eine ähnliche gegenseitige Lage der Kurven für verschiedene Kernbildungstemperaturen wie HINSHELWOOD und HARTLEY gefunden.

Da wir nun zu dieser Bestätigung des von HINSHELWOOD und HARTLEY gegebenen Gesamtbildes der Kristallkernbildung noch durch unsere Versuche über das Verhalten der Kernbildner bei Zentrifugieren eine experimentelle Stütze für die Hypothese von HINSHELWOOD und HARTLEY erbracht haben, schien es uns angemessen, unsere anderen



Versuchsergebnisse im Lichte dieser Hypothese zu betrachten.

Die Hypothese erklärt ungezwungen, dass die Aktivität der Kernbildner graduiert ist, indem sie nur bis zu einer von der Kernbildungstemperatur bestimmten Dimension aktiv sind. Auch stimmt sie mit unserer Auffassung überein, dass in erster Näherung die beobachtete Kernzahl mit der Zahl der bei der benutzten Kernbildungstemperaturen aktiven Kernbildner identisch ist.

Weiter erklärt die Hypothese nicht nur die durch Adsorption bewirkte Beständigkeit der Kernbildner über dem Schmelzpunkte, sondern auch, dass die Kernbildner nach und nach vernichtet werden, indem die adsorbierten Moleküle abgelöst werden oder ihre für die Kristallbildung günstige Orientierung zerstört wird. Und zwar versteht man, dass diese Vernichtung der Kernbildner mit steigender Temperatur schneller eintritt, dass sie aber auch, wie wir gefunden haben, in der unter den Schmelzpunkt abgekühlten Schmelze stattfindet.

Dass die Röhren »gealtert« werden müssen um reproduzierbare Kernzahlen zu geben, kann auch durch die Hypothese erklärt werden. Wird nämlich der Inhalt eines Rohres bei hoher Temperatur gehalten, dann werden die von den Staubpartikeln gebildeten Kernbildner mehr oder weniger weitgehend vernichtet; bei einer angemessenen Kernbildungstemperatur gibt das Rohr deshalb nur eine kleine Kernzahl. Während der Kristallisation werden aber einige der Staubpartikel so mit orientierten Molekülen bekleidet, dass sie als Kernbildner aktiv sein können. Der kristallisierte Körper gibt deshalb bei mässiger Schmelztemperatur eine Schmelze, in der die Zahl der Kernbildner angewachsen ist. Bei Wiederholung der Kristallisation und



des Schmelzens steigt dann die Kernzahl, aber nur bis zu einem Maximum, weil auch bei der benutzten niedrigeren Schmelztemperatur eine Vernichtung von Kernbildnern stattfindet. Man kommt somit zu einem Maximum, das jedoch nicht als ein Gleichgewicht aufgefasst werden darf, denn das reproduzierbare Maximum hängt nicht nur von der Schmelztemperatur ab, sondern auch von der Dauer des Erhitzens. Alle Erfahrungen scheinen zu zeigen, dass ein Gleichgewicht nur bei sehr hohen Temperaturen oder sehr langem Erhitzen erreicht wird, und dass die Kernzahlen dann so niedrig sind, dass eine statistische Behandlung derselben unmöglich wird.

Bei unseren Versuchen mit kleinen Stoffmengen haben wir keine Proportionalität zwischen Stoffmengen und Kernzahl beobachtet. Sie liess sich nach der Hypothese von HINSELWOOD und HARTLEY auch nicht erwarten. Denn sie würde eine gleichmässige Verteilung des Staubes in dem untersuchten Körper voraussetzen.

## 2. Versuche mit Allozimtsäure.

Ein Vergleich der Versuchsergebnisse der Allozimtsäuremodifikationen mit den mit Piperonal erhaltenen zeigt sehr gute Übereinstimmung in der Abhängigkeit der Kernzahl von der Temperatur des Schmelzbades und der Dauer des Erhitzens. Hier wie dort nimmt die Kernzahl mit gesteigerter Temperatur und Dauer des Erhitzens ab, und zwar für alle drei Allozimtsäuremodifikationen. Die Beobachtung, dass die Vernichtung der Kernbildner einer bestimmten Allozimtsäuremodifikation ein Zeitphänomen ist, gibt somit zu der Annahme einer Isomerie keinen Anlass. Vielmehr muss man erwarten, dass die Schmelze einer

bestimmten Allozimtsäuremodifikation, wegen der Fähigkeit der Kernbildner das Schmelzen zu überleben, bei spontaner Kristallisation eben die Allozimtsäuremodifikation geben muss, aus der die Schmelze entstanden ist, wenn die Kernbildner nicht durch sehr langes oder hohes Erhitzen vernichtet worden sind.

Nimmt man mit HINSHELWOOD und HARTLEY an, dass die Kernbildner Staubpartikel sind, die mit Molekülen in einer für die Bildung von Kristallen günstig orientierten Weise bekleidet sind, dann folgt daraus ungezwungen, dass aus den verschiedenen Allozimtsäuremodifikationen verschiedene Kernbildner das Schmelzen überleben. Und falls die Kristallisation nun durch diese überlebenden Kernbildner eingeleitet wird, muss man die feste Modifikation erhalten, aus der die Schmelze entstanden ist.

Daneben besteht aber bei unseren polymorphen Körpern die Möglichkeit, dass neben den überlebenden Kernbildnern durch Bekleidung von nackten Staubpartikeln Kernbildner anderer Modifikationen entstehen. Es kann dann geschehen, dass mehrere Modifikationen neben einander auskristallisieren, was bei Versuchen in engen Röhren beobachtet werden kann, wenn kurz nach dem Erstarren die Schmelztemperaturen des Rohrinhaltes untersucht werden. Wegen der raschen Umwandlung der niedriger schmelzenden Modifikationen in die höher schmelzenden beim Impfen (Sieh Tabelle 21) wird man jedoch gewöhnlich eine vollständige Umwandlung beobachten, auch falls nur einzelne Kerne einer höher schmelzenden Modifikation wirksam gewesen sind.

Geht man von einer Schmelze aus, in der durch hinlängliches Erhitzen alle oder fast alle Kernbildner vernichtet worden sind, so dass die Wahrscheinlichkeit für



Bildung des ersten Kerns der ursprünglichen Modifikation so gering ist, dass aus »nackten« Staubpartikeln andere Kernbildner entstehen können, bevor die überlebenden Kernbildner sich geltend machen, dann besteht eine von den Umständen (Temperatur, bei Lösungen auch das Lösungsmittel) abhängende Möglichkeit der vollständigen Umwandlung einer Modifikation in eine andere bei spontaner Kristallisation, und zwar können die Umstände hier sowohl für die Bildung einer niedriger schmelzenden Modifikation als auch für die einer höher schmelzenden besonders günstig sein.

Wir haben somit die Auffassung, dass sämtliche Beobachtungen bei spontaner Kristallisation der Allozimtsäuremodifikationen durch Polymorphie natürlich erklärt werden, und dass der Einwand gegen diese Auffassung, nämlich dass diese drei Modifikationen Schmelzen geben können, die nicht identisch sind (indem sie geneigt sind, wieder in der ursprünglichen Form zu kristallisieren) nicht als Beweis gegen eine Polymorphie aufrecht erhalten werden kann; denn die Beständigkeit der<sup>\*</sup> Kristallbildner eines Körpers muss ja bei polymorphen Körpern unter geeigneten Bedingungen eben in Bezug auf die Kristallisation zu nicht identischen Schmelzen führen.

Die Annahme einer Polymorphie schliesst natürlich gar nicht aus, dass in den verschiedenen kristallisierten Formen eines polymorphen Körpers die einzelnen Moleküle nicht nur in verschiedenen Kristallgitter eingelagert sind, sondern dass sie auch in diesen Gittern unter Beibehaltung ihrer Strukturformel mit verschiedenen »Attitüden« auftreten können. In kristallisiertem Benzol ist das Benzolmolekül in einer bestimmten Attitüde anwesend, in der es im flüssigen Benzol nicht fixiert ist. Dieses Verhalten wird aber nicht



als Isomerie aufgefasst. Ebenso wenig dürfte das Auftreten eines Moleküls in verschiedenen Attitüden bei Kristallisation in verschiedenen Kristallisationsformen als Isomerie bezeichnet werden, weil wir dafür die gute und altbewährte Bezeichnung Polymorphie haben.

DE JONG<sup>1</sup> sieht einen Beweis gegen Isomerie bei den Allozimtsäuremodifikationen darin, dass sie alle drei mit trans-Zimtsäure Kristalle derselben Doppelsäure bilden, und sucht somit die von uns angenommene Auffassung zu stützen. Wir können jedoch nicht die Identität der aus den drei Allozimtsäuremodifikationen erhaltenen Präparate der Doppelsäure als Beweis für die Identität der drei Allozimtsäuremodifikationen anerkennen, weil diese, falls sie isomer wären, jedenfalls ausserordentlich leicht und rasch in einander verwandelt werden können, ein Einwand, der auch von WEYGAND und BAUMGÄRTEL (l. c.) gegen die Schlussfolgerung DE JONGS gemacht worden ist.

Auf der anderen Seite haben JULIUS MEYER und PUKALL<sup>2</sup> versucht, einen chemischen Beweis für eine chemische Verschiedenheit bei den Allozimtsäuremodifikationen zu bringen, indem sie die Additionsgeschwindigkeit von Brom an die drei Körper in Chloroform untersucht haben. Sie finden, dass die 68°-Säure die Konstante 0,0317 und, in einem anderen Versuch, 0,0267 hat, die 58°-Säure aber (nur ein Versuch) 0,0361 und die 42°-Säure endlich (auch nur ein Versuch) 0,0466. Sie schliessen hieraus, dass die 42°-Säure »auch in Lösungen ein durchaus selbständiges

<sup>1</sup> A. W. K. DE JONG, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. **48**, 1092 (1929); **49** 216 (1930).

<sup>2</sup> JULIUS MEYER und K. PUKALL, Z. physikal. Ch. (A), **145**, 360 (1929).

chemisches Gebilde ist, welches zu den beiden anderen Allosäuren nicht im Verhältnis der Polymorphie steht (l. c. Seite 389). Wir können die Berechtigung dieser Schlussfolgerung nicht anerkennen, schon weil im einzigen Falle, wo 2 Messreihen vorliegen (bei der 68°-Säure) die Abweichung zwischen den für einen und denselben Körper gefundenen Werten der Konstanten so gross ist, dass der etwas grössere Wert der bei der 42°-Säure in nur einem Versuche gefundenen Konstanten seine Beweiskraft verliert. Übrigens glauben wir, dass die gewählten Mengenverhältnisse zwischen Allozimtsäure und Brom, nämlich etwa 4—9 Mol Allozimtsäure auf 1 Mol Brom, nicht zweckmässig sind, wenn man, wie JULIUS MEYER und PUKALL die Konstante aus der Gleichung eines bimolekularen Reaktionsverlaufes berechnet. Um so mehr macht dieses sich geltend, weil die erste Messung gemacht wird, wenn mehr als die Hälfte des Broms schon verbraucht ist. Diese und andere Einwände haben wir Herrn Professor Dr. JULIUS MEYER brieflich ausführlich mitgeteilt, und Herr Professor MEYER hat uns freundlichst geantwortet, dass er die Untersuchung wieder aufnehmen wird.

August 1932. Universitetets kemiske Laboratorium,  
Kopenhagen.





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

---

THE PERIODIC COMET *COMAS SOLÁ* (1926 f) AT ITS RETURN IN  
THE YEAR 1935

WITH SOME REMARKS ABOUT THE METHOD OF  
DIRECT INTEGRATION IN CO-ORDINATES AND  
THE METHOD OF PERTURBATIONS

BY

JULIE M. VINTER HANSEN



KØBENHAVN  
LEVIN & MUNKSGAARD  
1933

Printed in Denmark.  
Bianco Lunos Bogtrykkeri A/S.

Comet Comas Solá (1926 f) was discovered on 1926 Nov. 4 by COMAS SOLÁ in Barcelona. Using 199 observations from 1926 and 1927 the writer undertook the computation of a definitive orbit<sup>1</sup> for this comet with the following result:

Date of osculation 1926 Nov. 30.0

$T = 1927 \text{ March } 22. 1929 \text{ U. T.}$

$$\left. \begin{aligned} \omega &= 38^\circ 27' 50''.8 \\ \Omega &= 65^\circ 35' 41''.0 \\ i &= 13^\circ 45' 43''.3 \end{aligned} \right\} 1925.0$$

$\varphi = 35^\circ 6' 26''.4$

$a = 4.17176$

$P = 8.52094$  (jul. years).

Referred to the standard equinox of 1950.0 the elements are:

$$\left. \begin{aligned} \omega &= 38^\circ.47714 \\ \Omega &= 65^\circ.93112 \\ i &= 13^\circ.76307 \end{aligned} \right\} 1950.0$$

and the equatorial constants:

$$x = -0.970009 (\cos E - e) - 3.235433 \sin E$$

$$y = +3.433358 (\cos E - e) - 1.060704 \sin E$$

$$z = +2.162110 (\cos E - e) + 0.232816 \sin E$$

<sup>1</sup> Det kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Matematisk-fysiske Meddelelser X, 13. (Publikationer og mindre Medd. fra Kbhvns Observatorium Nr. 74).



From the elements the return of the comet may be expected in 1935, and it was planned to compute the perturbations by Jupiter and Saturn in the years 1926—1935, and to procure new osculating elements for a date near the perihelion in 1935.

In 1931 I was asked by Dr. L. J. COMRIE, Superintendent of the Nautical Almanac Office, Greenwich, if I would help him to illustrate the use of the extensive tables<sup>1</sup>, that were about to be published by the Nautical Almanac Office. The principal part of these tables is the co-ordinates of the major planets (except Mercury), both the spherical co-ordinates (longitude, latitude and radius vector) and the heliocentric equatorial rectangular co-ordinates, together with the attractions of the planets on the Sun, all referred to the standard equinox of 1950.0. Everybody who has carried through calculations of perturbations over a long period of time knows how inconvenient it was to have to change the equinox during the computation, which in former times happened every 10 years. With the publication of these new tables this difficulty disappears for in the tables are found:

for Jupiter and Saturn (the only perturbing bodies usually taken into consideration): the co-ordinates for the years 1800—1940 (for 1800—1900 only the spherical co-ordinates),

for Uranus and Neptune: the co-ordinates for 1903—1940, for Venus, the Earth and Mars: the co-ordinates for 1920—1940.

It is planned to continue these tables up to 1960, and later to 1980. The volume also gives a number of very

<sup>1</sup> «Planetary co-ordinates for the years 1800—1940, referred to the equinox of 1950.0».

useful auxiliary tables, e. g. an 8-figure table of  $\frac{1}{r^3}$  with  $r^2$  as argument ( $2 \leq r^2 \leq 20$ ).

I gladly agreed to this proposal of co-operation and the more so as the calculations I had planned for comet 1926 f would then get an excellent check. It was decided to carry through the calculations of perturbations for comet 1926 f using two methods: the classical ENCKE method and the so-called COWELL method. All calculations were done with calculating machines.

Both methods are based on the differential equations:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2x}{dt^2} &= -k^2 \frac{x}{r^3} + k^2 \sum m_1 \left( \frac{x_1 - x}{\varrho_1^3} - \frac{x_1}{r_1^3} \right) \\ \frac{d^2y}{dt^2} &= -k^2 \frac{y}{r^3} + k^2 \sum m_1 \left( \frac{y_1 - y}{\varrho_1^3} - \frac{y_1}{r_1^3} \right) \\ \frac{d^2z}{dt^2} &= -k^2 \frac{z}{r^3} + k^2 \sum m_1 \left( \frac{z_1 - z}{\varrho_1^3} - \frac{z_1}{r_1^3} \right) \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

where  $x, y, z$  are the heliocentric co-ordinates of the perturbed body,  $x_1, y_1, z_1$  the co-ordinates of the perturbing body and  $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ ,  $r_1^2 = x_1^2 + y_1^2 + z_1^2$ ,  $\varrho_1^2 = (x_1 - x)^2 + (y_1 - y)^2 + (z_1 - z)^2$ .

In both methods the first term in the symbol of summation has to be computed for each of those planets whose attractions the computer intends to take into account. The last term in the summation can be taken directly from the N. A. O. tables.

In the ENCKE method the three differential equations are not integrated directly by numerical integration, but putting:

$$\begin{aligned} x &= x_0 + \xi \\ y &= y_0 + \eta \\ z &= z_0 + \zeta \end{aligned}$$

where  $x_0$ ,  $y_0$ ,  $z_0$  are the co-ordinates of the unperturbed orbit and  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  the perturbations, and introducing in (1) the differential equations from the unperturbed motion:

$$\begin{aligned}\frac{d^2x_0}{dt^2} &= -k^2 \frac{x_0}{r_0^3} \\ \frac{d^2y_0}{dt^2} &= -k^2 \frac{y_0}{r_0^3} \\ \frac{d^2z_0}{dt^2} &= -k^2 \frac{z_0}{r_0^3}\end{aligned}$$

three differential equations in  $\frac{d^2\xi}{dt^2}$ ,  $\frac{d^2\eta}{dt^2}$ ,  $\frac{d^2\zeta}{dt^2}$  result, which after some transformations and introduction of auxiliary quantities can be integrated by numerical integration<sup>1</sup> eventually using the «trick» given by OPPOLZER<sup>2</sup>. It will be seen that in ENCKE'S method the first thing to be done is the computation of the unperturbed rectangular co-ordinates, which is a usual ephemeris computation, and then the perturbations of the unperturbed orbit must be computed step by step by numerical integration.

In COWELL'S method, on the other hand, the equations (1) are integrated directly by numerical integration. Such direct integration of the differential equations of motion has been known and has been used for a very long time in the more general problem: «problème restreint»; the pioneer here was TH. N. THIELE<sup>3</sup>, who about 1890 first introduced this method, which was instantly used by C. BURRAU<sup>4</sup>. G. H. DARWIN used the method in his

<sup>1</sup> See for instance G. STRACKE: *Bahnbestimmung der Planeten und Kometen*, page 261.

<sup>2</sup> Loc. cit. page 263.

<sup>3</sup> *Oversigt over det Kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Forhandling*, 1889 page 28, 1892 page 20.

<sup>4</sup> See for instance *Astronomische Nachrichten* 3230 and 3251.



«Periodic Orbits» (1897), and in 1900 ELIS STRÖMGREN<sup>1</sup> applied the method to the still more complicated problem where the masses of all three bodies are of the same order (it is also this direct co-ordinate method that has been constantly used at the Copenhagen observatory under the guidance of E. STRÖMGREN in the extensive investigations of «problème restreint»). When used in comet work the method is generally called COWELL'S method, because COWELL, then Chief Assistant at the Royal Observatory at Greenwich, was the first who (together with CROMMELIN) applied it to a real celestial body, namely Halley's comet at its return in 1910<sup>2</sup> (for an application of the method to Jupiter's 8th satellite see «Monthly Notices» LXVIII, 1908).

All computations in the present work have been made independently, with comparisons at suitable intervals, by D. H. SADLER, of the Nautical Almanac Office, with whom it was a pleasure to co-operate, and the writer. The agreement of our results is exact to the last decimal.

The chief points of the experience gained by the calculations shall be mentioned here.

Both methods are admirably suited to machine work, and the new tables from the N. A. O. have proved a most valuable help during the computations. Their merit is not merely that the inconvenience of changing equinox has

<sup>1</sup> «Über Mechanische Integration und deren Verwendung für numerische Rechnungen auf dem Gebiete des Dreikörper-Problemes» (Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1900 No. 4. Medd. fr. Lunds Astr. Obs. No. 13). Continued in Astr. Nachr. 4356 (Sept. 1909) and Monthly Notices, Nov. 1919.

<sup>2</sup> P. H. COWELL, A. C. D. CROMMELIN: Investigation of the motion of Halley's comet from 1759 to 1910 (Appendix to Greenwich observations, 1909).

now disappeared, but whereas in former times the computer himself had to compute both the rectangular co-ordinates of the perturbing planets from the spherical co-ordinates in the Almanacs and the attractions on the Sun, now all these quantities can be taken directly from the tables.

The direct co-ordinate method is, from the point of view of formulae, much the simpler; it is very transparent and the scheme of calculation for each interval is quite short. The ENCKE scheme of calculation is considerably longer and — especially when the OPPOLZER trick is used to safeguard against re-calculation of an interval — not very transparent; also the unperturbed co-ordinates have to be computed separately. On the other hand it is generally possible in the integration to use double the interval of that used in the direct co-ordinate method and also to use one or two figures less in the computation itself even if the integration schemes show the same number of decimals or even one more in the ENCKE scheme. In our illustration the ENCKE scheme was started with an interval of 20 days and in units of the 8th decimal, and a four-figure computation was sufficient as the so-called indirect terms are very small at the beginning. Later on they grew considerably, so that we ended with a six-figure computation, even after the 8th decimal had been dropped about the middle of 1934. The interval was changed several times; for nearly 4 years it was possible to use an interval of 80 days.

The COWELL scheme was started with an interval of 10 days and only in units of the 7th decimal. A seven-figure computation was used most of the time, and the interval was changed several times, the largest interval used being



40 days. The defect of the COWELL scheme is that near perihelion, when the body approaches the Sun, it is very difficult to handle because, even when small intervals are used, the differences in the integration scheme, which form the check on the calculation, may grow so considerably that the extrapolation is illusory. If the comet gets nearer to the Sun than 1.5 astronomical units I do not think it advisable to use the direct co-ordinate method. It has been proposed<sup>1)</sup> that in such a case the two methods may be combined, so that the integration near perihelion is started by ENCKE'S method, and when the comet has reached a suitable distance from the Sun the change over to the direct co-ordinate method is effected. This change is a very simple operation; an illustration of it is given in the N. A. O. volume page xiv.

In the following table the co-ordinates resulting from the two integration schemes are shown shortened to 6 decimals. The unperturbed co-ordinates are not given, as they were computed to 5 decimals only.

Date 0 <sup>h</sup> U. T.	Direct co-ordinate method (Cowell scheme)			Perturbations in co-ordinates (Encke)				
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$\xi$	$\eta$	$\zeta$		
1926 Nov.	1	+1.643 513	+1.437 770	+0.383 128	-0.000 001	-0.000 001	0.000 000	
	11	1.519 779	1.478 546	0.437 399				
	21	1.391 617	1.515 010	0.490 393	0.000 000	0.000 000	0.000 000	
	Dec.	1	1.259 105	1.546 731	0.541 851			
		11	1.122 378	1.573 266	0.591 491	0.000 000	0.000 000	0.000 000
		21	0.981 633	1.594 163	0.639 008			
31	0.837 143	1.608 966	0.684 082	-0.000 001	-0.000 001	0.000 000		
1927 Jan.	10	0.689 259	1.617 234	0.726 377				
	20	0.538 418	1.618 552	0.765 548	0.000 004	0.000 003	-0.000 001	
	30	0.385 146	1.612 547	0.801 253				
Febr. 9	+0.230 055	+1.598 906	+0.833 163	-0.000 008	-0.000 006	-0.000 002		

<sup>1</sup> G. MERTON: The periodic comet Grigg (1902 II) — Skjellerup (1922 I) (1902 to 1927). Mem. R. A. S. Vol. LXIV, part III, 1927.



Date 0 <sup>h</sup> U. T.	Direct co-ordinate method (Cowell scheme)			Perturbations in co-ordinates (Encke)		
	$x$	$y$	$z$	$\xi$	$\eta$	$\zeta$
1927 Febr. 19	+0.073 835	+1.577 393	+0.860 970			
March 1	-0.082 756	1.547 866	0.884 402	-0.000 014	-0.000 009	-0.000 004
11	0.238 915	1.510 290	0.903 235			
21	0.393 812	1.464 744	0.917 301	0.000 020	0.000 013	0.000 006
31	0.546 620	1.411 426	0.926 499			
April 10	0.696 538	1.350 643	0.930 797	0.000 028	0.000 017	0.000 008
20	0.842 821	1.282 806	0.930 235			
30	0.984 799	1.208 408	0.924 916	0.000 037	0.000 021	0.000 010
May 10	1.121 893	1.128 009	0.915 005			
20	1.253 625	1.042 213	0.900 718	0.000 047	0.000 025	0.000 012
30	1.379 625	0.951 643	0.882 308			
June 9	1.499 626	0.856 929	0.860 057	0.000 059	0.000 027	0.000 014
19	1.613 457	0.758 682	0.834 263			
29	1.721 035	0.657 488	0.805 233	0.000 072	0.000 029	0.000 015
July 9	1.822 354	0.553 897	0.773 271			
19	1.917 469	0.448 416	0.738 673	0.000 089	0.000 029	0.000 015
29	2.006 490	0.341 505	0.701 725			
Aug. 8	2.089 564	0.233 577	0.662 694	0.000 109	0.000 028	0.000 014
18	2.166 868	0.125 000	0.621 832			
28	2.238 603	+0.016 098	0.579 368	0.000 133	0.000 027	0.000 012
Sept. 7	2.304 983	-0.092 845	0.535 517			
17	2.366 227	0.201 584	0.490 471	0.000 162	0.000 025	0.000 009
27	2.422 562	0.309 908	0.444 406			
Oct. 7	2.474 211	0.417 634	0.397 480	0.000 196	0.000 023	0.000 005
17	2.521 395	0.524 608	0.349 835			
27	2.564 329	0.630 700	0.301 600	0.000 235	0.000 021	-0.000 001
Nov. 6	2.603 222	0.735 799	0.252 888			
16	2.638 274	0.839 815	0.203 802	0.000 279	0.000 021	+0.000 004
26	2.669 677	0.942 670	0.154 433			
Dec. 6	2.697 615	1.044 302	0.104 864	0.000 328	0.000 022	0.000 009
16	2.722 261	1.144 661	0.055 165			
26	2.743 781	1.243 707	+0.005 403	0.000 383	0.000 024	0.000 014
1928 Jan. 5	2.762 331	1.341 407	-0.044 366			
15	2.778 060	1.437 737	0.094 091	0.000 443	0.000 029	0.000 019
25	2.791 106	1.532 679	0.143 724			
Febr. 4	2.801 602	1.626 222	0.193 227	0.000 509	0.000 036	0.000 023
24	2.815 433	1.809 080	0.291 700			
March 15	2.820 468	1.986 294	0.389 267	0.000 655	0.000 059	0.000 029
April 4	2.817 519	2.157 892	0.485 736			
24	2.807 311	2.323 936	0.580 958	0.000 821	0.000 096	0.000 032
May 14	2.790 488	2.484 509	0.674 813			
June 3	2.767 629	2.639 710	0.767 212	0.001 004	0.000 147	0.000 029
23	2.739 248	2.789 649	0.858 082			
July 13	2.705 811	2.934 441	0.947 371	0.001 206	0.000 214	0.000 021
Aug. 2	2.667 735	3.074 204	1.035 036			
22	2.625 396	3.209 056	1.121 050	0.001 423	0.000 300	+0.000 005
Sept. 11	2.579 135	3.339 116	1.205 390			
Oct. 1	-2.529 262	-3.464 500	-1.288 042	-0.001 655	-0.000 406	-0.000 018

Date 0 <sup>h</sup> U. T.	Direct co-ordinate method (Cowell scheme)			Perturbations in co-ordinates (Encke)		
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$\xi$	$\eta$	$\zeta$
1928 Oct. 21	-2.476 057	-3.585 321	-1.368 999			
Nov. 10	2.419 776	3.701 689	1.448 256	-0.001 900	-0.000 533	-0.000 050
Dec. 30	2.360 654	3.813 712	1.525 813			
Dec. 20	2.298 906	3.921 491	1.601 673	0.002 157	0.000 682	0.000 092
1929 Jan. 9	2.234 728	4.025 126	1.675 840			
29	2.168 302	4.124 713	1.748 322	0.002 425	0.000 855	0.000 145
Febr. 18	2.099 796	4.220 342	1.819 127			
March 10	2.029 365	4.312 101	1.888 263	0.002 702	0.001 053	0.000 208
30	1.957 152	4.400 074	1.955 742			
April 19	1.883 290	4.484 340	2.021 573	0.002 987	0.001 277	0.000 283
May 9	1.807 904	4.564 977	2.085 769			
29	1.731 110	4.642 058	2.148 339	0.003 278	0.001 529	0.000 371
June 18	1.653 016	4.715 653	2.209 296			
July 8	1.573 723	4.785 829	2.268 650	0.003 573	0.001 809	0.000 472
28	1.493 327	4.852 650	2.326 414			
Aug. 17	1.411 918	4.916 177	2.382 599	0.003 872	0.002 119	0.000 587
Sept. 26	1.246 390	5.033 580	2.490 274			
Nov. 5	1.077 762	5.138 478	2.591 762	0.004 471	0.002 833	0.000 861
Dec. 15	0.906 590	5.231 269	2.687 141			
1930 Jan. 24	0.733 380	5.312 319	2.776 488	0.005 060	0.003 678	0.001 197
March 5	0.558 592	5.381 964	2.859 872			
April 14	0.382 647	5.440 509	2.937 355	0.005 624	0.004 663	0.001 601
May 24	0.205 937	5.488 235	3.008 994			
July 3	-0.028 827	5.525 397	3.074 837	0.006 148	0.005 794	0.002 076
Aug. 12	+0.148 343	5.552 230	3.134 929			
Sept. 21	0.325 247	5.568 948	3.189 305	0.006 613	0.007 077	0.002 628
Oct. 31	0.501 576	5.575 746	3.237 996			
Dec. 10	0.677 035	5.572 802	3.281 024	0.007 003	0.008 518	0.003 262
1931 Jan. 19	0.851 335	5.560 279	3.318 407			
Febr. 28	1.024 197	5.538 323	3.350 154	0.007 298	0.010 122	0.003 982
April 9	1.195 345	5.507 067	3.376 271			
May 19	1.364 507	5.466 631	3.396 754	0.007 478	0.011 894	0.004 794
June 28	1.531 410	5.417 124	3.411 593			
Aug. 7	1.695 782	5.358 640	3.420 773	0.007 521	0.013 836	0.005 705
Sept. 16	1.857 348	5.291 266	3.424 271			
Oct. 26	2.015 825	5.215 075	3.422 057	0.007 402	0.015 955	0.006 723
Dec. 5	2.170 926	5.130 135	3.414 095			
1932 Jan. 14	2.322 355	5.036 499	3.400 340	0.007 094	0.018 252	0.007 858
Febr. 23	2.469 802	4.934 217	3.380 739			
April 3	2.612 948	4.823 326	3.355 234	0.006 563	0.020 732	0.009 122
May 13	2.751 454	4.703 860	3.323 757			
June 22	2.884 965	4.575 841	3.286 230	0.005 772	0.023 399	0.010 528
Aug. 1	3.013 101	4.439 289	3.242 568			
Sept. 10	3.135 460	4.294 216	3.192 676	0.004 674	0.026 256	0.012 093
Oct. 20	3.251 608	4.140 629	3.136 448			
Nov. 29	3.361 079	3.978 533	3.073 768	0.003 208	0.029 306	0.013 840
1933 Jan. 8	3.463 367	3.807 928	3.004 507			
Febr. 17	+3.557 921	-3.628 815	-2.928 528	-0.001 299	-0.032 550	-0.015 793



Date 0 <sup>h</sup> U. T.	Direct co-ordinate method (Cowell scheme)			Perturbations in co-ordinates (Encke)		
	$x$	$y$	$z$	$\xi$	$\eta$	$\zeta$
1933 March 29	+3.644 136	-3.441 193	-2.845 677			
May 8	3.721 349	3.245 068	2.755 787	+0.001 154	-0.035 986	-0.017 984
June 17	3.788 825	3.040 449	2.658 679	0.002 625	0.037 773	0.019 180
July 27	3.845 744	2.827 359	2.554 158	0.004 286	0.039 603	0.020 450
Sept. 5	3.891 191	2.605 837	2.442 014	0.006 163	0.041 473	0.021 799
Oct. 15	3.924 135	2.375 945	2.322 019	0.008 286	0.043 378	0.023 234
Nov. 24	3.943 410	2.137 783	2.193 934	0.010 690	0.045 308	0.024 761
1934 Jan. 3	3.947 686	1.891 496	2.057 503	0.013 418	0.047 253	0.026 387
Febr. 12	3.935 436	1.637 303	1.912 462	0.016 524	0.049 197	0.028 118
March 24	3.904 901	1.375 517	1.758 540	0.020 071	0.051 115	0.029 960
May 3	3.854 034	1.106 589	1.595 468	0.024 139	0.052 972	0.031 916
June 12	3.780 437	0.831 163	1.422 999	0.028 825	0.054 719	0.033 987
July 22	3.681 287	0.550 154	1.240 929	0.034 251	0.056 282	0.036 167
Aug. 31	3.553 237	-0.264 877	1.049 142	0.040 566	0.057 550	0.038 438
Oct. 10	3.392 302	+0.022 782	0.847 682	0.047 955	0.058 361	0.040 762
30	3.298 052	0.166 695	0.743 410	0.052 121	0.058 521	0.041 924
Nov. 19	3.193 733	0.310 092	0.636 871	0.056 642	0.058 466	0.043 066
Dec. 9	3.078 614	0.452 432	0.528 182	0.061 551	0.058 142	0.044 172
29	2.951 900	0.593 058	0.417 509	0.066 883	0.057 487	0.045 214
1935 Jan. 18	2.812 744	0.731 172	0.305 083	0.072 669	0.056 421	0.046 159
Febr. 7	2.660 244	0.865 801	0.191 219	0.078 937	0.054 847	0.046 961
27	2.493 464	0.995 762	-0.076 338	0.085 707	0.052 645	0.047 561
March 19	2.311 457	1.119 617	+0.038 994	0.092 979	0.049 671	0.047 880
April 8	2.113 318	1.235 625	0.154 036	0.100 725	0.045 753	0.047 817
28	1.898 248	1.341 691	0.267 820	0.108 870	0.040 693	0.047 247
May 18	1.665 672	1.435 327	0.379 103	0.117 270	0.034 277	0.046 014
June 7	1.415 398	1.513 638	0.486 317	0.125 681	0.026 291	0.043 939
27	1.147 825	1.573 351	0.587 532	0.133 736	0.016 559	0.040 834
July 17	0.864 207	1.610 940	0.680 461	0.140 926	-0.005 000	0.036 524
Aug. 6	0.566 921	1.622 870	0.762 528	0.146 613	+0.008 295	0.030 898
26	+0.259 660	1.605 994	0.831 036	0.150 107	0.022 993	0.023 962
Sept. 15	-0.052 550	1.558 057	0.883 455	0.150 796	0.038 487	0.015 896
Oct. 5	-0.363 639	+1.478 217	+0.917 771	+0.148 313	+0.053 951	-0.007 060

The new osculating elements were computed for 1935 Aug. 26.0. The quantities necessary for this computation:  $x, y, z, \frac{dx}{dt}, \frac{dy}{dt}, \frac{dz}{dt}$  can be taken directly from the COWELL scheme. In ENCKE's method  $\xi, \eta, \zeta, \frac{d\xi}{dt}, \frac{d\eta}{dt}, \frac{d\zeta}{dt}$  can be taken from the integration scheme but  $x_0, y_0, z_0, \frac{dx_0}{dt}, \frac{dy_0}{dt}, \frac{dz_0}{dt}$



must be computed separately from the original elements using the formulae:

$$x_0 = A_x(\cos E - e) + B_x \sin E$$

$$\frac{dx_0}{dt} = \frac{k}{r_0\sqrt{a}} (B_x \cos E - A_x \sin E)$$

and the corresponding formulae for the other two co-ordinates.

The result was:

1935 Aug. 26.0.

	Direct co-ordinate method (COWELL scheme)	Perturbations in co-ordinates (ENCKE)
$x_0$	.....	+ 0.109 3664
$y_0$	.....	+ 1.582 9820
$z_0$	.....	+ 0.855 0345
$\xi$	.....	+ 0.150 1068
$\eta$	.....	+ 0.022 9925
$\zeta$	.....	- 0.023 9624
$\frac{dx_0}{dt}$	.....	- 0.909 3556
$\frac{dy_0}{dt}$	.....	- 0.137 6869
$\frac{dz_0}{dt}$	.....	+ 0.154 9182
$\frac{d\xi}{dt}$	.....	+ 0.006 3324
$\frac{d\eta}{dt}$	.....	+ 0.044 2363
$\frac{d\zeta}{dt}$	.....	+ 0.021 9346

	Direct co-ordinate method (COWELL scheme)	Perturbations in co-ordinates (ENCKE).
$x$	+ 0.259 660	+ 0.259 473
$y$	+ 1.605 994	+ 1.605 975
$z$	+ 0.831 036	+ 0.831 072
$\frac{dx}{dt}$	- 0.903 015	- 0.903 023
$\frac{dy}{dt}$	- 0.093 398	- 0.093 451
$\frac{dz}{dt}$	+ 0.176 882	+ 0.176 853
$A_x$	- 0.977 63	- 0.977 62
$A_y$	+ 3.435 76	+ 3.435 74
$A_z$	+ 2.166 73	+ 2.166 71
$B_x$	- 3.241 14	- 3.241 12
$B_y$	- 1.065 45	- 1.065 44
$B_z$	+ 0.227 07	+ 0.227 07
$M$	354°.992	354°.993
$\omega$	38. 787	38. 786
$\Omega$	65. 708	65. 708
$i$	13. 722	13. 722
	} 1950.0	} 1950.0
$\varphi$	35°.073	35°.072
$a$	4.1779	4.1779
$\mu$	0°.115 416	0°.115 417
$T$	1935 Oct. 8.395 U. T.	1935 Oct. 8.383 U. T.
$P$	8.5398 jul. years	8.5397 jul. years

The question of the accuracy of the two methods might be raised. The ENCKE method has been in use for many years and is known to yield excellent results. As will be seen from the above, the discrepancies between the rect-

angular co-ordinates derived from the two methods are not inconsiderable. They can not be due to any error of computation, as the calculations were made independently by two computers, so the cause must be sought elsewhere. The original elements are not accurate to more than 6 figures, so the uncertainty in the rectangular co-ordinates and velocities at the date of osculation will appear in the 6th figure. If a velocity computed for the beginning of the COWELL scheme should be one unit wrong in the 6th decimal, this error would accumulate during the computation of the more than 150 intervals and make itself felt in the 4th decimal of the rectangular co-ordinates. This source of error is not found in ENCKE's integration scheme because at the beginning the perturbations in co-ordinates and velocities are all exactly 0, but the uncertainty arising from the original elements will here appear in the unperturbed co-ordinates, the accuracy of which is diminishing with the time elapsed since osculation corresponding to what happens to the co-ordinates from the direct co-ordinate method. If for instance  $a$  in the original elements should be one unit wrong in its 6th significant figure (0.00001) this would make itself felt in the 4th decimal of the unperturbed co-ordinates at the osculation date in 1935. However, the two systems of elements agree within 5 figures which should be ample accuracy for the recovery of the comet in 1935. A decisive comparison between methods is possible only when they are applied to a celestial object that has been followed by observation and calculation for a longer period of time.

With the elements gained from ENCKE's method the following ephemeris for the return in 1935 has been computed:



0<sup>h</sup> U. T.

1935	$\alpha_{\text{vera}}$	$\delta_{\text{vera}}$	$r$	$A$
Aug. 2	6 <sup>h</sup> 0 <sup>m</sup> .2	+ 24° 20'	1.893	2.575
6	6 11.3	24 38		
10	6 22.5	24 54		
14	6 33.8	25 7		
18	6 45.1	25 18	1.846	2.436
22	6 56.6	25 26		
26	7 8.1	25 32		
30	7 19.6	25 35		
Sept. 3	7 31.2	25 35	1.810	2.301
7	7 42.8	25 33		
11	7 54.4	25 29		
15	8 6.0	25 22		
19	8 17.5	25 13	1.787	2.174
23	8 29.0	25 1		
27	8 40.4	24 48		
Oct. 1	8 51.7	24 33		
5	9 2.9	24 15	1.778	2.053
9	9 14.0	23 57		
13	9 24.9	23 37		
17	9 35.7	23 16		
21	9 46.3	22 54	1.782	1.939
25	9 56.8	22 31		
29	10 7.1	22 7		
Nov. 2	10 17.1	21 44		
6	10 27.0	21 21	1.799	1.831
10	10 36.6	20 58		
14	10 45.9	20 35		
18	10 55.0	20 13		
22	11 3.8	19 53	1.830	1.727
26	11 12.4	19 33		
30	11 20.6	19 15		
Dec. 4	11 28.5	18 59		
8	11 36.0	18 45	1.872	1.625
12	11 43.2	18 33		
16	11 50.1	18 24		
20	11 56.5	18 17		
24	12 2.5	18 13	1.925	1.527
28	12 8.1	18 11		
32	12 13.3	+ 18 13		

University Observatory, Copenhagen, 1933 February.

JULIE M. VINTER HANSEN.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

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

---

# ON THE DEFINITION OF THE *GIBBS* POTENTIAL

BY

J. N. BRØNSTED



KØBENHAVN

LEVIN & MUNKSGAARD

1933

Printed in Denmark.  
Bianco Lunos Bogtrykkeri A/S.



The fundamental thermodynamic equation for an infinitesimal reversible change of a chemical system:

$$dE = TdS - pdv \quad (1)$$

where  $E$ ,  $S$ ,  $v$ ,  $T$  and  $p$  stand for energy, entropy, volume, temperature and pressure respectively, applies only to a system through the boundaries of which no net transport of matter takes place. Such a system, in accordance with R. DEFAI<sup>1</sup>, we shall term a closed system. If the system is open, i. e. if matter is allowed to pass through its boundaries, additional changes in the functions of the system may occur.

WILLARD GIBBS<sup>2</sup>, in order to include in the thermodynamic treatment such systems of variable mass, introduced the conception of the chemical potential of a component by in equation (1) simply adding members to represent the energy changes due to the addition of each one of the components. Hence:

$$dE = TdS - pdv + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots \quad (2)$$

where the  $\mu$ 's and the  $m$ 's denote potential and mass of the various components. The potential as given by this equation is:

<sup>1</sup> R. DEFAI, Bl. Acad. Belg. (5) **15** 678 (1929).

<sup>2</sup> W. GIBBS, Trans. Conn. Acad. **3** 108 (1875) Coll. Works. **1** 55 (1928).

$$\mu_1 = \left( \frac{dE}{dm_1} \right)_{s, v, m}, \quad \mu_2 = \left( \frac{dE}{dm_2} \right)_{s, v, m} \quad (3)$$

i. e. the partial differential coefficient of the energy with respect to the mass of the component. The potential, therefore, equals the increase in energy caused by the addition of unit mass of the particular component, the entropy, volume and mass of all other components remaining constant during the process.

The extreme usefulness of the concept of potential thus introduced by GIBBS in thermodynamical science is generally acknowledged. However, the opinion is held by various authors that the method by which GIBBS introduced and defined the potential is unsatisfactory.

Thus E. A. MILNE<sup>1</sup> states: "WILLARD GIBBS simply introduces partial differential coefficients into a situation in which the ordinary "physical" notion of a partial differential coefficient is physically not realizable. He considered the increase of energy of a system, which occurs when its volume and entropy remain fixed, but the mass of a chemical constituent is altered. How on earth (or in physics, which is the same thing) one can experimentally import matter into a system without importing or exporting entropy, or indeed knowing what entropy has been imported or exported, I have never been able to see; and the difficulty is largely responsible for the obscurity which is felt when reading GIBBS."

TH. DE DONDER<sup>2</sup> speaks of the potential definition as the "hypothese" of W. GIBBS. R. DEFAI<sup>3</sup> from a similar standpoint emphasises the lack of conclusiveness in the

<sup>1</sup> E. A. MILNE, "The Aim of Mathematical Physics". Oxford (1929).

<sup>2</sup> TH. DE DONDER, Bl. Acad. Belg. (5) 15 615 (1929).

<sup>3</sup> l. c.

GIBBS treatment: "W. GIBBS a donné les principales équations qui régissent les systèmes ouverts. Mais son exposé est celui d'une intuition géniale qui procède par bonds et que la logique, avançant pas par pas, ne peut suivre".

Quite recently thermodynamic relations of open systems have been deduced by J. GILLESPIE and J. R. COE<sup>1</sup>. They avoid intentionally the GIBBS potential as a basis for their deductions, on account of the fact that "GIBBS' treatment has been held obscure by some authors". They say that GIBBS provides a physical interpretation (of the potential), but postpones it to a later part of his work.

In order to ascertain, whether by means of equation (2) a logical and unequivocal definition of the potentials is provided, it seems that the only question that needs consideration is whether the variables in this equation are independent or not. According to the above critics entropy, (volume?) and mass are not independent variables, because one cannot import matter in the system without at the same time importing entropy (and volume?). On the basis of this conclusion, one would deem the GIBBS deductions to be fallacious.

The question, however, is not, whether by some random addition of matter the entropy of the system may change or may remain constant, but whether it is possible to conduct the transport of matter to the system in such a way that no change in entropy takes place. There can be no doubt that such a process is actually practicable, since entropy may be varied unlimitedly by adding or subtracting heat, and any change in entropy on adding substance therefore can be cancelled merely by a thermal process.

This recognition is sufficient to explain and justify the

<sup>1</sup> J. GILLESPIE and J. R. COE, *J. Chemical Physics*. **1** 103 (1933).



definition of the potential in equations (2) and (3). For the determination of the numerical value of the potential of a component, knowledge, however, is required as to the amount of energy and entropy carried by unit quantity of the component added. This must be determined by reference to a standard state in which the amounts of energy and entropy of the component are fixed by convention. This necessity, however, is not confined to the determination of the potential, but is of course a typical requirement for the determination of any thermodynamic function pertaining to open systems.

The particular form of the relation by which the potential of the component in the mixture is correlated to its energy, entropy and volume in a standard state can be derived by various procedures, dictated by the GIBBS definition. The following seems particularly perspicuous.

Imagine a quantity of the mixture in thermal and chemical equilibrium (for instance through a semipermeable membrane) with the pure component  $K_1$ . Add to the mixture, without changing its volume, the amount  $dm_1$  of the pure component by a reversible and adiabatic process. Then, if  $\epsilon_1$ ,  $s_1$  and  $v_1$  represent the energy, entropy and volume of unit mass of the component and  $p_1$  its pressure, all for the given state of equilibrium, the increase in energy of the mixture by the process considered is:

$$(\epsilon_1 + p_1 v_1) dm_1.$$

At the same time, however, the entropy  $s_1 dm_1$  contained in the amount  $dm_1$  of the component has been added to the mixture, and since the addition of the component was conducted in a reversible and adiabatic manner this is the whole increase in entropy. In order to obtain the increase

in energy at constant entropy, as required by the definition of the potential, the entropy  $s_1 dm_1$  carried by the mass  $dm_1$  has to be eliminated at constant volume by removal of heat. The energy lost in this way by the system is:

$$Ts_1 dm_1.$$

The total increase in energy of the system due to the addition of the mass  $dm_1$  of the component is therefore:

$$dE = (\epsilon_1 - Ts_1 + p_1 v_1) dm_1 \quad (4)$$

and since this process has been carried out at constant volume and entropy, by Equation (3):

$$\mu_1 = \epsilon_1 - Ts_1 + p_1 v_1. \quad (5)$$

By this equation the chemical potential of a component in a mixture is expressed in terms of the thermodynamic quantities of this component in a pure state and in equilibrium with the mixture. The significance of the potential for chemical equilibria appears immediately therefrom. As the energy, entropy and volume in the equilibrium state differs only by measureable quantities from the energy, entropy and volume in a standard state of the component, the calculation of the potential by means of Equation (5) is possible on the basis of a conventional fixation of these functions in the standard state. Accordingly, the potential on this basis is completely determined. It seems obvious, therefore, that the GIBBS definition, which leads up directly to Equation (5), does not suffer from any vagueness or obscurity, such as has been indicated by the various critics quoted above.





Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

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

---

# ON THE USE OF OSMOTIC PRESSURE IN CHEMICAL THERMODYNAMICS

THE SOLUBILITY CURVE OF SLIGHTLY SOLUBLE  
SUBSTANCES

BY

J. N. BRØNSTED



KØBENHAVN

LEVIN & MUNKSGAARD

1933

Printed in Denmark.  
Bianco Lunos Bogtrykkeri A/S.

The concept of osmotic pressure has played a very important role in the development of the classical theory of dilute solutions. However, the VAN'T HOFF law that the osmotic pressure, as regards the effect of volume and temperature changes, follows the same formula as a perfect gas has foreshadowed a similarity between solutions and gases which actually is of a rather doubtful nature. The distinction between gases and solutions becomes particularly marked in those phenomena which involve variation of temperature. Disregarding the presence of a solvent, as one is tempted to do in view of the supposed parallelism in properties of gases and dilute solutions, in many such cases leads to erroneous results.

The character and magnitude of such errors may be illustrated by considering the calculation of the temperature coefficient of the solubility of a slightly soluble substance on the basis of the second law of thermodynamics. This calculation leads to the well known equation:

$$Q = RT^2 \frac{d \ln s}{dT} \quad (1)$$

where  $Q$  is the ordinary calorimetric heat of solution and  $s$  the solubility. The actual sense of this equation, however, is doubtful. The ambiguity arises from the fact that



s, according to the derivation, may designate either weight or volume molality. While at constant temperature and pressure the difference between the two concentration scales disappears at infinite dilution, the temperature gradients of the solubilities retain a finite difference regardless of the absolute value of the solubility.

The first derivation of Equation (1) was given by LE CHATELIER<sup>1</sup>. He utilized the vapour pressure curves of the pure solvent and the saturated solution:

$$\lambda_0 = RT^2 \frac{d \ln p_0}{dT}$$

and:

$$\lambda = RT^2 \frac{d \ln p}{dT}$$

respectively, from which:

$$\lambda_0 - \lambda = xQ = RT^2 \frac{d \ln \left( \frac{p_0}{p} \right)}{dT}$$

where  $x$  is the solubility expressed as mol fraction. Introducing here the law of WÜLLNER-RAOULT:

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{p_0 - p}{p_0} = x$$

one gets:

$$xQ = RT^2 \frac{dx}{dT}$$

or:

$$Q = RT^2 \frac{d \ln x}{dT}.$$

Since the solubility changes have been derived here for constant pressure the correct form of this equation would be:

<sup>1</sup> LE CHATELIER, Compt. rend. **100** 50 (1885).

$$Q_p = RT^2 \left( \frac{\partial \ln x}{\partial T} \right)_p. \quad (2)$$

Another derivation has been given by VAN'T HOFF<sup>1</sup> who based his conclusions upon the similarity between solutions and gases. Considering the process of dissolution as being quite analogous to the process of evaporation, the formula for the evaporation of a liquid:

$$\lambda = RT^2 \frac{d \ln p}{dT}$$

where  $\lambda$  is the ordinary reversible heat of evaporation and  $p$  the vapour pressure, is directly applicable to the case of dissolution of a sparingly soluble substance, when for  $\lambda$  is put the reversible heat of dissolution  $q$ , and for  $p$  the osmotic pressure  $P$ . The formula is meant to apply under ordinary conditions i. e. at constant pressure and should be written therefore

$$q_p = RT^2 \left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_p. \quad (3)$$

Introducing here  $P = RTc$ , where  $c$  is volume concentration, Equation (3) easily changes into:

$$Q_p = RT^2 \left( \frac{\partial \ln c}{\partial T} \right)_p. \quad (4)$$

On much the same basis IW. SCHRÖDER<sup>2</sup> has used a reversible cycle to deduce a solubility equation. This author, however, identifies the heat absorption in the

<sup>1</sup> VAN'T HOFF, Arch. Néerl. **20** 239 (1886), Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, I. 28 (1898).

<sup>2</sup> IW. SCHRÖDER, Z. phys. Chem. **11** 449 (1893).

reversible dissolution process with the heat of dissolution of the solute in its saturated solution, and thus arrives at the equation:

$$Q_p = RT^2 \left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_p$$

which is decidedly erroneous. Only on introduction of a second error by putting:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{d \ln x}{dT}$$

does the formula (2) of LE CHATELIER follow.

In another paper by DEVENTER AND VAN DE STADT<sup>1</sup>, in which the analogy between the vapour and solubility equilibrium has been particularly emphasized, a general equation has been set up for the case of concentrated solutions, by means of which they adduce a formula for a dilute solution identical with the formula (4) of VAN'T HOFF.

Comparison of Equation (2) of LE CHATELIER and Equation (4) of VAN'T HOFF, however, shows a distinct disagreement between the two equations, since  $x$  and  $c$  vary differently with varying temperature. The relation between the two concentration terms at great dilution is:

$$x = V_2 c \tag{5}$$

where  $V_2$  is the molal volume of the pure solvent. The difference calculated by means of (2) and (4) is therefore:

$$\Delta Q = RT^2 \left( \frac{\partial \ln V_2}{\partial T} \right)_p$$

<sup>1</sup> DEVENTER AND VAN DE STADT. Z. phys. Chem. **9** 43 (1892).



which is determined merely by the coefficient of expansion of the solvent and does not vanish with vanishing concentration of the saturated solution.

The most direct way of determining the solubility formula is on the basis of the thermodynamic functions. For the change of thermodynamic potential  $F_1$  of one mole of the solid one can write:

$$dF_1 = \left(\frac{\partial F_1}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial F_1}{\partial T}\right)_p dT$$

and for one mole of the dissolved substance:

$$d\bar{F}_1 = \left(\frac{\partial \bar{F}_1}{\partial p}\right)_{T,x} dp + \left(\frac{\partial \bar{F}_1}{\partial T}\right)_{p,x} dT + \left(\frac{\partial \bar{F}_1}{\partial x}\right)_{T,p} dx.$$

For the state of saturation  $F_1 = \bar{F}_1$  and  $dF_1 = d\bar{F}_1$ . Hence at constant pressure:

$$\left(\frac{\partial \bar{F}_1}{\partial T}\right)_{p,x} - \left(\frac{\partial F_1}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \bar{F}_1}{\partial x}\right)_{T,p} \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p = 0$$

or since:

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial T}\right)_p = \frac{F_1 - H_1}{T},$$

$$\left(\frac{\partial \bar{F}_1}{\partial T}\right)_{p,x} = \frac{\bar{F}_1 - \bar{H}_1}{T}$$

and

$$\left(\frac{\partial \bar{F}_1}{\partial x}\right)_{T,p} = \frac{RT}{x}$$

where  $H$  is the heat function:

$$\bar{H}_1 - H_1 = RT^2 \left(\frac{\partial \ln x}{\partial T}\right)_p \quad (6)$$

$\bar{H}_1 - H_1$  is the heat absorbed when one mole of the solid dissolves in the solvent at constant pressure, and is identical with the quantity  $Q_p$  in Equation (2).

In a quite analogous way using the HELMHOLTZ free energy instead of the thermodynamic potential one obtains:

$$\bar{E}_1 - E_1 = RT^2 \left( \frac{\partial \ln x}{\partial T} \right)_v \quad (7)$$

where  $E$  means energy and  $\bar{E}_1 - E_1$  equals the quantity  $Q_v$  in Equation (10). It is shown below that (6) and (7) are identical.

The strict method employing thermodynamical functions thus leads to the same formula as derived by LE CHATELIER, and consequently the derivation of the VAN'T HOFF formula by means of the osmotic pressure must be subject to some correction. Nevertheless this formula is the one generally adopted in text books of physical chemistry and the customary proof presented is based on the same doubtful analogy between gases and solutions. Various authors, mostly Americans, who have treated the problem of equilibrium from the standpoint of the thermodynamic functions give the correct formula and the correct derivation<sup>1</sup>. So far as the author is aware, however, the distinction between the two equations has never been subject to any discussion, and the reasons for their diversity therefore still seem obscure.

In order to point out the kind of error involved in the application of osmotic pressure for deriving the solubility

<sup>1</sup> E. W. WASHBURN. Principles of Physical Chemistry, p. 210 (1921). LEWIS AND RANDALL. Thermodynamics, p. 228 (1923). The derivation of the solubility formula (6) given above is essentially that of LEWIS AND RANDALL.

curve it is necessary to re-examine the fundamental application of the second law. For that purpose we shall consider the following reversible cycle.

1. At constant external pressure  $p$  and constant temperature  $T$  one mol of the slightly soluble substance  $K_1$  is allowed to pass into solution into  $n_2$  mols of the solvent  $K_2$ , the reversibility of the process being secured by the application of a semipermeable piston. The heat absorbed in this isothermal process is  $q$ . If the molecular volume of  $K_1$  in the solution is  $V_1$  and  $P$  the osmotic pressure the work done is  $PV_1$ .

2. The system is heated from  $T$  to  $T + dT$  at constant external pressure  $p$  and constant volume of the solute  $V_1$ . Due to rise in temperature and change in solubility the osmotic pressure increases to  $P + dP$ . The volume:

$$dV = n_2 \left( \frac{\partial V_2}{\partial T} \right)_p dT$$

passes from solution through the semipermeable piston.

3. The piston is lowered through the volume  $V_1$  on application of the work  $V_1 (P + dP)$ . One mol of the solid solute falls out.

4. The temperature of the system is lowered to  $T$ .

Application of the second law to this reversible cycle gives:

$$q = TV_1 \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_p$$

and introducing  $V_1 = \frac{1}{c}$  and  $P = RTc$  Equation (4) immediately follows.

In this derivation  $q$  has been taken as the ordinary reversible heat solution at constant external pressure. This,



however, is not permissible. When the solute goes into solution the corresponding amount of solvent of the initial pressure  $p$  of the surroundings is brought under the osmotic pressure  $P$ , the total pressure of the solution formed being  $p + P$ . While the work, necessary to compress the solution vanishes as the solubility converges towards zero and therefore needs no consideration, the heat of compression, just as the volume change, keeps a finite value even at infinite dilution. The heat absorption due to the compression of the volume  $V_1$  we shall call  $q_2$ . This heat is included in  $q$ .

To calculate its value we apply again the second law which gives:

$$dq_2 = T \frac{dv dp}{dT}$$

where:

$$dv = \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp$$

and:

$$dp = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dT.$$

Hence:

$$dq_2 = T \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dp.$$

Introducing:

$$\left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_p = -1$$

and:

$$v = n_2 V_2$$

and integrating we get:

$$q_2 = -T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \Delta p \tag{8}$$

or

$$q_2 = -T n_2 \left( \frac{\partial V_2}{\partial T} \right)_p P.$$

Inserting  $V_1 = n_2 V_2$  and  $PV_1 = RT$  this equation transforms into:

$$q_2 = -RT^2 \left( \frac{\partial \ln V_2}{\partial T} \right)_p.$$

From this equation we learn that for a molal volume  $V_1$  of a dilute solution the heat of compression caused by the exposure of the solution to its own osmotic pressure is constant, regardless of the concentration of the solution, depending merely upon the temperature expansion coefficient of the solvent.

The heat absorption  $q$  entering in Equation (3) therefore does not equal the ordinary reversible heat of solution, but is the sum of this heat and the heat absorption due to the compression of the solution. Retaining the symbol  $Q_p$  for the ordinary heat of solution at constant pressure, Equation (4) should therefore be written as follows:

$$Q_p - RT^2 \left( \frac{\partial \ln V_2}{\partial T} \right)_p = RT^2 \left( \frac{\partial \ln c}{\partial T} \right)_p.$$

Introducing here Equation (5), we finally obtain:

$$Q_p = RT^2 \left( \frac{\partial \ln x}{\partial T} \right)_p \quad (9)$$

which obviously is in full conformity with the correct LE CHATELIER Equation (2).

The reversible cycle, fundamental to the solubility equation, however, may be carried out in simpler ways than in the above VAN'T HOFF procedure, in which the system after formation of the solution on heating separates part of the solvent in a pure state. The method may be the one of constant pressure or constant volume of the

total system. For the simplification of these calculations it should be noted that, without sacrificing any accuracy in consideration of the reversible cycle, for small solubilities one is permitted to disregard the work done by or against the constant pressure of the surroundings, as well as the volume change on dissolution of the solute, the work of compression of the solution when exposed to the osmotic pressure, and the effect of this pressure upon the solubility.

When all operations of the reversible cycle are carried out in such a way that the initial and final pressure in all operations is constant  $= p$  the reversible heat absorption is  $q_p$ . The work done by this cycle, however, in this case does not equal  $V_1 dP$  but is given by:

$$dA = (P + dP)(V_1 + dV_1) - PV_1$$

where:

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_p dT = RT \left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_p dT + Rc dT$$

and

$$dV_1 = n_2 \left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)_p dT.$$

Hence:

$$q_p = TPn_2 \left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)_p + RT^2 \left(\frac{\partial \ln c}{\partial T}\right)_p + RT$$

or:

$$Q_p = RT^2 \left(\frac{\partial \ln x}{\partial T}\right)_p$$

which is identical with (2).

On the other hand performing all operations at constant volume the reversible heat absorption is  $q_v$  and the work done by the cycle simply:

$$dA = V_1 dP.$$



Hence:

$$q_v = TV_1 \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$$

and:

$$Q_v = RT^2 \left( \frac{\partial \ln c}{\partial T} \right)_v.$$

At constant volume, however,  $d \ln c = d \ln x$  and therefore:

$$Q_v = RT^2 \left( \frac{\partial \ln x}{\partial T} \right)_v. \quad (10)$$

This is identical with Equation (7). To show its identity with (2) we must find the relation between  $Q_v$  and  $Q_p$  and between:

$$\left( \frac{\partial \ln x}{\partial T} \right)_p \quad \text{and} \quad \left( \frac{\partial \ln x}{\partial T} \right)_v.$$

The difference between  $Q_p$  and  $Q_v$  equals the heat absorption which occurs when a solution of  $K_1$  in  $n_2 K_2$ , formed at constant volume from its components initially of the pressure  $p$ , expands reversibly to reach the pressure  $p$ .

This heat of expansion in accordance with Equation (8) is:

$$q_2 = -T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \Delta p$$

where  $\Delta p$  is the increase in pressure accompanying the increase in volume  $\Delta v$ . This expansion is actually the volume increase of the dissolution process at constant pressure  $p$ .

Introduction of:

$$\Delta V = \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \Delta p$$

gives:

$$q_2 = -T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \Delta V$$

or:

$$q_2 = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \Delta V.$$

Hence:

$$Q_p = Q_v + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \Delta V. \quad (11)$$

In order to determine the difference between  $\left( \frac{\partial \ln x}{\partial T} \right)_p$  and  $\left( \frac{\partial \ln x}{\partial T} \right)_v$  we use the thermodynamic equations:

$$\left( \frac{\partial \ln x}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial \ln x}{\partial T} \right)_v - \left( \frac{\partial \ln x}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$

and

$$\left( \frac{\partial \ln x}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta V}{RT}.$$

We then obtain:

$$RT^2 \left( \frac{\partial \ln x}{\partial T} \right)_p = RT^2 \left( \frac{\partial \ln x}{\partial T} \right)_v + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \Delta V. \quad (12)$$

When finally in Equation (10) we insert the value of  $Q_v$  from (11) and the value of  $RT^2 \left( \frac{\partial \ln x}{\partial T} \right)_v$  from (12) the identity of (10) and (2) becomes obvious.

The correctness of (10) also appears from its identity with Equation (7), since the difference  $\bar{E}_1 - E_1$  at constant volume equals the heat of solution  $Q_v$ .

All the various methods by which the solubility coefficient is computable from the second law of thermodynamics then unite in showing that the original formula of LE CHATELIER is correct, whereas the formula of VAN'T HOFF is characterized by an inaccuracy due to lack of observance of the distinction between a liquid and a gaseous system. The difference between the two formulae is expressed by the member:

$$RT^2 \left( \frac{\partial \ln V_2}{\partial T} \right)_p$$

which merely depends upon the thermal coefficient of expansion of the solvent.

We realise from these results that the osmotic pressure, when used with circumspection, is applicable as a basis for thermodynamic calculations also in such cases where the simple analogy between gases and solutions is no longer tenable. The method, however, is more cumbrous and more open to errors than that of the thermodynamic functions.

In solvents such as water, where at ordinary temperature the coefficient of expansion is small, the correction is insignificant. For many other solvents with a high coefficient of expansion the error on the other hand may assume an appreciable value. For benzene, for instance, the value of the above member at ordinary temperature amounts to about 200 calories. In the neighbourhood of the critical point, where the solvent expands very steeply with temperature Equation (4) is no longer even approximately true.

The correction holds similarly to solutions of solids and gases. Particularly for the last mentioned systems the correction is of importance, since in many cases the solubilities of gases in liquids vary but slightly with temperature, and the determination of states in which the dissolution takes place with no change in energy for such systems is of a special interest.





Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

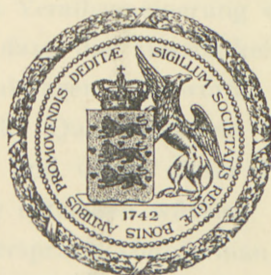
Mathematisk-fysiske Meddelelser **XII**, 8.

---

ZUR FRAGE DER MESSBARKEIT  
DER ELEKTROMAGNETISCHEN  
FELDGRÖSSEN

VON

N. BOHR UND L. ROSENFELD



KØBENHAVN

LEVIN & MUNKSGAARD

1933

Det Kongelige Videnskabskabernes Selskab.  
Matematisk-fysiske Meddelelser XII, 4.

---

ZUR FRAGE DER MESSBARKEIT  
DER ELEKTROMAGNETISCHEN  
FELDBÜSCHEN

VON  
N. BOHR UND J. ROSENBLUTH



KÖBENHAVN  
LETTING & BUCHHÅNDLINGSFORLAGET

Printed in Denmark.  
Bianco Lunos Bogtrykkeri A/S.



## § 1. Einleitung.

Die Frage nach der im Wirkungsquantum begründeten Begrenzung der Messbarkeit elektromagnetischer Feldgrößen hat durch die Diskussion der noch ungelösten Schwierigkeiten der relativistischen Atommechanik ein besonderes Interesse gewonnen. Zwar versuchte HEISENBERG<sup>1</sup> durch Betrachtungen orientierenden Charakters eine ähnliche Verbindung zwischen der Begrenzung der Messbarkeit von Feldgrößen und der Quantentheorie der Felder nachzuweisen, wie den durch das Unbestimmtheitsprinzip ausgedrückten Zusammenhang zwischen der komplementären Begrenzung der Messbarkeit kinematischer und dynamischer Größen und dem nichtrelativistischen Formalismus der Quantenmechanik. Jedoch kamen LANDAU und PEIERLS<sup>2</sup> im Laufe einer kritischen Untersuchung der Grundlagen der relativistischen Verallgemeinerung dieses Formalismus zu dem Schluss, dass die Messbarkeit von Feldgrößen weiteren Einschränkungen unterworfen wäre, die über die Voraussetzungen der Quantentheorie der Felder wesentlich hinausgehen, und daher dieser Theorie jede physikalische Grundlage entziehen würden.

In diesem Widerspruch könnte man zunächst ein ernstliches Dilemma erblicken. Einerseits dürfte nämlich die Quantentheorie der Felder eine konsequente korrespondenz-

<sup>1</sup> W. HEISENBERG, Die physik. Prinzipien der Quantentheorie, 1930, S. 33 ff.

<sup>2</sup> L. LANDAU und R. PEIERLS, Zs. f. Phys., 69, 56, 1931.

mässige Umdeutung der klassischen elektromagnetischen Theorie anzusehen sein in ähnlichem Sinne, wie die Quantenmechanik eine der Existenz des Wirkungsquantums entsprechende Umgestaltung der klassischen Mechanik darstellt. Andererseits hat eben die Quantenelektrodynamik die Schwierigkeiten der harmonischen Verschmelzung von Feldtheorie und Atomtheorie, denen wir schon in der klassischen Elektronentheorie begegnen, wesentlich vergrössert. Eine nähere Betrachtung zeigt indessen, dass die verschiedenen hier auftretenden Probleme sich weitgehend von einander trennen lassen, indem der quantenelektromagnetische Formalismus an sich von allen Vorstellungen über den atomaren Aufbau der Materie unabhängig ist. Dies erhellt schon daraus, dass in ihn als universelle Konstanten ausser der Lichtgeschwindigkeit nur das Wirkungsquantum eingeht; denn diese beiden Konstanten reichen offenbar nicht aus zur Festlegung irgendwelcher spezifischen raumzeitlichen Dimensionen. In der Quantentheorie des Atombaus wird jede solche Festlegung ja erst durch das Hinzutreten der elektrischen Elementarladung und der Ruhemassen der Elementarteilchen erreicht.

Eben die ungenügende Unterscheidung zwischen Feldtheorie und Atomtheorie bildet die Hauptursache für die Unstimmigkeiten der früheren Untersuchungen über die Messbarkeit von Feldgrössen, wo als Probekörper einzig elektrisch geladene Massenpunkte in Betracht gezogen wurden. Die der bisherigen Atommechanik zugrundegelegte korrespondenzmässige Verwertung der klassischen Elektronentheorie beruht nämlich vor allem auf der Kleinheit der Elementarladung gegenüber der Quadratwurzel des Produkts von Wirkungsquantum und Lichtgeschwindigkeit, wodurch es möglich wird, alle Strahlungsreak-



tionen als klein gegenüber den auf die Teilchen ausgeübten ponderomotorischen Kräften zu behandeln. Bei Messungen von Feldgrößen erweist es sich aber als wesentlich, über die Ladung der Probekörper in einem Umfang verfügen zu können, der mit letzterer Voraussetzung in Gegensatz käme, wenn man diese Körper als Punktladungen betrachten würde. Diese Schwierigkeiten verschwinden aber, wie wir sehen werden, wenn man Probekörper benutzt, deren linearen Abmessungen genügend gross gegenüber den Atomdimensionen gewählt werden, um ihre Ladungsdichte als näherungsweise konstant über den ganzen Körper betrachten zu können.

In dieser Verbindung ist es auch von wesentlicher Bedeutung, dass die übliche Beschreibung eines elektromagnetischen Feldes durch die Feldkomponenten in jedem Raumzeitpunkt, welche die klassische Feldtheorie charakterisiert, und nach welcher das Feld mittels Punktladungen im Sinne der Elektronentheorie ausmessbar wäre, eine Idealisation ist, der in der Quantentheorie nur eine beschränkte Anwendbarkeit zukommt. Dieser Umstand findet seinen sinngemässen Ausdruck gerade im quantenelektromagnetischen Formalismus, in welchem die Feldgrößen nicht mehr durch eigentliche Punktfunktionen dargestellt werden, sondern durch Funktionen von Raumzeitgebieten, die formal den Mittelwerten der idealisierten Feldkomponenten über die betreffenden Gebiete entsprechen. Nur für die Messbarkeit solcher Gebietsfunktionen lassen sich an Hand des Formalismus eindeutige Aussagen ableiten, und unsere Aufgabe wird also darin bestehen, zu untersuchen, inwieweit die in dieser Weise definierten, komplementären Begrenzungen der Messbarkeit von Feldgrößen mit den physikalischen Messungsmöglichkeiten übereinstimmen.



Soweit wir von allen in der atomistischen Struktur der Messinstrumente beruhenden Einschränkungen absehen können, lässt sich auch wirklich in dieser Hinsicht eine völlige Übereinstimmung nachweisen. Ausser einer eingehenden Untersuchung der Konstruktion und Handhabung der Probekörper verlangt aber dieser Nachweis noch die Berücksichtigung von gewissen, bei der Diskussion der Messbarkeitsfrage zutretenden, neuen Zügen der komplementären Beschreibungsweise, die nicht in der üblichen, der unrelativistischen Quantenmechanik entsprechenden Fassung des Unbestimmtheitsprinzips einbezogen sind. Nicht nur bedeutet es eine wesentliche Komplikation des Problems der Feldmessungen, dass wir beim Vergleich von Feldmittelwerten über verschiedene Raumzeitgebiete im allgemeinen nicht in eindeutiger Weise von einer zeitlichen Reihenfolge der Messvorgänge sprechen können, sondern schon die Deutung der einzelnen Messergebnisse erfordert bei Feldmessungen eine noch grössere Vorsicht als bei den gewöhnlichen quantenmechanischen Messproblemen.

Das Merkmal letzterer Probleme ist die Möglichkeit, jedem einzelnen Messergebnis eine im Sinne der klassischen Mechanik wohldefinierte Deutung beizulegen, indem der durch das Wirkungsquantum bedingten, prinzipiell unkontrollierbaren Wechselwirkung zwischen Messinstrument und Messobjekt völlig Rechnung getragen wird durch den Einfluss jedes Messvorgangs auf die durch nachfolgende Messungen zu prüfenden statistischen Erwartungen. Bei Messungen von Feldgrössen hingegen ist zwar jedes Messergebnis auf Grund des klassischen Feldbegriffs wohldefiniert, aber die begrenzte Anwendbarkeit der klassischen Feldtheorie auf die Beschreibung der unvermeidlichen elektromagnetischen Feldwirkungen der Probekörper bei der Messung

bringt, wie wir sehen werden, mit sich, dass diese Feldwirkungen in gewissem Umfang das Messergebnis selber in unkompensierbarer Weise beeinflussen. Eine nähere Untersuchung des prinzipiell statistischen Charakters der Folgerungen des quantenelektromagnetischen Formalismus zeigt jedoch, dass diese Beeinflussung des Messobjekts durch den Messvorgang die Prüfbarkeit solcher Folgerungen in keiner Weise beeinträchtigt, sondern vielmehr als einen wesentlichen Zug der innigen Anpassung der Quantentheorie der Felder an das Messbarkeitsproblem anzusehen ist.

Bevor wir zur näheren Ausführung der hier angedeuteten Betrachtungen übergehen, möchten wir nochmals betonen, dass die grundsätzlichen Schwierigkeiten, die der konsequenten Verwertung der Feldtheorie in der Atomtheorie entgegenstehen, von der vorliegenden Untersuchung völlig unberührt bleiben. Für die Beurteilung des Zusammenhangs dieser Schwierigkeiten mit den wohlbekannten Paradoxien der Messprobleme der relativistischen Quantenmechanik dürfte eben die Berücksichtigung des atomistischen Aufbaus aller Messinstrumente wesentlich sein. Besonders käme hier auch die durch den endlichen Wert der Elementarladung im Vergleich zur Quadratwurzel des Produkts aus Lichtgeschwindigkeit und Wirkungsquantum bedingte Begrenzung der korrespondenzmässigen Atommechanik in Betracht.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Vgl. N. BOHR, Atomic Stability and Conservation Laws, Atti del Congresso di Fisica Nucleare, 1932. Anmerkung bei der Korrektur. In einer demnächst erscheinenden besonderen Veröffentlichung wird näher diskutiert, welche Folgerungen die neue Entdeckung des Auftretens von sogenannten »positiven Elektronen« unter besonderen Umständen, sowie die Erkenntnis des Zusammenhangs dieser Erscheinung mit der relativistischen Elektronentheorie von DIRAC, für die in der zitierten Arbeit besprochenen Probleme mit sich bringt.



## § 2. Messbarkeit von Feldern nach der Quantentheorie.

Der quantenelektromagnetische Formalismus hat seinen Ausgangspunkt gefunden in der von DIRAC entwickelten Quantentheorie der Strahlung, welche durch die Einführung einer mit den quantenmechanischen Vertauschungsrelationen zusammenhängenden Nichtvertauschbarkeit kanonisch konjugierter Schwingungsamplituden eines Strahlungsfeldes charakterisiert ist. Auf Grund dieser Theorie wurden von JORDAN und PAULI zunächst für ladungsfreie Felder Vertauschungsrelationen zwischen den elektromagnetischen Feldkomponenten aufgestellt, und der Formalismus wurde dann von HEISENBERG und PAULI zu einem gewissen Abschluss gebracht, indem die Wechselwirkung zwischen Feld und materiellen Ladungsträgern in korrespondenzmässiger Weise behandelt wurde. Die konsequente Anwendung der Theorie auf Atomprobleme ist indessen wesentlich beeinträchtigt durch das Auftreten der wohlbekannten Paradoxien der unendlichen Selbstenergie der Elementarteilchen, welche auch nicht durch die von DIRAC vorgeschlagene Modifikation der Darstellung des Formalismus beseitigt wurden<sup>1</sup>. In unserer Diskussion der Begrenzung der Messbarkeit von Feldgrössen spielen diese Schwierigkeiten jedoch keine Rolle, weil für diesen Zweck die atomistische Struktur der Materie nicht wesentlich in Frage kommt. Zwar verlangt die Messung der Felder die Benutzung materieller geladener Probekörper, aber ihre eindeutige Anwendung als Messinstrumente wird eben durch den Umfang bedingt, in dem wir sowohl ihre Beeinflussung durch die Felder, wie ihre Wirkungen als Feldquellen auf Grund der klassischen Elektrodynamik behandeln können.

Bei diesem Sachverhalt können wir uns auf die reine

<sup>1</sup> Vgl. L. ROSENFELD, Zs. f. Phys., **76**, 729, 1932.



Feldtheorie beschränken und also zur Untersuchung der Folgerungen des quantenelektromagnetischen Formalismus betreffend die Messbarkeit von Feldgrößen direkt von den Vertauschungsrelationen ladungsfreier Felder ausgehen. Unter Benutzung der üblichen Bezeichnung,  $[p, q] = pq - qp$ , haben wir sodann zwischen den Feldkomponenten in zwei Raumzeitpunkten  $(x_1, y_1, z_1, t_1)$  und  $(x_2, y_2, z_2, t_2)$  folgende typische Relationen, woraus die übrigen Vertauschungsrelationen durch zyklische Permutation hervorgehen<sup>1</sup>):

$$\left. \begin{aligned} [\mathfrak{E}_x^{(1)}, \mathfrak{E}_x^{(2)}] &= [\mathfrak{H}_x^{(1)}, \mathfrak{H}_x^{(2)}] = \sqrt{-1} \hbar (A_{xx}^{(12)} - A_{xx}^{(21)}) \\ [\mathfrak{E}_x^{(1)}, \mathfrak{E}_y^{(2)}] &= [\mathfrak{H}_x^{(1)}, \mathfrak{H}_y^{(2)}] = \sqrt{-1} \hbar (A_{xy}^{(12)} - A_{xy}^{(21)}) \\ [\mathfrak{E}_x^{(1)}, \mathfrak{H}_x^{(2)}] &= 0 \\ [\mathfrak{E}_x^{(1)}, \mathfrak{H}_y^{(2)}] &= -[\mathfrak{H}_x^{(1)}, \mathfrak{E}_y^{(2)}] = \sqrt{-1} \hbar (B_{xy}^{(12)} - B_{xy}^{(21)}) \end{aligned} \right\} (1)$$

Dabei bedeuten  $\mathfrak{E}_x^{(1)}, \mathfrak{E}_y^{(1)}, \mathfrak{E}_z^{(1)}, \mathfrak{H}_x^{(1)}, \mathfrak{H}_y^{(1)}, \mathfrak{H}_z^{(1)}$  die elektrischen und magnetischen Feldkomponenten im Raumzeitpunkte  $(x_1, y_1, z_1, t_1)$ , während zur Abkürzung

$$\left. \begin{aligned} A_{xx}^{(12)} &= -\left( \frac{\partial^2}{\partial x_1 \partial x_2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t_1 \partial t_2} \right) \left\{ \frac{1}{r} \delta \left( t_2 - t_1 - \frac{r}{c} \right) \right\} \\ A_{xy}^{(12)} &= -\frac{\partial^2}{\partial x_1 \partial y_2} \left\{ \frac{1}{r} \delta \left( t_2 - t_1 - \frac{r}{c} \right) \right\} \\ B_{xy}^{(12)} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t_1 \partial z_2} \left\{ \frac{1}{r} \delta \left( t_2 - t_1 - \frac{r}{c} \right) \right\} \end{aligned} \right\} (2)$$

<sup>1</sup> Vgl. P. JORDAN und W. PAULI, Zs. f. Phys., **47**, 151, 1928, sowie W. HEISENBERG und W. PAULI, Zs. f. Phys. **56**, 33, 1929. Abgesehen von einem unwesentlichen Vorzeichenunterschied, der von einer Unstimmigkeit in der Wahl der Zeitrichtung bei der Fourierzerlegung der Feldstärken herrührt, stimmen die angeführten Formeln mit den in den zitierten Abhandlungen abgeleiteten inhaltlich überein. Insbesondere bedeutet die hier benutzte Schreibweise, wo alle Glieder als retardierte erscheinen, eine rein formale Änderung, die auf eine möglichst anschauliche Deutung der Messprobleme hinzielt.

gesetzt ist. Weiter bedeutet  $\hbar$  die durch  $2\pi$  dividierte Plancksche Konstante,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit und  $r$  den räumlichen Abstand der beiden Punkte. Schliesslich bezeichnet  $\delta$  die von DIRAC eingeführte symbolische Funktion, die bekanntlich durch die Eigenschaft, dass

$$\int_{t'}^{t''} \delta(t - t_0) dt = \begin{cases} 1 & \text{wenn } t' < t_0 < t'' \\ 0 & \text{wenn } t_0 < t' \text{ oder } t_0 > t'' \end{cases} \quad (3)$$

charakterisiert ist, und die formal wie eine gewöhnliche Funktion differenziert wird.

Eben im Auftreten der durch (3) definierten  $\delta$ -Funktion in den Vertauschungsrelationen (1) kommt die bereits erwähnte Tatsache zum Vorschein, dass die quantentheoretischen Feldgrössen nicht als eigentliche Punktfunktionen zu betrachten sind, sondern erst Raumzeitintegralen über die Feldkomponenten ein eindeutiger Sinn zukommt. Mit Rücksicht auf die einfachste Prüfungsmöglichkeit des Formalismus werden wir uns mit der Betrachtung von Mittelwerten der Feldkomponenten über einfach zusammenhängende Raumzeitgebiete begnügen, deren räumliche Ausdehnung innerhalb eines bestimmten Zeitintervalls konstant bleibt. Indem wir das Volumen eines solchen Gebiets  $G$  mit  $V$  und das zugehörige Zeitintervall mit  $T$  bezeichnen, definieren wir also zum Beispiel den Mittelwert von  $\mathfrak{E}_x$  durch die Formel

$$\overline{\mathfrak{E}_x}^{(G)} = \frac{1}{VT} \int_T dt \int_V \mathfrak{E}_x dv. \quad (4)$$

Für die so definierten Mittelwerte zweier Feldkomponenten über zwei gegebene Raumzeitgebiete I und II gelten Vertauschungsrelationen, die sich unmittelbar aus (1) durch Integration über die beiden Gebiete und Division mit dem



Produkt ihrer vierdimensionalen Ausdehnungen ergeben. Die Werte der Klammersymbole  $[\overline{\mathcal{G}}_x^{(I)}, \overline{\mathcal{G}}_x^{(II)}], \dots$  gehen also einfach aus (1) hervor, wenn die Größen  $A^{(12)}, B^{(12)}$  durch ihre Mittelwerte über die zwei Gebiete

$$\left. \begin{aligned} \overline{A}_{xx}^{(I, II)} &= -\frac{1}{V_I V_{II} T_I T_{II}} \int_{T_I} dt_1 \int_{T_{II}} dt_2 \int_{V_I} dv_1 \int_{V_{II}} dv_2 \\ &\quad \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1 \partial x_2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t_1 \partial t_2} \right) \left\{ \frac{1}{r} \delta \left( t_2 - t_1 - \frac{r}{c} \right) \right\} \\ \overline{A}_{xy}^{(I, II)} &= -\frac{1}{V_I V_{II} T_I T_{II}} \int_{T_I} dt_1 \int_{T_{II}} dt_2 \int_{V_I} dv_1 \int_{V_{II}} dv_2 \\ &\quad \frac{\partial^2}{\partial x_1 \partial y_2} \left\{ \frac{1}{r} \delta \left( t_2 - t_1 - \frac{r}{c} \right) \right\} \\ \overline{B}_{xy}^{(I, II)} &= -\frac{1}{V_I V_{II} T_I T_{II}} \int_{T_I} dt_1 \int_{T_{II}} dt_2 \int_{V_I} dv_1 \int_{V_{II}} dv_2 \\ &\quad \frac{1}{c} \frac{\partial^2}{\partial t_1 \partial z_2} \left\{ \frac{1}{r} \delta \left( t_2 - t_1 - \frac{r}{c} \right) \right\} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

ersetzt werden.

In ganz ähnlicher Weise, wie sich die dem Unbestimmtheitsprinzip zugrundeliegende Heisenbergsche Relation

$$\Delta p \Delta q \approx \hbar \quad (6)$$

für zwei kanonisch konjugierte mechanische Größen aus der allgemeinen quantenmechanischen Vertauschungsrelation

$$[q, p] = \sqrt{-1} \hbar \quad (7)$$

ableiten lässt, ergeben sich also für die Produkte der komplementären Unbestimmtheiten der betrachteten Feldmittelwerte folgende typische Formeln:

$$\left. \begin{aligned} \overline{A}_{xx}^{(I)} \overline{A}_{xx}^{(II)} &\approx \hbar \left| \overline{A}_{xx}^{(I, II)} - \overline{A}_{xx}^{(II, I)} \right|, & \overline{A}_{xx}^{(I)} \overline{A}_{yy}^{(II)} &\approx \hbar \left| \overline{A}_{xy}^{(I, II)} - \overline{A}_{xy}^{(II, I)} \right| \\ \overline{A}_{xx}^{(I)} \overline{A}_{xy}^{(II)} &= 0, & \overline{A}_{xx}^{(I)} \overline{A}_{zy}^{(II)} &\approx \hbar \left| \overline{B}_{xy}^{(I, II)} - \overline{B}_{xy}^{(II, I)} \right|. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$



Einige für unser Problem wichtige Ergebnisse lassen sich unmittelbar aus den Ausdrücken (5) und (8) folgern. Vor allem sehen wir, dass gemäss der durch (3) ausgedrückten Eigenschaft der  $\delta$ -Funktion die Grössen  $\bar{A}^{(I, II)}$ ,  $\bar{B}^{(I, II)}$  sich bei stetiger Verschiebung der Grenzen der Gebiete I und II stetig ändern, solange die Ausdehnungen dieser Gebiete, d. h. die Werte von  $V_I$ ,  $T_I$ ,  $V_{II}$ ,  $T_{II}$  von Null verschieden bleiben. Insbesondere verschwinden die Differenzen  $\bar{A}^{(I, II)} - \bar{A}^{(II, I)}$  und  $\bar{B}^{(I, II)} - \bar{B}^{(II, I)}$  ohne Unstetigkeit, wenn die Grenzen der zwei Gebiete allmählich mit einander zusammenfallen. Hieraus folgt, dass die Mittelwerte aller Feldkomponenten über dasselbe Raumzeitgebiet unter einander vertauschbar sind, und somit unabhängig von einander genau messbar sein sollen. Diese Folgerung der Theorie, die über die Voraussetzung der unbeschränkten Messbarkeit jeder einzelnen Feldgrösse wesentlich hinausgeht, erscheint übrigens als ein Spezialfall zweier allgemeinerer Sätze, die aus den Symmetrieeigenschaften der Grössen  $\bar{A}^{(I, II)}$  und  $\bar{B}^{(I, II)}$  folgen. Aus der Tatsache, dass die Ausdrücke  $A^{(12)} - A^{(21)}$  ihr Vorzeichen wechseln, wenn die Zeitpunkte  $t_1$  und  $t_2$  vertauscht werden, folgt nämlich, dass die Mittelwerte zweier gleichartiger (d. h. zweier elektrischer oder zweier magnetischer) Komponenten über zwei beliebige Raumgebiete immer vertauschbar sind, sobald die zugehörigen Zeitintervalle zusammenfallen. Weiter folgt aus der entsprechenden Antisymmetrie der Ausdrücke  $B^{(12)}$  und  $B^{(21)}$  bei Vertauschung der Raumpunkte  $(x_1, y_1, z_1)$  und  $(x_2, y_2, z_2)$ , dass die Mittelwerte zweier ungleichartiger Komponenten, wie  $\mathfrak{E}_x$  und  $\mathfrak{H}_y$ , über zwei beliebige Zeitintervalle vertauschbar sind, wenn die zugehörigen Raumgebiete zusammenfallen.

Diese Resultate könnten zunächst mit den aus der Hei-

senberg-Paulischen Darstellung des Formalismus abzuleitenden Vertauschungsrelationen zwischen Mittelwerten von Feldgrößen zu einem und demselben Zeitpunkt über endliche Raumgebiete, die im zitierten Buch von HEISENBERG diskutiert sind, unvereinbar erscheinen. Während auch dort Mittelwerte gleichartiger Komponenten als vertauschbar angegeben werden, wird auf die Nichtvertauschbarkeit von ungleichartigen Komponenten über ein und dasselbe Raumgebiet geschlossen. Dieser Gegensatz löst sich aber einfach dadurch, dass es sich in der Heisenbergschen Behandlung um einen Grenzübergang handelt, bei dem zwei ursprünglich nicht zusammenfallende Raumzeitgebiete erst dann zur Deckung gebracht werden, nachdem ihre zeitlichen Ausdehnungen sich zu einem und demselben Zeitpunkt zusammengezogen haben. Mit Rücksicht auf die Symmetrie des durch (2) gegebenen Ausdruckes  $B_{xy}^{(12)}$  in Bezug auf  $t_1$  und  $t_2$ , sowie auf die durch (3) definierte Eigenschaft der  $\delta$ -Funktion finden wir nämlich für zusammenfallende Zeitintervalle

$$\bar{B}_{xy}^{(I,II)} - \bar{B}_{xy}^{(II,I)} = \frac{2}{V_I V_{II} T^2} \cdot \frac{1}{c} \int_{V_I} dv_1 \int_{V_{II}} dv_2 \frac{\partial}{\partial z_1} \left( \frac{1}{r} \right), \quad (9)$$

wo  $T_I = T_{II} = T$  gesetzt ist, und die doppelte Integration über alle Paare von Punkten je eines der betreffenden Raumgebiete zu erstrecken ist, deren Abstand  $r$  kleiner ist als  $cT$ . Wenn wir nun weiter die beiden Raumgebiete von selbem Volumen  $V_I = V_{II} = V$  und von selber Gestalt, aber gegen einander in der  $z$ -Richtung verschoben annehmen, so bekommen wir im Grenzfall, wo  $cT$  als verschwindend klein in Vergleich mit den linearen Abmessungen der Raumgebiete betrachtet werden kann, für das in (9) auftretende Raumintegral durch partielle Integration den Ausdruck  $\pm 2\pi c^2 T^2 F$ , wo  $F$  das Areal der von der Projektion der



Schnittkurve der Begrenzungsflächen von  $V_I$  und  $V_{II}$  auf die  $xy$ -Ebene eingeschlossenen Fläche darstellt, und wo das Vorzeichen  $+$  bzw.  $-$  zu nehmen ist, je nachdem der Bereich II in der positiven bzw. negativen  $z$ -Richtung gegenüber dem Bereich I verschoben ist. Bei stetiger Durcheinanderschiebung der Bereiche ändert sich also die Differenz  $\bar{B}_{xy}^{(I,II)} - \bar{B}_{xy}^{(II,I)}$  unstetig um den Betrag  $\frac{8\pi cF}{V^2}$ , indem beide Ausdrücke  $\bar{B}_{xy}^{(I,II)}$  und  $\bar{B}_{xy}^{(II,I)}$  ihr Vorzeichen wechseln. Im besprochenen Grenzfall weist daher die Vertauschungsrelation der instantanen Raummittelwerte von  $\mathfrak{E}_x$  und  $\mathfrak{H}_y$  eine wesentliche Zweideutigkeit auf, die für den erwähnten scheinbaren Widerspruch verantwortlich ist.

Der durch die früheren Untersuchungen der physikalischen Messungsmöglichkeiten vermeintlich erbrachte Nachweis einer komplementären Begrenzung der Messbarkeit ungleichartiger Feldkomponenten innerhalb eines und desselben Raumbereiches beruht auch, wie wir sehen werden, lediglich auf der Benutzung von Punktladungen als Probekörper, was keine genügend scharfe Begrenzung des Messbereichs erlaubt. Für die Prüfung des quantenelektromagnetischen Formalismus kommen, wie schon betont, nur Messungen mit Probekörpern endlich ausgedehnter Ladungsverteilung in Betracht, da jede wohldefinierte Aussage dieses Formalismus sich ja auf Mittelwerte der Feldkomponenten über endliche Raumzeitgebiete bezieht. Dieser Umstand hindert uns aber keineswegs, alle eindeutigen, aus der Heisenberg-Paulischen Darstellung zu ziehenden Schlüsse über die Zeitabhängigkeit von räumlichen Feldmittelwerten durch Feldmessungen zu prüfen. Dazu brauchen wir nur Mittelwertbereiche heranzuziehen, deren zeitliche Ausdehnung  $T$ , mit  $c$  multipliziert, genügend klein ist gegen-



über ihren linearen räumlichen Abmessungen, deren Größenordnung wir im folgenden immer mit  $L$  bezeichnen werden.

Eben der Fall  $L > cT$  eignet sich übrigens besonders zu einer eingehenden Prüfung der Folgerungen des Formalismus im eigentlichen quantentheoretischen Gebiet. Schon im Gültigkeitsbereich der klassischen Theorie bietet ja der Fall  $L \leq cT$  wenig Interesse, weil alle Besonderheiten der Wellenfelder innerhalb des Volumens  $V$  sich wegen der Fortpflanzung während des Zeitintervalls  $T$  bei der Mittelwertbildung weitgehend ausgleichen. Im Quantengebiet kommen zu diesem Ausgleich noch die eigentümlichen Schwankungserscheinungen hinzu, die aus dem prinzipiell statistischen Charakter des Formalismus folgen. Während im Falle  $L \leq cT$  diese Schwankungen, wie wir sogleich sehen werden, in die Lösungen gegebener Probleme wesentlich eingehen, spielen sie eben im Fall  $L > cT$  eine verhältnismässig kleine Rolle.

Die erwähnten Schwankungen hängen aufs Engste zusammen mit der Unmöglichkeit, die für die Quantentheorie der Felder charakteristische Lichtquantenvorstellung mittels klassischer Begriffe zu veranschaulichen. Insbesondere geben sie Ausdruck für die gegenseitige Ausschliessung der genauen Kenntnis der Lichtquantenzusammensetzung eines elektromagnetischen Feldes und der Kenntnis des Mittelwerts irgendeiner seiner Komponenten in einem wohldefinierten Raumzeitgebiet. Denken wir uns die Dichte  $\omega_i(x_x, x_y, x_z)$  der Lichtquanten von bestimmtem Polarisationsparameter  $i$  und gegebenen Impuls und Energie  $\hbar x_x, \hbar x_y, \hbar x_z$  und  $\hbar \nu = \hbar c \sqrt{x_x^2 + x_y^2 + x_z^2}$  bekannt, so sind zwar die Erwartungswerte aller Feldmittelwerte Null, aber das mittlere Schwankungsquadrat jeder Feldgrösse, wie die durch (4) definierte  $\overline{\mathbb{C}_x^{(G)}}$ , wird durch die einfach abzuleitende Formel

$$S(G) = \frac{1}{V^2 T^2} \cdot \frac{\hbar}{3} \int_T dt_1 \int_T dt_2 \int_V dv_1 \int_V dv_2 \frac{\partial^2}{\partial t_1 \partial t_2} \int_{-\infty}^{\infty} \left( \sum_i \omega_i + 1 \right) \cos \left[ z_x (x_1 - x_2) + z_y (y_1 - y_2) + z_z (z_1 - z_2) - \nu (t_1 - t_2) \right] \frac{dz_x dz_y dz_z}{\nu} \quad (10)$$

gegeben. Aus der Formel (10) sehen wir, dass die betreffenden Schwankungen bei gegebener Lichtquantenzusammensetzung nie ausbleiben können, da sie schon für  $\omega_i = 0$ , d. h. bei völliger Abwesenheit von Lichtquanten, einen endlichen, positiven Wert annehmen, der sich durch eine leichte Rechnung auf die Form

$$S_0(G) = \frac{2}{3\pi^2} \frac{\hbar c}{V^2} \int_V dv_1 \int_V dv_2 \frac{1}{r^2 [(cT)^2 - r^2]} \quad (11)$$

bringen lässt. Für jede andere, durch eine gegebene Dichte  $\omega_i$  definierte Lichtquantenverteilung wird das Schwankungsquadrat des Mittelwerts einer Feldkomponente grösser als  $S_0(G)$  sein. Die nach dem Formalismus zu erwartenden Schwankungen eines Feldmittelwerts können aber beliebig klein werden, wenn eine direkte, etwa durch Messungen erreichte Kenntnis von Feldgrößen vorausgesetzt ist. In einem solchen Fall ist selbstverständlich die Lichtquantendichte  $\omega_i$  nicht wohldefiniert, und wir müssen uns mit statistischen Aussagen über diese Dichte begnügen.

Für die Diskussion der Messungsmöglichkeiten ist es ferner von entscheidender Bedeutung, dass der Ausdruck (11) nicht nur für die Feldschwankungen im lichtquantenfreien Raum gilt, sondern auch das Schwankungsquadrat jedes Feldmittelwerts in dem allgemeineren Fall darstellt, wo als Feldquellen nur klassisch beschreibbare Strom- und Ladungsverteilungen vorkommen. Der Feldzustand ist hier



eindeutig durch die Forderungen definiert, dass der Erwartungswert jeder Feldgröße mit dem klassisch berechneten übereinstimmt, und dass die Anzahl der Lichtquanten von gegebenem Impuls und Polarisation um ihren korrespondenzmässig abgeschätzten Mittelwert  $n_0$  gemäss dem für unabhängige Ereignisse gültigen Wahrscheinlichkeitsgesetz

$$w(n) = \frac{n_0^n e^{-n_0}}{n!} \quad (12)$$

verteilt sind. Für die Feldschwankungen dieses Zustandes ergibt eine einfache Rechnung eben den Ausdruck (11). Entsprechend der Eigentümlichkeit der Hohlraumschwankungen folgt weiter, dass auch im allgemeinen Fall eines Feldes gegebener Lichtquantenzusammensetzung das Hinzukommen der Feldwirkungen irgendwelcher klassisch beschreibbaren Quellen keinerlei Einfluss auf die Schwankungserscheinungen haben wird.

Die Quadratwurzel des Ausdrucks (11) mag als eine kritische Feldgröße  $\mathfrak{S}$  angesehen werden, in dem Sinne, dass wir nur bei der Betrachtung von Feldmittelwerten, die wesentlich grösser als  $\mathfrak{S}$  sind, von den betreffenden Schwankungen absehen dürfen. Für die Beurteilung der Prüfungsmöglichkeit des Formalismus im eigentlichen Quantengebiet kommt noch eine andere kritische Feldgröße  $\mathfrak{U}$  in Betracht, die gleich ist der Quadratwurzel des durch (8) gegebenen Produkts der komplementären Unbestimmtheiten zweier Feldmittelwerte über Raumzeitbereiche, die sich nur teilweise überdecken, indem sie räumlich und zeitlich um Strecken der Grössenordnung  $L$  bzw.  $T$  gegen einander verschoben sind. Für Feldstärken, die wesentlich grösser als  $\mathfrak{U}$  sind, gelangen wir nämlich offenbar in den Gültigkeitsbereich der klassischen elektromagnetischen Theorie, wo



alle quantentheoretischen Züge des Formalismus ihre Bedeutung verlieren. Eine einfache Abschätzung auf Grund der Formeln (8) und (11) ergibt nun, dass im Falle  $L \leq cT$  beide kritische Ausdrücke  $\mathfrak{U}$  und  $\mathfrak{S}$  von derselben Grössenordnung

$$\mathfrak{U} \sim \mathfrak{S} \sim \frac{\sqrt{\hbar c}}{L \cdot cT} \quad (13)$$

sind. Im Falle  $L > cT$  hingegen ist

$$\mathfrak{U} \sim \sqrt{\frac{\hbar}{L^3 T}} \quad \text{und} \quad \mathfrak{S} \sim \frac{\sqrt{\hbar c}}{L^2}, \quad (14)$$

so dass im Grenzfall  $L \gg cT$  die kritische Feldstärke  $\mathfrak{U}$  viel grösser ist als  $\mathfrak{S}$ , und wir daher bei der Prüfung der charakteristischen Folgerungen des Formalismus von den Feldschwankungen weitgehend absehen können.

Bevor wir zu dem Vergleich der in diesem Paragraphen besprochenen Folgerungen des quantenelektromagnetischen Formalismus mit den physikalischen Messungsmöglichkeiten von Feldgrössen übergehen, möchten wir noch hier betonen, dass die widerspruchslose Deutbarkeit dieses Formalismus in keiner Weise gefährdet ist durch solche paradoxe Züge seiner mathematischen Darstellung, wie die unendliche Nullpunktsenergie. Insbesondere hat diese letztere Paradoxie, die übrigens mittels einer die physikalische Deutung nicht störenden, formalen Änderung der Darstellung<sup>1</sup> beseitigt werden kann, keine direkte Verbindung zum Problem der Messbarkeit von Feldgrössen. Auf Grund der Feldtheorie würde ja eine Bestimmung der elektromagnetischen Energie in einem gegebenen Raumzeitbereich die Kenntnis der einer Messung unzugänglichen Werte der

<sup>1</sup> Vgl. L. ROSENFELD und J. SOLOMON, *Journal de Physique* **2**, 139, 1931, sowie W. PAULI, *Hb. d. Physik*, 2. Aufl., Bd. 24/1, S. 255, 1933.

Feldkomponenten in jedem Raumzeitpunkt des Gebiets verlangen. Eine physikalische Messung der Feldenergie liesse sich nur mittels einer geeigneten mechanischen Vorrichtung ausführen, durch welche die in einem gegebenen Raumgebiet befindlichen elektromagnetischen Felder von dem übrigen Feld getrennt werden könnten, so dass die in diesem Gebiet enthaltene Energie unter Verwendung des Erhaltungssatzes nachträglich gemessen werden könnte. Jede solche Trennung der Felder wird aber wegen der Wechselwirkung mit dem Messmechanismus eine unkontrollierbare Änderung der Feldenergie im betreffenden Gebiet mit sich bringen, deren Berücksichtigung wesentlich ist für die Aufklärung der wohlbekanntem Paradoxien, die in der Diskussion der Energieschwankungen der Hohlraumstrahlung zutage treten.<sup>1</sup>

### § 3. Voraussetzungen physikalischer Feldmessungen.

Definitionsgemäss beruht die Messung von elektromagnetischen Feldgrössen auf der Uebertragung von Impuls auf geeignete elektrische oder magnetische Probekörper, die sich im Feld befinden. Ganz abgesehen von der in der Quantentheorie gebotenen Vorsicht bei der Anwendung der üblichen Idealisation der in jedem Raumzeitpunkt definierten Feldkomponenten, handelt es sich dabei wesentlich immer um Mittelwerte dieser Komponenten sowohl über die für die Impulsübertragung erforderlichen endlichen Zeitintervalle, wie über die Raumbereiche, über welche die Elektrizitätsladungen bzw. magnetischen Polstärken der in Frage kommenden Probekörper verteilt sind. Selbstverständlich ist schon die Annahme einer gleichmässigen Ladungsverteilung auf einem Probekörper eine Idealisation, die wegen des

<sup>1</sup> Vgl. W. HEISENBERG, Leipziger Berichte 83, 1, 1931.



atomaren Aufbaus aller materieller Körper einer gewissen Einschränkung unterliegt, die aber für die eindeutige Definition von Feldgrößen unentbehrlich ist.

Um einen bestimmten Fall vor Augen zu haben, betrachten wir die Messung des Mittelwerts der elektrischen Feldkomponente in der  $x$ -Richtung  $\mathfrak{E}_x$  über einen Raumzeitbereich von Volumen  $V$  und Zeitlänge  $T$ . Dazu benutzen wir also einen Probekörper, dessen elektrische Ladung über das Volumen  $V$  mit der Dichte  $\rho$  gleichmässig verteilt ist und bestimmen die Werte  $p'_x$  und  $p''_x$  der Impulskomponente dieses Körpers in der  $x$ -Richtung am Anfang  $t'$  und am Ende  $t''$  des Intervalls  $T$ . Der gesuchte Mittelwert  $\overline{\mathfrak{E}_x}$  wird dann durch die Gleichung

$$p''_x - p'_x = \rho \overline{\mathfrak{E}_x} VT \quad (15)$$

bestimmt, wobei allerdings vorausgesetzt ist, dass die von den Impulsmessungen beanspruchten Zeitintervalle, die wir grössenordnungsmässig mit  $\Delta t$  bezeichnen wollen, als verschwindend klein gegenüber  $T$  betrachtet werden können, und dass wir die Verschiebung des Probekörpers sowohl infolge der Impulsmessungen, wie infolge der ihm durch das zu messende Feld innerhalb des Zeitintervalls  $T$  erteilten Beschleunigung vernachlässigen können im Verhältnis zu den linearen Abmessungen  $L$  des Raumbereichs  $V$ .

Durch die Wahl eines genügend schweren Probekörpers können wir offenbar seine Beschleunigung unter Einwirkung des Feldes beliebig herabsetzen. Bei den Impulsmessungen begegnen wir aber Verhältnissen, die von der Masse des Probekörpers unabhängig sind. Dem Unbestimmtheitsprinzip zufolge wird ja jede mit der Genauigkeit  $\Delta p_x$  ausgeführte Messung der Impulskomponente  $p_x$  mit einem Verlust  $\Delta x$  der Kenntnis der Lage des betreffenden Körpers



verbunden, der grössenordnungsmässig durch die in (6) enthaltene Relation

$$\Delta p_x \Delta x \sim \hbar \quad (16)$$

gegeben wird. An und für sich bedeutet dieser Sachverhalt jedoch keine Einschränkung der durch die Feldmessung zu erzielenden Genauigkeit, da wir noch über den Wert der Ladungsdichte verfügen können. Wenn wir  $\Delta t$  und  $\Delta x$  im Verhältnis zu  $T$  und  $L$  vernachlässigen, erhalten wir in der Tat aus (15) und (16) für die Genauigkeit  $\Delta \bar{\mathcal{E}}_x$  der Feldmessung grössenordnungsmässig

$$\Delta \bar{\mathcal{E}}_x \sim \frac{\hbar}{q \Delta x \cdot VT} \quad (17)$$

welche bei jedem noch so kleinen Wert von  $\Delta x$  durch die Wahl eines genügend grossen Werts von  $q$  beliebig klein gemacht werden kann.

Streng genommen hängt die Genauigkeit der Feldmessung noch von der absoluten Grösse des Werts von  $\bar{\mathcal{E}}_x$  selber ab, denn bei gegebenen Spielräumen für  $\Delta t$  und  $\Delta x$  wird, selbst wenn  $\Delta p_x$  Null wäre, der aus (15) ermittelte Wert von  $\bar{\mathcal{E}}_x$  wegen der unscharfen Begrenzung des Messbereiches mit einer Unsicherheit behaftet, die jede Grenze überschreitet, wenn  $\bar{\mathcal{E}}_x$  ins Unendliche wächst. Letzterer Umstand entspricht jedoch nur der allgemeinen Begrenzung aller physikalischen Messungen, bei welchen eine Kenntnis der Grössenordnung der zu erwartenden Effekte für die Wahl der geeigneten Messinstrumente immer nötig ist. Bei unserem Problem ist eine obere Grenze der uns interessierenden Effekte dadurch gesetzt, dass wir bei wachsender Grösse der Feldkomponenten allmählich ins Gültigkeitsgebiet der klassischen elektromagnetischen Theorie gelangen. In dem

zur Prüfung des quantenelektromagnetischen Formalismus besonders geeigneten Fall  $L > cT$  stellt, wie im vorigen Paragraphen erwähnt, der mit der rechten Seite der ersten Formel (14) äquivalente Ausdruck

$$Q = \sqrt{\frac{\hbar}{VT}} \quad (18)$$

eine in dieser Hinsicht kritische Feldgrösse dar. Bei Einführung dieser Bezeichnung nimmt die Beziehung (17) die Form

$$\mathcal{A}\bar{\mathcal{E}}_x \propto \lambda Q \quad (19)$$

an, wo

$$\lambda = \frac{Q}{\rho \mathcal{A}x} \quad (20)$$

ein dimensionsloser, für die Beurteilung der Genauigkeit der Feldmessung ausschlaggebender Faktor ist.

Die Forderung, dass  $\lambda$  klein gegenüber der Einheit, und gleichzeitig  $\mathcal{A}x$  klein gegenüber  $L$  sein soll, bedeutet, dass die gesamte elektrische Ladung des Körpers aus einer sehr grossen Anzahl Elementarladungen  $\varepsilon$  bestehen soll. In der Tat ist nach (20) diese Anzahl  $N$  durch

$$N = \frac{qV}{\varepsilon} = \frac{QV}{\lambda \varepsilon \mathcal{A}x} = \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{L}{\mathcal{A}x} \cdot \sqrt{\frac{L}{cT}} \cdot \sqrt{\frac{\hbar c}{\varepsilon^2}} \quad (21)$$

gegeben, und ist sehr gross, wenn die erwähnten Forderungen erfüllt sind und, wie angenommen,  $L > cT$  ist. Der letzte Faktor ist ja die reziproke Quadratwurzel der Feinstrukturkonstante, deren Kleinheit, wie schon in der Einleitung erwähnt, eine wesentliche Voraussetzung der korrespondenzmässigen Elektronentheorie ist. Wie dort be-



tont, sind einer Feldmessung mit einer Elementarladung als Probekörper wesentliche Einschränkungen auferlegt, was auch direkt aus (21) ersichtlich ist, wenn man  $N = 1$  setzt.<sup>1</sup> Die Annahme eines grossen Werts von  $N$  ist überdies eine notwendige Bedingung für die physikalische Verwirklichung einer gleichmässigen Verteilung der Ladung des Probekörpers über das Volumen  $V$ ; und solange die linearen Abmessungen  $L$  des Probekörpers gross sind gegenüber den Atomdimensionen, bietet ihre Erfüllung offenbar keine prinzipielle Schwierigkeit. Es braucht auch kaum erwähnt zu werden, dass unter dieser Voraussetzung die oben benutzte Annahme über die Masse des Probekörpers, die damit gleichbedeutend ist, dass diese Masse sehr gross gegenüber derjenigen eines Lichtquants der Wellenlänge  $L$  sein muss, stets befriedigt werden kann.

Soweit haben wir indessen völlig von den elektromagnetischen Feldwirkungen abgesehen, welche die Beschleunigung jedes Probekörpers während der Impulsmessung begleiten. Diese Wirkungen überlagern sich auf das ursprüngliche Feld und müssen in die durch Gleichungen vom Typus (15) definierten Feldmittelwerte einbezogen werden. Die Hauptaufgabe der folgenden Untersuchung wird daher sein, eine Messanordnung zu finden, in welcher die Feldwirkungen der Probekörper in grösstmöglichem Umfang kontrolliert oder kompensiert werden können. An dieser Stelle müssen wir aber zunächst auf die Frage eingehen, inwieweit die Rückwirkung der durch die Beschleunigungen der Probekörper bei den Impulsmessungen erzeugten Strahlungsfelder schon die Ausführbarkeit der Messung der

<sup>1</sup> Vgl. V. FOCK und P. JORDAN, Zs. f. Phys. **66**, 206, 1930, wo auf derartige, mit der Quantentheorie der Felder nicht verbundene Einschränkungen von Feldmessungen hingewiesen ist. Vgl. auch J. SOLOMON, Journal de physique, **4**, 368, 1933.



in (15) auftretenden Werte der Impulskomponente des Probekörpers am Anfang und am Ende des Messintervalls beeinträchtigen könnte. Eben mit Hinblick auf diese Möglichkeit haben LANDAU und PEIERLS in der anfangs zitierten Arbeit die Zuverlässigkeit der Unbestimmtheitsrelation (16) für geladene Körper angezweifelt, und geschlossen, dass sie durch eine andere, noch mehr einschränkende Relation zu ersetzen sei, in welcher die Ladung des Probekörpers wesentlich eingeht. Dabei haben sie jedoch das elektromagnetische Verhalten eines solchen Körpers mit demjenigen einer Punktladung  $e$  verglichen, und folglich zur Abschätzung der Grössenordnung der durch die Strahlungsrückwirkung hervorgerufenen Impulsänderung des Probekörpers während der Zeit  $\Delta t$  den Ausdruck

$$\delta_e p_x \approx \frac{e^2}{c^3} \frac{\Delta x}{\Delta t^2} \quad (22)$$

benutzt. Wird aber  $\delta_e p_x$  als eine zusätzliche Unbestimmtheit der Impulsmessung betrachtet, so bekommt man anstatt (17), wenn  $\varrho V = e$  gesetzt ist und zwischen  $\overline{\mathfrak{E}}_x$  und  $\mathfrak{E}_x$  nicht unterschieden wird,

$$A_e \overline{\mathfrak{E}}_x \approx \frac{\hbar}{e T \Delta x} + \frac{e \Delta x}{c^3 T \Delta t^2}, \quad (23)$$

dessen Minimum bei Variation von  $e$  offenbar durch

$$A_m \overline{\mathfrak{E}}_x \approx \frac{\sqrt{\hbar c}}{c^2 T \Delta t} \quad (24)$$

gegeben ist. Wenn man weiter mit LANDAU und PEIERLS zwischen  $T$  und  $\Delta t$  nicht unterscheidet, stimmt dieser Ausdruck überein mit der von ihnen angegebenen absoluten Grenze der Messbarkeit von Feldkomponenten, auf der sie

ihre Kritik der Grundlagen des quantenelektromagnetischen Formalismus begründet haben.

Die vermeintlichen Schwierigkeiten der Impulsmessung verschwinden aber sofort, wenn auf die endliche Ausdehnung der elektrischen Ladung des Probekörpers genügende Rücksicht genommen wird. Bei der unten näher zu prüfenden Idealisierung einer gleichmässigen, starr verschiebbaren Ladungsverteilung, können nämlich die elektrischen Feldstärken im Gebiet  $V$  während der Beschleunigung des Probekörpers innerhalb der Zeit  $\Delta t$  höchstens einen Wert von der Grössenordnung  $\rho \Delta x$  erreichen. Denn ihre zeitlichen Ableitungen sind ja nach den Maxwellschen Gleichungen höchstens von derselben Grössenordnung wie die Stromdichte, die grössenordnungsmässig durch  $\rho \frac{\Delta x}{\Delta t}$  gegeben ist. Jede elektromagnetische Rückwirkung auf den Körper während des Messintervalls  $\Delta t$  kann daher nur eine Impulsübertragung von der Grössenordnung

$$\delta_{\rho} p_x \sim \rho^2 V \Delta x \Delta t \quad (25)$$

mit sich bringen. Mit Rücksicht auf (18) und (20) bekommen wir also durch Vergleich von (16) und (25):

$$\delta_{\rho} p_x \sim \Delta p_x \cdot \lambda^{-2} \frac{\Delta t}{T}, \quad (26)$$

woraus folgt, das bei jeder, durch einen gegebenen Wert von  $\lambda$  symbolisierten, angestrebten Genauigkeit der Feldmessung der Einfluss der elektromagnetischen Rückwirkung auf die Impulsmessung des Probekörpers vernachlässigt werden kann, wenn nur  $\Delta t$  in Vergleich mit  $T$  genügend klein gewählt wird. Eben dieser Umstand ist für die Beurteilung der Genauigkeit der Feldmessungen ausschlaggebend;



denn es erweist sich als unmöglich, den Einfluss des Strahlungsrückstosses auf die Impuls- und Energiebilanz bei den einzelnen Impulsmessungen direkt in Betracht zu ziehen. Zum Beispiel wäre der von PAULI<sup>1</sup> gemachte Vorschlag, die in der Ausstrahlung enthaltenen Impuls- und Energiebeiträge durch eine besondere Vorrichtung nachträglich zu messen, schon deswegen unausführbar, weil die Strahlungsfelder, die bei den Impulsmessungen am Anfang und Ende des Intervalls  $T$  entstehen, wenigstens in dem für die Feldmessungen besonders wichtigen Fall  $L > cT$  nicht in einem für diesen Zweck genügenden Mass von einander trennen lassen. Überhaupt werden wir in den folgenden Paragraphen ganz allgemein zeigen, dass jeder Versuch einer derartigen Kontrolle der Feldwirkungen der Probekörper die Verwertung der betreffenden Feldmessung wesentlich beeinträchtigen würde.

Uebrigens ist es nicht nur für die Diskussion des Verhaltens der einzelnen Probekörper während der Messungen, sondern auch für die Beurteilung der gegenseitigen Beeinflussung mehrerer Probekörper wesentlich, dass diese nicht als Punktladungen, sondern als kontinuierliche Ladungsverteilungen behandelt werden. Denn die übliche Identifizierung der Ortsunbestimmtheit eines als Punktladung betrachteten Probekörpers mit den linearen Dimensionen des Messbereichs bedeutet eine willkürliche, dem Messbarkeitsproblem fremde Annahme. Aus diesem Grunde weichen die von HEISENBERG einerseits, von LANDAU und PEIERLS andererseits durch Betrachtung von Punktladungen abgeschätzten Ausdrücke für das Produkt der Unsicherheiten von  $\mathfrak{E}_x$  und  $\mathfrak{H}_y$  innerhalb desselben Raumzeitbereichs nicht nur, wie schon erwähnt, von den Erwartungen des quanten-

<sup>1</sup> Vgl. W. PAULI, Hb. d. Physik, 2. Aufl., Bd. 24/1, S. 257, 1933.



elektromagnetischen Formalismus ab, sondern stimmen nur im Spezialfall  $L \propto cT$  mit einander überein. In diesem Fall ergeben beide Abschätzungen den Ausdruck  $Q^2$ , welcher dem nach dem Formalismus zu erwartenden grössenordnungsmässigen Wert des Produkts der komplementären Unbestimmtheiten zweier Feldmittelwerte innerhalb Raumzeitbereiche, die gegen einander um Raumzeitstrecken derselben Grössenordnung wie  $L$  und  $T$  verschoben sind, entspricht. Für zusammenfallende Bereiche ist es indessen ein wesentlicher Zug des Formalismus, dass das betreffende Produkt identisch verschwindet. Der physikalische Sinn dieses Resultats leuchtet auch sofort ein, sobald man die gleichmässige Ladungsverteilung des zur Messung von  $\bar{\mathcal{E}}_x$  benutzten Probekörpers berücksichtigt; denn die magnetische Feldstärke, die in einem Punkt  $P_2$  des Volumens  $V$  durch die Verschiebung der Ladung  $qdv$  eines im Punkt  $P_1$  befindlichen Volumelements erzeugt wird, ist genau gleich und entgegengesetzt der magnetischen Feldstärke, die infolge der gleichen Verschiebung der im Punkt  $P_2$  befindlichen Ladung  $qdv$  im Punkte  $P_1$  entsteht, sodass der Mittelwert über das Volumen  $V$  jeder durch die Verschiebung des Probekörpers erzeugten magnetischen Feldkomponente verschwindet.

Aus dem obigen geht hervor, dass für die Diskussion der Messbarkeit von Feldgrößen die Annahme von entscheidender Bedeutung ist, dass die zu benutzenden Probekörper sich als gleichmässig geladene, starre Körper verhalten, deren Impulse innerhalb jedes gegebenen, beliebig kurzen Zeitintervalls mit der durch (16) ausgedrückten, zur begleitenden unkontrollierbaren Verschiebung komplementären Genauigkeit gemessen werden können. Natürlich dürfen wir dabei wegen der endlichen Fortpflanzung aller Kräfte nicht an die gewöhnliche mechanische Idealisierung des star-

ren Körpers denken, sondern müssen uns jeden Probekörper als ein System individueller Teilkörper von genügend kleinen Dimensionen vorstellen, und die Messung des Gesamtimpulses dieses Systems in solcher Weise ausgeführt denken, dass alle Teilkörper mit genügender Annäherung dieselbe Verschiebung während der Impulsmessung erleiden. Dass diese Forderung, jedenfalls soweit man von dem atomaren Aufbau der Probekörper absehen kann, sich ohne prinzipielle Schwierigkeit erfüllen lässt, liegt daran, dass die erforderlichen Impulsmessungen sich vollständig auf klassischer Grundlage beschreiben lassen, gleichgültig, ob sie auf der Verfolgung eines Stossprozesses zwischen dem Probekörper und einem geeigneten materiellen Stosskörper, oder etwa auf der Untersuchung des Dopplereffekts bei Reflexion von Strahlung am Probekörper beruhen. Wenn nur die Masse des Stosskörpers gross genug ist, oder das zur Messung des Dopplereffekts benutzte Strahlungsbündel genügend viele Lichtquanten enthält, lässt sich nämlich die Wechselwirkung zwischen Probekörper und Stosskörper mit beliebiger Annäherung klassisch verfolgen. Der die Impulsmessung begleitende Verlust der Kenntnis der Lage des Probekörpers beruht in der Tat lediglich auf der Unmöglichkeit, zugleich den Verlauf des Stossprozesses relativ zu einem wohldefinierten raumzeitlichen Bezugssystem zu fixieren. Überhaupt ist ja die eigentümliche Komplementarität der Beschreibungsweise letzten Endes dadurch bedingt, dass jede solche Fixierung mit einer unvermeidlichen, prinzipiell unkontrollierbaren Impuls- und Energieübertragung an die zur Festlegung des Koordinatensystems nötigen Massstäbe und Uhren verknüpft ist.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Vgl. N. BOHR, Atomtheorie und Naturbeschreibung, Berlin, Springer, 1931. Diese Frage ist inzwischen vom Verfasser ausführlicher behandelt



Wir erinnern daran, dass der bei jeder Beschreibung offen bleibende Spielraum in der Zeit  $\Delta t$  nach dem Unbestimmtheitsprinzip mit der Genauigkeit  $\Delta E$  der Kenntnis der beim Stossprozess zwischen Stosskörper und Probekörper ausgetauschten Energie durch die bekannte Relation

$$\Delta E \cdot \Delta t \approx \hbar \quad (27)$$

verbunden ist. Wegen der für beide Körper gültigen Beziehung zwischen Energie und Impuls- und Geschwindigkeitskomponenten

$$dE = v_x dp_x \quad (28)$$

folgt direkt, dass

$$\Delta p_x |v_x'' - v_x'| \Delta t \approx \hbar. \quad (29)$$

Obwohl die hier auftretende Geschwindigkeitsänderung  $|v_x'' - v_x'|$  des Probekörpers bei der Impulsmessung nach dem oben Gesagten für einen genügend schweren Probekörper als beliebig genau bekannt angesehen werden kann, bedeutet offenbar der Faktor

$$|v_x'' - v_x'| \Delta t = \Delta x \quad (30)$$

in vollem Einklang mit der Unbestimmtheitsrelation (16) einen ganz freien Spielraum in der Lage des Körpers relativ zum festen Bezugssystem. Aus (30) folgt unmittelbar die Bedingung

$$\Delta x < c \Delta t, \quad (31)$$

welche mit Rücksicht auf (16) bei einer Impulsmessung mit gegebener oberer Grenze  $\Delta t$  des Zeitspielraums der zu erzielenden Genauigkeit  $\Delta p_x$  eine absolute Grenze setzt. In

in einem in Wien gehaltenen, bald erscheinenden Gastvortrag, wo insbesondere auf die bei der Deutung des Unbestimmtheitsprinzips unter Berücksichtigung der Relativitätsforderung auftretenden Paradoxien näher eingegangen wird.



Anbetracht der relativistischen Invarianz der Relationen (16) und (27) und insbesondere der Beziehung (28) bedeutet dieser Umstand aber keinerlei Einschränkung in der Formulierung und Anwendbarkeit des Unbestimmtheitsprinzips. Für unser Problem ist es zumal erlaubt, von allen mechanischen Relativitätseffekten abzusehen, denn es ist immer möglich, unter Benutzung genügend schwerer Probekörper sich so einzurichten, dass die Geschwindigkeiten aller Probekörper während des ganzen Messvorgangs klein gegen die Lichtgeschwindigkeit bleiben. Infolgedessen können wir jede Verschiebung  $\Delta x$  bei den Impulsmessungen sogar als sehr klein betrachten gegenüber dem entsprechenden Wert von  $c\Delta t$ , der seinerseits beliebig klein gewählt werden muss.

Eben die genaue Verfolgbarkeit des relativen raumzeitlichen Verlaufs des zur Impulsmessung dienenden Vorgangs ermöglicht die Messung des Gesamtimpulses eines ausgedehnten Körpers innerhalb jedes gegebenen Zeitintervalles mit der erforderlichen, durch (16) ausgedrückten Genauigkeit. So können wir den Gesamtimpuls des als Probekörper dienenden Systems von geladenen materiellen Teilkörpern durch einen einzigen Stossprozess bestimmen, indem wir uns eines Stosskörpers besonderer Konstruktion bedienen, der überall im Probekörpersystem eingreift, und jedem Teilkörper zur selben Zeit dieselbe Beschleunigung erteilt. Zwar stellt diese Vorrichtung der Konstruktion der Stoss- und Probekörper weitgehende Anforderungen, die jedoch keine prinzipielle Schwierigkeit bieten, soweit wir den atomaren Aufbau der Körper vernachlässigen können. Am einfachsten gestaltet sich wohl die betrachtete Messung des Gesamtimpulses des Probekörpers, wenn man sie auf optischem Wege mittels Dopplereffektbestimmung ausführen würde, wobei man etwa folgendermassen vorgehen könnte: Man denke sich jeden

Teilkörper mit einem kleinen, auf die  $x$ -Richtung senkrechten Spiegel versehen und denke sich eine Anzahl anderer Spiegel in einer solchen Weise fest angebracht, dass der Lichtweg von der Strahlungsquelle zu jedem Teilkörper derselbe ist. Wenn wir nun durch eine passende Vorrichtung ein Strahlungsbündel von der Dauer  $\Delta t$  erzeugen, das eine Anzahl von Lichtquanten enthält, die genügend gross ist gegenüber der Anzahl der Teilkörper, werden also alle diese Körper gleichzeitig einen Stoss bekommen und eine Beschleunigung erleiden, die für alle Teilkörper mit beliebiger Genauigkeit gleich gross gemacht werden kann.

Um zu zeigen, dass man mit einer solchen Anordnung tatsächlich den Gesamtimpuls des Probekörpers mit einer der Relation (16) genügenden Genauigkeit bestimmen kann, werden wir die Wechselwirkung zwischen Probekörpersystem und Strahlungsbündel etwas näher betrachten. Unter Berücksichtigung der oben erwähnten Annahme der Kleinheit der Geschwindigkeit des Probekörpers gegen die Lichtgeschwindigkeit haben wir für jeden Teilkörper

$$\left. \begin{aligned} m_{\tau} (v''_{\tau,x} - v'_{\tau,x}) &= \frac{\hbar}{c} \sum_{n_{\tau}} (\nu' + \nu''), \\ \frac{1}{2} m_{\tau} (v''_{\tau,x}{}^2 - v'_{\tau,x}{}^2) &= \hbar \sum_{n_{\tau}} (\nu' - \nu''), \end{aligned} \right\} (32)$$

wo  $m_{\tau}$  die Masse eines Teilkörpers,  $v'_{\tau,x}$ ,  $v''_{\tau,x}$  seine Geschwindigkeit vor und nach der Reflexion bezeichnet, und die Summation sich über die am Teilkörper reflektierten  $n_{\tau}$  Lichtquanten erstreckt, deren Frequenzen (reziproke Periode mal  $2\pi$ ) vor und nach der Reflexion durch  $\nu'$  bzw.  $\nu''$  dargestellt werden. Für die Impulskomponente des betreffenden Teilkörpers bzw. vor und nach dem Stoss folgt aus (32)



$$\left. \begin{aligned} p'_{\tau,x} = m_{\tau} v'_{\tau,x} = \\ p''_{\tau,x} = m_{\tau} v''_{\tau,x} = \end{aligned} \right\} m_{\tau} c \frac{\sum_{n_{\tau}} (\nu' - \nu'')}{\sum_{n_{\tau}} (\nu' + \nu'')} \mp \frac{1}{2} \frac{\hbar}{c} \sum_{n_{\tau}} (\nu' + \nu''), \quad (33)$$

Wenn wir nun annehmen, dass die mittlere spektrale Frequenz  $\nu_0$  des Strahlungsbündels sehr gross ist, sowohl gegen die mittlere Abweichung  $(\Delta t)^{-1}$  seiner Frequenzverteilung, wie gegen alle Frequenzänderungen  $\nu' - \nu''$ , so können wir mit genügender Annäherung für die Geschwindigkeitsänderungen der Teilkörper durch den Stoss

$$v''_{\tau,x} - v'_{\tau,x} = \frac{\hbar}{m_{\tau} c} \sum_{n_{\tau}} (\nu' + \nu'') = \frac{2 n_{\tau} \hbar \nu_0}{m_{\tau} c} \quad (34)$$

setzen und sie für alle Teilkörper als gleich gross annehmen. Durch den Stoss bekommen also alle Teilkörper zwar unkontrollierbare, aber beliebig genau gleiche Verschiebungen, deren Grössenordnung  $\Delta x$  der Relation (30) genügt, wo  $|v''_x - v'_x|$  mit der gemeinsamen Geschwindigkeitsänderung des ganzen Probekörpersystems zu identifizieren ist. Indem wir unseren Voraussetzungen gemäss  $\Delta x$  als verschwindend klein gegenüber  $c \Delta t$  betrachten können, erhalten wir daher auf Grund von (33) und (34) für das Produkt von  $\Delta x$  mit der Unsicherheit des Gesamtimpulses des Probekörpers näherungsweise

$$\Delta p_x \Delta x \approx \Delta t \cdot \Delta \left( \sum_{\tau} \sum_{n_{\tau}} \hbar \nu' - \sum_{\tau} \sum_{n_{\tau}} \hbar \nu'' \right). \quad (35)$$

Die in der Klammer stehenden Grössen in (35) sind eben die Gesamtenergien der auf den Probekörper einfallenden und von diesem reflektierten Strahlungsbündel. Die Energie des letzteren Bündels lässt sich, etwa durch Spektralanalyse der reflektierten Strahlung, mit beliebiger Genauigkeit mes-



sen. Für das einfallende Strahlungsbündel wäre aber eine solche Analyse mit den Versuchsbedingungen offenbar unverträglich. Die Gesamtenergie dieser Strahlung lässt sich jedoch immer mit einer zu  $\Delta t$  komplementären, durch die Relation (27) gegebenen Genauigkeit messen. Hierfür ist nämlich eine rein mechanische Vorrichtung hinreichend, durch welche das betrachtete Bündel aus einem Strahlungsfeld abgetrennt wird, dessen Energie vor und nach der Trennung mit beliebiger Genauigkeit etwa durch Spektralmessungen ermittelt werden kann. Die Relation (35) ist also identisch mit der üblichen Unbestimmtheitsrelation (16). Man bemerke noch, dass der Nachweis dieser Identität wesentlich dadurch bedingt ist, dass wir der beschriebenen Anordnung gemäss keine Auskunft über die Impulse der einzelnen Teilkörper, sondern nur über den Gesamtimpuls des Probekörpers erhalten.

Der Umstand, dass das Probekörpersystem bei den erforderlichen Impulsmessungen eine gemeinsame Translation erleidet, ist nicht nur wichtig für die Berechnung der diese Messungen begleitenden Feldwirkungen der Probekörper, sondern gibt uns die Möglichkeit, was in diese Berechnung eine grosse Vereinfachung bringt, uns so einzurichten, dass alle bei der Feldmessung zu benutzenden Probekörper ausserhalb der von den Impulsmessungen beanspruchten kurzen Zeitintervalle als ruhend betrachtet werden können. Wir können nämlich unmittelbar nach jeder Impulsmessung, d. h. praktisch genommen noch innerhalb des Intervalls  $\Delta t$ , dem Probekörpersystem durch eine geeignete Vorrichtung einen zweiten, entgegengerichteten Stoss geben, durch welchen die durch den ersten Stoss erteilte Geschwindigkeitsänderung jedes Teilkörpers mit beliebiger, d. h. mit einer seiner Masse umgekehrt proportionalen Genauigkeit aufgehoben wird,

ohne dass die angestrebte Kenntnis des Gesamtimpulses des Probekörpers verloren geht. Dabei ist es aber unmöglich, das Zeitintervall zwischen den beiden Stossprozessen mit einem geringeren Spielraum als  $\Delta t$  zu kennen, so dass der Probekörper, wie es das Unbestimmtheitsprinzip verlangt, durch den Gegenstoss keineswegs in seine ursprüngliche Lage, sondern in eine unbekannte, grössenordnungsmässig um  $\Delta x$  verschobene Lage, mit der betreffenden Annäherung zur Ruhe gebracht wird.

Für die Beurteilung der im nächsten Paragraphen näher zu untersuchenden komplementären Begrenzung der Messbarkeit von Feldgrössen ist es überhaupt erforderlich, das Verhalten der Probekörper während des ganzen Messvorgangs möglichst genau zu verfolgen. Dabei zeigt es sich zunächst notwendig, die Lage jedes Probekörpers zu jeder seiner Benutzung bei der Messung vorangehenden und nachfolgenden Zeit genau zu kennen. Zweckmässigerweise wird dieses dadurch erreicht, dass der Probekörper ausserhalb des Zeitintervalles, während dessen der auf ihn vom Feld übertragene Impuls zu ermitteln ist, mit einem als räumliches Bezugssystem dienenden, starren Gerüst fest verbunden bleibt. Am Anfang des betrachteten Intervalles muss diese Verbindung aufgelöst und die Komponente des Impulses des Probekörpers in der Richtung der zu bestimmenden Feldkomponente gemessen werden, wobei wir immer annehmen werden, dass durch einen unmittelbar folgenden Gegenstoss der oben besprochenen Art der Körper in eine nicht genau voraussagbare Lage mit einer seiner Masse umgekehrt proportionalen Annäherung wieder zur Ruhe gebracht wird. Am Ende des Zeitintervalles wird nach erneuter Messung der betreffenden Impulskomponente die feste Verbindung wieder hergestellt, wobei es sich als nicht unwe-



sentlich erweist, den Probekörper in genau dieselbe Lage wie ursprünglich zu bringen. Schon diese Vorschriften stellen, wenn die raumzeitlichen Mittelwertbereiche genügend scharf definiert werden sollen, weitgehende Ansprüche an die verfeinerte Konstruktion der Probekörpersysteme. Denn wegen der Retardation aller Kräfte ist es streng genommen notwendig, dass die Auflösung sowie die Wiederherstellung der Verbindung der Probekörpersysteme mit dem festen Gerüst für alle ihre unabhängigen Teilkörper, deren lineare Abmessungen mindestens ebenso klein wie der kleinste in Betracht kommende Wert von  $cAt$  sein müssen, gleichzeitig vorgenommen wird, d. h. innerhalb des Zeitspielraums  $At$  der Impulsmessung, der seinerseits genügend klein gegenüber dem Zeitintervall  $T$  gewählt werden muss.

Noch weitergehende Ansprüche an Idealisation in Bezug auf die Konstruktion und Handhabung der Probekörpersysteme sind offenbar nötig, wenn es sich um die Messung von Feldmittelwerten über zwei sich teilweise überdeckende Raumzeitgebiete handelt. In diesem Fall müssen wir ja über Probekörper verfügen, die ohne gegenseitige mechanische Beeinflussung in einander verschoben werden können. Um die zu messenden elektromagnetischen Felder möglichst wenig durch die Anwesenheit der Probekörpersysteme zu stören, werden wir überdies jedem elektrischen oder magnetischen Teilkörper einen anderen, genau entgegengesetzt geladenen Neutralisierungskörper zur Seite gestellt denken. Im Falle magnetischer Probekörpersysteme ist zwar zu bedenken, dass eine gleichmässige Polstärkenverteilung auf einem streng abgegrenzten Körper nicht bestehen kann. Man kann sich aber, wenigstens im Prinzip, vorstellen, dass jeder Teilkörper eines solchen Systems mittels magnetisierbarer biegsamer Fäden mit dem zugehörigen Neutralisie-



rungskörper verbunden ist. Alle diese Neutralisierungskörper sollen während des ganzen Messvorgangs mit dem festen Gerüst verbunden bleiben, ohne die freie Beweglichkeit der zum eigentlichen Probekörpersystem gehörigen Teilkörper mechanisch zu beeinflussen. Die in solchen Voraussetzungen, sowie in den unten einzuführenden Annahmen über die noch nötigen Kompensationsmechanismen, enthaltenen Idealisierungen sind natürlich nur zu verteidigen, soweit wir den atomaren Aufbau der Probekörper vernachlässigen können. Wie schon erwähnt, bedeutet diese Vernachlässigung jedoch keine prinzipielle Einschränkung der Prüfungsmöglichkeit des quantenelektromagnetischen Formalismus, da in diesem Formalismus keinerlei universellen raumzeitlichen Dimensionen auftreten. Der Zweck der vorangehenden Betrachtungen war daher auch vor allem, zu zeigen, dass es bei den für die Feldmessungen in Frage kommenden, rein mechanischen Problemen möglich ist, zwischen den durch die atomistische Struktur der Materie bedingten Einschränkungen der Beschaffenheit der Probekörper und den auf dem universellen Wirkungsquantum beruhenden, besonders im Unbestimmtheitsprinzip formulierten Begrenzungen der Handhabung dieser Körper streng zu unterscheiden.

#### § 4. Berechnung der Feldwirkungen der Probekörper.

Nach der Untersuchung der physikalischen Voraussetzungen der Beschaffenheit der Probekörper werden wir nun übergehen zur genaueren Betrachtung der die Messung von Feldgrößen begleitenden elektromagnetischen Feldwirkungen der Probekörper, die für die Messbarkeitsfrage von entscheidender Bedeutung sind. Gemäss den obigen Ausführungen werden wir dabei jeden Probekörper als eine das

räumliche Mittelwertgebiet gleichmässig auffüllende Ladungsverteilung behandeln, die während der Impulsmessung eine einfache Translation erleidet. Die Berechnung der dadurch erzeugten elektromagnetischen Felder werden wir zunächst auf Grund der klassischen Elektrodynamik ausführen, und erst nachher auf die durch das Wirkungsquantum bedingte Begrenzung der Gültigkeit dieser Behandlung eingehen.

Betrachten wir zwei Raumzeitgebiete I und II, mit Volumina  $V_I$  und  $V_{II}$  und Zeitlängen  $T_I$  und  $T_{II}$  und fragen wir nach dem elektromagnetischen Feld, das in einem Punkt  $(x_2, y_2, z_2, t_2)$  des Gebiets II durch eine Messung des Mittelwerts von  $\mathcal{E}_x$  über das Gebiet I erzeugt wird. Wir nehmen also an, dass sich ursprünglich im Volumen  $V_I$  zwei elektrische Ladungsverteilungen mit den konstanten Dichten  $+e_I$  und  $-e_I$  befinden. Im Intervall von  $t'_1$  bis  $t'_1 + \mathcal{A}t_1$  erfährt die erste Ladungsverteilung eine einfache ungleichförmige Translation in der  $x$ -Richtung um die Strecke  $D_x^{(1)}$ ; im Intervall von  $t'_1 + \mathcal{A}t_1$  bis  $t''_1$  bleibt sie in Ruhe in der verschobenen Lage; schliesslich bewegt sie sich innerhalb des Zeitintervalls von  $t''_1$  bis  $t''_1 + \mathcal{A}t_1$ , ungleichförmig parallel der  $x$ -Achse bis zu ihrer ursprünglichen, mit der Neutralisierungsverteilung zusammenfallenden Lage zurück. Im Einklang mit der im vorigen Paragraphen besprochenen Forderung werden wir ferner annehmen, dass  $\mathcal{A}t_1$  sehr klein gegenüber  $T_I = t''_1 - t'_1$  ist, und dass  $D_x^{(1)}$  nicht nur sehr klein ist gegen die linearen Abmessungen des räumlichen Mittelwertgebiets von Volumen  $V_I$ , sondern auch klein ist gegenüber  $c\mathcal{A}t_1$ .

Im Grenzfall verschwindend kleiner  $\mathcal{A}t_1$  lassen sich also die Quellen des gesuchten Feldes darstellen als eine im Gebiet I während des Zeitintervalls von  $t'_1$  bis  $t''_1$  bestehende Polarisation in der  $x$ -Richtung von der konstanten Dichte



$P_x^{(1)} = e_1 D_x^{(1)}$ , sowie eine nur in unmittelbarer Nähe der Zeitpunkte  $t_1'$  und  $t_1''$  vorhandene Stromdichte, die wir unter Benutzung des durch Formel (3) definierten Symbols

$$J_x^{(1)} = e_1 D_x^{(1)} [\delta(t-t_1') - \delta(t-t_1'')] \quad (36)$$

schreiben können. Mit Hilfe desselben Symbols lässt sich ebenfalls die Polarisation  $P_x^{(1)}$  zu einer beliebigen Zeit  $t$  durch die Formel

$$P_x^{(1)} = e_1 D_x^{(1)} \int_{t_1'}^{t_1''} \delta(t-t_1) dt_1 \quad (37)$$

ausdrücken. Die Komponenten der durch diese Quellen im Raumzeitpunkte  $(x_2, y_2, z_2, t_2)$  erzeugten Felder berechnen sich bekanntlich aus den Formeln

$$\left. \begin{aligned} E_x^{(1)} &= -\frac{\partial \varphi^{(1)}}{\partial x_2} - \frac{1}{c} \frac{\partial \psi_x^{(1)}}{\partial t_2}, & E_y^{(1)} &= -\frac{\partial \varphi^{(1)}}{\partial y_2}, & E_z^{(1)} &= -\frac{\partial \varphi^{(1)}}{\partial z_2}, \\ H_x^{(1)} &= 0, & H_y^{(1)} &= \frac{\partial \psi_x^{(1)}}{\partial z_2}, & H_z^{(1)} &= -\frac{\partial \psi_x^{(1)}}{\partial y_2}, \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

wobei wir zur Unterscheidung von den zu messenden Feldkomponenten lateinische Buchstaben gebrauchen. In (38) bedeutet  $\varphi^{(1)}$  das retardierte skalare Potential

$$\varphi^{(1)} = \int_{V_1} \frac{\partial}{\partial x_1} \left[ \frac{P_x^{(1)} \left( t_2 - \frac{r}{c} \right)}{r} \right] dv_1 \quad (39)$$

und  $\psi_x^{(1)}$  die retardierte Vektorpotentialkomponente

$$\psi_x^{(1)} = \frac{1}{c} \int_{V_1} \frac{J_x^{(1)} \left( t_2 - \frac{r}{c} \right)}{r} dv_1, \quad (40)$$



wo  $r$  den Abstand der Raumpunkte  $(x_1, y_1, z_1)$  und  $(x_2, y_2, z_2)$  darstellt. Bedenkt man, dass der Ausdruck (36) auch in der Form

$$J_x^{(1)} = -\varrho_1 D_x^{(1)} \int_{t_1'}^{t_1''} \frac{\partial}{\partial t_1} \delta(t - t_1) dt_1 \quad (41)$$

geschrieben werden kann, so lassen sich die sich aus (38), (39) und (40) ergebenden Feldkomponenten mit Rücksicht auf (37) und (41) mittels der durch (2) definierten Abkürzungen durch die typischen Formeln

$$\left. \begin{aligned} E_x^{(1)} &= \varrho_1 D_x^{(1)} \int_{V_1} dv_1 \int_{T_1} dt_1 A_{xx}^{(12)}, & E_y^{(1)} &= \varrho_1 D_x^{(1)} \int_{V_1} dv_1 \int_{T_1} dt_1 A_{xy}^{(12)}, \\ H_x^{(1)} &= 0, & H_y^{(1)} &= \varrho_1 D_x^{(1)} \int_{V_1} dv_1 \int_{T_1} dt_1 B_{xy}^{(12)} \end{aligned} \right\} (42)$$

darstellen.

Mit Rücksicht auf die Eigenschaften der symbolischen  $\delta$ -Funktion ist es leicht einzusehen, dass die durch (42) gegebenen Feldkomponenten immer endlich bleiben und sogar in keinem Raumzeitpunkt  $(x_2, y_2, z_2, t_2)$  einen Wert von der Grössenordnung  $\varrho_1 D_x^{(1)}$  überschreiten können. Wie schon erwähnt, sind die elektromagnetischen Kräfte, die während der Impulsmessung am Probekörper im Zeitintervall  $\Delta t$  auftreten, eben von dieser Grössenordnung (vgl. S. 25). Dass die Feldintensitäten in der nachfolgenden Zeit nicht wesentlich zunehmen, ist lediglich eine Folge des gleich nach der Impulsmessung stattfindenden Gegenstosses, wodurch der Körper zur Ruhe gebracht wird, und der in den Ansätzen (36) und (37) seinen idealisierten mathematischen Ausdruck findet.

Die uns besonders interessierenden Mittelwerte dieser Feldkomponenten über das Gebiet II gehen aus (42) durch

einfache Raumzeitintegration hervor, und werden also gemäss (5) durch die Formeln

$$\left. \begin{aligned} \bar{E}_x^{(I,II)} &= D_x^{(I)} \varrho_I V_I T_I \bar{A}_{xx}^{(I,II)}, & \bar{E}_y^{(I,II)} &= D_x^{(I)} \varrho_I V_I T_I \bar{A}_{xy}^{(I,II)} \\ \bar{H}_x^{(I,II)} &= 0, & \bar{H}_y^{(I,II)} &= D_x^{(I)} \varrho_I V_I T_I \bar{B}_{xy}^{(I,II)} \end{aligned} \right\} (43)$$

gegeben.

Auf Grund der schon im § 2 diskutierten Eigenschaften der Ausdrücke  $\bar{A}$  und  $\bar{B}$  sehen wir, dass die durch (43) gegebenen Feldmittelwerte bei gegebenem Wert von  $D_x^{(I)}$  wohldefinierte, stetige Funktionen der Gebiete I und II sind. Bei abnehmenden Spielräumen  $\Delta t$  und  $\Delta x$  der Zeitdauer der Impulsmessungen und der diese begleitenden, unvoraussagbaren Verschiebungen, sind also diese Feldmittelwerte vom näheren raumzeitlichen Verlauf der Stossprozesse ganz unabhängig und einfach der im Messintervall  $T_I$  konstanten Verschiebung des Probekörpers proportional. Eben dieser Umstand erweist sich, wie wir sehen werden, als entscheidend für die Möglichkeit einer weitgehenden Kompensation der unkontrollierbaren Feldwirkungen der Probekörper.

Soweit ist die Berechnung der Feldwirkungen auf rein klassischer Grundlage ausgeführt worden. Für den genaueren Vergleich der Messungsmöglichkeiten mit den Forderungen des quantenelektromagnetischen Formalismus ist es aber notwendig, noch die Begrenzung zu berücksichtigen, die, infolge des durch die Lichtquantenvorstellung symbolisierten, quantentheoretischen Zugs jeder Feldwirkung, der klassischen Berechnungsweise auferlegt ist. Um einen Überblick über die Verhältnisse zu gewinnen, nehmen wir an, dass die betrachteten Mittelwertgebiete grössenordnungsmässig gleich sind und räumlich gegen einander verschoben sind um Strecken von derselben Grössenordnung wie ihre linearen



Abmessungen, die wir mit  $L$  bezeichnen, und dass ferner die zugehörigen Zeitintervalle von der Größenordnung  $T$  kleiner sind als  $\frac{L}{c}$ . Unter diesen Bedingungen kommen in der spektralen Zerlegung der Feldwirkungen im wesentlichen nur Wellen vor, deren Länge von derselben Größenordnung wie  $L$  ist. Da ferner im betrachteten Fall die Intensität des durch die Impulsmessung erzeugten Felds grössenordnungsmässig gleich  $\varrho Ax$ , und folglich die im Volumen  $V$  enthaltene Feldenergie von der Größenordnung  $\varrho^2 Ax^2 V$  ist, so wird die Anzahl der in Frage kommenden Lichtquanten durch den Ausdruck

$$n \propto \varrho^2 Ax^2 V \frac{L}{\hbar c} = \lambda^{-2} \frac{L}{cT} \quad (44)$$

abgeschätzt, wo  $\lambda$  den durch (20) definierten, für die Messgenauigkeit massgebenden Faktor bedeutet. Wir sehen also, dass in unserem Fall  $n$  immer gross gegenüber der Einheit ist, wenn eine Messgenauigkeit verlangt wird, bei der Feldstärken gemessen werden können, die kleiner sind als die kritische Feldgrösse  $Q$ .

Je grösser die bei den Feldmessungen angestrebte Genauigkeit ist, umso verhältnismässig genauer werden offenbar die klassisch berechneten Ausdrücke (42) und (43) der betrachteten Feldwirkungen. Es ist indessen wesentlich zu bemerken, dass sich die absolute Genauigkeit dieser Ausdrücke bei wachsendem Wert von  $n$  nicht ändert. Der statistische Schwankungsbereich der Feldmittelwerte wird nämlich in unserem Fall schätzungsweise durch

$$\frac{\varrho Ax}{\sqrt{n}} \propto \sqrt{\frac{\hbar c}{VL}} \propto \frac{\sqrt{\hbar c}}{L^2}$$

gegeben. Dieser allein von den linearen Abmessungen des Messgebiets abhängig, immer endlich bleibende Ausdruck



für den Schwankungsbereich der Feldwirkungen der Probekörper stimmt tatsächlich mit dem für den Fall  $L > cT$  aus dem Formalismus abgeleiteten Ausdruck (14) für die Grössenordnung der reinen Hohlraumschwankungen überein. Überhaupt handelt es sich bei obiger Betrachtung nur um ein Beispiel der im § 2 angeführten, allgemeinen Beziehung zwischen Hohlraumschwankungen und den nur statistisch beschreibbaren Abweichungen der Feldmittelwerte von den nach der klassischen Theorie aus der Angabe der Quellen berechneten Feldgrössen. Wie schon dort erwähnt wurde, sind weiter in dem für die Prüfung des Formalismus besonders wichtigen Falle  $L > cT$  die Hohlraumschwankungen immer kleiner als die für die komplementäre Messbarkeit von Feldgrössen massgebende Feldstärke  $Q$ , und zwar umso kleiner, je grösser das Verhältnis zwischen  $L$  und  $cT$  ist. Bei dem folgenden Vergleich zwischen Feldmessungen und Formalismus werden wir daher immer von den klassisch berechneten Ausdrücken (43) ausgehen, und erst nachher die Bedeutung der Schwankungserscheinungen für die Widerspruchsfreiheit des Formalismus diskutieren.

### § 5. Messung einzelner Feldmittelwerte.

Der Untersuchung der Messungsmöglichkeiten von Feldmittelwerten legen wir definitionsgemäss die Gleichung (15) zugrunde, welche die klassisch beschriebene Impulsbilanz eines im Felde befindlichen Probekörpers ausdrückt. Nach den vorangehenden Ausführungen ist dabei jede Feldkomponente, wie  $\mathcal{E}_x$ , als die Überlagerung der von allen Feldquellen, einschliesslich der Probekörper selber, herrührenden Felder zu betrachten, und der Kern des Messproblems ist eben die Frage, in welchem Umfang diese Felder den

verschiedenen Quellen zugeordnet werden können. Wir möchten aber gleich hier betonen, dass die strenge Anwendbarkeit des klassischen Feldbegriffs für die erwähnte Definition der Feldmittelwerte an sich durch die oben berührte begrenzte Gültigkeit der klassischen Beschreibung der Feldwirkungen der Probekörper nicht beeinträchtigt wird. Ganz abgesehen von der im § 3 diskutierten Frage der bei den Impulsmessungen der Probekörper am Anfang und Ende des Messintervalls erreichbaren Genauigkeit, dürfte die Eindeutigkeit dieser Definition lediglich verlangen, dass die Massen der Probekörper genügend gross gewählt werden, um jede von ihren Beschleunigungen im Messintervall unter Einfluss der elektromagnetischen Felder herrührende Modifikation dieser Felder vernachlässigen zu können. Würde man in dieser Vernachlässigung einen Widerspruch erblicken zum atomaren Charakter des Impulsaustausches zwischen elektromagnetischen Wellenfeldern und materiellen Körpern, so muss man bedenken, dass es sich beim betrachteten Messproblem keineswegs um die Verfolgung wohldefinierter Elementarvorgänge im Sinne der Lichtquantenvorstellung handelt. Insbesondere wird nach der beschriebenen Messanordnung ein unkontrollierbarer Impulsbeitrag vom festen Gerüst, woran jeder Probekörper vor und nach dem Messintervall gebunden ist, aufgenommen. Im Grenzfall einer klassisch beschreibbaren Wechselwirkung zwischen einem elektromagnetischen Wellenzug und einem genügend schweren, geladenen Körper würde ja die zuletzt erwähnte Impulsübertragung den im Messintervall vom Probekörper aufgenommenen Impuls offenbar genau kompensieren.

Als Vorbereitung zur allgemeinen Diskussion des Messproblems betrachten wir zunächst eine einzelne Feldmessung und fragen, wie im § 3, nach dem Mittelwert von  $\mathcal{E}_x$



in einem bestimmten Raumzeitgebiet, das wir entsprechend den Bezeichnungen des vorigen Paragraphen mit I kennzeichnen. Nach der Grundgleichung (15) bekommen wir also für die Impulsbilanz des Probekörpers

$$p_x^{(I)''} - p_x^{(I)'} = \varrho_1 V_I T_I (\overline{\mathfrak{E}}_x^{(I)} + \bar{E}_x^{(I,1)}), \quad (45)$$

wo  $\overline{\mathfrak{E}}_x^{(I)}$  den Anteil des Mittelwerts von  $\mathfrak{E}_x$  darstellt, der im betrachteten Raumzeitgebiet I vorhanden wäre, wenn keine Impulsmessung zur Zeit  $t'$  am Probekörper vorgenommen wäre, während  $\bar{E}_x^{(I,1)}$  den Anteil des Feldmittelwerts bedeutet, der von dieser Messung stammt und dessen klassisch abgeschätzter Ausdruck durch (43) gegeben wird, wenn die Gebiete I und II gleichgesetzt werden.

Nach den Ausführungen von § 3 lässt sich die in (45) auftretende Summe der Feldmittelwerte  $\overline{\mathfrak{E}}_x^{(I)}$  und  $\bar{E}_x^{(I,1)}$  durch die Wahl eines genügend grossen Werts von  $\varrho_1$  mit beliebiger Genauigkeit bestimmen. Je grösser aber  $\varrho_1$  gewählt wird, umso grösser wird der unkontrollierbare Wert von  $\bar{E}_x^{(I,1)}$ , und der durch die bisher beschriebene, einfache Messanordnung erreichbaren Genauigkeit der Bestimmung von  $\overline{\mathfrak{E}}_x^{(I)}$ , welche nach (45) durch

$$\mathcal{A}\overline{\mathfrak{E}}_x^{(I)} \infty \frac{\mathcal{A}p_x^{(I)}}{\varrho_1 V_I T_I} + \mathcal{A}\bar{E}_x^{(I,1)} \quad (46)$$

gegeben ist, wird daher eine Grenze gesetzt. Mit Rücksicht auf die Relation (16) und auf den Umstand, dass die in (43) auftretende Grösse  $D_x^{(I)}$  nur mit dem Spielraum  $\mathcal{A}x_1$  voraussagbar ist, erhalten wir nämlich aus (46) für  $\mathcal{A}\overline{\mathfrak{E}}_x^{(I)}$  den Ausdruck

$$\mathcal{A}\overline{\mathfrak{E}}_x^{(I)} \infty \frac{\hbar}{\varrho_1 \mathcal{A}x_1 V_I T_I} + \varrho_1 \mathcal{A}x_1 V_I T_I |\bar{A}_{xx}^{(I,1)}|, \quad (47)$$



dessen Minimalwert offenbar

$$A_m \overline{\mathcal{E}}_x^{(1)} \approx \sqrt{\hbar \left| \overline{A}_{xx}^{(1,1)} \right|} \quad (48)$$

beträgt, und im Fall  $L_I > cT_I$  eben gleich der kritischen Grösse  $Q_I$  ist. Freilich ist (48), wenn  $L_I$  gross gegenüber  $cT_I$  ist, wesentlich kleiner als der von LANDAU und PEIERLS als absolute Grenze der Messbarkeit von Feldgrößen angegebene Ausdruck (24); wäre aber (48) als eine unvermeidliche Grenze der Messgenauigkeit anzusehen, so kämen wir dennoch zu der mit der Auffassung der genannten Verfasser übereinstimmenden Schlussfolgerung, dass der quantenelektromagnetische Formalismus keine Prüfung im eigentlichen Quantengebiet zuliesse, und dass der ganzen Feldtheorie also nur im klassischen Grenzfall eine physikalische Realität zukäme.

Diese Schlussfolgerung lässt sich jedoch nicht aufrechterhalten, denn der Umstand, dass in  $\overline{E}_x^{(1,1)}$  nach (43) der Faktor der unvoraussagbaren Verschiebung  $D_x^{(1)}$  eine wohldefinierte, allein von den geometrischen Verhältnissen abhängige Grösse ist, erlaubt uns, bei den Messungen uns so einzurichten, dass die Wirkung des Feldes  $E_x^{(1)}$ , bis auf die unvermeidlichen Feldschwankungen, völlig kompensiert wird. Dies wird durch eine Messanordnung erreicht, bei welcher der Probekörper auch nicht im Messintervall  $T_I$  frei beweglich ist, sondern mit dem festen Gerüst durch einen Federmechanismus verbunden bleibt, dessen Spannung zu  $D_x^{(1)}$  proportional ist. Wird die durch diesen Mechanismus in der  $x$ -Richtung auf den Probekörper ausgeübte Kraft gleich  $-F_I D_x^{(1)}$  angesetzt, so wird offenbar der ganze vom Feld  $E_x^{(1)}$  auf diesen Körper übertragene Impuls durch die Feder völlig aufgehoben, wenn die Spannkraft

$$F_I = e_I^2 V_I^2 T_I \bar{A}_{xx}^{(I,D)} \quad (49)$$

gewählt wird. Dies gilt jedenfalls, wenn der Probekörper so schwer ist, dass seine Schwingungsperiode unter dem Einfluss der Feder gross gegen  $T_I$  und somit seine Verschiebung innerhalb der Zeit  $T_I$  durch die Federspannung klein gegen  $D_x^{(I)}$  ist. Ferner lässt sich die Wirkung der Feder, die streng genommen nur im asymptotischen Grenzfall klassisch beschreibbar ist, mit umso grösserer Näherung auf Grund der klassischen Mechanik berechnen, je grösser die Masse des Probekörpers ist. Abgesehen von den Einschränkungen, die durch die atomistische Struktur aller Körper bedingt sind, dürften gegen eine solche Kompensationsvorrichtung keine prinzipiellen Einwände bestehen. Erstens werden durch die Benutzung einer mechanischen Feder alle elektromagnetischen Felder vermieden, die von den zu messenden Feldern untrennbar wären. Zweitens kann man, wenn die Länge der Feder genügend klein, d. h. klein gegenüber  $cT_I$  ist, offenbar von allen Retardationseffekten absehen. Wenn das Probekörpersystem genügend schwer ist, so ist es dabei gleichgültig, ob die Feder nur auf einen Teilkörper wirkt, oder ob man ein Federsystem verwendet, das an jedem Teilkörper gleichmässig angreift.

Wir sehen also, dass die Deutbarkeit einer einzelnen Feldmessung allein durch die Grenze beschränkt ist, die der klassischen Beschreibung der Feldwirkungen des Probekörpers gesetzt ist. Diese Begrenzung, die von umso kleinerer Bedeutung ist, je grösser  $L_I$  ist gegenüber  $cT_I$ , hat jedoch auch im Falle  $L_I \leq cT_I$  keinerlei Einschränkung der Prüfbarkeit der Folgerungen des quantenelektromagnetischen Formalismus zur Folge. Bei der Beurteilung dieser Frage müssen wir scharf unterscheiden zwischen



der Prüfung von theoretischen Erwartungen, welche auf Feldmessungen beruhende Angaben über elektrische oder magnetische Kräfte voraussetzen, und von solchen, die sich auf eine auf anderer Grundlage gewonnene Kenntnis des Zustandes des betrachteten Felds beziehen. Was die ersteren Erwartungen betrifft, so erfordert ihre Prüfung selbstverständlich eine nähere Untersuchung der gegenseitigen Beziehungen mehrerer Feldmessungen; hier kann es sich also zunächst nur um die Prüfung von Erwartungen der letzteren Art handeln.

Es ist nun, wie im § 2 erwähnt, ein Hauptergebnis der Quantentheorie der Felder, dass alle Erwartungen über Feldmittelwerte, die nicht auf eigentlichen Feldmessungen, sondern auf der Lichtquantenzusammensetzung des zu untersuchenden Feldes oder auf der Kenntnis klassisch beschriebener Feldquellen beruhen, wesentlich statistischer Natur sein müssen. Die dortige nähere Ausführung zeigt ferner, dass die Einbeziehung der Schwankungen der Feldwirkungen der Probekörper um ihre klassisch abgeschätzten Werte keinerlei Änderung dieser statistischen Erwartungen mit sich bringt. Ohne weitere Korrektur bieten sich also die mittels der beschriebenen Versuchsanordnung erzielten Messergebnisse für die Prüfung der theoretischen Aussagen als die gesuchten Feldmittelwerte dar. Eine solche Auffassung der Messergebnisse, deren allgemeine Berechtigung wir im Folgenden näher untersuchen werden, ist auch dadurch nahegelegt, dass es sich bei allen Messungen von physikalischen Größen definitionsmäßig um die Anwendung klassischer Vorstellungen handeln muss, und dass also bei Feldmessungen jede Rücksichtnahme auf die Begrenzung der strengen Anwendbarkeit der klassischen Elektrodynamik im Widerspruch mit dem Messbegriff selber stehen würde.



Obwohl somit bei den Feldmessungen, wie schon in der Einleitung betont, der Messbegriff mit noch grösserer Vorsicht anzuwenden ist als bei den üblichen quantenmechanischen Messproblemen, weist die geschilderte Situation jedoch in bezug auf die Untrennbarkeit zwischen Phänomen und Messvorgang eine weitgehende Analogie zu diesen Problemen auf. Schon bei einer Orts- oder Impulsmessung des Elektrons eines Wasserstoffatoms von gegebenem stationären Zustand kann man ja mit gewissem Recht behaupten, dass das Messergebnis erst durch die Messung selber geschaffen wird. Wohl ist hier keine Rede von einer Begrenzung der Deutbarkeit der Messergebnisse auf Grund der klassischen Mechanik, sondern nur von einem Verzicht auf jede Kontrolle der Beeinflussung des Zustandes des Atoms durch den Messvorgang. Bei den Feldmessungen entspricht dieser für die Widerspruchsfreiheit wesentliche, komplementäre Zug der Beschreibung dem Umstand, dass die Kenntnis der Lichtquantenzusammensetzung des Feldes durch die Feldwirkungen der Probekörper verloren geht, und zwar gemäss (44) in umso grösserem Mass, je grösser die bei der Messung angestrebte Genauigkeit ist. Ausserdem ergibt sich aus der folgenden Diskussion, dass jeder Versuch, die Kenntnis der Lichtquantenzusammensetzung des Feldes durch eine nachträgliche Messung mittels irgend einer geeigneten Vorrichtung wiederherzustellen, zugleich jede weitere Verwertung der betreffenden Feldmessung verhindern würde.

Dass beim Nachweis der Übereinstimmung zwischen der Prüfbarkeit der Folgerungen des quantenelektromagnetischen Formalismus mittels einer einzelnen Feldmessung und der Deutbarkeit einer solchen Messung auf Grund der klassischen Elektrodynamik die reinen Hohlraumschwan-

kungen als gemeinsame Begrenzung auftreten, bedeutet jedoch keineswegs, dass diese Schwankungen jeder Verwertung von Feldmessungen eine absolute Grenze setzen. In der Tat besteht eine derartige allgemeine Einschränkung weder für die Folgerungen des Formalismus betreffend Beziehungen zwischen Mittelwerten einer Feldkomponente über verschiedene Bereiche noch für die Prüfung solcher Beziehungen durch direkte Feldmessungen. Dies wird aus den Betrachtungen des folgenden Paragraphen hervorgehen, und es wird sich insbesondere zeigen, dass die für die Diskussion der Widerspruchsfreiheit der üblichen Quantenmechanik wesentliche Forderung der Wiederholbarkeit von Messungen kinematischer und dynamischer Größen bei den Feldmessungen ihr sinngemäßes Analogon besitzt.

## § 6. Messbarkeit zweier Mittelwerte einer Feldkomponente.

Bei der Untersuchung der Messbarkeit zweier Feldgrößen ist es zweckmässig, mit der Messung der Mittelwerte einer und derselben Feldkomponente über zwei verschiedene Gebiete I und II anzufangen. Indem wir, wie oben, die Feldkomponente  $\mathfrak{E}_x$  betrachten, und zunächst von der Begrenzung der klassischen Beschreibbarkeit der Feldwirkungen der Probekörper absehen, haben wir also in diesem Fall für die Impulsbilanz der beiden Probekörper anstatt (45):

$$\left. \begin{aligned} p_x^{(I)''} - p_x^{(I)'} &= e_I V_I T_I (\overline{\mathfrak{E}}_x^{(I)} + \bar{E}_x^{(I,I)} + \bar{E}_x^{(II,I)}) \\ p_x^{(II)''} - p_x^{(II)'} &= e_{II} V_{II} T_{II} (\overline{\mathfrak{E}}_x^{(II)} + \bar{E}_x^{(II,II)} + \bar{E}_x^{(I,II)}), \end{aligned} \right\} (50)$$

wo  $\bar{E}_x^{(I,II)}$  durch den Ausdruck (43) definiert ist, und  $\bar{E}_x^{(II,I)}$  sich aus diesem Ausdruck durch einfache Vertauschung der Indizes I und II ergibt.



Das Auftreten der Ausdrücke  $\bar{E}_x^{(I, I)}$  und  $\bar{E}_x^{(II, II)}$  in den Gleichungen (50) hat nach den Betrachtungen des vorigen Paragraphen zur Folge, dass jeder der gesuchten Feldmitteldwerte  $\bar{\mathcal{G}}_x^{(I)}$  und  $\bar{\mathcal{G}}_x^{(II)}$  mittels einer einfachen Messanordnung nur mit einer durch (48) gegebenen beschränkten Genauigkeit bestimmt werden kann. Es ist also von vornherein einleuchtend, dass ein Kompensationsverfahren unvermeidlich ist, und zur vorläufigen Orientierung über das hier betrachtete, mehr verwickelte Messproblem werden wir deshalb zunächst eine Messanordnung heranziehen, in welcher die Rückwirkungen  $q_I V_I T_I \bar{E}_x^{(I, I)}$  und  $q_{II} V_{II} T_{II} \bar{E}_x^{(II, II)}$  durch zwei auf die Probekörper I und II wirkende Federn, deren Spannkraft durch (49) und einen analogen Ausdruck gegeben sind, aufgehoben werden.

Aus den Gleichungen (50), unter Auslassung von  $\bar{E}_x^{(I, I)}$  und  $\bar{E}_x^{(II, II)}$ , ergibt sich gemäss (16) und (43) für die Unsicherheiten der beiden Feldmessungen bei dieser Messanordnung, wenn man noch berücksichtigt, dass die in  $\bar{E}_x^{(I, II)}$  und  $\bar{E}_x^{(II, I)}$  auftretenden Verschiebungen  $D_x^{(I)}$  und  $D_x^{(II)}$  der Probekörper von einander völlig unabhängig und nur mit den Spielräumen  $\Delta x_I$  bzw.  $\Delta x_{II}$  bekannt sind:

$$\left. \begin{aligned} \Delta \bar{\mathcal{G}}_x^{(I)} &\approx \frac{\hbar}{q_I \Delta x_I V_I T_I} + q_{II} \Delta x_{II} V_{II} T_{II} \left| \bar{A}_{xx}^{(II, I)} \right| \\ \Delta \bar{\mathcal{G}}_x^{(II)} &\approx \frac{\hbar}{q_{II} \Delta x_{II} V_{II} T_{II}} + q_I \Delta x_I V_I T_I \left| \bar{A}_{xx}^{(I, II)} \right|. \end{aligned} \right\} (51)$$

Durch passende Wahl der Werte von  $q_I \Delta x_I$  und  $q_{II} \Delta x_{II}$  lässt sich offenbar jede der Grössen  $\Delta \bar{\mathcal{G}}_x^{(I)}$ ,  $\Delta \bar{\mathcal{G}}_x^{(II)}$  einzeln beliebig herabsetzen, jedoch nur auf Kosten einer Zunahme der anderen. Für das Produkt der beiden Grössen bekommen wir ja nach (51) den Minimalwert



$$\mathcal{A}\overline{\mathcal{E}}_x^{(I)} \mathcal{A}\overline{\mathcal{E}}_x^{(II)} \propto \hbar \left[ \left| \overline{A}_{xx}^{(I,II)} \right| + \left| \overline{A}_{xx}^{(II,I)} \right| \right]. \quad (52)$$

Trotz der grossen Aehnlichkeit der Relation (52) mit den von dem Formalismus geforderten Unsicherheitsrelationen (8) besteht jedoch ein prinzipieller Unterschied darin, dass in den letzteren nicht die Summe der Beträge der Grössen  $\overline{A}_{xx}^{(I,II)}$  und  $\overline{A}_{xx}^{(II,I)}$ , sondern ihre algebraische Differenz auftritt. Zwar stimmen (8) und (52) im allgemeinen grössenordnungsmässig mit einander überein, wenn die Gebiete I und II räumlich und zeitlich um Strecken der Grössenordnung  $L$  und  $T$  gegen einander verschoben sind, wo sie beide den Abschätzungswert  $Q^2$  ergeben. Die in der Unbestimmtheitsrelation (8) auftretende Differenz bewirkt aber, wie im § 2 erwähnt, dass das Produkt der komplementären Unsicherheiten in wichtigen Fällen identisch verschwindet, obwohl die Grössen  $\overline{A}_{xx}^{(I,II)}$  und  $\overline{A}_{xx}^{(II,I)}$  einzeln von Null verschieden bleiben. Dies trifft zum Beispiel zu, wenn die zeitlichen Mittelwertsintervalle  $T_I$  und  $T_{II}$  zusammenfallen, und insbesondere wenn die Mittelwertbereiche I und II sich ganz überdecken. Im letzteren Fall würde sogar die durch (52) gegebene Grenze der Messbarkeit zweier Feldmittelwerte in schroffem Widerspruch stehen mit dem Resultat der obigen Diskussion der Messung eines einzelnen Feldmittelwerts. Ueberhaupt stimmen die Ausdrücke (52) und (8) nur dann genau überein, wenn mindestens eine der Grössen  $\overline{A}_{xx}^{(I,II)}$  oder  $\overline{A}_{xx}^{(II,I)}$  verschwindet, was im allgemeinen erfordert, dass einer der in den Integralen (5) als Argumente der  $\delta$ -Funktion auftretenden Ausdrücke  $t_1 - t_2 - \frac{r}{c}$  oder  $t_2 - t_1 - \frac{r}{c}$  für jedes Punktepaar  $(x_1, y_1, z_1, t_1)$  und  $(x_2, y_2, z_2, t_2)$  der Gebiete I und II von Null verschieden bleibt.

Abgesehen vom letzterwähnten Fall, wo zwischen den beiden Feldmittelwerten keine, oder jedenfalls nur eine einseitige

Korrelation besteht, verlangt also der Nachweis der Uebereinstimmung zwischen Messbarkeit und quantenelektromagnetischem Formalismus eine verfeinerte Messanordnung, wo die unkontrollierbaren Effekte in grösserem Masse kompensiert werden können. Zwar tritt hier, im Vergleich mit dem schon für die Messung einer Feldgrösse nötigen Kompensationsverfahren, die weitere Komplikation auf, dass die Verschiebungen beider Probekörper nicht nur unbekannt bleiben müssen, sondern auch von einander völlig unabhängig sind. Dieser Umstand bedeutet aber keine prinzipielle Schwierigkeit, nur wird ein etwas komplizierteres Verfahren notwendig, um auch den Einfluss der relativen Verschiebung der Probekörper auf die Feldmessungen möglichst zu kompensieren. Zu diesem Zweck wählen wir uns aus den Probekörpersystemen I und II je einen Teilkörper  $\varepsilon_I$  und  $\varepsilon_{II}$ , für die der Ausdruck  $r - c(t_1 - t_2)$  für zwei innerhalb der Zeitintervalle  $T_I$  bzw.  $T_{II}$  liegende Zeitpunkte  $t_1^*$  und  $t_{II}^*$  Null wird. Wäre eine solche Wahl nicht möglich, so wäre ja nach dem oben Gesagten die Uebereinstimmung zwischen Messbarkeit und Formalismus schon ohne weitere Kompensation erreicht. Zur Herstellung der notwendigen Korrelation zwischen den Probekörpern könnte man zunächst an eine Feder denken, welche die Körper  $\varepsilon_I$  und  $\varepsilon_{II}$  direkt mit einander verbinden sollte; dabei käme man jedoch wegen der Retardation der Kräfte in Schwierigkeiten. Es ist aber möglich, mit einer kurzen, d. h. gegen  $cT$  kleinen Feder auszukommen, indem man zum zweiten Probekörpersystem einen neutralen Teilkörper  $\varepsilon_{III}$  hinzufügt, der sich in der unmittelbaren Nähe des zum ersten System gehörigen Teilkörpers  $\varepsilon_I$  befindet, und mit diesem durch eine Feder verbunden ist.

Wie alle Teilkörper der beiden Probekörpersysteme soll



zunächst der Körper  $\epsilon_{III}$  an das feste Gerüst gebunden sein. Zur Zeit  $t'_I$  soll nun nach Auflösung dieser Verbindung sein Impuls mit derselben Genauigkeit, wie derjenige des Probekörpersystems II gemessen werden. Dadurch erleidet er eine unbekannt Verschiebung  $D_x^{(III)}$  in der  $x$ -Richtung, die von derselben Größenordnung wie  $\Delta x_{II}$  ist. Wird nun die Spannkraft der zwischen  $\epsilon_{III}$  und  $\epsilon_I$  angebrachten Feder gleich  $\frac{1}{2} \varrho_I \varrho_{II} V_I V_{II} T_{II} (\bar{A}_{xx}^{(I,II)} + \bar{A}_{xx}^{(II,I)})$  gewählt, so wird im Zeitintervalle  $T_I$  von  $\epsilon_{III}$  auf  $\epsilon_I$  der Impuls

$$P = \frac{1}{2} \varrho_I \varrho_{II} V_I V_{II} T_I T_{II} (\bar{A}_{xx}^{(I,II)} + \bar{A}_{xx}^{(II,I)}) (D_x^{(I)} - D_x^{(III)}) \quad (53)$$

übertragen, während  $\epsilon_{III}$  im selben Zeitintervall die Impulsänderung  $-P$  erleidet. Zur Zeit  $t''_I$  wird wieder der Impuls von  $\epsilon_{III}$  mit derselben Genauigkeit gemessen. Vor dieser Messung, und zwar zur Zeit  $t^*_{II}$  soll aber ein kurzes Lichtsignal von  $\epsilon_{II}$  nach  $\epsilon_{III}$  gesandt werden, durch welches mittels einer geeigneten Vorrichtung die relative Verschiebung  $D_x^{(III)} - D_x^{(II)}$  dieser Körper mit beliebiger Genauigkeit gemessen werden kann. Bei der Aussendung, bzw. beim Empfang des Signals erleiden beide Körper Impulsänderungen, die zwar völlig unbekannt bleiben, sich aber in der Summe der an den Körpern gemessenen Impulsdifferenzen gegenseitig genau aufheben.

Für die Impulsbilanz der beiden Probekörpersysteme während der Messung haben wir also, wenn wir den Körper  $\epsilon_{III}$  zum System II mitrechnen,

$$\left. \begin{aligned} p_x^{(I)'} - p_x^{(I)} &= \varrho_I V_I T_I (\bar{\mathcal{G}}_x^{(I)} + \bar{E}_x^{(II,I)}) + P \\ p_x^{(II)''} - p_x^{(II)'} + p_x^{(III)''} - p_x^{(III)'} &= \varrho_{II} V_{II} T_{II} (\bar{\mathcal{G}}_x^{(II)} + \bar{E}_x^{(I,II)}) - P. \end{aligned} \right\} (54)$$



Unter Berücksichtigung von (43) und (53) lassen sich diese Formeln in die Gestalt

$$\left. \begin{aligned}
 p_x^{(I)'} - p_x^{(I)} &= \varrho_1 V_I T_I \bar{\mathcal{G}}_x^{(I)} \\
 + \frac{1}{2} \varrho_1 \varrho_{II} V_I V_{II} T_I T_{II} &\left\{ -D_x^{(II)} (\bar{A}_{xx}^{(I,II)} - \bar{A}_{xx}^{(II,I)}) \right. \\
 + (D_x^{(II)} - D_x^{(III)}) (\bar{A}_{xx}^{(I,II)} + \bar{A}_{xx}^{(II,I)}) &+ D_x^{(I)} (\bar{A}_{xx}^{(I,II)} + \bar{A}_{xx}^{(II,I)}) \left. \right\} \\
 p_x^{(II)'} - p_x^{(II)} + p_x^{(III)'} - p_x^{(III)} &= \varrho_{II} V_{II} T_{II} \bar{\mathcal{G}}_x^{(II)} \\
 + \frac{1}{2} \varrho_1 \varrho_{II} V_I V_{II} T_I T_{II} &\left\{ D_x^{(I)} (\bar{A}_{xx}^{(I,II)} - \bar{A}_{xx}^{(II,I)}) \right. \\
 - (D_x^{(II)} - D_x^{(III)}) (\bar{A}_{xx}^{(I,II)} + \bar{A}_{xx}^{(II,I)}) &+ D_x^{(II)} (\bar{A}_{xx}^{(I,II)} + \bar{A}_{xx}^{(II,I)}) \left. \right\}
 \end{aligned} \right\} (55)$$

bringen.

Die letzten Glieder in den geschweiften Klammern von (55) sind den unbekanntem Verschiebungen der Probekörper I und II proportional und können also, genau wie die einfachen Rückwirkungen jedes Probekörpers auf sich selbst, durch geeignete Federverbindungen mit dem festen Gerüst aufgehoben werden. Dies läuft einfach darauf hinaus, dass der durch (49) gegebene Ausdruck der Spannkraft der auf den Körper I wirkenden Feder durch

$$F_{I,II} = \varrho_1^2 V_I^2 T_I \bar{A}_{xx}^{(I,I)} + \frac{1}{2} \varrho_1 \varrho_{II} V_I V_{II} T_{II} (\bar{A}_{xx}^{(I,II)} + \bar{A}_{xx}^{(II,I)}) \quad (56)$$

zu ersetzen ist, und dass die Spannkraft der Feder zwischen dem Gerüst und dem Körper II analog zu ändern ist. Weiter sind die zur relativen Verschiebung  $D_x^{(III)} - D_x^{(II)}$  proportionalen Glieder bei der beschriebenen Messanordnung mit beliebiger Genauigkeit bekannt und lassen sich daher bei den Feldmessungen einfach in Rechnung ziehen. Übrigens könnte man durch eine etwas kompliziertere Vorrichtung sogar erreichen, dass die Differenz  $D_x^{(III)} - D_x^{(II)}$  verschwin-

det, indem man, analog der im § 3 beschriebenen Anordnung für die Messung des Gesamtimpulses eines Probekörpersystems, zur Bestimmung von  $p_x^{(II)} + p_x^{(III)}$  ein und dasselbe Strahlungsbündel benutzt und mittels passend angebrachter fester Spiegel die Lichtwege so regelt, dass die Reflexionen am Körper  $\varepsilon_{III}$  und an allen Teilkörpern des Systems II bei der ersten Impulsmessung zu den Zeiten  $t'_I$  bzw.  $t''_{II}$  und bei der zweiten Impulsmessung zu den Zeiten  $t''_I$  bzw.  $t'''_{II}$  erfolgen.

Durch alle diese Vorrichtungen, deren beträchtliche Komplikation im Wesen der Sache liegt, indem sie allein durch die endliche Fortpflanzung aller Feldwirkungen bedingt ist, haben wir nun wirklich den am Anfang dieses Paragraphen beschriebenen scheinbaren Gegensatz zwischen den Bestimmungen eines und zweier Mittelwerte einer Feldkomponente zum Verschwinden gebracht. Aus (55) bekommen wir jetzt nämlich für die Unbestimmtheiten von  $\bar{\mathcal{E}}_x^{(I)}$  und  $\bar{\mathcal{E}}_x^{(II)}$  anstatt (51)

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{A}\bar{\mathcal{E}}_x^{(I)} &\infty \frac{\hbar}{\varrho_I \mathcal{A}x_I V_I T_I} + \frac{1}{2} \varrho_{II} \mathcal{A}x_{II} V_{II} T_{II} \left| \bar{A}_{xx}^{(I,II)} - \bar{A}_{xx}^{(II,I)} \right| \\ \mathcal{A}\bar{\mathcal{E}}_x^{(II)} &\infty \frac{\hbar}{\varrho_{II} \mathcal{A}x_{II} V_{II} T_{II}} + \frac{1}{2} \varrho_I \mathcal{A}x_I V_I T_I \left| \bar{A}_{xx}^{(I,II)} - \bar{A}_{xx}^{(II,I)} \right|, \end{aligned} \right\} \quad (57)$$

woraus sich für den Minimalwert des Produkts der Unsicherheiten

$$\mathcal{A}\bar{\mathcal{E}}_x^{(I)} \mathcal{A}\bar{\mathcal{E}}_x^{(II)} \infty \hbar \left| \bar{A}_{xx}^{(I,II)} - \bar{A}_{xx}^{(II,I)} \right| \quad (58)$$

direkt ergibt, im Einklang mit der durch (8) ausgedrückten Folgerung der Quantentheorie der Felder.

Um die völlige Übereinstimmung zwischen der Messbarkeit der Mittelwerte einer Feldkomponente über zwei



Raumzeitgebiete und den Forderungen des quantenelektromagnetischen Formalismus nachzuweisen, müssen wir jedoch etwas näher auf die Frage eingehen, inwiefern die benutzte Annahme der klassischen Beschreibbarkeit der Feldwirkungen der Probekörper die Prüfungsmöglichkeiten der theoretischen Erwartungen beeinträchtigt. Eben bei der Messung mehrerer Feldmittelwerte könnte man nämlich, wie schon berührt, von vornherein denken, dass die Vernachlässigung der klassisch unverfolgbaren, von den reinen Hohlraumschwankungen untrennbaren Schwankungen aller Feldwirkungen der Probekörper in dieser Hinsicht einen wesentlichen Verzicht bedeute. Solange es sich um Mittelwertsgebiete handelt, die gegen einander räumlich und zeitlich um Strecken von derselben Grössenordnung wie ihre linearen Abmessungen  $L$  und zugehörigen Zeitintervalle  $T$  verschoben sind, ist allerdings in dem wichtigen Fall, wo  $L$  gross gegenüber  $cT$  ist, die in Frage stehende Vernachlässigung von geringer Bedeutung. Wenn jedoch  $L$  grössenordnungsmässig gleich oder kleiner als  $cT$  ist, so sind, wie in § 2 erwähnt, die Hohlraumschwankungen eben von derselben Grössenordnung wie die für zwei derart verschobene Gebiete mittels der Unbestimmtheitsrelationen definierte kritische Feldstärke  $\mathcal{U}$ , die als die Grenze der klassischen Feldbeschreibung anzusehen ist. Besonders aber für zwei fast zusammenfallende Gebiete, wo das durch (8) gegebene Produkt der komplementären Unsicherheiten der Feldmittelwerte unabhängig vom Verhältnis zwischen  $L$  und  $cT$  gegen Null strebt, und somit die kritische Feldstärke  $\mathcal{U}$  im Vergleich mit den Hohlraumschwankungen beliebig klein sein kann, könnte die erwähnte Vernachlässigung noch bedenklicher vorkommen und scheinbar einen völligen Verzicht auf die Wiederholbarkeit der Feldmessungen bedeuten.



Eine nähere Betrachtung zeigt indessen, dass wir eine widerspruchsfreie Deutung aller Folgerungen der Quantentheorie der Felder erreichen, wenn wir in zwangsläufiger Verallgemeinerung des Messbegriffs die mittels der beschriebenen Anordnung erhaltenen Messergebnisse als die gesuchten Feldmittelwerte auffassen. Die in den Feldwirkungen sämtlicher Probekörper einbegriffenen, klassisch unbeschreibbaren Schwankungen lassen sich nämlich gar nicht trennen von den prinzipiell statistischen Zügen jeder theoretischen Aussage, deren Voraussetzungen sich nicht auf eigentliche Feldmessungen beziehen. Ohne das gestellte Messproblem in irgendwelcher Weise einzuschränken, können wir daher die betrachteten Schwankungen immer als integrierenden Bestandteil des zu messenden Feldes ansehen. Die Verhältnisse bei mehreren Feldmessungen weichen in dieser Hinsicht nur insofern von den bei der Messung eines einzigen Feldmittelwertes vorliegenden ab, als der Feldzustand, mit dem wir im allgemeinen Fall bei jeder einzelnen Messung zu tun haben, durch das Resultat der anderen Feldmessungen mitbestimmt wird.

Mit Hinblick auf die geschilderte Sachlage dürfte es jedoch nicht überflüssig sein, darauf hinzuweisen, dass wir bei der Korrelation mehrerer Feldmessungen mit einem dem üblichen Messproblem der nichtrelativistischen Quantenmechanik fremden Zug der allgemeinen Komplementarität der Beschreibung zu tun haben. Die grundsätzliche Vereinfachung, der wir in letzterer Theorie begegnen, liegt ja eben in der dort gemachten Trennung zwischen Raumkoordination und Zeitverlauf, welche es ermöglicht, alle Messvorgänge in eine einfache zeitliche Reihenfolge zu ordnen. Bei der Messung zweier Feldmittelwerte dagegen ist es nur dann möglich, von einer solchen Reihenfolge der Messvorgänge

zu sprechen, wenn die zugehörigen Zeitintervalle ganz auseinanderliegen. Im allgemeinen wird auch, wie es dem Formalismus entspricht, die Korrelation der beiden Messungen eine gegenseitige sein; und nur wenn eine der Grössen  $r - c(t_1 - t_2)$  und  $r - c(t_2 - t_1)$  für alle Punktepaare der Gebiete I und II von Null verschieden bleibt, begegnen wir ähnlichen Verhältnissen, wie beim gewöhnlichen Messproblem der Atommechanik, indem das Ergebnis der einen Feldmessung sich dann einfach mitrechnen lässt zu den Voraussetzungen der durch die andere Messung zu prüfenden Erwartungen.

Ein lehrreiches Beispiel einer engen gegenseitigen Korrelation treffen wir eben bei Messungen der Mittelwerte einer Feldkomponente über zwei beinahe zusammenfallende Raumzeitgebiete. Entsprechend der Forderung der Wiederholbarkeit der Messergebnisse verlangt hier die Theorie, dass beide Messungen mit beliebiger Annäherung dasselbe Resultat ergeben sollen, ganz unabhängig von den durch die Voraussetzungen bedingten statistischen Aussagen über die Werte der zu messenden Feldgrössen. Dass diese Forderung bei unserer Versuchsanordnung auch wirklich erfüllt ist, folgt daraus, dass wir in diesem Fall mit zwei Probekörpersystemen zu tun haben, die fast denselben Raumbereich einnehmen und fast im selben Zeitintervall benutzt werden. Definitionsgemäss werden sie also fast demselben Feld ausgesetzt, ganz gleichgültig, aus welchen Quellen dieses Feld stammt, und welcher Beitrag von dem einen oder andern Probekörper herrührt.

Aus der letzten Bemerkung folgt eigentlich, dass wir bei zusammenfallenden Mittelwertgebieten schon ohne jede Kompensation genau übereinstimmende Resultate der beiden Messungen bekommen würden. Wegen der Feldwir-



kungen der Probekörper würden aber die so gewonnenen Messresultate umso mehr von den zu prüfenden theoretischen Erwartungen in unvoraussagbarer Weise abweichen, je grösser die angestrebte Messgenauigkeit ist. Durch den für einzelne Feldmessungen geeigneten Kompensationsmechanismus, den wir am Anfang dieses Paragraphen unverändert beibehalten hatten, werden diese Abweichungen zwar im allgemeinen herabgesetzt, aber jede strenge Korrelation der Messergebnisse wird zugleich durch die den unabhängigen Verschiebungen der Probekörper proportionalen Federwirkungen verhindert. Bei der für zwei Feldmessungen schliesslich angenommenen Anordnung, bei welcher alle wohldefinierten Unterschiede zwischen Messergebnissen und theoretischen Erwartungen kompensiert werden, wird auch eine solche Korrelation eben für zusammenfallende Gebiete wiederhergestellt. Denn, ganz unabhängig vom Grössenverhältnis der unkontrollierbaren Verschiebungen der Probekörper, sind, wie man leicht sieht, die durch die Gesamtwirkung aller Federn auf jeden Probekörper übertragenen Impulse, durch die entsprechenden Ladungsdichten dividiert, in diesem Fall genau dieselben.

Was die Widerspruchsfreiheit der Beschreibung betrifft, möchten wir noch bemerken, dass jeder Versuch, die durch eine Feldmessung verursachte Änderung des Lichtquantenzustands des Feldes durch die Untersuchung der Strahlung des Probekörpers zu kontrollieren, wie schon mehrmals erwähnt, die Möglichkeit ausschliessen würde, das Messergebnis für einen Vergleich mit einer zweiten Feldmessung zu verwerten. Damit nämlich von einer solchen Verwertung überhaupt die Rede sein kann, muss es Punktepaare aus den Gebieten I bzw. II geben, für welche einer der Ausdrücke  $r - c(t_1 - t_2)$  oder  $r - c(t_2 - t_1)$  verschwin-



det. Dies hat aber zur Folge, dass die Strahlungsfelder, die durch die Probekörper I und II während der Feldmessungen erzeugt werden, nicht auf ihrem Wege von dem einen zum andern Probekörper aufgefangen und analysiert werden können, ohne zugleich die durch diese Körper zu messenden Felder wesentlich zu beeinflussen. Erst nach Beendigung aller Feldmessungen, wo ihre direkte Verwertung nicht mehr in Betracht kommt, kann man eine beliebig genaue Analyse des Lichtquantenzustands des Gesamtfeldes ohne Beeinträchtigung des gestellten Messproblems vornehmen.

### § 7. Messbarkeit zweier Mittelwerte verschiedener Feldkomponenten.

Was die Messungen von Mittelwerten verschiedener Feldkomponenten betrifft, so erfordert nur der Fall senkrechter, gleichartiger oder ungleichartiger, Komponenten eine nähere Untersuchung, denn die vom quantenelektromagnetischen Formalismus verlangte völlige Vertauschbarkeit und unabhängige Messbarkeit von Mittelwerten paralleler ungleichartiger Komponenten findet gemäss (42) ihre unmittelbare Deutung im identischen Verschwinden der Komponente  $H_x^{(I)}$  des durch die Messung von  $\overline{\mathfrak{E}}_x^{(I)}$  erzeugten Feldes. Übrigens lässt auf Grund der Gleichungen (43) die Messung von Mittelwerten senkrechter Feldkomponenten eine dem im vorigen Paragraphen beschriebenen Verfahren analoge Behandlungsweise zu.

Betrachten wir die Messung des Mittelwerts von  $\mathfrak{E}_x$  über das Gebiet I und des Mittelwerts von  $\mathfrak{E}_y$  oder  $\mathfrak{H}_y$  über das Gebiet II. Wenn wir zunächst eine Messanordnung heranziehen, wobei die Feldwirkungen jedes Probekörpers auf sich selbst während der Messung in der im

§ 5 beschriebenen Weise kompensiert werden, so bekommen wir für die Impulsbilanz der beiden zu benutzenden Probekörper Gleichungen vom folgenden Typus:

$$\left. \begin{aligned} p_x^{(I)'} - p_x^{(I')} &= \varrho_I V_I T_I (\overline{\mathfrak{G}}_x^{(I)} + D_y^{(II)} \sigma_{II} V_{II} T_{II} \overline{C}_{xy}^{(II, I)}) \\ p_y^{(II)'} - p_y^{(II')} &= \sigma_{II} V_{II} T_{II} (\overline{\mathfrak{H}}_y^{(II)} + D_x^{(I)} \varrho_I V_I T_I \overline{C}_{xy}^{(I, II)}) \end{aligned} \right\} \quad (59)$$

Je nachdem es sich um die Messung gleichartiger oder ungleichartiger Komponenten handelt, vertritt dabei der Buchstabe  $\mathfrak{H}$  die übliche Bezeichnung der Feldkomponenten  $\mathfrak{G}$  oder  $\mathfrak{H}$ , während  $C$  anstatt der in (43) auftretenden Symbole  $A$  oder  $B$  geschrieben ist; weiter stellt die Bezeichnung  $\sigma_{II}$  die Ladungsdichte bzw. Polstärkenverteilung des Probekörpers II dar.

In einer zur Herleitung von (52) analogen Weise ergibt sich aus (59) die Relation

$$A \overline{\mathfrak{G}}_x^{(I)} A \overline{\mathfrak{H}}_y^{(II)} \approx \hbar [|\overline{C}_{xy}^{(I, II)}| + |\overline{C}_{xy}^{(II, I)}|], \quad (60)$$

welche, wie (52), nicht allgemein, sondern nur in gewissen Fällen eine Übereinstimmung zwischen Messbarkeit und quantenelektromagnetischem Formalismus darstellt. Von solchen Fällen möchten wir die Messung ungleichartiger senkrechter Feldkomponenten innerhalb desselben Raumbereichs besonders erwähnen, bei welcher, wie im § 2 hervorgehoben, beide Ausdrücke  $\overline{B}_{xy}^{(I, II)}$  und  $\overline{B}_{xy}^{(II, I)}$  Null sind. Die Richtigkeit der Deutung dieser Tatsache als beliebig genaue unabhängige Messbarkeit der betreffenden Feldgrößen wurde bereits im § 3 für zusammenfallende Raumzeitgebiete durch eine elementare Betrachtung nahegelegt.

Zur allgemeinen Behandlung des Messbarkeitsproblems



senkrechter Feldkomponenten wählen wir, wie im vorigen Paragraphen, zwei Teilkörper  $\varepsilon_I$  und  $\varepsilon_{II}$  der Probekörpersysteme I bzw. II, deren Abstand  $r = c(t_I^* - t_{II}^*)$  ist, wobei  $t_I^*$  und  $t_{II}^*$  innerhalb der Zeitintervalle  $T_I$  bzw.  $T_{II}$  liegen. Weiter bringen wir in unmittelbare Nähe von  $\varepsilon_I$  einen dritten Körper  $\varepsilon_{III}$ , dessen Impuls in der  $y$ -Richtung zu den Zeiten  $t_I'$  und  $t_I''$  gemessen wird; die relative Verschiebung  $D_y^{(III)} - D_y^{(II)}$  der Körper  $\varepsilon_{III}$  und  $\varepsilon_{II}$  wird wieder durch ein Lichtsignal bestimmt, wodurch beide Körper entgegengesetzt gleiche Impulsänderungen erleiden. Anstatt  $\varepsilon_{III}$  mit  $\varepsilon_I$  direkt durch eine Feder zu verbinden, müssen wir aber, um die Kraftübertragung durch den Federmechanismus proportional zu  $D_y^{(III)} - D_x^{(I)}$  zu machen, eine Vorrichtung gebrauchen, die aus zwei Federn und einem Winkelhebel mit zwei gleich langen, zu einander senkrecht stehenden Armen besteht, der um ein am festen Gerüst angebrachtes Gelenk drehbar ist, und dessen Arme anfänglich parallel zur  $x$ -, bzw.  $y$ -Richtung stehen. Zwischen dem ersten Arm und dem Körper  $\varepsilon_{III}$  wird eine zur  $y$ -Achse parallele Feder angebracht, und zwischen dem zweiten Arm und dem Körper  $\varepsilon_I$  wirkt eine zur  $x$ -Achse parallele Feder. Die Spannkraft der Feder sei so gewählt, dass die Kraft, die während des Zeitintervalls  $T_I$  den Körper  $\varepsilon_{III}$  in der  $y$ -Richtung und den Körper  $\varepsilon_I$  in der  $x$ -Richtung angreift, durch

$$\frac{1}{2} \varrho_1 \sigma_{II} V_1 V_{II} T_{II} (\bar{C}_{xy}^{(I, II)} + \bar{C}_{xy}^{(II, I)}) (D_x^{(I)} - D_y^{(III)})$$

gegeben wird.

Die Impulsbilanz der beiden Probekörpersysteme schreibt sich also nach zweckmässiger Umformung in folgender, zu (55) analoger Gestalt:



$$\left. \begin{aligned}
 p_x^{(I)'} - p_x^{(I)} &= \varrho_I V_I T_I \bar{\mathfrak{E}}_x^{(I)} \\
 &+ \frac{1}{2} \varrho_I \sigma_{II} V_I V_{II} T_I T_{II} \left\{ -D_y^{(II)} (\bar{C}_{xy}^{(I, II)} - \bar{C}_{xy}^{(II, I)}) \right. \\
 &+ (D_y^{(II)} - D_y^{(III)}) (\bar{C}_{xy}^{(I, II)} + \bar{C}_{xy}^{(II, I)}) + D_x^{(I)} (\bar{C}_{xy}^{(I, II)} + \bar{C}_{xy}^{(II, I)}) \left. \right\} \\
 p_y^{(II)'} - p_y^{(II)} + p_y^{(III)'} - p_y^{(III)} &= \sigma_{II} V_{II} T_{II} \mathfrak{R}_y^{(II)} \\
 &+ \frac{1}{2} \varrho_I \sigma_{II} V_I V_{II} T_I T_{II} \left\{ D_x^{(I)} (\bar{C}_{xy}^{(I, II)} - \bar{C}_{xy}^{(II, I)}) \right. \\
 &+ (D_y^{(II)} - D_y^{(III)}) (\bar{C}_{xy}^{(I, II)} + \bar{C}_{xy}^{(II, I)}) - D_y^{(II)} (\bar{C}_{xy}^{(I, II)} + \bar{C}_{xy}^{(II, I)}) \left. \right\}.
 \end{aligned} \right\} (61)$$

Nach Kompensation der letzten Glieder erhalten wir somit für die Unsicherheiten der Feldmittelwerte:

$$\left. \begin{aligned}
 \mathcal{A} \bar{\mathfrak{E}}_x^{(I)} &\approx \frac{\hbar}{\varrho_I \mathcal{A} x_I V_I T_I} + \frac{1}{2} \sigma_{II} \mathcal{A} y_{II} V_{II} T_{II} \left| \bar{C}_{xy}^{(I, II)} - \bar{C}_{xy}^{(II, I)} \right| \\
 \mathcal{A} \mathfrak{R}_y^{(II)} &\approx \frac{\hbar}{\sigma_{II} \mathcal{A} y_{II} V_{II} T_{II}} + \frac{1}{2} \varrho_I \mathcal{A} x_I V_I T_I \left| \bar{C}_{xy}^{(I, II)} - \bar{C}_{xy}^{(II, I)} \right|,
 \end{aligned} \right\} (62)$$

woraus sich für den Minimalwert ihres Produktes

$$\mathcal{A} \bar{\mathfrak{E}}_x^{(I)} \mathcal{A} \mathfrak{R}_y^{(II)} \approx \hbar \left| \bar{C}_{xy}^{(I, II)} - \bar{C}_{xy}^{(II, I)} \right| \quad (63)$$

ergibt, wiederum in vollem Einklang mit dem quanten-elektromagnetischen Formalismus.

Aus den allgemeinen Ausführungen am Ende des vorigen Paragraphen folgt weiter, dass auch in dem hier betrachteten Fall die Verwertung der Feldmessungen für die Prüfung der Aussagen des Formalismus in keiner Weise durch die klassische Abschätzung der Feldwirkungen beeinträchtigt wird. Übrigens kommt bei Messungen von Mittelwerten

verschiedener Feldkomponenten die Frage der Wiederholbarkeit gar nicht in Betracht, und die reinen Hohlraum-schwankungen sind als unvermeidlicher statistischer Zug in allen theoretischen Aussagen einbegriffen.

### § 8. Schlussbemerkungen.

Wir kommen also zu der bereits anfangs erwähnten Schlussfolgerung, dass die Quantentheorie der Felder in bezug auf die Messbarkeitsfrage eine widerspruchsfreie Idealisation darstellt in dem Umfang, in dem wir von allen Einschränkungen, die auf der atomistischen Struktur der Feldquellen und der Messinstrumente beruhen, absehen können. Eigentlich dürfte dieses Ergebnis, wie schon in der Einleitung betont, anzusehen sein als eine unmittelbare Konsequenz der gemeinsamen korrespondenzmässigen Grundlage des quantenelektromagnetischen Formalismus und der Gesichtspunkte, von welchen die Prüfungsmöglichkeiten dieses Formalismus zu beurteilen sind. Nichtsdestoweniger dürfte der etwas komplizierte Charakter der zum Nachweis der völligen Übereinstimmung zwischen Formalismus und Messbarkeit herangezogenen Betrachtungen kaum zu vermeiden sein. Erstens sind ja die an der Messanordnung zu stellenden physikalischen Forderungen bedingt durch die in Integralform gekleideten Aussagen des quantenelektromagnetischen Formalismus, wodurch die besondere Einfachheit der klassischen Feldtheorie als reiner Differentialtheorie verloren geht. Weiter erfordert die Deutung der Messergebnisse und ihre Verwertung an Hand des Formalismus, wie wir gesehen haben, die Berücksichtigung



von gewissen in den Messproblemen der unrelativistischen Quantenmechanik nicht auftretenden Zügen der komplementären Beschreibungsweise.

---

Bei der Abschliessung dieser Arbeit möchten wir nicht unerwähnt lassen, dass wir in vielen Diskussionen über die behandelten Fragen mit früheren und jetzigen Mitarbeitern des Instituts, worunter sowohl HEISENBERG und PAULI wie LANDAU und PEIERLS, manche Anregung und Hilfe gefunden haben.

*Universitetets Institut for teoretisk Fysik.*

København, April 1933.





Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.  
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **XII**, 9.

---

NEUE ANWENDUNGEN  
VON MAGNESIUM IN DER  
ORGANISCHEN SYNTHESE

I. MALONESTERSYNTHESEN

VON

HAKON LUND, A. UCH HANSEN

UND

A. F. VOIGT



KØBENHAVN  
LEVIN & MUNKSGAARD  
1933

Printed in Denmark.  
Bianco Lunos Bogtrykkeri A/S.



**M**etallisches Magnesium hat — von der Grignardsynthese abgesehen — bisher relativ wenige Anwendungen für organisch-synthetische Zwecke gefunden. Als Reduktionsmittel ist es in einigen, ziemlich speziellen Fällen verwendet worden, z. B. bei der Darstellung von Pinakonen aus Ketonen. In dieser Reaktion, besonders bei aromatischen Ketonen, zeigt das Metall gewisse Ähnlichkeiten mit den Alkalimetallen. Es ist das Ziel dieser und späterer Abhandlungen, zu untersuchen, wie weit sich diese Alkaliähnlichkeit für Synthesen verwerten lässt. In dieser Abhandlung soll gezeigt werden, dass man bei Anwendung von Magnesium statt Natriums eine Reihe von Malonestersynthesen sehr erfolgreich durchführen kann.

Es ist bekannt<sup>1</sup>, dass Magnesium — mit Jod aktiviert — mit Äthylalkohol unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Magnesiumäthylat reagiert. Es wurde nun beobachtet, dass ein Gemisch von ungefähr gleichen Teilen von absolutem Alkohol und Malonsäureäthylester sich mit aktiviertem Mg sehr lebhaft umsetzt, wobei eine Magnesium-Malonesterverbindung entsteht. Bei der Einwirkung von 1 Atom Magnesium auf 2 Mol Malonester entsteht eine Lösung, die flüssig bleibt, auch wenn aller überschüssiger Alkohol entfernt ist. Wenn aber 1 Atom Mg auf 1 Mol

<sup>1</sup> TERENTIEFF, Zeitschr. anorg. allg. Chem. **162**, 350 (1927). — H. LUND und J. BJERRUM, Ber. **64**, 210 (1931).

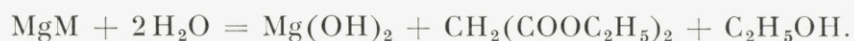
Malonester zur Reaktion gebracht wird, bildet sich eine in kaltem Alkohol schwerlösliche, kristallinische Verbindung. Die Kristalle enthalten Kristallalkohol und verwittern schnell an der Luft. Feuchtigkeit greift sie sofort an; aber auch bei Ausschluss von Feuchtigkeit ist es kaum möglich, sie mit scharf definierter Zusammensetzung aufzubewahren. Die Analyse stimmt annäherungsweise mit der Formel  $\text{MgC}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2, 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Bei  $80^\circ$  wird in kurzer Zeit 1 Mol Alkohol abgegeben; aber wenn das Trocknen fortgesetzt wird, nimmt das Gewicht fortwährend ab, jedoch nicht ohne Zersetzung der Substanz. Das letzte Alkoholmolekül scheint konstitutiv gebunden zu sein, und aller Wahrscheinlichkeit nach kommt der Verbindung die Formel  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OMg}\cdot\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  zu. Die folgenden Tatsachen sprechen alle zugunsten dieser Formel: Magnesium reagiert, wie schon MEUNIER<sup>1</sup> gefunden hat, nicht mit Malonester allein. 1 Atom Mg vermag auch mit 1 Mol Isopropylmalonester in Alkohol zu reagieren; hier ist nur 1 Wasserstoffatom substituierbar. Endlich sei bemerkt, dass die Existenz des »Dinatriummalonesters« sehr zweifelhaft ist, was darauf deutet, dass Malonester nur als einbasische Säure auftreten kann.

Wird unter strengem Ausschluss von Luftfeuchtigkeit und mit ganz wasserfreien Materialien gearbeitet, setzt die Reaktion auch ohne Aktivierung des Metalles ein. Gewöhnlich muss man aber eine kleine Jodmenge zusetzen. Die Reaktion hat eine deutliche Induktionsperiode, deren Länge vom Wassergehalt und von der Reinheit der Metalloberfläche abhängt; frisch gedrehtes Metall reagiert schneller als käufliche Magnesiumspäne. Das Metall kann jedoch sehr wohl in Form von »Grignardspänen« verwendet werden.

<sup>1</sup> Compt. rend. **137**, 714 (1904).

Wenn die Induktionsperiode, die einige Minuten bis eine Viertelstunde dauern kann, vorüber ist, wird die Reaktion recht stürmisch, und es muss, wenn nicht ganz kleine Stoffmengen in Anspruch genommen sind, für effektive Kühlung gesorgt werden. Das Bild der Reaktion erinnert stark an eine Grignardreaktion.

Die Verbindung  $C_2H_5OMg \cdot CH(COOC_2H_5)_2$ , Äthoxymagnesiummalonester, (im folgenden als MgM bezeichnet) setzt sich mit Wasser um nach der Gleichung:



Der Gehalt einer Lösung von MgM kann daher leicht titrimetrisch bestimmt werden.

MEUNIER (loc. cit.) hat die Verbindung in den Händen gehabt. Er hat aus Magnesiumamalgam und Alkohol Magnesiumäthylat dargestellt und Malonester zugefügt. Mittels Äthyljodid hat er daraus Mono- und Diäthylmalonsäurediäthylester dargestellt. Nach demselben Verfahren haben W. A. NOYES und KYRIAKIDES<sup>1</sup> aus MgM und Äthylenbromid Butantetracarbonester gewonnen. Die direkte Darstellung von MgM und ihre Anwendungsmöglichkeiten scheinen jedoch nicht untersucht zu sein.

Während Magnesiumäthylat und Magnesium-acetessigester in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich sind, ist MgM in den verschiedensten nicht-polaren Lösungsmitteln sehr leicht löslich, z. B. in Äther, Ligroin, Halogenalkylen, Estern, Benzol, Toluol usw. Diese Eigenschaft ist von Wichtigkeit für gewisse synthetische Anwendungen, wie es unten beschrieben werden soll. In dieser Löslichkeit sehen wir die Ursache davon, dass die Reaktion zwischen

<sup>1</sup> J. Amer. Chem. Soc. **32**, 1058 (1910).



1 Atom Magnesium und 2 Mol Malonester in Alkohol keinen Niederschlag gibt: 1 Mol MgM wird gebildet, aber hält sich im zweiten Mol Malonester gelöst. Eine Verbindung  $\text{Mg}(\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2)_2$  haben wir nicht isolieren können.

Wenn Natrium in einem Gemisch von Alkohol und Malonester gelöst wird, wirkt es auf den Ester tiefergreifend ein. Das scheint nicht oder nur im bedeutungslosen Umfange mit Magnesium der Fall zu sein. Die kondensierenden Eigenschaften des Natriums besitzt Magnesium nicht, und bei der Auflösung des Metalles in Alkohol hat es nur äusserst schwache reducierende Wirkung, z. B. kann es in einem Gemisch von Alkohol und Chlormalonester unter Wasserstoffentwicklung ohne nennenswerte Abspaltung von Halogen gelöst werden. Wir haben übrigens festgestellt, dass Magnesium und Äthylalkohol auch nicht die Reduktionsprozesse, die Magnesium und Methylalkohol nach ZECHMEISTER<sup>1</sup> bewirken, hervorrufen können.

Ausser mit Malonester vermag Magnesium mit einer Reihe von Verbindungen mit »aktivem« Wasserstoff zu reagieren; die Reaktion ist ziemlich selektiv, und einige eigentümliche Beobachtungen sind in diesem Zusammenhang gemacht worden. Z. B. verläuft die Reaktion nur träge, wenn Malonmethylester statt des Äthylesters verwendet wird, und obgleich Magnesium viel leichter mit Methylalkohol als mit Äthylalkohol reagiert, verläuft die Bildung von Methoxymagnesiummalonester aus Mg, Malonester und Methylalkohol sehr langsam. Noch auffälliger ist es, dass Cyanessigester, der eine ziemlich starke Säure ist (ungefähr wie Cyanwasserstoff) in alkoholischer Lösung das

<sup>1</sup> ZECHMEISTER und ROM, Ann. **468**, 117 (1929). — ZECHMEISTER und TRUKA, Ber. **63**, 2883 (1930).

Metall nur sehr träge angriff. Über Versuche mit solchen Verbindungen wird später berichtet werden.

Äthoxymagnesium-malonester setzt sich mit vielen Halogenverbindungen und ähnlichen Stoffen um. In der gegenwärtigen Abhandlung beschränken wir uns darauf, eine Reihe von typischen Synthesen zu beschreiben, welche die Leistungsfähigkeit und die Begrenzung dieser neuen Form der Malonestersynthese beleuchten sollen. Die Beispiele können beliebig vermehrt werden. Wir haben uns auf organische Halogenverbindungen beschränkt; auch anorganische Halogenide können jedoch in Betracht kommen, und wir beabsichtigen, später solche Reaktionen zu untersuchen.

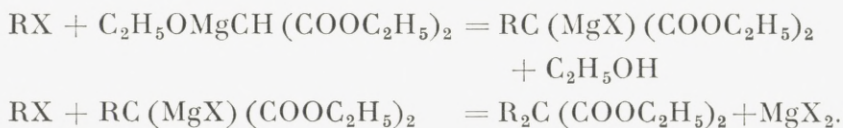
In zahlreichen Fällen ist die neue Form der Malonestersynthese der klassischen weit überlegen, während sie in anderen versagt. Die komplexe Natur der Magnesiumverbindung bewirkt, dass gewisse Halogenide nicht oder zu langsam reagieren, um für Synthesen in Frage kommen zu können, und im allgemeinen verlaufen die Reaktionen mit MgM viel milder als mit Natriummalonester. Die Löslichkeit von MgM in Äther bedingt, dass eine Reihe von Synthesen, die bisher bei Anwendung von Suspensionen von Natriummalonester in Äther oder Benzol heterogen und oft mit mageren Ausbeuten verliefen, jetzt homogen und sehr glatt durchgeführt werden können.

Es soll hinzugefügt werden, dass wir auch versucht haben, Aluminium für solche Synthesen anzuwenden, bisher jedoch ohne Erfolg. Aluminiummalonester wird sehr leicht gebildet, ist aber anscheinend zu komplex, um mit den gewöhnlichen Halogenverbindungen reagieren zu können.

Die im Versuchsteil beschriebenen Synthesen bilden zwei Gruppen: Reaktionen in alkoholischer Lösung und Reaktionen in Ätherlösung.

### A. Reaktionen i Alkohollösung.

Die untersuchten Halogenverbindungen sind Alkylhalogenide und halogenierte Ketone und Säureester. Während die niedrigen Chlor- und Bromparaffine nicht oder nur schlecht reagieren, setzen sich Jodide (und Alkylsulphate) ziemlich glatt mit MgM um. Es hat sich als eine wahrscheinlich allgemeine Regel herausgestellt, dass Chlor- und Bromverbindungen, in welchen ein dem halogentragenden Kohlenstoffatom benachbartes C-atom an C oder O doppelgebunden ist, glatt reagieren. Während also Äthyl- und Propylbromid nicht — oder allzu träge — auf MgM einwirken, reagieren Äthyljodid, Allylbromid, Benzylchlorid (indem die genannte Doppelbindung auch eine »Benzoldoppelbindung« sein kann), Chloressigester,  $\omega$ -Bromacetophenon etc. willig und mit vorzüglichen Ausbeuten. Die Reaktionen verlaufen wahrscheinlich nach den folgenden Gleichungen:



Wenn man 2 Mol RX auf das Reaktionsprodukt von 1 Atom Magnesium und 2 Mol Malonester einwirken lässt, entsteht ein Gemisch von unsubstituiertem, mono- und disubstituiertem Malonester, qualitativ ganz wie in der klassischen Synthese, quantitativ anscheinend etwas zugunsten der Bildung von dem disubstituierten Ester. Die



grössten Vorteile der neuen Form treten bei der Darstellung von symmetrisch disubstituierten Malonestern hervor — oder bei der Einführung eines zweiten Substituenten in einen bereits monosubstituierten Malonester. Diese Vorteile sind in der Hauptsache die folgenden:

1. Die Einführung von zwei Substituenten erfordert nur eine Operation.

2. Die Menge des als Lösungsmittel verwendeten Alkohols ist nur ein kleiner Bruchteil der in der klassischen Syntheseform notwendigen.

3. Die Handhabung und die Bemessung von Magnesium ist bequemer als von Natrium.

4. Die Ausbeuten sind im allgemeinen sehr hoch, oft 90 % der Theorie.

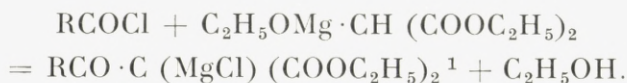
5. Wenn das Metall gelöst ist, kann das Halogenid auf einmal zugesetzt werden, die Reaktion verläuft ruhig und erfordert kein Überwachen (kein Stossen oder dgl).

Es sei hier bemerkt, dass sekundäre und tertiäre Halogenide bei der neuen wie übrigens auch bei der alten Synthese nur ein Wasserstoffatom in der Methylengruppe zu substituieren vermögen; es liegt somit ein Fall »sterischer Hinderung« vor.

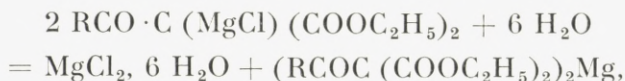
### **B. Reaktionen in nicht-alkoholischer Lösung.**

Viele Halogenverbindungen, z. B. Säurechloride, reagieren schnell mit Alkohol, weshalb man mit ihnen nicht in alkoholischer Lösung arbeiten kann. Man hat deshalb bisher alkoholfreien Natriummalonester in Äther suspendiert und dann das Halogenid zugefügt. Dieses Verfahren ist nicht bequem, und oft treten unerwünschte Nebenreaktionen ein. Wenn aber MgM in der beschriebenen Weise

dargestellt ist, kann man unschwer den Alkohol entfernen und die Magnesiumverbindung in Äther — der sich nach unseren Erfahrungen als das beste Reaktionsmedium bewährt hat — auflösen. Eine Titration ergibt leicht den Gehalt der Lösung an MgM. Das Halogenid wird dann in theoretischer Menge vorsichtig zugesetzt, und die Reaktion verläuft in allen untersuchten Fällen glatt, gewöhnlich nach der Gleichung:



Der gebildete Chlormagnesiumacylmalonester wird gewöhnlich nicht von dem Säurechlorid angegriffen; nur beim Phthalylchlorid — und wahrscheinlich auch bei analogen Chloriden zweibasischer Säuren — geht die Reaktion weiter (siehe Versuchsteil). Wenn das Reaktionsgemisch mit Wasser behandelt wird, bildet sich Magnesiumchlorid und eine chlorfreie Magnesiumverbindung:



die von Wasser nicht hydrolysiert wird, aus der aber Säuren den Acylmalonester in Freiheit setzen. Die Ausbeuten sind sehr gut. — Säureanhydride reagieren wie die Chloride und geben ähnliche Ausbeuten.

Triphenylmethylchlorid, das auch mit Alkohol schnell reagiert, gibt mit MgM in Ätherlösung eine ausgezeichnete Ausbeute an Triphenylmethylmalonester.

Während im allgemeinen eine zweite Acylgruppe nicht in einen Acylmalonester eingeführt werden kann, gelingt

<sup>1</sup> Wahrscheinlich eine Enolverbindung.

es leicht, in einen monoalkylierten Malonester die Acylgruppe einzuführen. Ein solcher Ester, der kein saures Wasserstoffatom mehr besitzt, ist natürlich nicht imstande, ein Magnesiumsalz zu bilden, sondern scheidet sich direkt aus der Reaktionslösung aus.

Es wurde versucht, Toluolsulfonylmalonester aus MgM und Toluolsulfochlorid darzustellen, jedoch ohne Erfolg. Aus der Lösung konnte Toluolsulfinsäure isoliert werden.

Die Untersuchung wird nach mehreren Richtungen fortgesetzt.

## VERSUCHSTEIL

### Äthoxymagnesiummalonester (MgM).

5 g Magnesiumspäne (»Grignard«) werden in einem Halbliterkolben mit 32 g Malonester (0.2 Mol) und 30—40 ccm absolutem Alkohol übergossen und 0.5 g Jod zugegeben. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt, bis das Jod verschwunden ist. Nach kurzer Zeit setzt eine Wasserstoffentwicklung ein und wird bald sehr lebhaft. Dauert die Induktionsperiode zu lange, muss etwas mehr Jod zugesetzt werden. Wenn die Reaktion stürmisch wird, taucht man den Kolben in kaltes Wasser. Nachdem die heftige Reaktion beendet ist, wird das Gemisch auf dem Wasserbade erhitzt, bis das Metall so gut wie vollständig gelöst ist.

Sollen grössere Mengen — z. B. ein Mol — verarbeitet werden, gibt man am Anfang zu dem Metall nur etwa 25 ccm des Alkohol-Malonester-Gemisches, mit 25 ccm Alkohol verdünnt, und, wenn die stürmische Reaktion nachgelassen hat, den Rest tropfenweise. Ohne diese Vorsichtsmassnahmen ist es kaum möglich, die Reaktion sicher zu beherrschen.



Beim Abkühlen kristallisiert die Magnesiumverbindung sehr willig aus. Sie kann bei Feuchtigkeitsausschluss abfiltriert werden. Im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet verwittern die anfangs klaren Kristalle, und Analysen geben etwas schwankende Zahlen für den Alkoholgehalt, jedoch ziemlich nahe 2 Mol Alkohol auf 1 Mol Malonester entsprechend. Mol-Gewicht gefunden bei Titrierung des mit Wasser freigemachten Magnesiumhydroxydes: 280 und 282; bei Glühen eines anderen Präparates und Wägen des gebildeten Magnesiumoxydes: 273. Die Formel  $C_{11}H_{22}O_6Mg$  verlangt 274.

Nach Trocknen bei  $80^\circ$  wurde beim Glühen der Substanz die Mol-Gewichte 232 und 225 gefunden; berechnet für  $C_2H_5OMg \cdot CH(COOC_2H_5)_2$ : 228. Längeres Trocknen bei  $80^\circ$  bringt das Mol-Gew. noch weiter herunter — wir haben einmal 204 gefunden — aber die Verbindung ist dann nicht löslich in Äther.

Bei Synthesen wird die Verbindung natürlich nicht isoliert, sondern man gibt zu dem beim Abkühlen entstandenen Brei die Halogenverbindung auf einmal zu. Bei gelindem Erwärmen lösen sich die Kristalle auf, und die Reaktion verläuft ruhig und wird auf dem Wasserbade in 1 bis 3 Stunden beendet. Die gebildeten Magnesiumhalogenide bleiben gelöst.

### A. Reaktionen in Alkohollösung.

1. Reaktion mit Äthyljodid. Bildung von Diäthylmalonsäureäthylester.

Zur Lösung von  $MgM$  (0.2 Mol), in der eben beschriebenen Weise dargestellt, werden 66 g (0.43 Mol) Äthyljodid gegeben und das Gemisch 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Kühlen werden etwa 100 ccm Wasser zuge-

setzt. Einige ccm verdünnte Schwefelsäure bewirken sofortige Klärung der entstandenen Emulsion. Die wässrige Schicht wird mit Äther extrahiert, die Ätherlösung mit der Esterschicht vereinigt und mit Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert. Ausbeute 35 g Diäthylmalonester, Siedepunkt 221—223°; in der Literatur wird 223° angegeben. Aus dem Ester wurde ausserdem Veronal dargestellt, Schmp. 190°.

Bei einem Versuche wurde das Gemisch 14 Stunden zum Sieden erhitzt, aber die Ausbeute war dann ganz gering, weil das gebildete Magnesiumjodid auf den Ester verseifend gewirkt hatte (unter Bildung von Magnesiumsalze und Äthyljodid). Aus der angesäuerten Ätherlösung konnten bedeutende Mengen von nicht näher untersuchten Produkten mit Soda extrahiert werden.

## 2. Äthylbromid, Propylbromid und Butylbromid

gaben praktisch nur unveränderten Malonester, Butylbromid jedoch 10—15 Prozent eines Gemisches von mono- und disubstituiertem Ester.

## 3. Reaktion mit Allylbromid. Bildung von Diallylmalonester.

Aus 0.2 Mol MgM und 0.44 Mol Allylbromid wurden nach Erwärmen während 2 Stunden und Aufarbeitung wie oben 41 g Diallylmalonester, Sdp. bei 12 mm 128—130°, gewonnen. Ausbeute 86 % der Theorie. Aus dem Ester wurde Dial mit der richtigen Schmp. (169—70°) dargestellt.

## 4. Reaktion mit Benzylchlorid. Bildung von Dibenzylmalonester.

Aus 0.2 Mol MgM und 0.44 Mol Benzylchlorid wurden 61.3 g Dibenzylmalonester, Sdp.<sub>15 mm</sub> 224—26°, gewon-

nen = 90 % der Theorie. Sdp. für Dibenzylmalonester wird zu 234° bei 23 mm angegeben<sup>1</sup>, während Monobenzylmalonester den Sdp<sub>12 mm</sub> 169°<sup>2</sup> hat.

Aus 0.1 Atom Mg, 0.2 Mol Malonester und 0.22 Mol Benzylchlorid wurden bei der Destillation im Vakuum zwischen 135 und 180° 24 g, hauptsächlich Monobenzylmalonester, und zwischen 180 und 230° 13 g, hauptsächlich Dibenzylmalonester, gewonnen. Die Methode eignet sich somit nicht gut für die Darstellung von Monobenzylmalonester.

5. Reaktion mit Chloressigsäureäthylester. Bildung von Propantricarbonester (1, 2, 2, 3).

0.2 Mol MgM und 0.42 Mol Chloressigester. Ausbeute 56 g Propantricarbonester, Sdp<sub>12 mm</sub> 178—180°, = 87 % d. Th. — Bei der Verseifung mit Salzsäure entstand in quantitativer Ausbeute Tricarballylsäure. Diese Synthesefolge bietet zweifellos die beste Darstellungsweise der Tricarballylsäure dar.

6. Reaktion mit  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester. Bildung von Propantricarbonester (1, 1, 2).

Aus 1.6 g Mg, 20 g Malonester, 20 ccm Alkohol und 25 g  $\alpha$ -Brompropionester wurden 19.8 g Propantricarbonester erhalten, Sdp<sub>12 mm</sub> 148—50°, 60 % d. Th. Das Produkt siedete bei Atmosphärendruck bei 265—70° in Übereinstimmung mit den Angaben BISCHOFFS<sup>3</sup>, der die Verbindung aus Natriummalonester und Brompropionester dargestellt hat. Seine Ausbeute war auch 60 %, jedoch in einem viermal grösseren Ansatz.

<sup>1</sup> LEUCHS und RADULESCU, Ber. **45**, 194 (1912).

<sup>2</sup> FITTIG und RÖDERS, Ann. **256**, 92 (1890).

<sup>3</sup> Ber. **13**, 2165; Ann. **214**, 53 (1880).



### 7. Reaktion mit Phenacylbromid. Bildung von Diphenacylmalonester.

Zur Lösung von 0.1 Mol MgM wurden 0.19 Mol Phenacylbromid, in abs. Alkohol (100 ccm) gelöst, gegeben. Die Reaktion ist recht lebhaft, und es empfiehlt sich, das Halogenid etwas vorsichtig zuzusetzen. Ausserdem ist es im Unterschuss wegen seiner tränenerregenden Eigenschaften zu nehmen. Nach beendeter Reaktion scheidet sich beim Abkühlen der Diphenacylmalonester,  $(C_6H_5COCH_2)_2C(COOC_2H_5)_2$ , nahezu rein aus. Nach Umkristallisieren aus Alkohol wurden 31.5 g = 84 % d. Th. rein erhalten, Schmp. 119.5—20°. KUES und PAAL<sup>1</sup> geben 118—19° an.

### 8. Reaktion mit Chlormalonester.

Wenn Chlormalonester zum abgekühlten Brei von MgM gegeben wird, entsteht unter deutlicher Wärmetönung eine klare Lösung, aus der aber kein Äthantetracarbonester gewonnen werden konnte. Anscheinend trat nur die einfache Säure-Base-Reaktion:  $C_2H_5OMg \cdot CH(COOC_2H_5)_2 + CHCl(COOC_2H_5)_2 = C_2H_5OMg \cdot CCl(COOC_2H_5)_2 + CH_2(COOC_2H_5)_2$  ein, indem Chlormalonester eine stärkere Säure ist als Malonester. Die gebildete Verbindung bleibt praktisch unverändert beim Kochen ihrer alkoholischen Lösung.

Über die Reaktion zwischen Magnesium und Chlormalonester in alkoholischer Lösung wird in einer späteren Abhandlung berichtet werden.

### 9. Jod

reagiert auffallenderweise nicht mit MgM.

<sup>1</sup> Ber. 19, 3146 (1886).

## B. Reaktionen in Ätherlösung.

Eine alkoholfreie Lösung von MgM erhält man bequem in der folgenden Weise:

25 g Magnesium werden in 160 g Malonester + 180—190 ccm abs. Alkohol wie oben beschrieben gelöst. Die Hauptmenge des Alkohols wird unter vermindertem Druck abdestilliert, wonach 2—300 ccm trockenes Benzol zugegeben werden. Der Kolben wird mit einem Aufsatz versehen, und das konstant siedende Gemisch von Benzol und Alkohol wird abdestilliert. Wenn die Temperatur im Aufsatz  $80^{\circ}$  erreicht hat, ist aller überschüssiger Alkohol entfernt. Das noch anwesende Benzol wird im Vakuum abgedampft. Es hinterbleibt ein dicker Sirup, der in 500 ccm trockenem Äther gelöst wird. Die Lösung ist nicht ganz klar; nach 1 bis 2 Tagen hat sich beim ruhigen Stehen ein wenig Schlamm abgesetzt, und man hat nun eine klare, gewöhnlich schwach gelbrot gefärbte Lösung. Für synthetische Zwecke ist es nicht notwendig, die Klärung der Lösung abzuwarten. Der Gehalt der Lösung an MgM kann folgendermassen bestimmt werden:

1.00 ccm wird in einen Kolben, der 5 ccm Alkohol und 5.00 ccm 1-n Salzsäure enthält, gegossen und das Gemisch ein paar Minuten kräftig geschüttelt. Die entstandene Lösung wird mit 10—12 ccm Wasser verdünnt und mit 0.2-n Natronlauge titriert, Indikator Methylrot oder Methylorange.

Eine in der genannten Weise dargestellte, ungefähr 2-molare Lösung von MgM ist bei den folgenden Versuchen benutzt worden.

### 1. Reaktion mit Benzoylchlorid. Bildung von Benzoylmalonester.

Zu einer Lösung von 0.1 Mol MgM wurde eine absolut-ätherische Lösung von 13 ccm Benzoylchlorid (0.11 Mol)

langsam und unter Schütteln gegeben. Die Reaktion war nach kurzer Erwärmung beendet. Es hatte sich ein gallertartiger Niederschlag gebildet, der sowohl Magnesium wie Chlor enthielt. 50 ccm Wasser wurden zugesetzt, und nach kurzer Zeit schied sich ein kristallinischer Niederschlag aus dem Äther aus. Das Gewicht dieser Substanz betrug 24 g; sie bestand aus Magnesium-Benzoylmalonester,  $(C_6H_5COC(COOC_2H_5)_2)_2Mg$ . Der Körper kann aus wasserhaltigem Benzol umkristallisiert werden und enthält 3 Mol Kristallwasser. Schmp.  $120^\circ.5$ .

0.3434 g der lufttrockenen Kristalle verloren bei  $100^\circ$  0.0290 g, berechnet für 3  $H_2O$ : 0.0306 g.

Analyse der bei  $100^\circ$  getrockneten Substanz:

Gefunden . . . . . C, 61.4  $\%$ ; H, 5.53; Mg, 4.44  
 Berechnet für  $C_{28}H_{30}O_{10}Mg$  C, 61.1  $\%$ ; H, 5.50; Mg, 4.42

Beim Schütteln einer ätherischen Suspension dieser Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure wird Benzoylmalonester freigemacht und bei Vakuumdestillation rein erhalten,  $Sdp_{12\text{ mm}} 187-90^\circ$ . Ausbeute 18.5 g = 70  $\%$  d. Th. Bei grösseren Ansätzen kann die Ausbeute zweifellos bedeutend erhöht werden, und bei Einengen der ursprünglichen Ätherlösung kann noch ein wenig der Magnesiumverbindung gewonnen werden.

Schüttelt man eine ätherische Lösung von Benzoylmalonester mit einer wässrigen Lösung von Kupferacetat, färbt sich der Äther intensiv grün, indem die in Äther leicht lösliche Kupferverbindung des Benzoylmalonesters, Schmp.  $180^\circ$ , gebildet wird.



## 2. Reaktion mit Acetylchlorid. Bildung von Acetylmalonester.

Aus  $\frac{1}{6}$  Mol MgM und  $\frac{1}{6}$  Mol (12 ccm) Acetylchlorid wurden nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure 30 g reiner Acetylmalonester,  $\text{Sdp}_{12\text{mm}}$  118—20°,  $\text{Sdp}_{760\text{mm}}$  232—236°, gewonnen. Ausbeute 88 % d. Th.

Die zuerst gebildete Magnesiumverbindung lässt sich hier nur schwierig analysenrein isolieren; dagegen ist die Reindarstellung der entsprechenden Kupferverbindung sehr einfach, indem sie sich aus verdünntem Alkohol umkristallisieren lässt, Schmp. 124°.5. Leicht löslich in Äther.

### Analyse:

Gefunden C, 46.6%; H, 5.54%; Cu (als CuO) 13.67%  
Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_{10}\text{Cu}$  . . C, 46.4%; H, 5.58%; Cu, 13.7%

Das Semicarbazon wird gebildet, wenn man Acetylmalonester mit einer wässrigen Lösung von Kaliumacetat und salzsaurem Semicarbazid unter zeitweisem Schütteln einige Stunden stehen lässt. Aus Äther umkristallisiert schmilzt es bei 104—105°.

### Analyse:

Gefunden . . . . . C, 46.7%; H, 6.69%  
Berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_3$  . . . . . C, 46.3%; H, 6.63%

Durch Hydrolyse mit Schwefelsäure, Oxydation mit Jodsäure und Destillation von Ammoniak nach VEIBEL<sup>1</sup> wurde das Mol-Gewicht des Semicarbazons zu 261 ermittelt, während die Formel 259 verlangt. — Bei Erwärmung mit Wasser wird das Semicarbazon unter Bildung eines kristallinen, noch nicht näher untersuchten Körpers zersetzt.

<sup>1</sup> Bull. Soc. Chim. (4) **41**, 1410 (1927).

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Acetylmalonesters wurde beim Schütteln von Acetylmalonester mit einer salzsauren Lösung von Dinitrophenylhydrazin erhalten. Schmp. nach Umkristallisation aus Alkohol 147°.

Analyse:

Gefunden . . . . . C, 47.4 0/0; H, 4.80 0/0  
Berechnet für  $C_{15}H_{18}O_8N_4$  . . . . . C, 47.2 0/0; H, 4.75 0/0

### 3. Reaktion mit p-Nitrobenzoylchlorid. Bildung von p-Nitrobenzoylmalonester.

Wenn p-Nitrobenzoylchlorid in Ätherlösung zu MgM getropft wird, entsteht augenblicklich ein gelber Niederschlag, der zweifellos die Chlormagnesiumverbindung von p-Nitrobenzoylmalonester ist, jedoch nicht analysenrein erhalten wurde. Beim Behandeln mit Wasser wurde die reine, chlorfreie Magnesiumverbindung erhalten, die, mit Äther gewaschen und aus Aceton unter Zusatz von Äther umkristallisiert, den Schmp. 238° zeigte. Eine Suspension in Äther, mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, lieferte nach Verjagen des Äthers ein gelbliches Öl, das nicht ohne vollständige Zersetzung destilliert werden konnte, jedoch reiner Nitrobenzoylmalonester war.

Analyse:

Gefunden . . . . . C, 54.6 0/0; H, 4.89 0/0  
Berechnet für  $C_{14}H_{15}O_7N$  . . . . . C, 54.4 0/0; H, 4.90 0/0

### 4. Reaktion mit Phthalylchlorid. Bildung von Phthalylmalonester.

Zu einer siedenden Lösung von 0.1 Mol MgM in Äther wird durch den Kühler tropfenweise 0.1 Mol Phthalylchlorid gegeben. Die Reaktion ist wenige Minuten nach dem

letzten Zusatz beendet. Nach Schütteln mit Wasser treibt man den Äther auf dem Wasserbade ab und kristallisiert den beim Kühlen bald erstarrenden Rückstand aus Alkohol um. Reiner Phthalylmalonester,  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} C (COOC_2H_5)_2$

oder  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C = C (COOC_2H_5)_2 \\ \diagdown COO \end{matrix}$ , Schmp.  $74^\circ.5$ , wird so in

einer Ausbeute von  $23 \text{ g} = 75 \%$  gewonnen. Die Schmelze der Substanz zeigt sehr schön das bereits von WISLICENUS<sup>1</sup> beschriebene eigentümliche Verhalten beim Kristallisieren: Die Kristallisation setzt an vereinzelt Punkten ein und es bilden sich Seeanemonen-ähnliche Kristallaggregate.

Bei der bisherigen Darstellungsweise dieses Körpers (WISLICENUS, loc. cit.) aus Natriummalonester und Phthalylchlorid in Äther entstehen nebeneinander und in ungefähr gleichen Mengen drei Stoffe, nämlich ausser dem Phthalylmalonester »Phthalylmalonester« und »Phthaloxylmalonester«, deren Trennung und Reindarstellung mühsam und zeitraubend waren. Das neue Verfahren macht die sehr interessante Verbindung, deren Konstitution noch nicht endgültig festgestellt ist<sup>2</sup>, sehr leicht zugänglich. Wir beabsichtigen später zu untersuchen, ob sich die zwei anderen Körper unter geeigneten Umständen einzeln darstellen lassen.

Aller Wahrscheinlichkeit nach erlaubt das Verfahren auch analoge Verbindungen wie z. B. Succinylmalonester darzustellen.

##### 5. Reaktion mit Essigsäureanhydrid.

Wenn Acetylchlorid durch die entsprechende Menge Essigsäureanhydrid ersetzt wird, lässt sich die oben ange-

<sup>1</sup> Ann. **242**, 26 (1887).

<sup>2</sup> SCHEIBER, Ann. **389**, 121 (1912); Ber. **53**, 898 (1920). AUWERS und AUFFENBERG, Ber. **51**, 1106 (1918).



gebene Vorschrift für die Darstellung des Acetylmalonesters ohne Änderung zu seiner Darstellung aus MgM und Essigsäureanhydrid übertragen. Die Ausbeute ist nicht geringer.

#### 6. Reaktion mit Triphenylmethylchlorid. Bildung von Triphenylmethylmalonester.

Zur Lösung von 0.1 Mol MgM in Äther wurden 0.09 Mol Triphenylmethylchlorid (25 g) in 150 ccm Äther gegeben. Nach kurzer Zeit entstand ein kristallinischer Niederschlag. Das Gemisch wurde einige Minuten zum Sieden erhitzt und, nach Kühlen, mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sich zwei klare Schichten bildeten. Die Ätherschicht wurde schnell vom Wasser getrennt. Sehr bald begann die Ausscheidung der Kristalle des Triphenylmethylmalonesters. Die Ätherlösung wurde in Eiswasser gekühlt. 26 g reiner Ester wurden abfiltriert. Aus der Mutterlauge konnten noch 5 g isoliert werden. Der Körper kann sehr schön aus Alkohol umkristallisiert werden. Schmp.  $133^{\circ}$ , Ausbeute  $86\%$  d. Th.

HENDERSON<sup>1</sup> hat Triphenylmethylmalonester mit derselben Schmp. aus Natriummalonester und Triphenylmethylbromid in Äther dargestellt.

### C. Versuche mit Isopropylmalonester.

Isopropylmalonester reagiert in Alkohol mit Magnesium wie Malonester, wenn auch etwas langsamer. 0.1 Mol Ester setzte sich in vier Stunden, auf dem Wasserbade erhitzt, mit ungefähr 2.4 g (0.1 Atom) Magnesium um. Die gebildete Verbindung konnte nicht kristallinisch erhalten werden, sondern bildete nach der Entfernung des Alkohols

<sup>1</sup> J. Chem. Soc. 1887, 225.

eine glasige Masse. Eine Magnesiumbestimmung ergab für dieses Produkt das Molgewicht (pro Atom Mg) 285, während die Formel  $C_2H_5OMgC(C_3H_7)(COOC_2H_5)_2$  270 entspricht.

Für Synthesen braucht man nicht mehr als  $1/2$  Atom Magnesium pro Mol Isopropylmalonester anzuwenden.

Die folgenden Versuche werden hier als Typen angeführt:

### 1. Reaktion mit Allylbromid. Bildung von Allylisopropylmalonester.

Aus 1.3 g Magnesium (0.054 Atom), 20 g Isopropylmalonester (0.1 Mol) und 20 ccm Alkohol wurde eine Lösung dargestellt und 0.1 Mol Allylbromid zugegeben. Bei der gewöhnlichen Methodik wurden 21.8 g Allylisopropylmalonester,  $Sdp_{12\text{mm}}$  115—118°, gewonnen. Ausbeute 90 % d. Th. Der Ester wurde mit Harnstoff zu Allylisopropylbarbitursäure kondensiert, die den richtigen Schmp., 138°, zeigte.

### 2. Reaktion in Ätherlösung mit Benzoylchlorid. Bildung von Benzoyl-isopropylmalonester.

0.1 Mol der Magnesiumverbindung wurde wie oben dargestellt und der Alkohol mit Benzol verjagt. Der Rückstand wurde mit Äther verdünnt, 0.1 Mol Benzoylchlorid zugesetzt, und das Gemisch 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Behandeln mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure wurde die ätherische Lösung mit Sodalösung geschüttelt, getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wurde in Ligroin gegossen, und nach kurzer Zeit kristallisierte die neue Verbindung rein aus. Ausbeute 23 g = 75 % d. Th. Schmp. 66°.5.

Analyse:

Gefunden . . . . .	C, 66.4 %; H, 7.04 %
Berechnet für $C_{17}H_{22}O_5$ . . . . .	C, 66.6 %; H, 7.18 %

Benzoylisopropylmalonester färbt eine Ferrichloridlösung nicht. Ein Semicarbazon konnte nicht erhalten werden.

3. Triphenylmethylehlorid

konnte nicht mit Äthoxymagnesium-isopropylmalonester zur Reaktion gebracht werden.

---

Wir sind dem Direktor des Universitätslaboratoriums, Herrn Professor, Dr. EINAR BILMANN, für gute Arbeitsbedingungen und dem Carlsbergfond für ökonomische Unterstützung zu Dank verpflichtet.





Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.  
Mathematisk-fysiske Meddelelser **XII**, 10.

---

# STUDIES IN MAGNETOCHEMISTRY

PART I.  
COMPLEX RHODIUM COMPOUNDS

BY

J. A. CHRISTIANSEN AND R. W. ASMUSSEN



KØBENHAVN  
LEVIN & MUNKSGAARD  
EJNAR MUNKSGAARD  
1934

Printed in Denmark.  
Bianco Lunos Bogtrykkeri A/S.



It is the intention in this series of papers to investigate the magnetism of complex compounds, using in part the collection of substances left by S. M. JØRGENSEN in this laboratory and partly compounds prepared by ourselves. The magnetic properties of these complex salts are in several cases rather peculiar and it is probable that a systematic survey of their magnetism will give information regarding the type of bonds and in some cases, according to the theory of PAULING<sup>1</sup>, supply us with means to draw conclusions relating to the spatial arrangement of the coordinated groups. We shall, however, for the present confine ourselves to study complex compounds of nickel and the platinum metals, since a material which covers cobalt and chromium compounds has already been furnished by R. ROSENBOHM<sup>2</sup> and complex iron salts have been studied by L. WELO<sup>3</sup>.

Magnetic measurements of simple salts of the elements of the first transition series show that the magnetic moments found are in good agreement with those calculated by means of the expression  $\mu = \sqrt{4S(S+1)}$ \*; here S is the spin quantum number for the term of the ion in question. This formula is a modification, suggested by BOSE<sup>4</sup>

<sup>1</sup> LINUS PAULING, J. Am. Ch. Soc. **53**, 1391. 1931.

<sup>2</sup> R. ROSENBOHM, Z. physikal. Ch. **93**, 693. 1919.

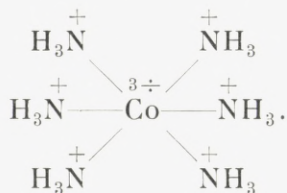
<sup>3</sup> L. WELO, Phil. Mag. **VII. 6**, 481. 1928.

<sup>4</sup> D. M. BOSE, Zeits. für Phys. **43**, 864. 1927.

\*  $\mu$  is the magnetic moment in Bohr units.

of the van Vleck equation  $\mu = \sqrt{L(L+1) + 4S(S+1)}$  and seems to indicate that the orbital magnetic moment is eliminated — in some cases only in part — by the perturbing effects of the surrounding ions or molecules of the solvent.

The theory of the magnetic properties of the complex compounds has been treated by several authors, i. g. — BOSE<sup>1</sup> and L. PAULING<sup>2</sup> to whom we refer. As the theory has not yet been fully developed we have felt the need of some empirical means of classification. For this reason we have adopted a procedure originally proposed by G. N. LEWIS and later on extensively used by LANGMUIR, SIDGWICK and others. Let us as an example consider the ion  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  in which the valencies between Co and  $\text{NH}_3$  from chemical evidence seem to be qualitatively of the same nature as for instance in carbon compounds. If we write the compound  $(\text{NH}_3)_6\overset{3+}{\text{Co}}$ , the central ion will have  $Z = 27 - 3 = 24$  electrons surrounding it. But in this case the  $\text{NH}_3$ 's are chemically saturated and the nature of the bonds remains obscure. If, however, as proposed by LEWIS, we subtract one electron from each of the six  $\text{NH}_3$  and add them to the central ion, we get six unsaturated derivatives —  $\text{NH}_3^+$  of the  $\text{NH}_4^+$ -ion and in the same time a central ion containing  $Z = 24 + 6 = 30$  electrons. The constitution then becomes:



Here the central ion has the “effective atomic number”  $Z = 30$  and the valency  $v = 6$ . We now propose to use

<sup>1</sup> D. M. BOSE, Zeits. für Phys. **35**, 219. 1925.

<sup>2</sup> L. PAULING l. c.

the number  $n = Z + v$  as a number of classification, in our example  $n = 36$ . The usefulness of this method of classification of magnetic data appears in the first place from the fact that, in all cases hitherto investigated, the ion in consideration is diamagnetic when  $n$  is equal to the atomic number of the nearest inert gas.

We have now collected data from the literature on magnetic moments of complex compounds. From these we have in table 1 calculated  $S$  by means of the Bose equation. The  $S$  values given are thus to be considered as empirical constants.  $D$  is the difference between the atomic number of the inert gas and  $n$ .

Table 1.

$n = 33 \quad D = 3$		$S$
1.	$K_3Cr(CN)_6$	$3.03 \cdot \frac{1}{2}$
2.	$Cr(NH_3)_6J_3$	$2.73 \cdot \frac{1}{2}$
3.	$\left[ Cr \begin{array}{c} Cl_2 \\ (NH_3)_4 \end{array} \right] J$	$2.93 \cdot \frac{1}{2}$
$n = 34 \quad D = 2$		
4.	$K_4Cr(CN)_6 \cdot 2H_2O$	$2.44 \cdot \frac{1}{2}$
5.	$K_3Mn(CN)_6$	$2.73 \cdot \frac{1}{2}$
6.	$Ni(NH_3)_4SO_4$	$1.6 \cdot \frac{1}{2}$
7.	$K_2Ni(CN)_4$	0
$n = 35 \quad D = 1$		
8.	$K_4Mn(CN)_6 \cdot 3H_2O$	$1.23 \cdot \frac{1}{2}$
9.	$K_3Fe(CN)_6$	$1.23 \cdot \frac{1}{2}$
10.	$Na_3FeF_6$	$4.98 \cdot \frac{1}{2}$
11.	$(NH_4)_2 \left[ Fe \begin{array}{c} F_5 \\ H_2O \end{array} \right]$	$5.05 \cdot \frac{1}{2}$
12.	$[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$	$1.1 \cdot \frac{1}{2}$



	$n = 36 \quad D = 0$	S
13.	$K_4Fe(CN)_6$	0
14.	$Na_3 \left[ Fe \begin{array}{c} NH_3 \\ (CN)_5 \end{array} \right]$	0
15.	$Na_4 \left[ Fe \begin{array}{c} NO_2 \\ (CN)_5 \end{array} \right]$	0
16.	$[Co(NH_3)_6] Cl_3$	0
17.	$\left[ Co \begin{array}{c} (NH_3)_5 \\ NO_2 \end{array} \right] S_2O_6 \cdot H_2O$	0
18.	$K_3Co(CN)_6$	0
	$n = 38 \quad D = \div 2$	
19.	$Ni(NH_3)_6 Br_2$	$2.2 \cdot \frac{1}{2}$
	$n = 54 \quad D = 0$	
20.	$K_4Mo(CN)_8$	0
21.	$Rh(NH_3)_6 Cl_3$	0
	$n = 84 \quad D = 2$	
22.	$[Pt(NH_3)_4] SO_4$	0
	$n = 86 \quad D = 0$	
23.	$K_4W(CN)_8$	0
24.	$\left[ Jr \begin{array}{c} (NH_3)_5 \\ NO_2 \end{array} \right] Cl_2$	0
25.	$\left[ Pt \begin{array}{c} (NH_3)_4 \\ Cl_2 \end{array} \right] Cl_2$	0

## Literature to the table:

W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Ch. **170**, 129. 1928. Numbers 1, 5, 7, 9, 13, 18, 20 and 23.

ROSENBOHM, l. c. 2, 3, 6, 12, 16, 17, 19, 22, 24 and 25.

WELO, l. c. 10, 11, 14 and 15.

RHAY and BHAR, J. Ind. Chem. Soc. **5**, 497. 1928 cited in the Tables Annuelles **VIII**, 2, 390. 1931. Substances number: 4 and 8.

This work: 21.

The table shows that, as a whole, a rule may be obtained, which is nearly that proposed by BOSE<sup>1</sup>. The rule is that the number  $D$  multiplied by  $\frac{1}{2}$  gives the empirically determined  $S$ . The rule is by no means exact. We wish especially to point out the enormous deviation of the iron-fluorides.

Furthermore we call attention to the fact that the experimental results of this work prove that the magnetism of the rhodium complexes are in conformity to the rule mentioned above, that when  $D = 0$ , the substance is diamagnetic.

### Chemical Part.

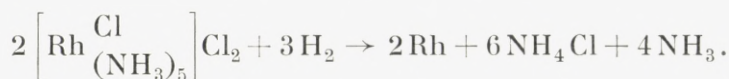
The collection of complex rhodium compounds left by S. M. JØRGENSEN at this laboratory covers about fifty salts, all of which have been prepared by S. M. JØRGENSEN in the years 1882—91. In a series of papers entitled "Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen"<sup>2</sup> S. M. JØRGENSEN has given a detailed account of their preparation and chemical properties. We confine ourselves to pointing out one fact, which is important for the present work in view of the magnetic purity of the substances here measured, namely: — The rhodium metal was cleansed through chloropentamminerhodium chloride, which salt it is easy to obtain in a high degree of purity (S. M. JØRGENSEN used this compound in determining the atomic weight of rhodium); many other complex rhodium compounds were prepared using this compound as a mother-substance. Thirty salts were selected, the crystals of which were well-formed and judging by appearances might be

<sup>1</sup> D. M. BOSE, *Zeits. für Phys.* **35**, 219. 1925.

<sup>2</sup> I—V *J. pr. Ch.* **27**, 433. 1883. VI—VIII *J. pr. Ch.* **34**, 394. 1885. IX *J. pr. Ch.* **44**, 48. 1891.

supposed to have preserved their composition. However, ten compounds could not be measured because the amount of the substance after having been pulverized turned out to be too small for filling the glass tube. One more compound was omitted because the analysis shewed that the composition differed considerably from that given by its formula. It is interesting to note that so many of these complex salts have preserved their original composition in the fifty years elapsed since their preparation.

The quantitative analysis of the compounds comprises estimations of rhodium, the halogen elements, water and nitrate. The analysis was in most cases performed as a microanalysis. The rhodium compounds here investigated leave after reduction in hydrogen rhodium metal; the process may be represented by the following reaction, taking purpureo-rhodium chloride as an example:



It is possible to estimate in one and the same quantity of substance rhodium and halogen utilizing the wellknown method of Pregl in organic analysis of substances which contain halogen. The substance is weighed out into a porcelain boat and placed in the combustion tube. The pearls of the tube are moistened with a solution of sodium sulphite. A thoroughly purified current of hydrogen is slowly passed through the combustion tube, which finally is heated very cautiously. After cooling, the boat is weighed and the tube washed out. The washing water is evaporated until the volume is 25 cc, and the halogen estimated by Volhard's method. — Blind tests gave no halogen. — Estimations of ammonia gave too low values probably because the ammonia is decomposed in the presence of rhodium.



## The Results of Analysis.

## Chloro-purpureo-compounds.

$\left[ \text{Rh} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] \text{Cl}_2$	Mol. = 294.44	Dried in the air
Substance: 9.905 mg	Rh: 3.641 mg	
— : 9.665 -	- : 3.379 -	0.985 cc 0,1 n AgNO <sub>3</sub>
S. M. J.: 34.99 % Rh	36.09 % Cl	
34.95 —		
35.00 —		
R. W. A.: 34.94 —	35.66 —	
34.96 —		
Calc.: 34.95 —	36.13 —	

$\left[ \text{Rh} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] (\text{NO}_3)_2$	Mol. = 347.55	Dried at 100°
Substance: 9.736 mg	Rh: 2.873 mg	cc AgNO <sub>3</sub> = 0.272
S. M. J.: 29.89 % Rh	10.09 % Cl	
R. W. A.: 29.51 —	9.91 —	
Calc.: 29.64 —	10.20 —	

$\left[ \text{Rh} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] \text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Mol. = 301.55	Dried at 100°
Substance: 9.674 mg	Rh: 3.277 mg	cc AgNO <sub>3</sub> = 0.319
S. M. J.: 34.00 % Rh		
R. W. A.: 33.87 —	11.68 % Cl	
Calc.: 34.13 —	11.76 —	

$\left[ \text{Rh} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] \text{SO}_4 \cdot \frac{3}{4} \text{H}_2\text{SO}_4$	Mol. 393.15	Dried at 90°
Substance: 9.350 mg	Rh: 2.444 mg	cc AgNO <sub>3</sub> = 0.237
S. M. J.: 26.29 % Rh	8.96 % Cl	
R. W. A.: 26.15 —	8.97 —	
Calc.: 26.18 —	9.03 —	

**Bromo-purpureo-compounds.**

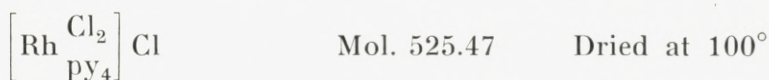
$\left[ \text{Rh} \begin{array}{c} \text{Br} \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] \text{Br}_2$	Mol. 427.82	Dried at 100°
Substance: 9.554 mg	Rh: 2.307 mg	cc AgNO <sub>3</sub> = 6.631
S. M. J.: 24.08 % Rh	56.00 % Br	
24.14 —		
24.19 —		
R. W. A.: 24.14 —	55.47 —	
Calc.: 24.05 —	56.04 —	

$\left[ \text{Rh} \begin{array}{c} \text{Br} \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] (\text{NO}_3)_2$	Mol. 392.00	Dried at 100°
Substance: 9.826 mg	Rh: 2.583 mg	cc AgNO <sub>3</sub> = 0.248
S. M. J.: No estimation	20.47 % Br	
R. W. A.: 26.28 % Rh	20.20 —	
Calc.: 26.25 —	20.39 —	

**Jodo-purpureo-compounds.**

$\left[ \text{Rh} \begin{array}{c} \text{J} \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] \text{J}_2$	Mol. 568.33	Dried at 100°
Substance: 9.476 mg	Rh: 1.709 mg	cc AgNO <sub>3</sub> = 0.495
S. M. J.: 18.22 % Rh	66.82 % J	
R. W. A.: 18.04 —	66.25 —	
Calc.: 18.10 —	66.94 —	

$\left[ \text{Rh} \begin{array}{c} \text{J} \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] (\text{NO}_3)_2$	Mol. 439.01	Dried at 100°
Substance: 8.649 mg	Rh: 2.035 mg	cc AgNO <sub>3</sub> = 0.194
S. M. J.: No estimation	28.82 % J	
R. W. A.: 23.52 % Rh	28.53 —	
Calc.: 23.44 —	28.91 —	

**Compounds containing Pyridine.**

It was found necessary to carry out a combustion in a current of air before the reduction in hydrogen. This is probably the reason for the rather bad chloride-estimations.

Substance: 7.583 mg    Rh: 1.481 mg    cc AgNO<sub>3</sub> = 0.389

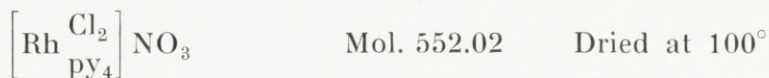
S. M. J.: 19.50 % Rh    20.22 % Cl

19.57 —

19.53 —

R. W. A.: 19.52 —    18.18 —

Calc.: 19.59 —    20.24 —



Substance: 8.790 mg    Rh: 1.641 mg    cc AgNO<sub>3</sub> = 0.286

S. M. J.: 18.73 % Rh    12.71 % Cl

18.74 —

R. W. A.: 18.67 —    11.55 —

Calc.: 18.64 —    12.85 —

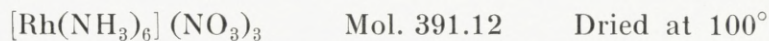
**Luteo-compounds.**

Substance: 9.686 mg    Rh: 2.459 mg

S. M. J.: 26.19 % Rh

R. W. A.: 26.31 —

Calc.: 26.10 —



As it turned out that this substance explodes when heated in the hydrogen current, we carried out the analysis



in the following way: — The substance was weighed out and repeatedly evaporated with HCl; this process converts the salt completely into luteorhodium chloride, which is dried at 100° and weighed. Finally the luteocompound is reduced in hydrogen.

Substance:	0.2139 g	luteochloride:	0.1696 g	Rh:	0.0563 g
S.M.J.:	26.38 %	Rh	47.43 %	NO <sub>3</sub>	
R.W.A.:	26.32	—	47.50	—	
Calc.:	26.31	—	47.56	—	

### Xantho-compounds.

$\left[ \text{Rh} \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] \text{C}_2\text{O}_4$	Mol. 322.08	Dried at 100°
Substance:	6.483 mg	Rh: 2.050 mg
S.M.J.:	31.66 %	Rh
R.W.A.:	31.61	—
Calc.:	31.95	—

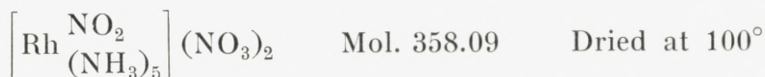
$\left[ \text{Rh} \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] \text{S}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Mol. 412.22	Dried over H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
--	-------------	---

Water was estimated by heating at 100°.

Substance:	9.107 mg	anhydride:	8.825 mg	Rh:	2.313 mg
S.M.J.:	24.96 %	Rh	4.40 %	H <sub>2</sub> O	
R.W.A.:	25.40	—	3.09	—	
Calc.:	24.96	—	4.37	—	

It is evident that the hydrate has lost water of crystallisation. If we calculate our rhodium analysis to the anhydride we get for  $\left[ \text{Rh} \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] \text{S}_2\text{O}_6$ .

Found:	26.20 %	Rh.	Calc.:	26.11 %	Rh.
--------	---------	-----	--------	---------	-----



The compound detonates when heated in hydrogen. It is converted into Xanthosulphate by means of  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , the excess of which was evaporated and the reddish brown reaction-product reduced in hydrogen.

Substance:	0.1406 g	Rh:	0.0404 g
S. M. J.:	28.78 % Rh		
R. W. A.:	28.73 —	Calc.:	28.74 % Rh

### Roseo-compounds.



The process of desiccation was carried out in five days.

Substance:	0.1730 g.	After drying:	0.1654 g.	Rh + Co:	0.0665 g
S. M. J.:	38.40 % Rh + Co			4.39 % $\text{H}_2\text{O}$	
				4.41 —	
R. W. A.:	38.43 —	—	—	4.39 —	
Calc.:	38.44 —	—	—	4.28 —	



Substance:	0.3506 g	Rh + Pt:	0.1508 g ( $\text{H}_2\text{O}$ 0.0080 g)
S. M. J.:	43.01 % Rh + Pt		2.48 % $\text{H}_2\text{O}$
R. W. A.:	43.01 —	—	(2.28 — )
Calc.:	42.95 —	—	2.59 —

### Magnetic Measurements.

We have chosen the Guoy method for the determination of the magnetic susceptibilities. The principle of the method is shortly as follows: — The substance to be mea-

sured is placed in a tube of glass which dips into the magnetic field between the pole-pieces of a magnet as

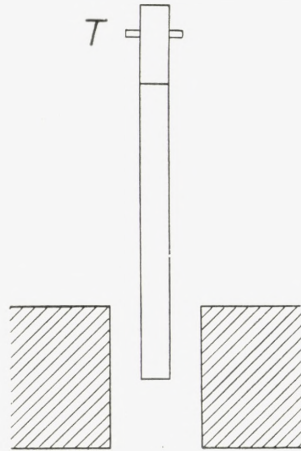


Fig. 1.

shown in Fig. 1. The pull is then measured by weighing. The pull  $F$  is given by:

$$F = \frac{1}{2} A (x_1 - x_2) (H_0^2 - H_1^2)$$

in which equation the meaning of the letters is:

$H_1$  = the field at the upper end of the column of substance

$H_0$  = - - - - lower - - - - -

$x_1$  = the volume susceptibility of the substance

$x_2$  = - - - - - air

$l$  = the length of the column

$A$  = the area (cross-sectional) of the column.

We re-write the above expression in the form:

$$x_1 = x_2 + \frac{2F}{A (H_0^2 - H_1^2)}$$



If the weight of the substance is  $p$ , then its density will be  $d = \frac{p}{l \cdot A}$  and we calculate the mass susceptibility of the substance measured:

$$\chi = \frac{z_1}{d} = \frac{z_2 \cdot l \cdot A}{p} + \frac{2 \cdot l}{H_0^2 - H_1^2} \cdot \frac{F}{p}$$

Taking the volume susceptibility of the atmosphere equal to  $0,03 \cdot 10^{-6}$  we get:

$$10^6 \cdot \chi = \frac{0,03 \cdot l \cdot A}{p} + k \cdot \frac{F}{p}$$

$l \cdot A$  is determined by weighing out the tube with water;  $p$  and  $F$  are determined by the process of weighing. The apparatus-constant  $k$  is calculated by means of the results obtained when measurements are carried out with standard-substances of carefully determined susceptibilities.

---

The arrangement of the apparatus is shown in Fig. 2. The balance is a Kuhlmann microbalance (Ultrawaage) with mechanical damping. The balance allows in ordinary analytical weighings an accuracy of 0,0005 mg and it is possible to estimate 0,0003 mg. However, the preciseness of the "magnetical" weighings is only 0,005 mg. The reason is probably to be sought in the suspension mechanism of the tube. The form of this tube is shown in Fig. 1, the taps  $T$  allow the tube to be placed vertically in the field by means of the cardanical suspension-arrangement shown in Fig. 3.  $S_1 L_1 S_2$  is a ring of brass,  $S_1$  and  $S_2$  are two holes into which the stirrup (brass also) fits.  $L_1$  and  $L_2$  are two U-shaped indentations into which the taps  $T$  of

the tube fits. The stirrup is suspended by a 0,1 mm transformer wire from the arm of the balance. All connections are links of copper. The tube is let down into the gap between the pole-pieces through the brass-tube M; the iris diaphragm

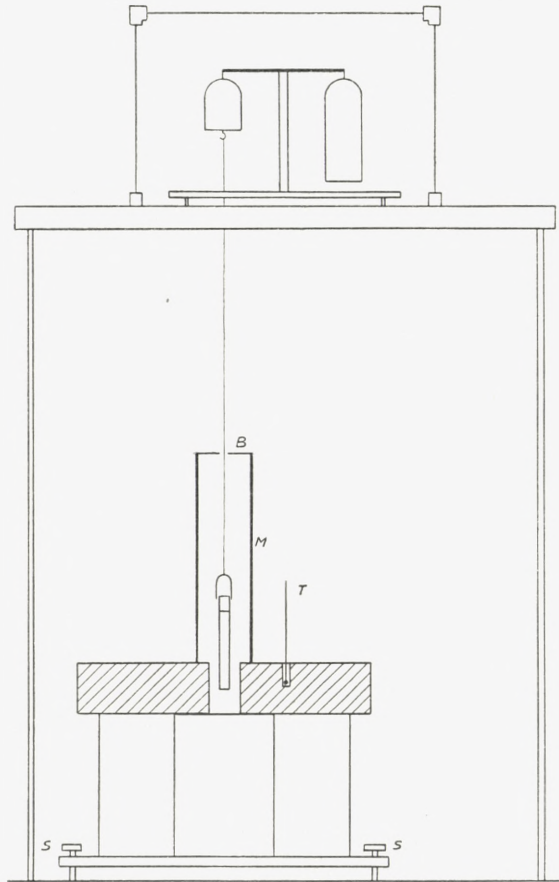


Fig. 2.

B (from an ordinary camera shutter) is then nearly closed. The gap between the pole-pieces is filled out with a copper-block ( $1,5 \times 5 \times 5$  cm) which has a vertical boring for the tube and a horizontal one closed with glasswindows for the observer to ensure that the lower end of the tube is in the

right position in the field. Furthermore, the whole apparatus is placed in a room of mill-board. Panes of glass allow the room to be illuminated from the outside. A piece of pitchblende is placed in the room and also in the balance case in order to eliminate possible electric charges. The pole-pieces were earthed. The screws *S* (in Fig. 2) allow us to give the magnet such a position that the axis of the brass-tube coincides with the suspension-wire. With regard to the position of the glass-tube in the field we mention that the lower end of the tube is placed 1 mm above the lower horizontal tangent-plane of the above mentioned horizontal, circular boring. However, the measurements have shown that a 1—2 mm's displacement from this position does not influence the results; neither does a  $180^\circ$  rotation about the vertical axis.

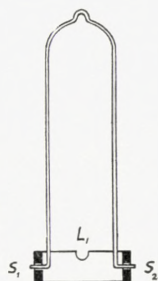


Fig. 3.

The current through the electromagnet is 180 milliamps and is kept constant by means of a variable resistance. Variations in the current are easily observed when watching the swings of the balance through the telescope. In the case of diamagnetic substances which give pulls of the order of 0,3 mg, a variation of  $\pm 1$  milliamp is of no significance. However, variations of this order considerably influence the pull when a paramagnetic substance is measured. The thermometer (*T* Fig. 2) in the pole-piece did not indicate any increase in the temperature during a measurement.

The mode of procedure in carrying out an experiment is described in the sequel. The glass-tube is cleansed by boiling it with dilute nitric acid, then washed with distilled water and dried by heating in a vacuum. The tube is



finally placed in the suspension arrangement and let down into the gap between the pole-pieces and left for 15 minutes. It is then weighed, the current turned on and weighed again. This process is repeated once more and the resulting pulls averaged. This blank experiment gives the "own pull" of the tube, which is very constant<sup>1</sup>. The finely pulverized substance is placed in the tube. This must be carried out very carefully. The substance is rammed into the tube by means of a glassrod which fits in the tube. Each portion of substance should give a height of 2 mm. The tube is packed until the length of the column corresponds to the calibration mark (72 mm) and is then left in the apparatus for 20 minutes. The tube is then weighed, the current switched on and weighed again. This process is carried out 3 times. The pulls are averaged and the susceptibility calculated. The tube is filled once more with the same substance and the experiment repeated. We quote as an example the observations for Bromo-purpureorhodium nitrate.

Empty tube:	3.153800	3.153796	
+ field:	3.153765	3.153759	
own pull	÷ 0.035 mg	÷ 0.037 mg	mean ÷ 0.036 mg

## 1. Packing

Temperature 18°,0

Current-Milliamps .....	180.0	180.0	180.0
Tube + substance gr .....	4.212565	4.212560	4.212560
+ field .....	2197	2194	2190
Force mg .....	÷ 0.368	÷ 0.366	÷ 0.370

Mean: ÷ 0.368 mg     $F = \div 0.332 \text{ mg}$      $p = 1.058764 \text{ g}$

Calculation gives  $\chi = \div 0.336 \cdot 10^{-6}$ .

<sup>1</sup> Some preliminary experiments were undertaken with different samples of glass in order to find out which kind of glass gives the smallest pull. It came out that specimens of R<sup>III</sup> were best for our pur-

2. Packing Temperature 18°,0

Current-Milliamps .....	179.0	180.0	180.0
Tube + substance gr .....	4.291665	4.291660	4.291662
+ field gr .....	1285	1285	1280
Force mg .....	÷ 0.380	÷ 0.375	÷ 0.382

Mean: ÷ 0.379 mg     $F = \div 0.347 \text{ mg}$      $p = 1.137864 \text{ g}$

$$\chi = \div 0.324 \cdot 10^{-6}$$

Mean value of  $\chi = \div \frac{1}{2} (0.336 + 0.324) \cdot 10^{-6} = \div 0.33 \cdot 10^{-6}$ .

The susceptibilities have been calculated from the equation given above:

$$10^6 \chi = \frac{0,03 \cdot l \cdot A}{p} + k \cdot \frac{F}{p}$$

The tube used in the experiment just stated had  $l \cdot A = 0,832 \text{ cc}$ . This figure emerges as the result of several calibrations, using mercury and water as standard substances.  $F$  is given in milligrams and  $p$  in grams.  $k$  is determined experimentally using as a standard substance  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  for which:

$$\chi_{17^\circ,3} = 32,57 \cdot 10^{-6} \text{ and } \theta = \div 1 \text{ (Weiss-correction).}^1$$

The susceptibility for this substance is then known at any temperature wanted. It is important that  $k$  is a constant and this depends upon how constant  $H_0$  and  $H_1$  are as  $k = \frac{2 \cdot l}{H_0^2 - H_1^2} \cdot H_0$  (between the pole-pieces) is a constant but  $H_1$  decreases outwards. If, however, we use a column of substance sufficiently long  $H_1$  will be negligible compared to  $H_0$ . The sufficient length is determined experimentally.

pose. Later on a sample of glass of unknown origin which had a very small "own pull" was used. We mention that 59<sup>III</sup>, 16<sup>IV</sup> and pyrexglass are diamagnetic and R<sup>III</sup> glass paramagnetic.

<sup>1</sup> JACKSON, Phil. Trans. 1924, A. 224, 1.

The standard substance is filled into the tube and for each portion the pull is measured. The packing is continued until the column is so long that the pull is constant.

Length of column mm	pull mg
7.0	0.003
16.5	0.145
27.5	3.82
41.5	13.81
49.0	14.62
57.0	14.96
65.0	15.04
68.5	15.07
72.0	15.07
78.0	15.07

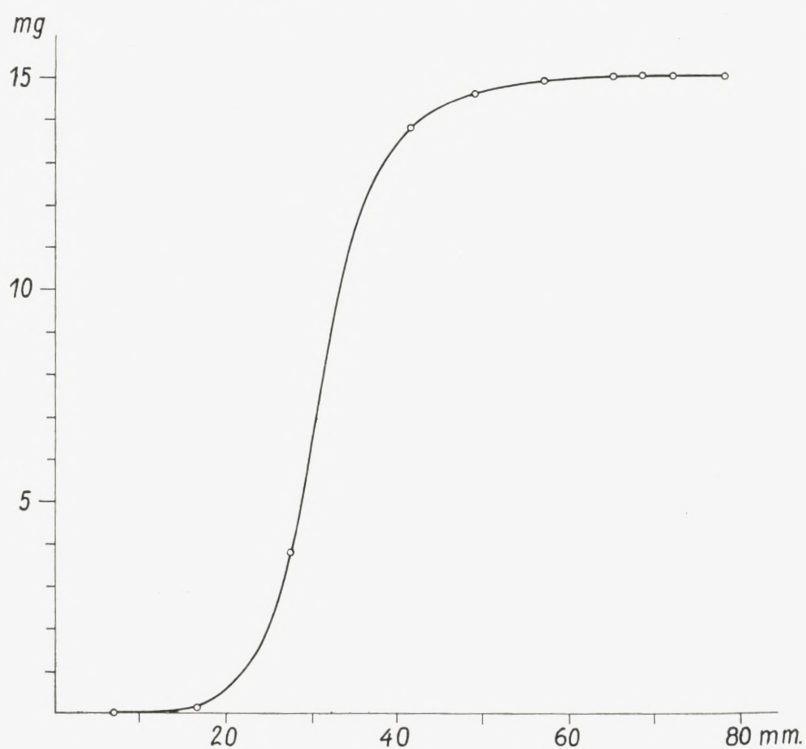


Fig. 4.



The result is shown in the plot Fig. 4. The pull is seen to be constant for lengths exceeding 65 mm. We have used 72 mm as the length of the column of substance for all tubes. Using the same  $l$ , we obtain the same value for  $k$  by different tubes. The value of  $k$  has been determined several times during the work as a control for the constancy of the field.  $k$  has been measured, using different tubes and different degrees of packing of the substance in the tube. The standard substance has been recrystallized twice of water containing sulphuric acid. The analysis gave the theoretical composition.

Values of  $k$ .

Tube 1	1.154	before recrystallization
	1.147	
	1.145	
	1.142	
Tube 2	1.137	
	1.136	
	1.138	

The difference in the values for these two tubes is a consequence of the uncertainty in fixing the calibration mark at 72 mm.  $k$  determinations using redistilled water as a standard-substance in the same tubes gave respectively 1.145 and 1.137. The  $k$  values show the reproducibility of the measurements. We point out that the absolute length of the tube does not influence the results; the measurements are relative.

The results of our measurements are given in the table. We give the calculated susceptibilities and their mean. The susceptibilities are mass susceptibilities according to the

usual custom. (International Critical Tables and Landolt-Börnstein's Tables). The uncertainty is in most cases 4 %.

	Temperature	$\div \chi \cdot 10^6$	$\div \chi \cdot 10^6$ mean
$\left[ \text{Rh} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] \text{Cl}_2$	18°,0	0.443 0.436	0.440
$\left[ \text{Rh} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] (\text{NO}_3)_2$	17°,5	0.316	0.316
$\left[ \text{Rh} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] \text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$	18°,5	0.439 0.442	0.441
$\left[ \text{Rh} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] \text{SO}_4, \frac{3}{4} \text{H}_2\text{SO}_4$	19°,5	0.405 0.397	0.401
$\left[ \text{Rh} \begin{array}{c} \text{Br} \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] \text{Br}_2$	18°,0	0.336 0.324	0.330
$\left[ \text{Rh} \begin{array}{c} \text{Br} \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] (\text{NO}_3)_2$	19°,0	0.352 0.309 0.265	} <sup>1</sup>
$\left[ \text{Rh} \begin{array}{c} \text{J} \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] \text{J}_2$	19°,5	0.338 0.347	
$\left[ \text{Rh} \begin{array}{c} \text{J} \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] (\text{NO}_3)_2$	19°,8	0.377 0.387	
$\left[ \text{Rh} \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] \text{C}_2\text{O}_4$	18°,5	0.251 0.244	0.248
$\left[ \text{Rh} \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] \text{S}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	18°,5	0.333 0.337	0.335

<sup>1</sup> The preparation contained some darker spots. The analysis of the substance gave the composition stated. The reason for the variation is not a finer and finer pulverization, because the effect did not occur with other substances.

	Temperature	$\div \chi \cdot 10^6$	$\div \chi \cdot 10^6$ mean
$\left[ \text{Rh} \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] (\text{NO}_3)_2$	17°,9	0.323	0.318
		0.314	
$\left[ \text{Rh} \begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ \text{PY}_4 \end{array} \right] \text{Cl}$	19°,0	0.509	0.503
		0.497	
$\left[ \text{Rh} \begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ \text{PY}_4 \end{array} \right] \text{NO}_3$	18°,5	0.340	0.341
		0.342	
$\left[ \text{Rh} \begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] \text{NO}_3, \text{H}_2\text{O}$	19°,5	0.407	0.424
		0.441	
$\left[ \text{Rh} \begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] \text{Co}(\text{CN})_6$	19°,5	0.132	0.139
		0.146	
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	19°,5	0.402	0.404
		0.406	
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$	20°,0	0.352	0.364
		0.376	

All the measurements in this paper have been carried out by R. W. ASMUSSEN.

We desire to thank the Carlsberg Fund for a grant which made possible this work and a work published earlier (R. W. ASMUSSEN: Ueber die Konstitution der Peroxylamin-sulfosäure Z. anorg. u. allg. Ch. **212**, 317, 1933).

Chemical Dept. A  
of the Royal Technical College,  
Copenhagen.





Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **XII**, 11.

---

EINE KLASSE UNSYMMETRISCHER  
LIBRATIONSÄHNLICHER PERIODISCHER  
BAHNEN IM PROBLÈME RESTREINT UND  
IHRE ENTWICKLUNGSGESCHICHTE  
(KLASSE  $n$ ).

VON

ELIS STRÖMGREN

MIT 1 TAFEL



KØBENHAVN

LEVIN & MUNKSGAARD

EJNAR MUNKSGAARD

1934

Printed in Denmark.  
Bianco Lunos Bogtrykkeri A/S.



In einer Reihe von Publikationen des Kopenhagener Observatoriums habe ich in den letzten Jahren das gesamte vorliegende numerische Material für eine Anzahl periodischer Bahnklassen im problème restreint veröffentlicht, für die die Hauptresultate schon in älteren Arbeiten skizziert waren. Die jetzt vorliegende Abhandlung setzt diese Reihe von Publikationen fort, indem sie das ganze bis jetzt unveröffentlichte Material für eine Bahnklasse gibt, deren Hauptzüge in der Publ. 39<sup>1</sup> kurz angedeutet sind.

Die Untersuchungen über diese Bahnklasse nahmen schon im Jahre 1916 ihren Anfang. In der Publ. 26 unseres Observatoriums liegen die ersten Resultate veröffentlicht vor<sup>2</sup>. Es wurde die Existenz einer Klasse periodischer unsymmetrischer librationsähnlicher Bahnen um  $L_1$  festgestellt, die in zwei Ejektionsbahnen in  $m_2$  bzw.  $m_1$  ihren vorläufigen Abschluss fanden. In der jetzt vorliegenden Abhandlung sind vier Vertreter dieser Bahnklasse aus der Publ. 26 reproduziert (die Figuren 1—4 in der Tafel am Schluss dieser Abhandlung): Zunächst eine Ejektionsbahn

<sup>1</sup> Forms of periodic motion in the Restricted Problem and in the general Problem of Three Bodies, according to researches executed at the Observatory of Copenhagen. By ELIS STRÖMGREN. (A lecture delivered at the inter-Scandinavian Congress of Mathematicians at Helsingfors, July 1922).

<sup>2</sup> Über eine neue Art Librationen im problème restreint. Von E. STRÖMGREN und J. FISCHER-PETERSEN. (Auch Astr. Nachrichten. Jan. 1917).

in  $m_2$ , mit  $K = 9.21952$  (Fig. 1), danach die librationsähnliche Bahn  $K = 10.03918$  (Fig. 2) und das Spiegelbild dieser Bahn in bezug auf die  $\eta$ -Achse, auch mit  $K = 10.03918$  (Fig. 3), und zum Schluss die Ejektionsbahn in  $m_1$ , mit  $K = 9.21952$  (Fig. 4), die das Spiegelbild der Bahn in Fig. 1 darstellt.

Die nach der Veröffentlichung der Publ. 26 ausgeführten Arbeiten haben allmählich zu der Entwicklungsgeschichte geführt, die durch die beigefügte Tafel dargestellt ist (vgl. auch Fig. 31 der Publ. 39): nach der Ejektionsbahn in  $m_1$  tritt eine Schleife auf (Fig. 5). Die Schleife erweitert sich während der darauf folgenden Entwicklung, und die Bahn schrumpft zusammen (Fig. 6); in Fig. 7 sind wir noch einen Schritt weiter gekommen: Schleife und Bahn haben jetzt beinahe dieselben Dimensionen. Es kommt nachher ein Stadium, wo Schleife und Bahn identisch sind, und von diesem Moment an kehrt die ganze Entwicklung um: die Schleife wird zur Bahn, und die Bahn wird zur Schleife. Wir können die Weiterentwicklung durch die Figuren 8, 9, 10, 11, 12, 13 verfolgen, bis wir zur Bahn 14 = 1 gelangen, wo wir anfangen. Von hier aus können wir der Entwicklung noch weiter folgen, durch die Figuren 15, 16, 17, 18, 19, 20 bis zur Fig. 21 = 1, womit die ganze Entwicklungsgeschichte der Klasse durchlaufen ist.

---

Bezeichnend für die ganzen Resultate unserer Untersuchungen über die einfachperiodischen Bahnen im problème restreint ist es, dass entweder eine Klasse solcher Bahnen ein in sich geschlossenes System bildet, oder dass es möglich ist, für sie einen natürlichen Anfang und einen natürlichen Abschluss — zwei Grenzbahnen — zu finden.

In gewissen der zuletzt erwähnten Fälle liegt die eine Grenzbahn im Unendlichen, in anderen — sehr vielen — Fällen ist die eine Grenzbahn (oder beide) durch asymptotische Bahnen dargestellt, die durch unendlich viele Windungen in einen der Librationspunkte  $L_4$  und  $L_5$  (oder in beide) hineingehen. In einem Falle (Klasse  $m$ ) fällt die eine Grenzbahn mit der Verbindungslinie zwischen den zwei endlichen Massen zusammen. Zu den zuerst oben erwähnten Klassen — denjenigen Bahnen, die in sich selbst geschlossene Systeme bilden — gehören die Librationen um  $L_2$  und  $L_3$ <sup>1</sup> und ausserdem, wie wir gesehen haben, die in der vorliegenden Arbeit behandelte Klasse  $n$ .

Auf S. 6 ist eine Übersicht der bisjetzt nicht veröffentlichten Bahnen gegeben, und auf den S. 7—31 folgen die ausführlichen Rechnungsergebnisse. Die Bahnrechnungen sind von Herrn N. BENNEDSEN und von dem seither verstorbenen Herrn Sv. THYE ausgeführt worden. An der Umrechnung von  $E, F$  in  $\xi, \eta$  haben die Herrn N. BENNEDSEN, B. SVANHOF und K. STEENBERG SØRENSEN teilgenommen. Die Figuren sind von Herrn SVANHOF gezeichnet worden.

Dem Carlsbergfond bin ich für pekuniäre Unterstützung zum grossen Dank verpflichtet.

*Universitæts-Observatorium, Kopenhagen.*

ELIS STRÖMGREN.

<sup>1</sup> Publ. des Kopenhagener Observatoriums No. 63 (auch Videnskaberne Selskabs matematisk-fysiske Meddelelser IX, 6).



## Übersicht über die gerechneten Bahnen.

$$E'_0 = 0, F_0 = 0.$$

1.	$E_0 = 1.0$	$K = 6.0$
2.		6.034
3.		6.03868 periodisch
4.		7.0
5.		8.0
6.	$E_0 = 1.4$	$K = 4.2$
7.		4.9
8.		4.9188 periodisch
9.		5.0
10.		8.0
11.		10.0
12.	$E_0 = 1.52$	$K = 4.7$
13.		4.74
14.		4.8
15.		4.85
16.		4.8723 periodisch
17.		4.875
18.		4.9

---

Bahn 1.  
 $E_0 = 1.0, K = 6.0.$

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.000	+ 1.00000	0.00000	+ 0.54031	0.00000
0.015	1.00022 ·	+ 0.05187 ·	0.54084	— 0.04368
0.030	1.00090	0.10377 ·	0.54245	0.08753
0.045	1.00204	0.15572 ·	0.54511	0.13174
0.060	1.00367	0.20775	0.54886	0.17649
0.075	1.00582 ·	0.25987 ·	0.55359	0.22197
0.090	1.00855 ·	0.31211	0.55928	0.26838
0.105	1.01191	0.36449 ·	0.56585	0.31592
0.120	1.01597	0.41703	0.57327	0.36483
0.135	1.02081	0.46972 ·	0.58140	0.41535
0.150	1.02653	0.52259 ·	0.59011	0.46771
0.165	1.03325	0.57563 ·	0.59924	0.52221
0.180	1.04109	0.62885	0.60851	0.57915
0.195	1.05021	0.68222 ·	0.61770	0.63884
0.210	1.06077 ·	0.73573 ·	0.62641	0.70162
0.225	1.07298	0.78935	0.63416	0.76786
0.240	1.08703 ·	0.84303	0.64041	0.83790
0.255	1.10319 ·	0.89671	0.64443	0.91212
0.270	1.12172 ·	0.95031 ·	0.64536	0.99090
0.285	1.14292	1.00375	0.64213	1.0745
0.300	1.16710 ·	1.05689	0.63340	1.1633
0.315	1.19463 ·	1.10958	0.61766	1.2572
0.330	1.22588	1.16163 ·	0.59309	1.3562
0.345	1.26123 ·	1.21287 ·	0.55757	1.4601
0.360	+ 1.30110 ·	+ 1.26299 ·	+ 0.50873	— 1.5678

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.375	+ 1.34587 ·	+ 1.31171	+ 0.44405	— 1.6782
0.390	1.39593 ·	1.35867 ·	0.36081	1.7893
0.405	1.45161	1.40350 ·	0.25654	1.8983
0.420	1.51316	1.44575 ·	+ 0.12905	2.0014
0.435	1.58075 ·	1.48497	— 0.02311	2.0940
0.450	1.65441 ·	1.52067	0.20020	2.1708
0.465	1.73400	1.55237	0.40086	2.2254
0.480	1.81920	1.57962	0.62191	2.2516
0.495	1.90947 ·	1.60202	0.85794	2.2455
0.510	2.00413	1.61926 ·	1.1017	2.2014
0.525	2.10227 ·	1.63114 ·	1.3444	2.1181
0.540	2.20291 ·	1.63758	1.5767	1.9960
0.555	2.30499	1.63861	1.7896	1.8389
0.570	2.40742 ·	1.63438	1.9752	1.6519
0.585	2.50920	1.62513 ·	2.1278	1.4428
0.600	2.60938 ·	1.61117	2.2440	1.2201
0.615	2.70719	1.59282 ·	2.3227	0.99204
0.630	2.80195 ·	1.57044 ·	2.3651	0.76637
0.645	2.89316 ·	1.54436 ·	2.3741	0.54973
0.660	2.98045 ·	1.51491 ·	2.3536	0.34701
0.675	3.06352 ·	1.48239 ·	2.3082	— 0.16289
0.690	3.14224 ·	1.44707 ·	2.2429	+ 0.00130
0.705	3.21654 ·	1.40922 ·	2.1624	0.14409
0.720	3.28641 ·	1.36907	2.0711	0.26534
0.735	3.35192 ·	1.32684 ·	1.9727	0.36577
0.750	3.41317	1.28276	1.8707	0.44655
0.765	3.47028	1.23702 ·	1.7678	0.50922
0.780	3.52342 ·	1.18982	1.6661	0.55562
0.795	3.57276	1.14134	1.5673	0.58753
0.810	3.61847 ·	1.09175 ·	1.4726	0.60676
0.825	3.66075	1.04122	1.3830	0.61513
0.840	3.69976 ·	0.98989	1.2988	0.61420
0.855	3.73570	0.93789 ·	1.2206	0.60544
0.870	+ 3.76871 ·	+ 0.88536	— 1.1483	+ 0.59011



$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.885	+ 3.79898	+ 0.83239	- 1.0821	+ 0.56943
0.900	3.82663	0.77908	1.0215	0.54433
0.915	3.85182	0.72552	0.96668	0.51567
0.930	3.87467	0.67178	0.91722	0.48411
0.945	3.89528	0.61791	0.87296	0.45029
0.960	3.91377	0.56397	0.83340	0.41467
0.975	3.93023	0.50998	0.79848	0.37768
0.990	3.94474	0.45599	0.76790	0.33959
1.005	3.95737	0.40201	0.74143	0.30072
1.020	3.96818	0.34806	0.71883	0.26124
1.035	3.97723	0.29414	0.69993	0.22134
1.050	3.98457	0.24027	0.68454	0.18112
1.065	3.99022	0.18644	0.67254	0.14071
1.080	3.99422	0.13265	0.66380	0.10018
1.095	3.99660	0.07889	0.65827	0.05959
1.110	3.99736	+ 0.02515	0.65584	+ 0.01899
1.125	3.99652	- 0.02855	0.65654	- 0.02155
1.140	+ 3.99408	- 0.08226	- 0.66034	- 0.06201

Bahn 2.

$$E_0 = 1.0, K = 6.034.$$

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.000	+ 1.00000	0.00000	+ 0.54031	0.00000
0.015	1.00022	+ 0.05182	0.54084	- 0.04363
0.030	1.00089	0.10367	0.54245	0.08744
0.045	1.00202	0.15557	0.54512	0.13161
0.060	1.00363	0.20754	0.54886	0.17630
0.075	1.00577	0.25961	0.55359	0.22173
0.090	1.00847	0.31180	0.55929	0.26808
0.105	1.01180	0.36411	0.56589	0.31556
0.120	1.01582	0.41658	0.57331	0.36438
0.135	+ 1.02061	+ 0.46921	+ 0.58147	- 0.41479

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.150	+ 1.02628	+ 0.52202	+ 0.59019	— 0.46709
0.165	1.03294	0.57499	0.59935	0.52146
0.180	1.04072	0.62813	0.60867	0.57829
0.195	1.04977	0.68142	0.61789	0.63781
0.210	1.06025	0.73485	0.62664	0.70042
0.225	1.07236	0.78838	0.63446	0.76647
0.240	1.08631	0.84197	0.64084	0.83628
0.255	1.10235	0.89555	0.64499	0.91028
0.270	1.12074	0.94905	0.64607	0.98874
0.285	1.14178	1.00238	0.64306	1.0721
0.300	1.16580	1.05541	0.63460	1.1604
0.315	1.19313	1.10799	0.61924	1.2539
0.330	1.22415	1.15994	0.59510	1.3526
0.345	1.25925	1.21104	0.56016	1.4559
0.360	1.29883	1.26104	0.51206	1.5632
0.375	1.34328	1.30964	0.44827	1.6732
0.390	1.39297	1.35650	0.36618	1.7840
0.405	1.44823	1.40121	0.26324	1.8926
0.420	1.50933	1.44337	+ 0.13732	1.9956
0.435	1.57642	1.48250	— 0.01302	2.0884
0.450	1.64953	1.51812	0.18808	2.1655
0.465	1.72853	1.54977	0.38662	2.2212
0.480	1.81309	1.57698	0.60544	2.2492
0.495	1.90271	1.59937	0.83913	2.2444
0.510	1.99668	1.61661	1.0812	2.2027
0.525	2.09412	1.62850	1.3225	2.1220
0.540	2.19406	1.63496	1.5538	2.0033
0.555	2.29543	1.63601	1.7663	1.8492
0.570	2.39717	1.63180	1.9522	1.6660
0.585	2.49826	1.62256	2.1056	1.4603
0.600	2.59779	1.60859	2.2238	1.2406
0.615	2.69495	1.59022	2.3038	1.0152
0.630	2.78909	1.56780	2.3484	0.79193
0.645	+ 2.87971	+ 1.54168	— 2.3599	— 0.57715

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.660	+ 2.96641	+ 1.51217	— 2.3421	— 0.37613
0.675	3.04895	1.47959	2.2996	0.19259
0.690	3.12717	1.44421	2.2370	— 0.02886
0.705	3.20100	1.40629	2.1591	+ 0.11387
0.720	3.27045	1.36607	2.0702	0.23547
0.735	3.33558	1.32380	1.9741	0.33654
0.750	3.39649	1.27967	1.8742	0.41823
0.765	3.45332	1.23389	1.7734	0.48206
0.780	3.50623	1.18667	1.6729	0.52974
0.795	3.55539	1.13817	1.5755	0.56305
0.810	3.60099	1.08858	1.4819	0.58382
0.825	3.64319	1.03804	1.3932	0.59370
0.840	3.68220	0.98672	1.3098	0.59433
0.855	3.71817	0.93473	1.2320	0.58709
0.870	3.75127	0.88221	1.1601	0.57327
0.885	3.78167	0.82926	1.0940	0.55404
0.900	3.80951	0.77597	1.0336	0.53031
0.915	3.83492	0.72243	0.97870	0.50293
0.930	3.85803	0.66870	0.92912	0.47261
0.945	3.87895	0.61483	0.88462	0.43991
0.960	3.89778	0.56089	0.84490	0.40536
0.975	3.91462	0.50690	0.80975	0.36932
0.990	3.92953	0.45290	0.77890	0.33215
1.005	3.94259	0.39890	0.75208	0.29409
1.020	3.95386	0.34492	0.72918	0.25536
1.035	3.96340	0.29097	0.70992	0.21612
1.050	3.97124	0.23705	0.69420	0.17648
1.065	3.97742	0.18316	0.68183	0.13663
1.080	3.98197	0.12930	0.67276	0.09658
1.095	3.98490	0.07546	0.66690	0.05641
1.110	3.98625	+ 0.02164	0.66414	+ 0.01618
1.125	+ 3.98599	— 0.03218	— 0.66440	— 0.02406



## Bahn 3.

Periodisch.

$$E_0 = 1.0, K = 6.03868.$$

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.000	+ 1.00000	0.00000	+ 0.54031	0.00000
0.015	1.00022	+ 0.05182	0.54088	— 0.04363
0.030	1.00089	0.10365	0.54246	0.08742
0.045	1.00201	0.15555	0.54512	0.13159
0.060	1.00362	0.20751	0.54888	0.17628
0.075	1.00576	0.25957	0.55359	0.22170
0.090	1.00846	0.31175	0.55929	0.26804
0.105	1.01178	0.36405	0.56589	0.31542
0.120	1.01580	0.41652	0.57331	0.36423
0.135	1.02058	0.46914	0.58149	0.41474
0.150	1.02624	0.52194	0.59021	0.46700
0.165	1.03289	0.57490	0.59938	0.52136
0.180	1.04067	0.62803	0.60869	0.57815
0.195	1.04971	0.68132	0.61791	0.63767
0.210	1.06018	0.73473	0.62667	0.70025
0.225	1.07227	0.78824	0.63449	0.76627
0.240	1.08621	0.84182	0.64090	0.83606
0.255	1.10223	0.89539	0.64506	0.91000
0.270	1.12060	0.94887	0.64619	0.98840
0.285	1.14162	1.00219	0.64317	1.07170
0.300	1.16562	1.05520	0.63476	1.16000
0.315	1.19292	1.10777	0.61946	1.25352
0.330	1.22391	1.15971	0.59539	1.35210
0.345	1.25897	1.21078	0.56039	1.45537
0.360	1.29851	1.26077	0.51252	1.56273
0.375	1.34292	1.30935	0.44885	1.67250
0.390	1.39256	1.35620	0.36692	1.78317
0.405	1.44776	1.40089	0.26417	1.89187
0.420	1.50880	1.44304	+ 0.13847	1.99481
0.435	1.57582	1.48216	— 0.01167	2.08762
0.450	+ 1.64885	+ 1.51777	— 0.18640	— 2.16480

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.465	+ 1.72777 ·	+ 1.54941	— 0.38465	— 2.22055
0.480	1.81224 ·	1.57661 ·	0.60316	2.24879
0.495	1.90177 ·	1.59900 ·	0.83680	2.24420
0.510	1.99563	1.61624 ·	1.07842	2.20290
0.525	2.09299 ·	1.62813 ·	1.31947	2.12260
0.540	2.19284	1.63460	1.55067	2.00429
0.555	2.29411	1.63565	1.76312	1.85079
0.570	2.39575 ·	1.63144 ·	1.94900	1.66785
0.585	2.49675	1.62220 ·	2.10252	1.46263
0.600	2.59619	1.60823 ·	2.22030	1.24337
0.615	2.69326	1.58986	2.30105	1.01845
0.630	2.78731 ·	1.56743 ·	2.34606	0.79548
0.645	2.87785 ·	1.54131	2.35794	0.58092
0.660	2.96447	1.51179	2.34050	0.38010
0.675	3.04694	1.47920 ·	2.29837	0.19666
0.690	3.12509	1.44381 ·	2.23685	— 0.03302
0.705	3.19885 ·	1.40588 ·	2.15860	+ 0.10971
0.720	3.26824 ·	1.36565 ·	2.07005	0.23134
0.735	3.33332 ·	1.32338	1.97427	0.33252
0.750	3.39419	1.27924 ·	1.87461	0.41434
0.765	3.45098	1.23345 ·	1.77367	0.47830
0.780	3.50386	1.18623 ·	1.67372	0.52616
0.795	3.55299 ·	1.13773 ·	1.57652	0.55968
0.810	3.59858	1.08814	1.48320	0.58066
0.825	3.64076 ·	1.03760	1.39457	0.59074
0.840	3.67977 ·	0.98628 ·	1.31123	0.59173
0.855	3.71575	0.93429 ·	1.23360	0.58458
0.870	3.74886 ·	0.88177 ·	1.16180	0.57086
0.885	3.77928	0.82883	1.09568	0.55191
0.900	3.80714 ·	0.77554	1.03522	0.52836
0.915	3.83258 ·	0.72200 ·	0.98032	0.50116
0.930	3.85573 ·	0.66827 ·	0.93078	0.47101
0.945	3.87669 ·	0.61440 ·	0.88622	0.43848
0.960	+ 3.89557 ·	+ 0.56046 ·	— 0.84648	+ 0.40407

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.975	+ 3.91246 ·	+ 0.50647 ·	— 0.81130	+ 0.36817
0.990	3.92743	0.45247	0.78038	0.33105
1.005	3.94055	0.39847	0.75358	0.29320
1.020	3.95188	0.34448 ·	0.73058	0.25454
1.035	3.96149	0.29053	0.71130	0.21540
1.050	3.96940	0.23660 ·	0.69550	0.17588
1.065	3.97565 ·	0.18270 ·	0.68313	0.13608
1.080	3.98028	0.12884	0.67398	0.09609
1.095	3.98328 ·	0.07498 ·	0.66807	0.05597
1.110	3.98472	+ 0.02115 ·	0.66529	+ 0.01580
1.125	+ 3.98453 ·	— 0.03268	— 0.66563	— 0.02440

Bahn 4.

$$E_0 = 1.0, K = 7.0.$$

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	+ 1.00000	0.00000	+ 0.54031	0.00000
0.02	1.00027 ·	+ 0.06709	0.54129	— 0.05651
0.04	1.00112	0.13421 ·	0.54422	0.11336
0.06	1.00257	0.20141 ·	0.54909	0.17091
0.08	1.00470	0.26872	0.55582	0.22955
0.10	1.00761	0.33615 ·	0.56434	0.28962
0.12	1.01142 ·	0.40374 ·	0.57450	0.35158
0.14	1.01631 ·	0.47148 ·	0.58611	0.41586
0.16	1.02248 ·	0.53937 ·	0.59894	0.48296
0.18	1.03018 ·	0.60739 ·	0.61254	0.55340
0.20	1.03970 ·	0.67549 ·	0.62647	0.62777
0.22	1.05139	0.74360 ·	0.64003	0.70669
0.24	1.06564 ·	0.81162	0.65227	0.79082
0.26	1.08293	0.87941	0.66199	0.88086
0.28	1.10377	0.94677 ·	0.66756	0.97748
0.30	1.12874 ·	1.01348	0.66694	1.0811
0.32	+ 1.15850	+ 1.07921	+ 0.65763	— 1.1922



$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.34	+ 1.19373	+ 1.14359	+ 0.63634	— 1.3106
0.36	1.23515	1.20614	0.59944	1.4357
0.38	1.28347	1.26628	0.54262	1.5660
0.40	1.33935	1.32335	0.46131	1.6984
0.42	1.40335	1.37657	0.35114	1.8285
0.44	1.47579	1.42505	0.20863	1.9500
0.46	1.55675	1.46787	+ 0.03211	2.0546
0.48	1.64591	1.50408	— 0.17719	2.1328
0.50	1.74253	1.53277	0.41415	2.1750
0.52	1.84526	1.55318	0.66916	2.1730
0.54	1.95298	1.56478	0.93064	2.1213
0.56	2.06331	1.56726	1.1826	2.0200
0.58	2.17441	1.56067	1.4111	1.8738
0.60	2.28430	1.54527	1.6043	1.6921
0.62	2.39126	1.52160	1.7547	1.4869
0.64	2.49387	1.49035	1.8597	1.2711
0.66	2.59112	1.45226	1.9205	1.0563
0.68	2.68240	1.40814	1.9420	0.85182
0.70	2.76742	1.35876	1.9307	0.66419
0.72	2.84619	1.30485	1.8934	0.49721
0.74	2.91895	1.24708	1.8372	0.35249
0.76	2.98606	1.18607	1.7682	0.22994
0.78	3.04798	1.12237	1.6914	0.12845
0.80	3.10521	1.05648	1.6109	— 0.04599
0.82	3.15824	0.98881	1.5287	+ 0.01925
0.84	3.20756	0.91976	1.4505	0.06955
0.86	3.25361	0.84963	1.3745	0.10682
0.88	3.29677	0.77870	1.3038	0.13309
0.90	3.33738	0.70719	1.2366	0.14934
0.92	3.37573	0.63528	1.1753	0.15750
0.94	3.41203	0.56310	1.1205	0.15852
0.96	3.44648	0.49076	1.0711	0.15331
0.98	3.47920	0.41833	1.0273	0.14264
1.00	+ 3.51028	+ 0.34583	— 0.98915	+ 0.12713

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
1.02	+ 3.53978	+ 0.27330	- 0.95640	+ 0.10730
1.04	3.56771	0.20072	0.92898	0.08352
1.06	3.59408	0.12806	0.90676	0.05614
1.08	3.61883	+ 0.05529	0.88962	+ 0.02541
1.10	3.64191	- 0.01763	0.87756	- 0.00846
1.12	+ 3.66323	- 0.09078	- 0.87058	- 0.04530

Bahn 5.

 $E_0 = 1.0, K = 8.0.$ 

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	+ 1.00000	0.00000	+ 0.54031	0.00000
0.02	1.00015	+ 0.06494	0.54131	- 0.05469
0.04	1.00063	0.12989	0.54432	0.10966
0.06	1.00147	0.19488	0.54934	0.16518
0.08	1.00272	0.25991	0.55629	0.22157
0.10	1.00448	0.32499	0.56510	0.27911
0.12	1.00685	0.39012	0.57571	0.33814
0.14	1.00998	0.45527	0.58795	0.39899
0.16	1.01404	0.52044	0.60163	0.46205
0.18	1.01924	0.58557	0.61646	0.52772
0.20	1.02583	0.65060	0.63201	0.59644
0.22	1.03408	0.71545	0.64786	0.66867
0.24	1.04432	0.78002	0.66327	0.74488
0.26	1.05693	0.84415	0.67733	0.82560
0.28	1.07232	0.90767	0.68892	0.91128
0.30	1.09094	0.97036	0.69660	1.0024
0.32	1.11329	1.03194	0.69852	1.0991
0.34	1.13990	1.09209	0.69250	1.2016
0.36	1.17130	1.15042	0.67602	1.3096
0.38	1.20803	1.20646	0.64601	1.4222
0.40	1.25057	1.25970	0.59936	1.5379
0.42	1.29932	1.30952	0.53286	1.6543
0.44	+ 1.35458	+ 1.35527	+ 0.44362	- 1.7678

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.46	+ 1.41643 ·	+ 1.39623 ·	+ 0.32959	— 1.8737
0.48	1.48472	1.43167	0.19019	1.9661
0.50	1.55901	1.46084 ·	+ 0.02676	2.0386
0.52	1.63856	1.48309 ·	— 0.15688	2.0850
0.54	1.72231 ·	1.49784	0.35439	2.0998
0.56	1.80897	1.50468	0.55736	2.0799
0.58	1.89705 ·	1.50339	0.75628	2.0245
0.60	1.98503 ·	1.49396 ·	0.94170	1.9362
0.62	2.07146	1.47660 ·	1.1056	1.8202
0.64	2.15503 ·	1.45167 ·	1.2423	1.6833
0.66	2.23473	1.41970	1.3488	1.5334
0.68	2.30983	1.38127 ·	1.4250	1.3780
0.70	2.37989	1.33705 ·	1.4728	1.2234
0.72	2.44477 ·	1.28771	1.4956	1.0743
0.74	2.50457	1.23388	1.4975	0.93484
0.76	2.55953 ·	1.17619 ·	1.4829	0.80634
0.78	2.61007 ·	1.11521 ·	1.4560	0.68990
0.80	2.65666	1.05147	1.4205	0.58557
0.82	2.69980 ·	0.98542 ·	1.3796	0.49290
0.84	2.74003 ·	0.91749	1.3358	0.41106
0.86	2.77785	0.84803	1.2912	0.33919
0.88	2.81372	0.77736 ·	1.2475	0.27632
0.90	2.84807 ·	0.70577	1.2057	0.22158
0.92	2.88129	0.63346 ·	1.1668	0.17414
0.94	2.91369	0.56065	1.1313	0.13341
0.96	2.94554	0.48748	1.0997	0.09877
0.98	2.97706 ·	0.41408	1.0723	0.06978
1.00	3.00842 ·	0.34055	1.0492	0.04609
1.02	3.03975	0.26696 ·	1.0305	0.027467
1.04	3.07111	0.19337	1.0162	0.013702
1.06	3.10253 ·	0.11979	1.0064	0.004689
1.08	3.13402	+ 0.04624	1.0010	0.000350
1.10	3.16551 ·	— 0.02730	1.0001	0.000653
1.12	+ 3.19693 ·	— 0.10085	— 1.0036	— 0.005588



## Bahn 6.

$$E_0 = 1.4, K = 4.2.$$

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	+ 1.40000	0.00000	+ 0.16997	0.00000
0.04	1.40471	+ 0.13832 ·	0.16690	— 0.13685
0.08	1.41910 ·	0.27696	0.15694	0.27730
0.12	1.44405	0.41610	0.13751	0.42478
0.16	1.48104	0.55572	0.10386	0.58241
0.20	1.53226 ·	0.69538	+ 0.04823	0.75223
0.24	1.60071	0.83408	— 0.04090	0.93380
0.28	1.69005	0.96998 ·	0.17959	1.12140
0.32	1.80456	1.10011 ·	0.38652	1.29949
0.36	1.94832 ·	1.22054 ·	0.67884	1.43807
0.40	2.12430	1.32641 ·	1.06002	1.48960
0.44	2.33259 ·	1.41309	1.50197	1.39842
0.48	2.56984	1.47720	1.93795	1.12346
0.52	2.82891	1.51762 ·	2.27442	0.66787
0.56	3.10054 ·	1.53489 ·	2.42606	— 0.09080
0.60	+ 3.37471	+ 1.52965 ·	— 2.35126	+ 0.50821

## Bahn 7.

$$E_0 = 1.4, K = 4.9.$$

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	+ 1.40000	0.00000	+ 0.16997	0.00000
0.02	1.40111	+ 0.06714 ·	0.16925	— 0.06623
0.04	1.40445 ·	0.13431	0.16707	0.13285
0.06	1.41008 ·	0.20152 ·	0.16327	0.20028
0.08	1.41808	0.26878 ·	0.15765	0.26887
0.10	1.42855	0.33611	0.14986	0.33901
0.12	1.44165 ·	0.40348 ·	0.13940	0.41107
0.14	1.45757 ·	0.47088 ·	0.12575	0.48536
0.16	+ 1.47654	+ 0.53822	+ 0.10809	— 0.56207

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.18	+ 1.49881 ·	+ 0.60546 ·	+ 0.08552	— 0.64146
0.20	1.52471	0.67245 ·	0.05689	0.72351
0.22	1.55456	0.73905	+ 0.02088	0.80807
0.24	1.58877	0.80503	— 0.02412	0.89470
0.26	1.62774	0.87014	0.07985	0.98260
0.28	1.67192 ·	0.93405	0.14830	1.0704 ·
0.30	1.72177	0.99635 ·	0.23145	1.1563
0.32	1.77772	1.05660 ·	0.33122	1.2375
0.34	1.84016 ·	1.11428	0.44915	1.3106
0.36	1.90947	1.16880 ·	0.58621	1.3711
0.38	1.98573	1.21962	0.74203	1.4141
0.40	2.06909 ·	1.26607	0.91496	1.4340
0.42	2.15945	1.30757	1.1015	1.4250
0.44	2.25639 ·	1.34364 ·	1.2959	1.3825
0.46	2.35934	1.37395	1.4910 ·	1.3033
0.48	2.46750 ·	1.39818	1.6778	1.1862
0.50	2.58001	1.41621	1.8469	1.0328
0.52	2.69571	1.42811	1.9897	0.84762
0.54	2.81351	1.43400	2.0987 ·	0.63754
0.56	2.93230	1.43408 ·	2.1686 ·	0.41111
0.58	3.05097	1.42855	2.1970 ·	— 0.17835
0.60	3.16852	1.41762	2.1840	+ 0.05230
0.62	3.28398	1.40150	2.1319 ·	0.27108
0.64	3.39649	1.38032	2.0456	0.46958
0.66	3.50527 ·	1.35424 ·	1.9309	0.64309
0.68	3.60964 ·	1.32339 ·	1.7949	0.78724
0.70	3.70903 ·	1.28797 ·	1.6449	0.90016
0.72	3.80296	1.24816 ·	1.4880	0.98177
0.74	3.89108	1.20426 ·	1.3302	1.0336
0.76	3.97319	1.15660	1.1768 ·	1.0585
0.78	4.04913	1.10546 ·	1.0318	1.0597
0.80	4.11900	1.05132	0.89774	1.0412 ·
0.82	4.18283 ·	0.99451 ·	0.77625	1.0070 ·
0.84	+ 4.24086	+ 0.93550 ·	— 0.66796	+ 0.96042

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.86	+ 4.29332	+ 0.87460	— 0.57273	+ 0.90474
0.88	4.34048	0.81218	0.48999	0.84264
0.90	4.38259	0.74852	0.41888	0.77618
0.92	4.41999	0.68392	0.35832	0.70715
0.94	4.45297	0.61859	0.30719	0.63679
0.96	4.48176	0.55273	0.26440	0.56592
0.98	4.50665	0.48647	0.22894	0.49522
1.00	4.52784	0.41994	0.19992	0.42505
1.02	4.54554	0.35324	0.17655	0.35562
1.04	4.55991	0.28641	0.15815	0.28697
1.06	4.57108	0.21954	0.14424	0.21910
1.08	4.57916	0.15262	0.13439	0.15186
1.10	4.58426	0.08570	0.12826	0.08510
1.12	4.58639	+ 0.01877	0.12569	+ 0.01862
1.14	4.58559	— 0.04815	0.12660	— 0.04778
1.16	+ 4.58185	— 0.11507	— 0.13103	— 0.11434

Bahn 8.  
Periodisch.

$$E_0 = 1.4, K = 4.9188.$$

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	+ 1.40000	0.00000	+ 0.16997	0.00000
0.02	1.40111	+ 0.06709	0.16925	-- 0.06618
0.04	1.40445	0.13420	0.16706	0.13273
0.06	1.41006	0.20136	0.16329	0.20010
0.08	1.41805	0.26856	0.15767	0.26864
0.10	1.42850	0.33583	0.14990	0.33862
0.12	1.44159	0.40314	0.13946	0.41071
0.14	1.45752	0.47046	0.12578	0.48488
0.16	1.47642	0.53775	0.10819	0.56152
0.18	1.49865	0.60491	0.08567	0.64080
0.20	+ 1.52450	+ 0.67183	+ 0.05712	— 0.72273



$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.22	+ 1.55430	+ 0.73835	+ 0.02120	— 0.80718
0.24	1.58845	0.80424	— 0.02368	0.89366
0.26	1.62735	0.86926	0.07926	0.98138
0.28	1.67144	0.93308	0.14749	1.06905
0.30	1.72118	0.99529	0.23032	1.15480
0.32	1.77701	1.05544	0.32979	1.23587
0.34	1.83931	1.11302	0.44729	1.30882
0.36	1.90845	1.16743	0.58385	1.36933
0.38	1.98452	1.21813	0.73905	1.41257
0.40	2.06767	1.26446	0.91132	1.43237
0.42	2.15778	1.30585	1.09712	1.42387
0.44	2.25444	1.34181	1.29083	1.38178
0.46	2.35709	1.37199	1.48494	1.30350
0.48	2.46493	1.39610	1.67119	1.18722
0.50	2.57708	1.41400	1.83967	1.03528
0.52	2.69239	1.42577	1.98236	0.85138
0.54	2.80978	1.43153	2.09124	0.64304
0.56	2.92815	1.43148	2.16171	0.41794
0.58	3.04639	1.42581	2.19085	— 0.18635
0.60	3.16352	1.41476	2.17875	+ 0.04246
0.62	3.27855	1.39853	2.12795	0.25956
0.64	3.39064	1.37725	2.04305	0.45742
0.66	3.49902	1.35109	1.93013	0.63023
0.68	3.60302	1.32019	1.79584	0.77405
0.70	3.70209	1.28475	1.64759	0.88704
0.72	3.79574	1.24495	1.49217	0.96895
0.74	3.88362	1.20109	1.33590	1.02138
0.76	3.96554	1.15349	1.18368	1.04708
0.78	4.04139	1.10244	1.03948	1.04928
0.80	4.11112	1.04840	0.90611	1.03186
0.82	4.17491	0.99171	0.78508	0.99855
0.84	4.23294	0.93282	0.67699	0.95302
0.86	4.28542	0.87204	0.58180	0.89824
0.88	+ 4.33265	+ 0.80974	— 0.49898	+ 0.83697

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.90	+ 4.37485	+ 0.74621 ·	— 0.42772	+ 0.77130
0.92	4.41237	0.68173	0.36691	0.70290
0.94	4.44545 ·	0.61651	0.31551	0.63307
0.96	4.47437 ·	0.55075	0.27244	0.56269
0.98	4.49939 ·	0.48458	0.23669	0.49238
1.00	4.52072 ·	0.41813	0.20739	0.42253
1.02	4.53857 ·	0.35150	0.18372	0.35338
1.04	4.55306	0.28473 ·	0.16513	0.28494
1.06	4.56434 ·	0.21791 ·	0.15102	0.21724
1.08	4.57253	0.15104 ·	0.14097	0.15014
1.10	4.57774	0.08415 ·	0.13472	0.08349
1.12	4.57997	+ 0.01725 ·	0.13205	+ 0.01710
1.14	4.57926	— 0.04964 ·	0.13290	— 0.04922
1.16	+ 4.57561	— 0.11655	— 0.13728	— 0.11546

## Bahn 9.

$$E_0 = 1.4, K = 5.$$

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	+ 1.40000	0.00000	+ 0.16997	0.00000
0.04	1.40442	+ 0.13372 ·	0.16709	— 0.13227
0.08	1.41793	0.26760	0.15776	0.26764
0.12	1.44130 ·	0.40165 ·	0.13969	0.40908
0.16	1.47589	0.53569 ·	0.10869	0.55916
0.20	1.52362 ·	0.66915	+ 0.05812	0.71941
0.24	1.58706 ·	0.80086	— 0.02176	0.88912
0.28	1.66937	0.92890 ·	0.14401	1.06322
0.32	1.77395	1.05042 ·	0.32370	1.22874
0.36	1.90404	1.16150	0.57372	1.36156
0.40	2.06154	1.25750	0.89576	1.42542
0.44	2.24604	1.33388 ·	1.26868	1.37858
0.48	2.45379 ·	1.38708	1.64296	1.19138
0.52	+ 2.67803	+ 1.41568	— 1.95091	— 0.86664

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.56	+ 2.91026	+ 1.42021	- 2.13152	- 0.44666
0.60	3.14190	1.40242	2.15550	+ 0.00059
0.64	3.36538	1.36400	2.03176	0.40568
0.68	3.57445	1.30636	1.79900	0.71768
0.72	3.76449	1.23111	1.50945	0.91390
0.76	3.93249	1.14005	1.21189	0.99790
0.80	4.07712	1.03580	0.94120	0.99102
0.84	4.19876	0.92122	0.71500	0.92074
0.88	4.29885	0.79923	0.53718	0.81230
0.92	4.37942	0.67224	0.40353	0.68426
0.96	4.44248	0.54217	0.30681	0.54852
1.00	4.48995	0.41029	0.23944	0.41151
1.04	4.52336	0.27749	0.19518	0.27606
1.08	4.54389	0.14420	0.16945	0.14265
1.12	4.55223	+ 0.01072	0.15948	+ 0.01059
1.16	+ 4.54861	- 0.12288	- 0.16428	- 0.12154

Bahn 10.

$$E_0 = 1.4, K = 8.$$

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	+ 1.40000	0.00000	+ 0.16997	0.00000
0.04	1.40328	+ 0.11490	0.16783	- 0.11359
0.08	1.41328	0.22945	0.16101	0.22869
0.12	1.43050	0.34322	0.14816	0.34656
0.16	1.45573	0.45558	0.12694	0.46838
0.20	1.49016	0.56559	0.09378	0.59429
0.24	1.53513	0.67197	+ 0.04402	0.72323
0.28	1.59225	0.77290	- 0.02819	0.85198
0.32	1.66312	0.86590	0.12896	0.97407
0.36	1.74897	0.94808	0.26306	1.07927
0.40	1.85036	1.01605	0.43105	1.15353
0.44	+ 1.96668	+ 1.06687	- 0.62673	- 1.18197



$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.48	+ 2.09595	+ 1.09640	— 0.83410	— 1.15047
0.52	2.23486 ·	1.10412 ·	1.03174	1.05724
0.56	2.37951	1.08934 ·	1.19597	0.90996
0.60	2.52603	1.05334	1.31288	0.72710
0.64	2.67136 ·	0.99869 ·	1.37423	0.53156
0.68	2.81362 ·	0.92849	1.38494	0.34395
0.72	+ 2.95179 ·	+ 0.84623	— 1.35516	— 0.17940

## Bahn 11.

$$E_0 = 1.4, K = 10.$$

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	+ 1.40000	0.00000	+ 0.16997	0.00000
0.04	1.40245	+ 0.10044	0.16840	— 0.09918
0.08	1.40989 ·	0.20033	0.16343	0.19902
0.12	1.42266	0.29903	0.15424	0.30018
0.16	1.44127	0.39579 ·	0.13941	0.40281
0.20	1.46641	0.48966	0.11694	0.50669
0.24	1.49893	0.57939	0.08420	0.61079
0.28	1.53974 ·	0.66346	+ 0.03813	0.71288
0.32	1.58972	0.73998	— 0.02434	0.80922
0.36	1.64954	0.80678 ·	0.10568	0.89442
0.40	1.71949	0.86147	0.20660	0.96130
0.44	1.79931	0.90168	0.32503	1.00216
0.48	1.88811	0.92526 ·	0.45538	1.01000
0.52	1.98437	0.93071 ·	0.58889	0.98070
0.56	2.08631	0.91692	0.71515	0.91432
0.60	2.19210 ·	0.88499	0.82532	0.81728
0.64	+ 2.30032 ·	+ 0.83573	— 0.91314	— 0.69813

## Bahn 12.

$$E_0 = 1.52, K = 4.7.$$

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	+ 1.52000	0.00000	+ 0.05077	0.00000
0.04	1.52516	+ 0.13456	0.04604	— 0.13483
0.08	1.54089	0.26921	0.03099	0.27236
0.12	1.56795	0.40389	+ 0.00307	0.41496
0.16	1.60766	0.53834	— 0.04233	0.56434
0.20	1.66190	0.67187	0.11229	0.72060
0.24	1.73309	0.80327	0.21657	0.88074
0.28	1.82411	0.93058	0.36719	1.03664
0.32	1.93801	1.05099	0.57624	1.17173
0.36	2.07738	1.16094	0.85057	1.25903
0.40	2.24360	1.25648	1.18333	1.26241
0.44	2.43583	1.33397	1.54489	1.14568
0.48	2.65057	1.39092	1.88157	0.88875
0.52	2.88189	1.42629	2.12790	0.50370
0.56	3.12238	1.44011	2.22898	— 0.03828
0.60	3.36397	1.43253	2.15950	+ 0.43564
0.64	3.59847	1.40327	1.93587	0.84320
0.68	3.81811	1.35208	1.60793	1.12908
0.72	4.01635	1.27961	1.24177	1.27274
0.76	4.18895	1.18807	0.89615	1.28876
0.80	4.33445	1.08102	0.60646	1.21219
0.84	4.45381	0.96248	0.38356	1.08093
0.88	4.54953	0.83625	0.22222	0.92478
0.92	4.62468	0.70536	0.11031	0.76238
0.96	4.68228	0.57199	— 0.03513	0.60343
1.00	4.72493	0.43752	+ 0.01376	0.45157
1.04	4.75468	0.30272	0.04422	0.30709
1.08	4.77297	0.16794	0.06140	0.16843
1.12	4.78072	+ 0.03325	0.06832	+ 0.03318
1.16	+ 4.77831	— 0.10141	+ 0.06621	— 0.10137

## Bahn 13.

$$E_0 = 1.52, K = 4.74.$$

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	+ 1.52000	0.00000	+ 0.05077	0.00000
0.04	1.52515	+ 0.13432 ·	0.04604	— 0.13458
0.08	1.54084	0.26872	0.03103	0.27184
0.12	1.56784	0.40314	+ 0.00320	0.41415
0.16	1.60746	0.53729 ·	— 0.04208	0.56314
0.20	1.66155	0.67051	0.11178	0.71890
0.24	1.73253 ·	0.80155 ·	0.21559	0.87856
0.28	1.82326 ·	0.92843	0.36542	1.03386
0.32	1.93673	1.04838 ·	0.57315	1.16846
0.36	2.07552 ·	1.15784	0.84558	1.25560
0.40	2.24094 ·	1.25283	1.17576	1.25962
0.44	2.43218	1.32978 ·	1.53450	1.14500
0.48	2.64557	1.38613	1.86865	0.89222
0.52	2.87530 ·	1.42080 ·	2.11380	0.51299
0.56	3.11410	1.43396	2.21600	— 0.05438
0.60	3.35364	1.42576	2.15145	+ 0.41259
0.64	+ 3.58616	+ 1.39607	— 1.93513	+ 0.81534

## Bahn 14.

$$E_0 = 1.52, K = 4.8.$$

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	+ 1.52000	0.00000	+ 0.05077	0.00000
0.04	1.52513	+ 0.13396 ·	0.04606	— 0.13422
0.08	1.54077	0.26799	0.03110	0.27109
0.12	1.56768	0.40201	+ 0.00338	0.41293
0.16	1.60715	0.53572 ·	— 0.04169	0.56134
0.20	1.66102 ·	0.66845	0.11099	0.71642
0.24	1.73169 ·	0.79894	0.21411	0.87523
0.28	+ 1.82198	+ 0.92521 ·	— 0.36274	— 1.02962



$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.32	+ 1.93483	+ 1.04448	- 0.56858	- 1.16345
0.36	2.07273	1.15319	0.83809	1.25042
0.40	2.23695	1.24739	1.16442	1.25558
0.44	2.42658	1.32344	1.51867	1.14411
0.48	2.63805	1.37883	1.84904	0.89712
0.52	2.86546	1.41257	2.09261	0.52658
0.56	3.10145	1.42474	2.19692	- 0.07860
0.60	3.33815	1.41564	2.13894	+ 0.37851
0.64	3.56772	1.38529	1.93326	0.77413
0.68	3.78283	1.33366	1.62612	1.05622
0.72	3.97738	1.26152	1.27883	1.20457
0.76	4.14739	1.17098	0.94640	1.23103
0.80	4.29140	1.06534	0.66335	1.16696
0.84	4.41017	0.94839	0.44183	1.04737
0.88	4.50590	0.82372	0.27862	0.90054
0.92	4.58139	0.69426	0.16338	0.74496
0.96	4.63942	0.56213	0.08474	0.59062
1.00	4.68242	0.42872	0.03276	0.44177
1.04	4.71232	0.29484	- 0.00007	0.29913
1.08	4.73051	0.16087	+ 0.01836	0.16154
1.12	4.73782	+ 0.02695	0.02543	+ 0.02694
1.16	+ 4.73462	- 0.10697	+ 0.02235	- 0.10714

Bahn 15.

$$E_0 = 1.52, K = 4.85.$$

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	+ 1.52000	0.00000	+ 0.05077	0.00000
0.04	1.52512	+ 0.13367	0.04607	- 0.13393
0.08	1.54071	0.26738	0.03116	0.27046
0.12	1.56754	0.40107	+ 0.00353	0.41191
0.16	1.60689	0.53443	- 0.04137	0.55987
0.20	+ 1.66059	+ 0.66675	- 0.11036	- 0.71438

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.24	+ 1.73100	+ 0.79679	— 0.21289	— 0.87251
0.28	1.82090	0.92256	0.36053	1.02615
0.32	1.93320 ·	1.04125 ·	0.56471	1.15935
0.36	2.07037	1.14934	0.83186	1.24614
0.40	2.23359 ·	1.24286 ·	1.15499	1.25216
0.44	2.42191 ·	1.31821 ·	1.50568	1.14332
0.48	2.63177	1.37288	1.83297	0.90123
0.52	2.85725 ·	1.40585 ·	2.07526	0.53776
0.56	3.09107	1.41725 ·	2.18131	— 0.09806
0.60	3.32543	1.40746	2.12868	+ 0.35105
0.64	3.55266	1.37662	1.93143	0.74105
0.68	3.76561 ·	1.32483 ·	1.63390	1.02129
0.72	3.95842 ·	1.25289	1.29586	1.17175
0.76	4.12722 ·	1.16287	0.96982	1.20313
0.80	4.27056	1.05795	0.69005	1.14501
0.84	4.38908 ·	0.94181	0.46933	1.03101
0.88	4.48486 ·	0.81794 ·	0.30533	0.88873
0.92	4.56057	0.68921 ·	0.18859	0.73652
0.96	4.61886 ·	0.55773	0.10830	0.58453
1.00	4.66211 ·	0.42488	0.05487	0.43723
1.04	4.69217 ·	0.29149	0.02109	0.29557
1.08	4.71039	0.15796 ·	— 0.00202	0.15862
1.12	4.71760	+ 0.02444 ·	+ 0.00520	+ 0.02445
1.16	+ 4.71413	— 0.10905 ·	+ 0.00175	— 0.10928

Bahn 16.

Periodisch.

$$E_0 = 1.52, K = 4.8723.$$

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	+ 1.52000	0.00000	+ 0.05077	0.00000
0.04	1.52511	+ 0.13353	0.04608	— 0.13378
0.08	1.54068 ·	0.26711	0.03118	0.27017
0.12	+ 1.56748	+ 0.40065	+ 0.00359	— 0.41145

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.16	+ 1.60678	+ 0.53384	— 0.04123	— 0.55921
0.20	1.66039	0.66598	0.11007	0.71347
0.24	1.73068	0.79581	0.21232	0.87124
0.28	1.82042	0.92135	0.35954	1.02457
0.32	1.93249	1.03980	0.56302	1.15750
0.36	2.06932	1.14762	0.82908	1.24420
0.40	2.23210	1.24085	1.15084	1.25063
0.44	2.41986	1.31590	1.49993	1.14295
0.48	2.62903	1.37025	1.82596	0.90290
0.52	2.85368	1.40287	2.06757	0.54246
0.56	3.08655	1.41392	2.17435	— 0.10640
0.60	3.31992	1.40382	2.12390	+ 0.33926
0.64	3.54615	1.37274	1.93023	0.72677
0.68	3.75821	1.32083	1.63712	1.00609
0.72	3.95031	1.24894	1.30269	1.15737
0.76	4.11863	1.15909	0.97930	1.19075
0.80	4.26169	1.05440	0.70101	1.13500
0.84	4.38014	0.93854	0.48069	1.02331
0.88	4.47596	0.81496	0.31641	0.88296
0.92	4.55178	0.68647	0.19909	0.73211
0.96	4.61023	0.55518	0.11811	0.58110
1.00	4.65362	0.42250	0.06405	0.43444
1.04	4.68379	0.28923	0.02979	0.29319
1.08	4.70205	0.15580	0.01045	0.15642
1.12	4.70925	+ 0.02237	0.00314	+ 0.02238
1.16	+ 4.70571	— 0.11101	— 0.00672	— 0.11124

Bahn 17.

$$E_0 = 1.52, K = 4.875.$$

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
-0.00	+ 1.52000	0.00000	+ 0.05077	0.00000
0.04	1.52511	+ 0.13351	0.04608	— 0.13377
0.08	+ 1.54068	+ 0.26707	+ 0.03119	— 0.27014



$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.12	+ 1.56747 ·	+ 0.40059 ·	+ 0.00359	— 0.41139
0.16	1.60676 ·	0.53377	— 0.04121	0.55912
0.20	1.66037	0.66589	0.11004	0.71333
0.24	1.73065	0.79569 ·	0.21229	0.87110
0.28	1.82036 ·	0.92120	0.35941	1.02438
0.32	1.93240	1.03963	0.56281	1.15727
0.36	2.06919 ·	1.14741	0.82876	1.24399
0.40	2.23192 ·	1.24061	1.15032	1.25046
0.44	2.41961 ·	1.31562	1.49926	1.14291
0.48	2.62868 ·	1.36992 ·	1.82506	0.90313
0.52	2.85325	1.40251 ·	2.06668	0.54307
0.56	3.08602	1.41352 ·	2.17348	— 0.10741
0.60	3.31926 ·	1.40337 ·	2.12338	+ 0.33785
0.64	3.54537 ·	1.37226 ·	1.93013	0.72505
0.68	3.75733	1.32034 ·	1.63750	1.00428
0.72	3.94933 ·	1.24845 ·	1.30346	1.15565
0.76	4.11759	1.15861 ·	0.98044	1.18922
0.80	4.26061 ·	1.05397	0.70233	1.13379
0.84	4.37905	0.93815	0.48206	1.02239
0.88	4.47488	0.81460	0.31776	0.88224
0.92	4.55071 ·	0.68614 ·	0.20037	0.73160
0.96	4.60918	0.55489	0.11930	0.58069
1.00	4.65258	0.42222 ·	0.06519	0.43411
1.04	4.68276	0.28897 ·	0.03088	0.29288
1.08	4.70104	0.15556	0.01150	0.15618
1.12	4.70823 ·	+ 0.02215	0.00416	+ 0.02215
1.16	+ 4.70468	— 0.11123 ·	— 0.00777	— 0.11146

Bahn 18.

$$E_0 = 1.52, K = 4.9.$$

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.00	+ 1.52000	0.00000	+ 0.05077	0.00000
0.04	+ 1.52510 ·	+ 0.13336 ·	+ 0.04609	— 0.13362

$\psi$	$E$	$F$	$\xi$	$\eta$
0.08	+ 1.54066	+ 0.26677	+ 0.03121	— 0.26982
0.12	1.56741	0.40013	+ 0.00366	0.41089
0.16	1.60664	0.53312	— 0.04106	0.55838
0.20	1.66016	0.66503	0.10972	0.71230
0.24	1.73030	0.79461	0.21167	0.86973
0.28	1.81983	0.91987	0.35831	1.02266
0.32	1.93161	1.03802	0.56094	1.15524
0.36	2.06805	1.14551	0.82573	1.24186
0.40	2.23030	1.23841	1.14580	1.24878
0.44	2.41738	1.31310	1.49304	1.14247
0.48	2.62569	1.36706	1.81741	0.90499
0.52	2.84936	1.39928	2.05840	0.54819
0.56	3.08112	1.40990	2.16589	— 0.11639
0.60	3.31327	1.39938	2.11815	+ 0.32509
0.64	3.53825	1.36799	1.92869	0.70947
0.68	3.74918	1.31593	1.64059	0.98765
0.72	3.94035	1.24407	1.31075	1.13976
0.76	4.10801	1.15442	0.99087	1.17544
0.80	4.25070	1.05007	0.71448	1.12268
0.84	4.36900	0.93460	0.49473	1.01386
0.88	4.46486	0.81138	0.33018	0.87584
0.92	4.54081	0.68325	0.21217	0.72683
0.96	4.59942	0.55227	0.13036	0.57706
1.00	4.64296	0.41984	0.07557	0.43125
1.04	4.67325	0.28678	0.04076	0.29051
1.08	4.69158	0.15352	0.02106	0.15410
1.12	4.69876	+ 0.02022	0.01363	+ 0.02023
1.16	+ 4.69511	— 0.11304	— 0.01739	— 0.11327



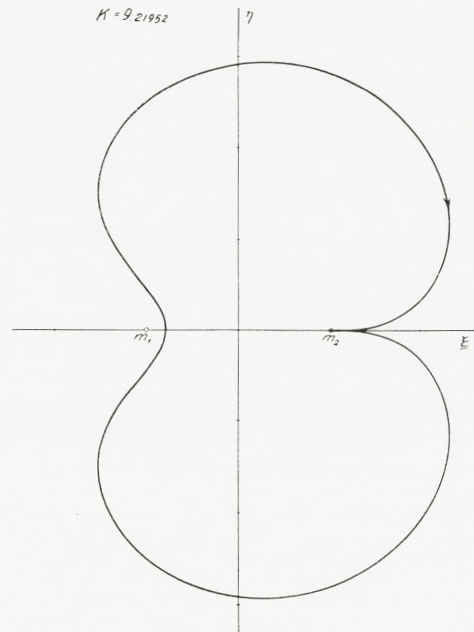


Fig. 1 →  
← 14  
↓ 21  
↑

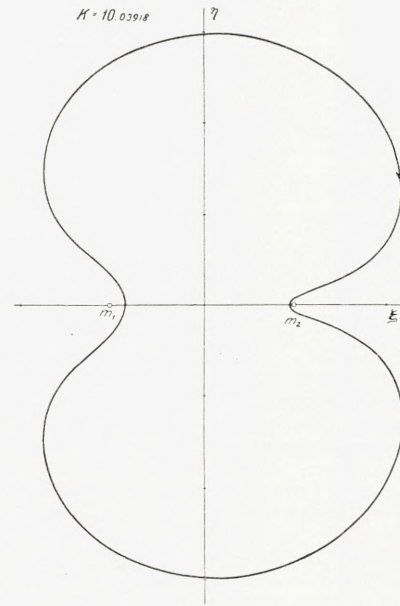


Fig. 2 →  
← 13

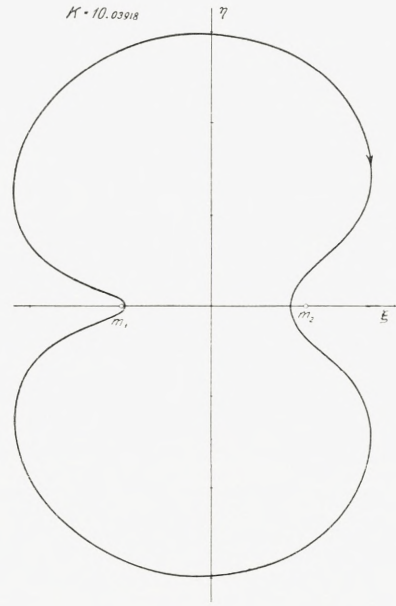


Fig. 3 →  
← 12

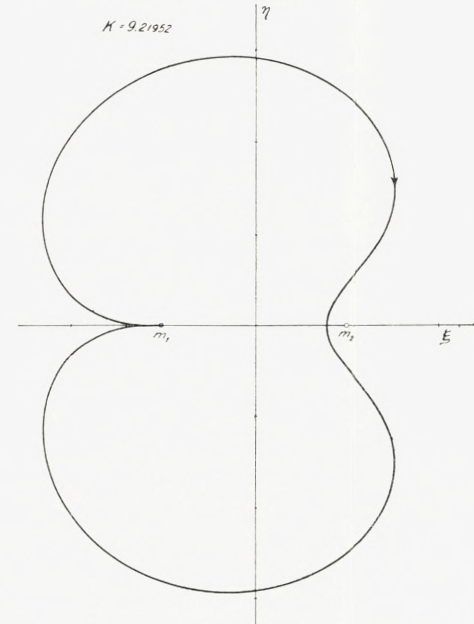


Fig. 4 →  
← 11

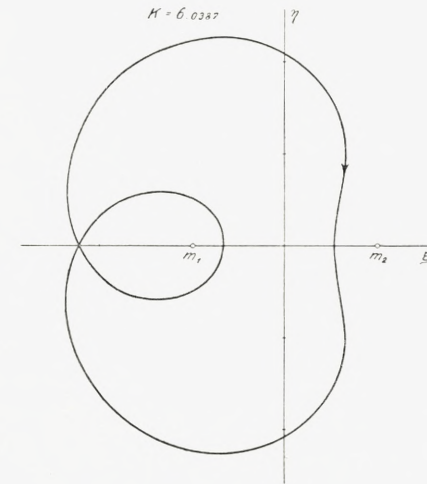


Fig. 5 →  
← 10

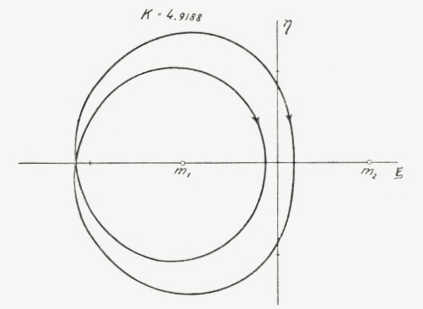


Fig. 6  
← ↓ 9  
↑

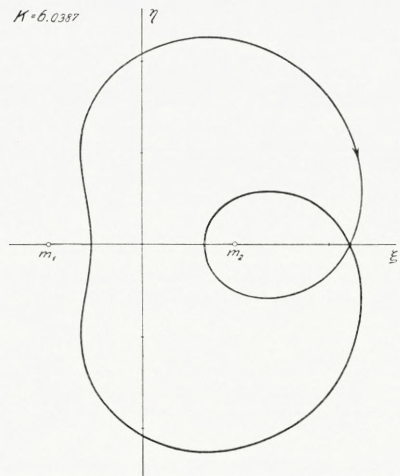


Fig. 15 ↓  
↑ →  
20 ←

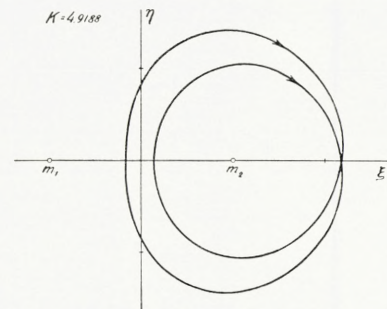


Fig. 16 →  
← 19

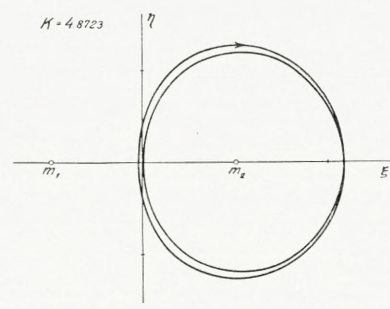


Fig. 17 ↓  
← 18

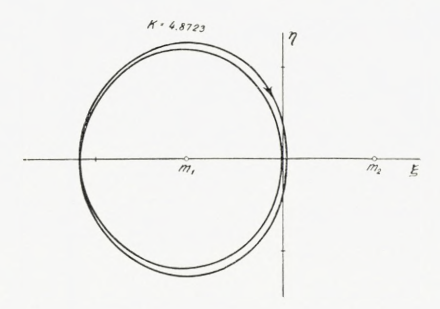


Fig. 7 ↓ ↑  
→ 8



Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.  
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **XII**, 12.

---

ÜBER DIE ELASTISCHE STREUUNG  
VON ELEKTRONEN IN ARGON  
UND NEON

VON

F. KALCKAR



KØBENHAVN

LEVIN & MUNKSGAARD

EJNAR MUNKSGAARD

1934

Printed in Denmark.  
Bianco Lunos Bogtrykkeri A/S.

## 1. Einleitung.

Die Streuung von langsamen Elektronen an schweren Atomen zeigt eine Reihe von Anomalien, welche vom Standpunkt der klassischen Mechanik aus schwierig zu verstehen sind. Zu diesen Anomalien gehört vor allem der von RAMSAUER entdeckte Effekt<sup>1</sup>, der darin besteht, dass der Wirkungsquerschnitt für gewisse Atome bei sehr kleinen Elektronengeschwindigkeiten ausserordentlich stark abnimmt. Eine allgemeine Erklärung dieses Phänomens mit Hilfe der Quantenmechanik ist zuerst in einer Arbeit von FAXÉN und HOLTSMARK<sup>2</sup> gegeben; später ist von HOLTSMARK eine Reihe von speziellen Problemen durchgerechnet und eine gute numerische Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen nachgewiesen.<sup>3</sup>

Ein anderer interessanter Effekt, welcher zuerst von ARNOT<sup>4</sup> nachgewiesen ist, besteht darin, dass die Winkelverteilung der gestreuten Elektronen bei einer bestimmten Geschwindigkeit Minima und Maxima aufweist, ähnlich wie man es in den Beugungserscheinungen der Optik bekommt. Aus den experimentellen Resultaten von ARNOT geht es schon hervor, dass man auch Anomalien in den

<sup>1</sup> A. RAMSAUER, *Ann. d. Phys.*, 72, 346, 1923.

<sup>2</sup> FAXÉN und HOLTSMARK, *Zs. f. Phys.*, 45, 307, 1927.

<sup>3</sup> HOLTSMARK, *Zs. f. Phys.*, 48, 231, 1928; 52, 485, 1929; 55, 437, 1929; 66, 49, 1930.

<sup>4</sup> ARNOT, *Proc. Roy. Soc.*, 130, 655, 1931; 133, 615, 1931; *Nature*, 130, 438, 1932. Siehe auch RAMSAUER und KOLLATH, *Ann. d. Phys.* 12, 5, 529; 12, 7, 87, 1932; und MOHR und NICOLL, *Proc. Roy. Soc.* 138, 230; 138, 469, 1932.



Kurven für die Streuintensität als Funktion der Geschwindigkeit zu erwarten hat, aber da seine Messungen nur Relativmessungen sind, so ist es schwierig die Intensitäten bei verschiedenen Geschwindigkeiten zu vergleichen. Neulich hat aber WERNER<sup>1</sup> eine experimentelle Methode ausgearbeitet, wodurch er direkt die Streuintensitäten für verschiedene Geschwindigkeiten, bei einem bestimmten Winkel (z. B.  $90^\circ$  oder  $135^\circ$ ) messen kann. Für Argon  $135^\circ$  bekommt er dann eine Kurve, die ein Minimum für 80 V. und ein Maximum für 180 V. zeigt. Ähnliche Minima und Maxima bekommt er in Neon bei  $90^\circ$ , während die Kurven für Argon bei  $90^\circ$  und für Neon bei  $135^\circ$  dagegen ziemlich glatt ohne besondere Anomalien verlaufen (siehe Fig. 4—7).

Die gewöhnliche Methode zur Behandlung von Stossproblemen ist die sogenannte Born'sche Näherungsmethode, die darin besteht, dass wir in nullter Näherung die Schrödingerfunktion des stossenden Elektrons als eine ebene Welle betrachten und dann durch sukzessive Approximationen die durch das Atomfeld verursachten Abweichungen davon bestimmen. Diese Methode können wir aber in unserem Fall nicht anwenden, weil für so langsame Elektronen die Deformation der Wellenfunktion im Atomfeld sehr wesentlich ist, so dass die Born'sche Näherungsmethode nicht konvergiert.

Eben um solche Stossprobleme zu behandeln, haben FAXÉN und HOLTSMARK<sup>2</sup> eine Methode entwickelt, mit deren Hilfe man die Wellenfunktion im statischen Atomfeld durch Reihenentwicklung nach Kugelfunktionen mit dem Atom-

<sup>1</sup> Nature. 131, 726, 1933. Siehe auch Proc. Roy. Soc., 134, 202, 1931 und 139, 113, 1933.

<sup>2</sup> FAXÉN und HOLTSMARK, Zs. f. Phys., 45, 307, 1927.

kern als Zentrum berechnen kann. Die zu jeder Kugelfunktion gehörige radiale Eigenfunktion berechnen wir mit Hilfe der sogenannten halbklassischen Methode, deren Anwendbarkeit in Stossproblemen zuerst von HENNEBERG<sup>1</sup> untersucht ist.

Wenn wir diese Eigenfunktionen anwenden, wird es sich zeigen, dass unsere Streukurven im wesentlichen denselben Verlauf haben wie die von WERNER experimentell gefundenen. Auch die Winkelverteilung der Streuintensität wird von unserer Theorie ganz gut wiedergegeben. Im letzten Teil der Arbeit werden wir den Einfluss des Feldverlaufs auf die Streukurven diskutieren.

## 2. Übersicht über die benutzte Methode.

Wir betrachten ein Elektron in einem statischen kugelsymmetrischen Feld, vernachlässigen also Austausch- und Polarisationserscheinungen. Die Schrödingergleichung heisst dann in Hartree'schen Einheiten:

$$(\mathcal{A} + k^2 + 2V) \psi = 0. \quad (1)$$

Hier bedeutet  $k^2$  die Energie des Elektrons, und  $V$  das Potentialfeld, in dem das Elektron sich bewegt (beide gemessen in Einheiten des Ionisierungspotentials von Wasserstoff). Die Lösung entwickeln wir nach Legendrefunktionen:

$$\psi = \sum_l \frac{1}{r} \psi_l P_l(\cos \theta), \quad (2)$$

wo  $\psi_l$  durch die Gleichung

$$\left( \frac{d^2}{dr^2} + k^2 + 2V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \psi_l = 0 \quad (3)$$

bestimmt wird.

<sup>1</sup> HENNEBERG, Die Naturwissenschaften, 20, 501, 1932; Zs. f. Phys., 83, 555, 1933.

Für neutrale Atome geht das Atomfeld für grosse  $r$  sehr schnell gegen Null, und wir bekommen für diejenige Lösung von (3), welche im Nullpunkt verschwindet, die asymptotische Form:

$$\psi_l^a = B_l \cos \left( kr + \delta_l - \frac{l+1}{2} \pi \right). \quad (4)$$

Hier bedeutet  $B_l$  eine komplexe Konstante, welche durch Randbedingungen im Unendlichen zu bestimmen ist, während  $\delta_l$  eine reelle Konstante ist, welche durch den Verlauf von  $V(r)$  gegeben wird;  $\delta_l$  ist ferner so definiert, dass sie verschwindet, wenn kein Feld vorhanden ist.

Eine angenäherte Lösung von (3) bekommen wir mit Hilfe der halbklassischen Methode in folgender Form:<sup>1</sup>

$$\psi_l = B_l \cos \left( \int_R^r \sqrt{k^2 + 2V(q) - \frac{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2}{q^2}} dq - \frac{\pi}{4} \right), \quad (5)$$

wo  $R$  die Nullstelle der Funktion unter dem Integralzeichen bedeutet. Für grosse  $r$  können wir (5) in der Form (4) schreiben, indem wir setzen:

$$\delta_l = \int_R^r \sqrt{k^2 + 2V(q) - \frac{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2}{q^2}} dq - \frac{\pi}{4} + \frac{l+1}{2} \pi - kr. \quad (6)$$

Da  $V(r)$  für grosse  $r$  schneller gegen Null geht als  $r^{-2}$ , so ist es für die numerische Berechnung von  $\delta_l$  bequem, (6) auf die folgende Form zu bringen:

<sup>1</sup> KRAMERS Zs. f. Phys., 39, 828, 1926.



$$\delta_l = \int_R^\infty \sqrt{k^2 + 2V(\rho) - \frac{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2}{\rho^2}} d\rho - \int_{R_0}^\infty \sqrt{k^2 - \frac{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2}{\rho^2}} d\rho \quad (7)$$

wo  $R_0$  die Nullstelle von  $\sqrt{k^2 - \frac{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2}{\rho^2}}$  bedeutet.<sup>1</sup>

Damit (5) eine brauchbare Annäherung darstellt, müssen wir fordern, dass die Funktion  $\Phi_l(r) = k^2 + 2V(r) - \frac{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2}{r^2}$  überall, ausser in der Nähe des Punktes  $r = R$  der folgenden Bedingung genügt:

$$\Phi_l^{-\frac{3}{4}} \left( \Phi_l^{-\frac{1}{4}} \right)'' \ll 1. \quad (8)$$

Für unser Geschwindigkeitsgebiet ist (8) überall erfüllt; dagegen kann man nicht die Lösung anwenden für Geschwindigkeiten in der Nähe des Ramsauermaximums, weil die Funktion  $\Phi_l$  hier für gewisse  $l$  in einem grossen Intervall von  $r$  sehr klein wird.

Um jetzt die  $B_l$  zu bekommen, und die Streuamplitude als Funktion von  $\theta$  zu bestimmen, müssen wir ausdrücken, dass  $\psi$  für grosse Abstände eine ebene Welle darstellt, worüber eine sphärisch ausstrahlende Welle überlagert ist. Also dass:

$$\psi \rightarrow e^{ikr \cos \theta} + \frac{1}{r} e^{ikr} F(\theta).$$

<sup>1</sup> Diese Umschreibung ist möglich, weil  $\int_{R_0}^r \sqrt{k^2 - \frac{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2}{\rho^2}} d\rho$  für grosse  $r$  gleich  $kr - \frac{l + \frac{1}{2}}{2} \pi$  wird.

<sup>2</sup> KRAMERS loc. cit.

Entwickeln wir die ebene Welle nach Kugelfunktionen, bekommen wir:

$$\sum \frac{1}{r} \psi_l^a P_l(\cos \theta) = \frac{1}{r} \left[ \sum_l i^l (2l+1) \frac{P_l(\cos \theta)}{2k} \left( e^{ikr - \pi \frac{l+1}{2}} + e^{-ikr + \pi \frac{l+1}{2}} \right) + e^{ikr} F(\theta) \right].$$

Setzen wir für  $\psi_l^a$  den Ausdruck (4) ein, so bekommen wir nach einfacher Rechnung<sup>1</sup>

$$B_l = \frac{1}{2k} (2l+1) i^l e^{i\delta_l} \quad (9)$$

und

$$F(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_l (2l+1) P_l(\cos \theta) \left( e^{2i\delta_l} - 1 \right). \quad (10)$$

Für  $\psi$  bekommen wir also

$$\psi = \frac{1}{2k} \frac{1}{r} \sum_l (2l+1) P_l \cos \theta i^l \left[ e^{ikr - i\pi \frac{l+1}{2} + 2i\delta_l} + e^{-ikr + i\pi \frac{l+1}{2}} \right].$$

Man sieht hieraus, dass  $2\delta_l$  die Phasenverschiebung der einfallenden und der reflektierten Welle  $l$ ter Ordnung darstellt. Diese Verschiebungen bestimmen nach (10) die Streuung, so dass die Streuung  $l$ ter Ordnung für  $2\delta_l = 2n\pi$  verschwindet und für  $2\delta_l = (2n+1)\pi$  maximal wird.

### 3. Anwendungen auf spezielle Streuprobleme.

Um jetzt die Streuintensität für verschiedene Winkel und verschiedene Geschwindigkeiten zu berechnen, müssen wir Formel (10) anwenden. Ist  $I_\theta$  die Intensität pro Raumwinkeleinheit des in der Richtung  $\theta$  gegen den Primärstrahl gestreuten Elektronenstroms, so ist diese Intensität gegeben

<sup>1</sup> Siehe z. B. ALLIS und MORSE, Zs. f. Phys., 70, 567, 1931.

durch das mit  $r^2$  multiplizierte Amplitudenquadrat der ausstrahlenden sphärischen Welle, dividiert durch das Amplitudenquadrat der ebenen Welle. Setzen wir die einfallende Intensität gleich eins (d. h. ein Elektron pro  $\text{cm}^2$  pro sek.) bekommen wir für  $I_\theta$ , indem wir erinnern, dass unsere Intensitäten bis jetzt in Hartreeschen Einheiten gerechnet sind:

$$I_\theta = |F(\theta)|^2 a^2 = \frac{a^2}{4k^2} \sum_{l,l'} (2l+1)(2l'+1) P_l P_{l'} \sin \delta_l \sin \delta_{l'} \cos(\delta_l - \delta_{l'}). \quad (11)$$

Hier bedeuten  $a$  den ersten Bohrschen Wasserstoffradius, und ist also gleich  $0,53 \cdot 10^{-8}$  cm. Die  $\delta_l$  berechnen wir mittels graphischer Integration aus Formel (7). Als Atomfeld benutzen wir für Argon das Hartreefeld, während wir für Neon, wo kein Hartreefeld berechnet ist, ein von HOLTSMARK<sup>1</sup> nach der Methode von PAULING<sup>2</sup> berechneten Feld benutzen.

In Fig. 1 sind für Argon die Integranden im Ausdruck (7) für verschiedene  $l$  als Funktion von  $r$  eingezeichnet.  $\delta_l$  ist dann der Unterschied zwischen den von den beiden Integranden gebildeten Flächen. Diese Integranden sind gewissermassen analog zum radialen Impuls in der klassischen Mechanik, abgesehen davon, dass hier  $\left(l + \frac{1}{2}\right)^2$  statt  $l^2$  steht. Für  $l = 0$  und  $l = 1$  dringt das Elektron klassisch tief in das Innere des Atoms ein; hier ist das Feld sehr stark, und wir bekommen daher für den ersten Integranden ein ausgeprägtes Maximum. Für  $l \geq 2$  dagegen dringt das Elektron klassisch überhaupt nicht in das Inneren ein, und die beiden Integranden werden daher nicht sehr verschieden.

<sup>1</sup> HOLTSMARK, Zs. f. Phys., 48, 231, 1928.

<sup>2</sup> PAULING, Proc. Roy. Soc., 114, 181, 1927.



In Fig. 2 und 3 sind für Argon und Neon die Kurven für  $\delta_l$  als Funktion der Geschwindigkeit eingezeichnet. Man sieht, dass  $\delta_l$  für  $l=0$  und  $l=1$  mit wachsender Geschwindigkeit immer abnimmt. Das bedeutet klassisch gesprochen, dass das Elektron mit wachsender Energie

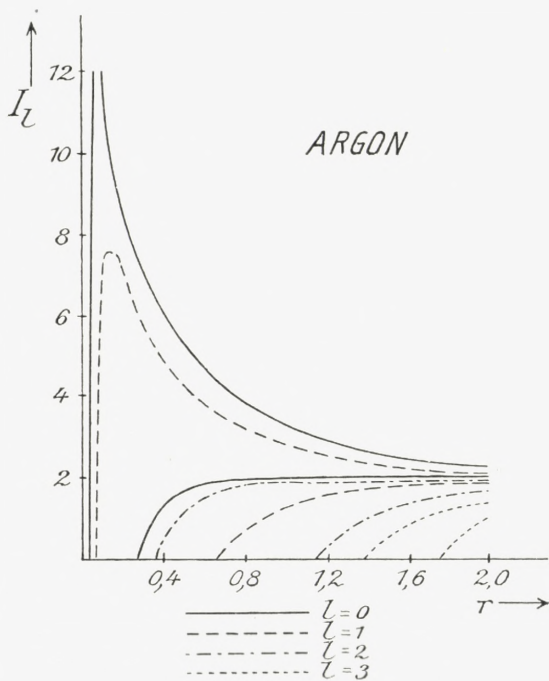


Fig. 1.

verhältnismässig weniger vom Atomfeld gestört wird. Für  $l \geq 2$  dagegen zeigt die Figur, dass die  $\delta_l$  jetzt für wachsende Geschwindigkeit erst zunehmen, dann ein Maximum erreichen und dann wieder abnehmen. Dieser Verlauf ist auch sehr verständlich, das bedeutet nämlich, dass die Elektronen mit grossem Impulsmoment zunächst mit wachsender Geschwindigkeit immer näher an den Atomkern kommen, und daher immer stärker vom Atomfeld gestört werden. Wenn aber die Elektronen so tief in das Atom-

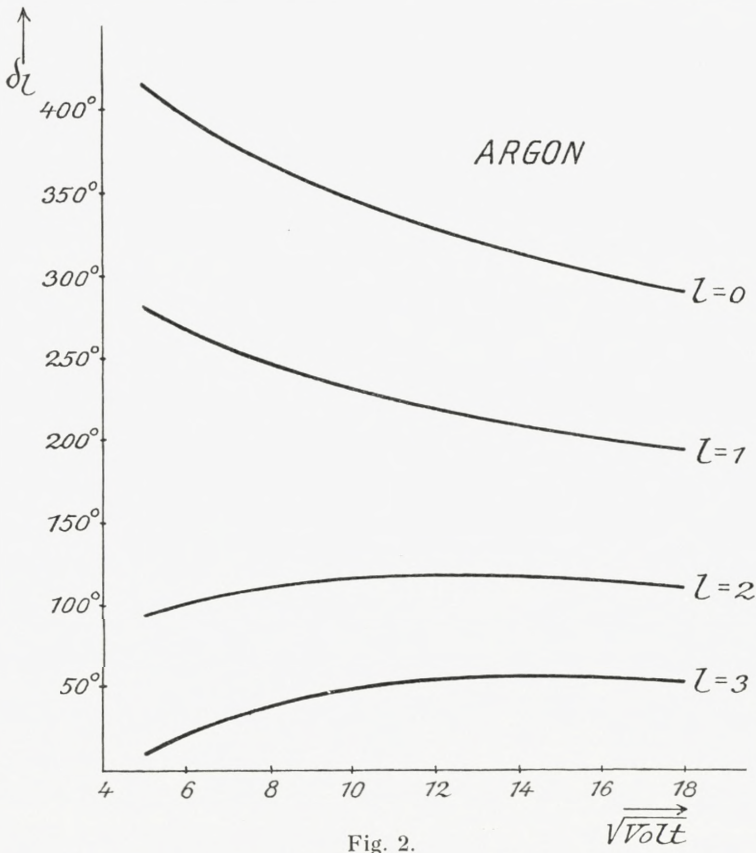


Fig. 2.

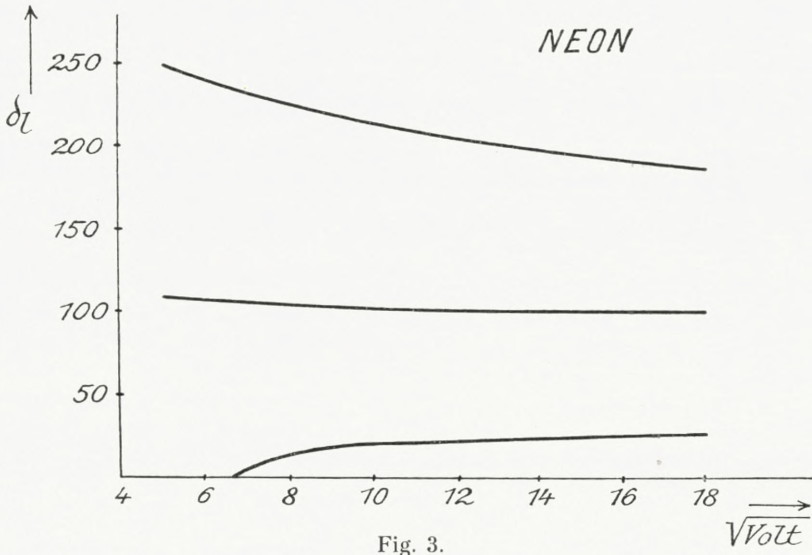


Fig. 3.

innere eindringen, dass sie bei Zunahme der Energie nur wenig tiefer eindringen können, dann wird die Abnahme der  $\delta_l$  wegen der wachsenden Energie grösser als die Zunahme wegen des Atomfeldes, und die  $\delta_l$  werden wieder abnehmen.

#### 4. Vergleich mit den Experimenten und Diskussion.

In Fig. 4—7 sind die theoretischen und die experimentellen Kurven für die Streuintensität in einer bestimmten Richtung als Funktion der Geschwindigkeit eingezeichnet. Man sieht, dass die Theorie mindestens qualitativ den Verlauf der experimentellen Kurven wiedergibt. Die Minima und Maxima in Argon bei  $135^\circ$  und in Neon bei  $90^\circ$  sind, wie die Rechnung zeigt, durch Interferenz zwischen Gliedern verschiedener Ordnung verursacht. Zum Beispiel ist das Minimum für Argon  $135^\circ$  im wesentlichen durch Interferenz zwischen den Gliedern nullter, erster und zweiter Ordnung hervorgerufen, während das Minimum in Neon für  $90^\circ$  durch Interferenz zwischen Gliedern von nullter und zweiter Ordnung hervorgerufen ist. Obwohl die Übereinstimmung also qualitativ in Ordnung ist, so gibt es doch gewisse Abweichungen zwischen der theoretischen und der experimentellen Kurve. Um zu untersuchen, welche Rolle die Wahl des Atomfeldes spielt, haben wir in Fig. 8—10 die experimentelle Winkelverteilung nach MOHR und NICOLL mit der aus der Theorie gefundene Winkelverteilung verglichen. Die theoretische Winkelverteilung ist sowohl für die oben genannten Atomfelder als auch für das Fermi-Feld<sup>1</sup> berechnet.

Aus der Kurve für Argon sieht man, dass weder das Fermifeld noch das Hartreefeld völlige Übereinstimmung

<sup>1</sup> E. FERMI, Zs. f. Phys., 48, 73, 1928.



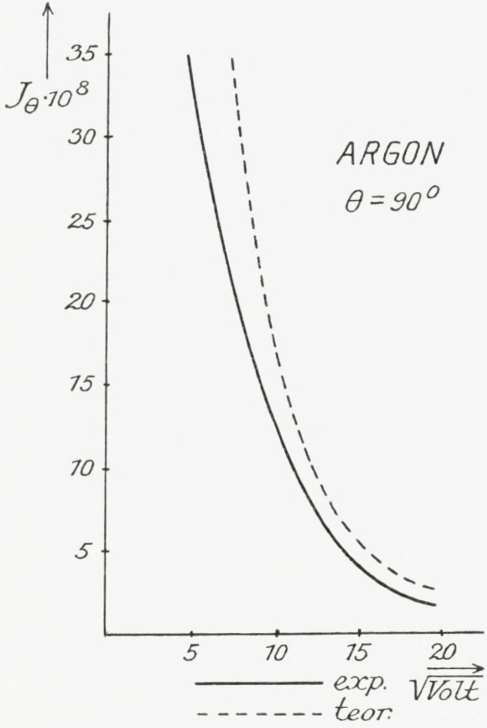


Fig. 4.

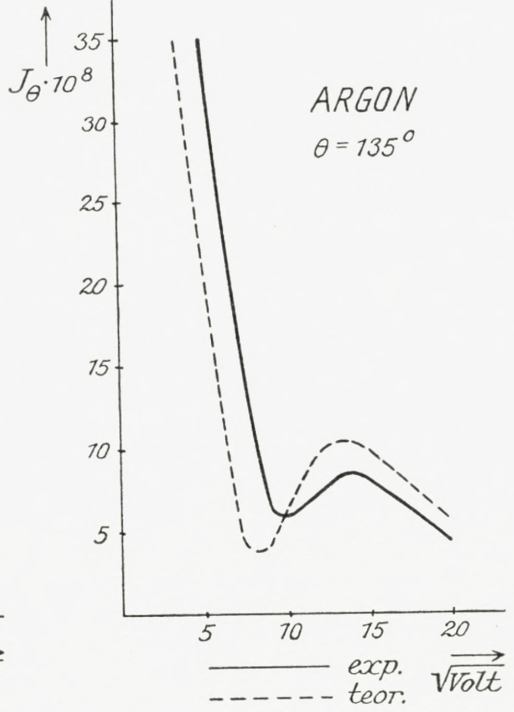


Fig. 5.

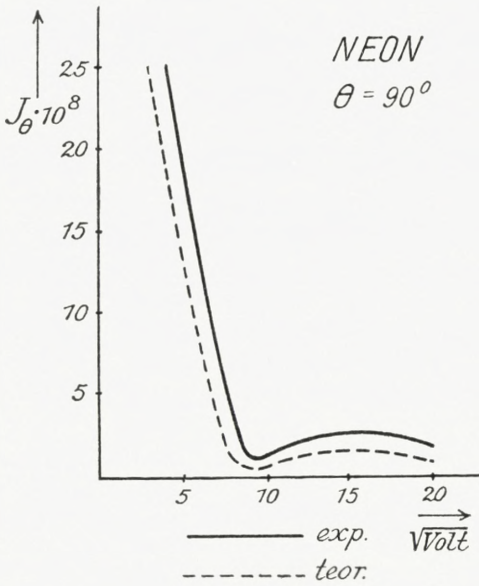


Fig. 6.

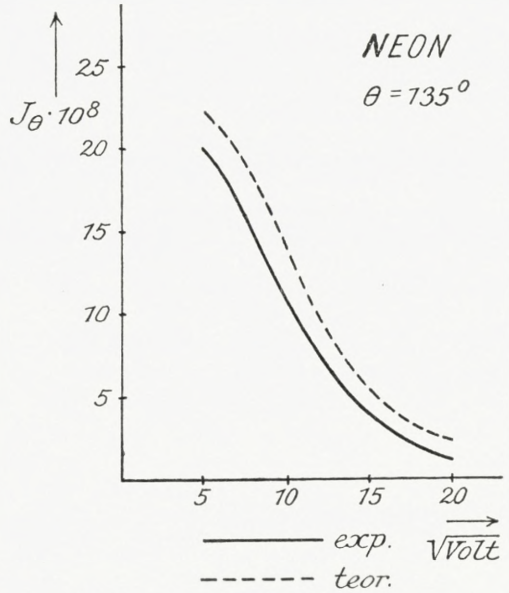


Fig. 7.

mit den Experimenten gibt. Es scheint vielmehr so, als ob das bestmögliche Feld einen Verlauf hat, welcher zwischen dem Verlauf des Hartreefeldes und des Fermifeldes liegt. Das ist aber auch sehr plausibel: Das Hartreefeld ist nämlich das Feld, welches mit Hilfe der Hartreeschen Ladungsverteilung eines ungestörten Atoms berechnet ist; in Stossproblemen ist es aber notwendig, die Rückwirkung des

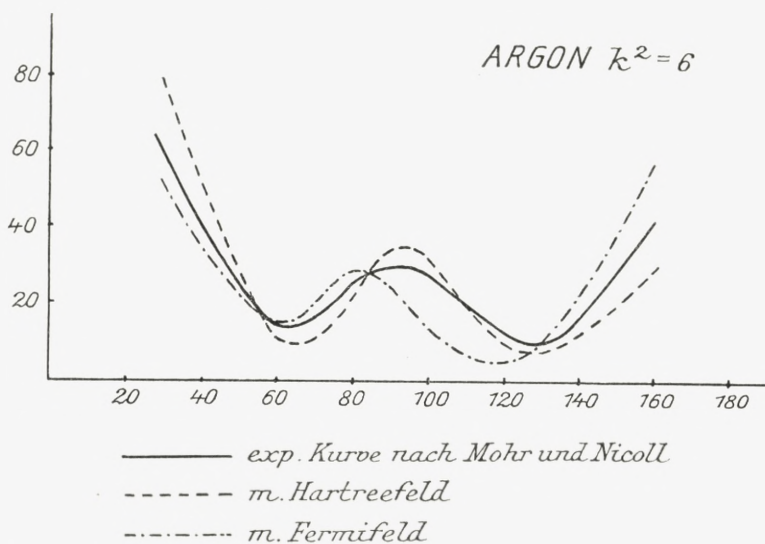


Fig. 8.

einfallenden Elektrons auf das Atomfeld zu berücksichtigen. Diese Polarisationswirkung bewirkt, dass das Atomfeld in grossen Abständen langsamer abnimmt als das Feld des ungestörten Atoms, und dadurch einen ähnlichen Verlauf zeigt, wie das Fermifeld, welches auch für grössere Abstände langsamer abnimmt als das Hartreefeld.

Bei Neon ist es, wie Fig. 9 und 10 zeigen, schwieriger, ein effektives Atomfeld anzugeben, denn für kleine Winkel ist das Fermifeld am besten, während das Paulingsche Feld für grössere Streuwinkel die beste Übereinstimmung mit

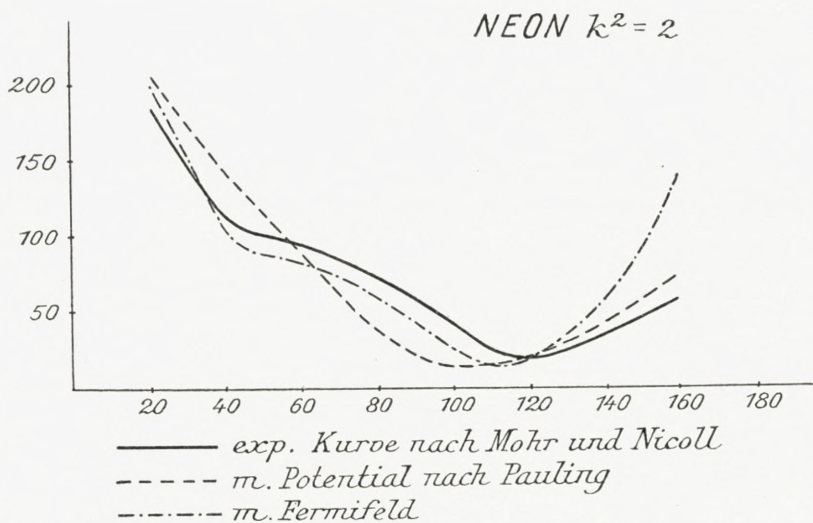


Fig. 9.

den Experimenten gibt. Es ist also für Neon unmöglich, ein statisches Atomfeld anzugeben, welches Übereinstimmung zwischen den theoretischen und den experimentellen Winkelverteilungen gibt. Das bedeutet offenbar, dass es für lang-

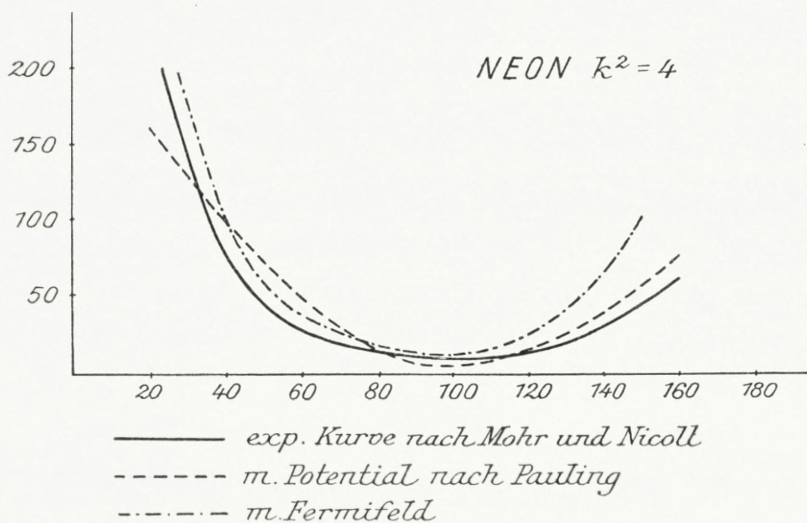


Fig. 10.



same Elektronen nicht erlaubt ist, das Streuproblem als ein Einkörperproblem zu behandeln, sondern dass es notwendig ist, die Möglichkeit von Austauscheffekten und unelastischen Stößen in der Theorie mitzubersücksichtigen.

Die allgemeine Theorie solcher Stossprobleme ist von MASSEY und MOHR<sup>1</sup> entwickelt; bis jetzt ist es aber nur für Wasserstoff und Helium gelungen, die numerischen Berechnungen durchzuführen. Ohne eine solche Theorie zu benutzen ist es aber, wenigstens für leichtere Atome, nicht möglich, eine genauere Analyse der Winkelverteilungskurven durchzuführen.

Die vorliegende Arbeit ist im Institut für theoretische Physik der Universität, Kopenhagen, ausgeführt. Herrn Prof. N. BOHR, Herrn Dr. CHR. MÖLLER und Herrn Dr. S. WERNER möchte ich gern für viele freundliche Ratschläge herzlichst danken.

<sup>1</sup> MASSEY und MOHR, Proc. Roy. Soc., 136, 289, 1932; 139, 187, 1933.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **XII**, 13.

---

ÜBER DIE ROLLE DER  
TABELLENTEXTE IN DER BABYLO-  
NISCHEN MATHEMATIK

VON

O. NEUGEBAUER



KØBENHAVN

LEVIN & MUNKSGAARD

EJNAR MUNKSGAARD

1934

Printed in Denmark.  
Bianco Lunos Bogtrykkeri A/S.



Bereits zu den ersten Erkenntnissen der Assyriologie gehört die Einsicht, dass in Babylonien ein sexagesimales Zahlensystem in Gebrauch war. HINCKS bemerkte dies 1854 an einem kleinen astronomischen Text und im gleichen Jahr wurden (in Senkereh = Larsa) auch schon Bruchstücke mathematischer Tabellentexte aufgefunden, die u. a. Listen von Quadraten und Kuben der ganzen Zahlen enthielten. Das Material an derartigen »Tabellentexten« hat sich dann dauernd vermehrt<sup>1</sup>, insbesondere durch die von Hilprecht 1906 publizierten Funde aus Nippur<sup>2</sup>.

Indessen wurden 1900 auch schon zwei umfangreichere Texte in Part IX der »Cuneiform Texts from babylonian tablets . . . in the British Museum« in Autographie publiziert, die offenbar sehr viel weitergehenden mathematischen Inhalt hatten, als blosse Zahlentabellen einfach übersehbarer Gesetzmässigkeit; aber es blieb bis auf weiteres bei der lakonischen Notiz der »Cuneiform Texts«: »Two early Semitic Babylonian texts, undated, one of which is illustrated with geometrical figures«. Den ersten Vorstoss zur Erklärung solcher »eigentlich mathematischen Texte«

<sup>1</sup> Mir sind heute über 150 solcher Texte bekannt (allerdings darunter eine grosse Anzahl unpubliziert). Einzelheiten des gesamten mir zugänglich gewordenen Materials hoffe ich demnächst in meiner Edition »Mathematische Keilschrift-Texte« (zitiert als MKT) Quellen u. Studien zur Geschichte der Mathematik (zitiert QS) Abtlg. A Bd. 3 vorlegen zu können. Für die Tabellentexte vgl. dort Kap. I.

<sup>2</sup> The Babylonian Expedition of the Univ. of Pennsylvania. Ser. A vol. XX, 1.

machte E. F. WEIDNER durch die Diskussion eines kleinen Abschnittes eines Textes der Berliner Museen in der Orientalistischen Literaturzeitung 1916, indem er nachwies, dass es sich dort um die Berechnung einer (irrationalen) Rechtecksdiagonale handle<sup>1</sup>. Trotz dieses Erfolges schien die Erforschung dieses Zweiges der Keilschriftliteratur neuerdings in Stocken kommen zu sollen, denn es blieb bis 1928 im Wesentlichen bei diesem Stand der Dinge<sup>2</sup>. Erst in diesem Jahre wurde nämlich ein neuer Versuch unternommen, »eigentlich mathematische Keilschrifttexte« zu verstehen: C. FRANK publizierte »Strassburger Keilschrifttexte in sumerischer und babylonischer Sprache«<sup>3</sup>, darunter auch sechs mathematische Texte und zwar nicht nur in Autographie, sondern auch in Umschrift und mit Übersetzungsversuchen. Unmittelbar an diese Veröffentlichung schlossen sich die ersten Arbeiten von STRUVE, SCHUSTER und mir an (sämtlich in den QS erschienen), die ihrerseits die Basis für die Aufrollung des ganzen Fragenkreises der babylonischen Mathematik gegeben haben durch Arbeiten von THUREAUDANGIN, WASCHOW, mir u. a.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Es ist der Text VAT 6598. Unmittelbar an Weidner anknüpfend haben noch UNGNAD und ZIMMERN Einzelheiten geklärt und hinzugefügt. Für die endgültige Diskussion dieses Abschnittes vgl. Arch. f. Orientforschg. 7 (1931) 90 ff., für den Gesamttext MKT Kap. VI.

<sup>2</sup> Zu nennen ist nur noch die schöne Untersuchung von GADD »Forms and Colours« in Rev. d'Assyr. 19 (1922), die einen mathematischen Aufgabentext aus London mit symmetrischen Figuren analysierte und für terminologische Einzelfragen interessante Ergebnisse lieferte, nichts aber für das rein Mathematische, von dem man sich damals noch unmöglich ein angemessenes Bild machen konnte. Auf die mathematischen Einzelheiten dieses Textes werde ich in MKT Kap. III eingehen (BM 15285). Ich halte diesen Text für nicht unwichtig für die Geschichte des antiken Quadraturenproblems.

<sup>3</sup> Schriften d. Strassburger Wiss. Ges. i. Heidelberg, NF Heft 9 (1928).

<sup>4</sup> Seit 1929 in den QS, seit 1931 im Arch. f. Orientf., seit 1932 in der Rev. d'Assyriologie.

Dass die Frankschen Interpretationsversuche seiner Texte in entscheidenden Punkten als misslungen angesehen werden müssen, hat seine Ursache gewissermassen in einem zufälligen Missgeschick, unter dem die Interpretation aller mathematischen Zeugnisse aus Babylonien fast von Anfang an litt. Man hatte zwar den sexagesimalen Aufbau des Zahlensystems erkannt, ebenso seinen Stellenwertcharakter, denn Hincks las ja richtig 1,20 als 80 und 1,36 als 96 u. s. w., und man merkte auch bald, dass diese Stellenwertbezeichnung keine absolute war, dass z. B. »30« sowohl für 30 wie für  $\frac{30}{60} = \frac{1}{2}$  stehen konnte, wie auch für  $30 \cdot 60 = 1800$  u. s. w. — aber man erkannte nicht, dass diese Unbestimmtheit nicht nur als Mangel des Systems betrachtet werden musste, sondern gerade umgekehrt ein ideales mathematisches Hilfsmittel des praktischen Rechnens bildete. So kam Hilprecht auf die unglückliche Idee, diesen »Mangel« gewaltsam weginterpretieren zu müssen, indem er nicht nur alle Keilschriftzahlen grundsätzlich als ganze Zahlen las, sondern einen Zusammenhang der »Platonischen Zahl« mit seinen Tabellentexten annahm und daher die Zahlen:

2	30
3	20
4	15 u. s. w.

in einer harmlosen Reziprokentabelle als

2	6480000
3	4320000
4	3240000 u. s. w.

las, weil »all the numbers . . . are devisors of 1296000« d. h. von  $60^4$ , der »Platonischen Zahl«. Es ist erstaunlich



zu sehen, mit welchem Enthusiasmus diese absurde Theorie Aufnahme gefunden hat. Trotz des Widerspruches einiger französischer und deutscher Assyriologen hat sie weiteste Verbreitung gefunden und ist auch heute noch nicht ganz verschwunden. Ihr ist es wohl in erster Linie zuzuschreiben, dass man sich von dem Getriebe der babylonischen Mathematik ein völlig falsches Bild machen konnte, obwohl man bereits eines ihrer wichtigsten Instrumente, eben die Tabellentexte, voll vor Augen hatte. Es schien eben auch die Relation der babylonischen Kultur zur Mathematik wesentlich bestimmt durch Mystik und Magie. So ging man naturgemäss auch unter ganz falschen Voraussetzungen an die eigentlich mathematischen Texte heran und konnte sie für unbeholfene und unkorrekte Schüler-Versuche halten, selbst wenn man nicht mehr direkt an diese »pythagoreisch-platonischen« Zahlenspekulationen glauben wollte.

Dass der tatsächliche Sachverhalt ein gänzlich anderer ist, hat sich ja indessen mit aller Deutlichkeit herausgestellt. Das überraschende an den neuen Ergebnissen ist dabei natürlich nicht, dass die babylonischen mathematischen Texte doch ein sinnvolles und mathematisch consequentes Gebäude bilden — das hätte man ruhig a priori annehmen dürfen — sondern, dass diese babylonische Mathematik in ihrem Typus so völlig anders aufgebaut ist, als etwa die gleichzeitige ägyptische oder die zeitlich anschliessende griechische. Sie ist, wie sich eben in den letzten Jahren gezeigt hat, nicht nur eine sehr hoch entwickelte Mathematik, sondern sie ist in wirklich erstaunlichem Masse »algebraisch« orientiert<sup>1</sup>.

Dass dabei dem idealen babylonischen Zahlensystem

<sup>1</sup> Vgl. z. B. meine »Studien zur Geschichte der antiken Algebra I« QS B 2.

eine wesentliche geschichtliche Rolle zufällt, ist mir nicht zweifelhaft. Ist die babylonische Mathematik doch auf mindestens  $2^{1/2}$  Jahrtausende hinaus die einzige, die über eine Zahlenbezeichnung verfügt, mit der man nicht nur zählen kann, sondern auch unmittelbar rechnen, d. h. genau so direkt multiplizieren und dividieren mit den Zahlen selbst, wie wir heute, und unter Vermeidung aller langwierigen und im Grunde unsachgemässen Umwege, wie das »Rechenbrett« bei Griechen, Römern und im Mittelalter<sup>1</sup>. Trotz, oder wegen dieser Brauchbarkeit des babylonischen Zahlensystems spielen hier die Tabellentexte eine wesentliche Rolle. Wenn man etwa die aegyptische Mathematik untersucht, so kann man dort sehr deutlich erkennen, dass das Rechnen an sich, insbesondere die Bruchrechnung, noch als wesentliche Schwierigkeit wirkt und jedes Vordringen zu einer eigentlichen mathematischen Problemstellung im heutigen Sinne praktisch unmöglich macht, weil sozusagen noch die Ausdrucksmittel selbst fehlen. Im babylonischen ist dies grundsätzlich anders: dort ist das Operieren mit den Zahlen als solchen längst kein Problem mehr<sup>2</sup>, dort ist das Rechnen

<sup>1</sup> Man muss immer wieder darauf hinweisen, dass das wirklich Interessante am babylonischen »Sexagesimalsystem« nicht die ungewöhnliche Basis 60 ist, sondern das historische Unikum des Stellenwertes der Zahlzeichen. So sind alle Theorien des Sexagesimalsystems, die immer nur die Basis 60 motivieren wollen und dabei ganz übersehen, dass sie gleichzeitig einen historisch und ideenmässig viel wesentlicheren Punkt mit zu erfassen haben, nämlich die Positionsschreibung, von vorneherein zum Scheitern verurteilt.

<sup>2</sup> In einer Reihe von Arbeiten über »Sexagesimalsystem und babylonische Bruchrechnung« (QS B 1 und 2) habe ich gezeigt, dass dieser Zustand keineswegs vom Himmel gefallen ist, sondern dass man noch sehr wohl erkennen kann, wie auch in diesem Kulturkreis zunächst dieselben Schwierigkeiten bestanden haben, wie im aegyptischen. Die Anordnung der »Multiplikationstabellen« ist nämlich eine solche, dass sie zunächst nicht für die Aufsuchung beliebiger Produkte  $ab$  ganzer Zahlen  $a$  und  $b$  eingerichtet waren, sondern für die Aufsuchung der Vielfachen der



bereits ein wirkliches Hilfsmittel, nicht ein Hemmnis, in der Lösung mathematischer Fragen, etwa der Bestimmung von Unbekannten, die einem Gleichungssystem genügen sollen. In dieser Phase haben naturgemäss auch Tabellentexte ihren guten Sinn: ist das Rechnen nicht mehr Problem, sondern nur noch Mittel der Mathematik, dann liegt es nahe, sich das Rechnen selbst so sehr zu vereinfachen als möglich. Systematisch angelegte Multiplikationstabellen, Reziprokenlisten u. s. w. gestatten dann, alles nicht mehr Wesentliche ein für alle Mal aus dem Gang der eigentlich mathematischen Überlegung auszuschalten. So kann man die bisherigen Ergebnisse etwa folgendermassen zusammenfassen: Die babylonische Mathematik ist besonders in algebraischer Richtung erstaunlich weit entwickelt, viel weiter als es aus aegyptischen und selbst griechischen Analogien zu erwarten war. Die Durchführung aller numerischen Rechnungen wird durch ein wohlgeordnetes System von Tabellentexten erledigt.

Ich habe diese Betrachtungsweise mit Absicht auf diese knappe Formulierung gebracht, weil ich glaube, dass auch damit der tatsächliche Sachverhalt noch nicht richtig beschrieben ist, sondern dass wir neuerdings vor einer prinzipiell äusserst wichtigen neuen Phase in der Gesamteinschätzung der babylonischen Mathematik stehen. Um nochmals die Sachlage zu formulieren: der Bereich der babylonischen Mathematik schien uns bisher in zwei grosse Gruppen zu zerfallen: »eigentlich mathematische Texte«

Brüche  $\frac{1}{a}$  mit endlicher Sexagesimalbruchdarstellung. Da aber dank der Unbestimmtheit des Stellenwertes  $\frac{1}{a} = \bar{a}$  auch immer als ganze Zahl gefasst werden kann, so lässt sich das System von Tabellen für  $\bar{a}b$  auch leicht zu einem System echter Multiplikationstabellen ausgestalten.



und »Tabellen-Texte«. Gewiss haben beide Gruppen ihre lange Geschichte und je tiefer man sie zurückverfolgt, desto mehr nähern sich die Typen einander, desto kausaler sind sie miteinander verknüpft; aber in ihrer endgültigen Gestalt stehen sie doch als gänzlich ungleiche Partner nebeneinander — »Rechenknechte« hat man sehr anschaulich zu den Tabellentexten gesagt. Zweifel an der Richtigkeit dieser Gegenüberstellung haben sich bei mir schon eingestellt, als sich zeigte, dass man kubische Gleichungen der speziellen Form  $x^3 + x^2 = a$  dadurch löste, dass man Tabellen für  $n^3 + n^2$  ( $n$  ganz) herstellte<sup>1</sup>. Gewiss war von vorneherein klar, dass für uns das eigentlich Interessante an diesen Beispielen die Lösungsmethode ist, aber man konnte doch daran denken, das Gewicht nach wie vor auf den algebraischen Sachverhalt der Gleichungsauflösung zu legen, d. h. dieses Eingreifen eines Tabellentextes als einen aus der Natur des speziellen algebraischen Problems herstammenden Sonderfall aufzufassen. Ich glaube jetzt sagen zu können, dass diese Auffassung zu eng ist, dass vielmehr Tabellentexte grundsätzlich als ein der »eigentlichen« babylonischen Mathematik angehöriges Element aufgefasst werden müssen, d. h. nicht als ein prinzipiell ausschaltbares Abkürzungsmittel des Rechnens, sondern sozusagen als »erlaubtes Konstruktionsmittel«, das jederzeit wesent-

<sup>1</sup> Vgl. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl. 1933, 316 ff. sowie QS B 2, 303 (1932). Ich benutze die Gelegenheit, um zwei Irrtümer aus der erstgenannten Arbeit zu berichtigen. a) In Anm. 1 ist zu Unrecht behauptet, dass  $xy$  als »Querschnitt« RI bezeichnet sei; man hat vielmehr  $qaqari^i$  »Fläche« zu lesen (vgl. dazu auch eine demnächst erscheinende Arbeit im Arch. f. Orientf. 9). b) Bezeichnet man auf S. 319 u.  $xyz + xy$  als  $a$  und  $x \pm y$  als  $b$ , so hat die vorletzte Gleichung zu lauten:

$$\frac{\mu x^2 y + xy}{\mu b^3} = \frac{x}{b} \cdot \frac{y}{b} \cdot \frac{z + 1}{\mu b} \quad \text{u. s. w.}$$

lich in den Gang einer mathematischen Überlegung eingreifen kann.

Es ist klar, dass ich hier nicht mehr die bekannten Tabellentexte zur Multiplikation und Division meine, denn deren Rolle als reine Rechenhilfen liegt selbstverständlich fest. Was ich sagen will ist vielmehr, dass wir heute erst am Anfang unserer Kenntnisse von dem System der babylonischen Tabellentexte stehen, dass wir zwar die einfachsten Typen kennen und in ihrer Funktion verstehen, dass aber darüber hinaus noch gänzlich anders gebaute Tabellentypen existiert haben müssen. Einstweilen ist uns erst ein Exemplar dieser neuen Gattung bekannt, nämlich eben die Tabelle für  $n^2 + n^3$  deren Funktion wir plötzlich nachher verstanden haben durch die Auffindung eines Textes, der gewisse kubische Gleichungen auf  $x^2 + x^3 = a$  reduziert. Aber wir wissen bereits nicht mehr, wie die Auflösung der allgemeinen kubischen Gleichungen dieses Textes vor sich gehen kann<sup>1</sup>, obwohl sie sicherlich auch wieder über Tabellentexte führen muss. Es hat gar keinen Sinn, an Hand dieses einen Textes wirklich abschliessendes über die Lösungsverfahren kubischer Gleichungen sagen zu wollen, wenn man bedenkt, mit welchem ungeheuren Material man eigentlich wird operieren müssen, um wirklich Einblicke in die babylonische Mathematik erwarten zu dürfen. Ich kenne z. B. seit kurzem 4 Tafeln einer Serie, die mindestens 10 Tafeln umfasst haben muss und die mindestens 400 (!) Beispiele ganz spezieller Typen quadratischer und biquadratischer Gleichungen enthalten hat<sup>2</sup>. Man kann daran

<sup>1</sup> Vgl. l. c. Anm. 10, S. 320, sowie MKT Kap. III (BM 85200 + VAT 6599).

<sup>2</sup> Die Publikation und detaillierte Bearbeitung erscheint in MKT Kap. VII.



abschätzen, mit welcher Gründlichkeit die babylonische Mathematik ihre Aufgaben gruppiert und eingeübt hat und erst an Hand solcher Serien wird man im Stande sein, auch über die Lösungsverfahren bei anderen Aufgabengruppen etwas andgültiges feststellen zu können.

Im Falle der kubischen Gleichungen ging unsere Kenntnis von eigentlich mathematischen Texten und Tabellentexten noch nicht allzu prinzipiell auseinander. Dies hat sich seither, wie mir scheint, verschoben. In QS 2, 304 habe ich schon kurz auf die Existenz von Zins- und Zinseszinsrechnungen hingewiesen. Die nähere Untersuchung dieser Texte hat nun u. a. zweierlei ergeben: erstens, dass auf Grund der Relation  $K = 2^n a$  die zwischen Anfangskapital  $a$ , Endkapital  $K$  und Zeit  $n$  (es handelt sich um eine spezielle Normierung, deren Diskussion hier zu weit führen würde<sup>1</sup>) besteht, nicht nur  $K$  aus  $a$  und  $n$ , sondern auch  $n$  aus  $K$  und  $a$  bestimmt wird, d. h. also, dass man ein Problem stellt und löst, das im Prinzip auf die Umkehrung der Exponentialfunktionen  $c^x$  also auf den »Logarithmus« hinauskommt — und dass zweitens die letzte Aufgabe offenbar wieder durch Rekursion auf Tabellentexte gelöst wird, wie es ja auch in der Tat im Wesen des Problems liegt.

Ich möchte in dieser vorläufigen Mitteilung nicht auf die Einzelheiten des Textes eingehen, umsomehr, als ich sie ja bald mit dem ganzen übrigen Material der MKT vorlegen zu können hoffe. Hervorheben möchte ich nur, dass hier wie bei den kubischen Gleichungen die Bezugnahme auf die Lösungszahlen der Aufgabe durch einen terminus technicus geschieht, der nunmehr schon eine

<sup>1</sup> Einzelheiten in MKT Kap. VI, VAT 8521 und 8528.



ganze Gruppe wichtiger Tabellentexte zusammenschliesst<sup>1</sup>: Quadrate und Quadratwurzeln, Kuben und Kubikwurzeln,  $n$  in  $n^2 + n^3$ , so dass ich geradezu so weit gehen möchte, hier den gemeinsamen Hinweis auf die Aufgabe der Bestimmung einer Umkehrfunktion mit Hilfe von Tabellentexten zu erblicken.

Es ist klar, dass man damit wieder einmal vor einer Fülle ungelöster Fragen steht. Soviel ich sehe, sind die Tabellentexte, die in unserm Text einzugreifen haben, nicht ohne weiteres als »Logarithmentafeln« zu bezeichnen; sonst könnte man allerhand mir noch nicht ganz verständliche Umwege vermeiden<sup>2</sup>. Überhaupt muss ich ausdrücklich betonen, dass ich das Wort »Logarithmen« nur zur kurzen Umschreibung des prinzipiellen Problems gebrauche, der tatsächliche Sachverhalt aber zweifellos nicht so einfach liegt. Aber auf jeden Fall scheint mir jetzt doch das Interpolationsproblem für Tabellentexte akut zu werden, auf das wir ja bisher nur von Quadratwurzeloperationen her gewisse Hinweise haben<sup>3</sup>. Und schliesslich hat man jetzt sowohl bei den kubischen Gleichungen wie bei den Zinseszinsrechnungen den Boden des »rein« algebraischen Operierens so gründlich verlassen, dass man doch vor einer ganz neuen Seite der babylonischen Tabellentexte steht: ich glaube, man hat sie nicht als »Rechenknechte« der Algebra

<sup>1</sup> Diese terminologischen Fragen habe ich in einer demnächst erscheinenden Arbeit im Arch. f. Orientforschg. 9 behandelt. Es handelt sich übrigens um den Kreis der Termini um »ib-DI«, auf den ich schon gelegentlich der kubischen Gleichungen hingewiesen habe.

<sup>2</sup> Allerdings scheint mir auch manches Logarithmen der Basis 2 nicht völlig unmöglich zu machen. Aber wieder kann ein Text allein zur Entscheidung nicht genügen.

<sup>3</sup> Vgl. hierzu QS B 2, 291 ff. (1932).

zu fassen, sondern sozusagen als »Funktionstabellen«. Tabellen für  $n^2 + n^3$  oder (wie sie auch im Einzelnen aussehen mögen) für  $c^n$  u. s. w. spielen im Rahmen der Ausdrucksmittel der babylonischen Mathematik die Rolle unserer stetigen Funktionen  $y = x^2 + x^3$  oder  $y = c^x$  bzw.  $\sqrt{x}$ ,  $\sqrt[3]{x}$  und ihrer Umkehrfunktionen. Sie bilden das Baumaterial, das der babylonischen Mathematik zur Verfügung stand, so wie in der Frühgeschichte der Analysis die »elementaren« oder »analytischen« Funktionen, ohne dass alle diese Begriffe zunächst präzise umschrieben waren.

So glaube ich, dass wir neuerdings den Tabellentexten erhöhte Aufmerksamkeit werden zuwenden müssen, wenn wir den wirklichen Umkreis der babylonischen Mathematik beschreiben wollen. Es stehen sich nicht mehr »Tabellentexte« und »eigentlich mathematische Texte« als prinzipiell verschiedene Textgruppen gegenüber, sondern man wird die Tabellentexte in »elementare Tabellen« (d. h. Multiplikations- und Reziprokentabellen) und »Funktionstabellen« gliedern müssen und die letzteren voll zu den »eigentlich mathematischen Texten« rechnen müssen. Das bedeutet, geschichtlich gesehen, dass unser Bild von der babylonischen Mathematik wieder sehr viel mehr an innerer Geschlossenheit gewonnen hat. Das aus den frühesten Phasen der babylonischen Mathematik bereits bekannte Verfahren der Tabellierung von Zahlenreihen bestimmter Gesetzmässigkeit erscheint nicht allmählich zu einer blossen Nebensächlichkeit zu degenerieren, sondern es entwickelt sich organisch weiter und greift auch in die eigentliche Mathematik ein, wie in den ältesten Anfängen. Zahlensystem, Stellenwert-Rechentechnik und numerische Erzwingung der Lösung algebraischer oder weiterreichen-

der Aufgaben werden somit als Teile eines einheitlichen historischen Prozesses verständlich<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> A n h a n g. Es scheint mir, als ob diese Betrachtungsweise auch für ein fundamentales Problem der Geschichte der antiken Astronomie wesentlich werden könnte, nämlich für die Frage nach der Existenz einer kinematischen Modellvorstellung der babylonischen rechnende Astronomie. Ohne einer systematischen Untersuchung dieser Fragen vorgreifen zu wollen glaube ich schon jetzt sagen zu dürfen, dass auch auf diesem Gebiet das Operieren mit tabellarisch gegebenen elementaren »Funktionen« den Ausgangspunkt zur mathematischen Behandlung der astronomischen Vorgänge abgegeben hat und nicht eine Rückübersetzung kinematischer Überlegungen in numerische Relationen, wie in der Ptolemäischen Astronomie.

---

Korrekturzusatz. Zufällig sind mir soeben neue Tabellentexte zugänglich geworden, die uns gerade in der hier erörterten Richtung um ein wesentliches Stück weiterbringen, nämlich Tabellen für die sukzessiven Potenzen  $c^n$  verschiedener Basen  $c$  ( $c = 9, 16, 1,40, 3,45$  für  $n = 1$  bis 10). Mir scheint, dass sich damit das Interpolationsproblem für Logarithmentafeln verschiebt in die Frage nach dem Wechsel zwischen verschiedenen Basen. Nur weiteres Textmaterial kann die definitive Beantwortung dieser Fragen herbeiführen.



Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.  
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **XII**, 14.

---

UNTERSUCHUNGEN  
ÜBER EINE ANALYTISCHE FUNKTION  
MIT SPEZIELLEN FASTPERIODISCHEN  
EIGENSCHAFTEN

VON

RICHARD PETERSEN



KØBENHAVN

LEVIN & MUNKSGAARD

EJNAR MUNKSGAARD

1934

Printed in Denmark.  
Bianco Lunos Bogtrykkeri A/S.

## EINLEITUNG

Auf Anregung von Professor H. Bohr habe ich mich früher mit dem folgenden Problem beschäftigt<sup>1</sup>:

Es sei  $f(s) = f(\sigma + it)$  eine im Streifen  $\alpha < \sigma < \beta$  analytische Funktion.

In welchem Grade werden der Funktion gleichartig fastperiodische Eigenschaften erteilt durch die Forderung, dass  $f(\sigma + it)$  auf jeder Geraden  $\sigma = \sigma_0$  ( $\alpha < \sigma_0 < \beta$ ) fastperiodisch sei?

Das Ergebnis dieser Untersuchungen lässt sich kurz in den folgenden zwei Sätzen zusammenfassen:

Hauptsatz I. Zu der Funktion  $f(\sigma + it)$  gehört eine endliche oder abzählbare Anzahl von Maximalstreifen  $I$ , die im Streifen  $\alpha < \sigma < \beta$  überall dicht gelegen sind, d. h. ein beliebiger Teilstreifen  $\gamma < \sigma < \delta$  enthält Geraden  $\sigma = \sigma_0$ , welche mindestens einem dieser Maximalstreifen angehören.

Hauptsatz II. Es ist möglich, eine ganze transzendente Funktion zu konstruieren, für welche die Menge der Maximalstreifen, welche die in I erwähnte Bedingung erfüllen, gegeben ist.

Nach dem Erscheinen der besprochenen Abhandlung stellte mir Docent B. Jessen folgende Frage:

Gibt es eine im Streifen  $\alpha < \sigma < \beta$  analytische Funk-

<sup>1</sup> Om en Klasse næstenperiodiske analytiske Funktioner (Habilitationsschrift). Kopenhagen. 1933.



tion  $f(s)$ , welche auf einer und nur einer Geraden  $\sigma = \sigma_0$  dieses Streifens fastperiodisch ist?

Diese Frage habe ich neulich beantworten können, indem ich mittels Runges Polverschiebung eine Funktion mit den verlangten Eigenschaften konstruiert habe<sup>1</sup>. Schon während ich an der Lösung dieses Problems arbeitete, wurde es mir aber klar, dass es natürlich und nicht ohne Interesse wäre, zu versuchen die Frage zu verallgemeinern und zwar in folgender Weise:

Falls man die in I und II erwähnte Menge von Maximalstreifen entfernt, bleibt eine Menge von Trennungslinien zurück. Die Verallgemeinerung ist nun die folgende:

Ist es möglich, eine analytische Funktion aufzubauen, welche auf jeder dieser Trennungslinien fastperiodisch ist, ohne in irgendeinem der Streifen gleichartig fastperiodisch zu sein?

Ich werde mich in dieser Abhandlung darauf beschränken, nur einen Teil der Aufgabe zu behandeln, nämlich den Aufbau einer Funktion, die nur auf einer einzelnen Geraden oder auf einer endlichen Anzahl von Geraden fastperiodisch ist. Hoffentlich werde ich später zu dem allgemeinen Problem zurückkehren können.

Ich gehe jetzt zu einer kurzen Besprechung der wichtigsten Hilfsmittel über. Ich glaube aber davon ausgehen zu dürfen, dass die Sätze über fastperiodische Funktionen einer reellen Veränderlichen schon so bekannt sind, dass es sich erübrigt, sie an dieser Stelle zu erwähnen, und ich werde deshalb nur die im Folgenden zur Anwendung kommenden Sätze über fastperiodische Funktionen einer komplexen Veränderlichen aufzählen.

<sup>1</sup> En analytisk Funktion med specielle næstenperiodiske Egenskaber. Matem. Tidsskrift B. 1933. Kopenhagen.

Es sei  $f(s) = f(\sigma + it)$  eine im Streifen  $\alpha < \sigma < \beta$  analytische Funktion; der Streifen wird mit  $(\alpha, \beta)$  bezeichnet.

Die reelle Zahl  $\tau = \tau(\varepsilon)$  heisst die zu  $\varepsilon > 0$  gehörige Verschiebungszahl für  $f(s)$  im Streifen  $(\alpha, \beta)$ , wenn für jedes  $s$  in  $(\alpha, \beta)$  die Ungleichung

$$|f(s + i\tau) - f(s)| \leq \varepsilon$$

besteht. Falls  $f(s)$  zugleich im Streifen  $\alpha \leq \sigma \leq \beta$ , der mit  $\{\alpha, \beta\}$  bezeichnet wird, stetig ist, wird diese Ungleichung auch für  $\sigma = \alpha$  und  $\sigma = \beta$  gelten.

Die Zahlen  $\tau = \tau(\varepsilon)$  werden auf einer Zahlenachse abgetragen, dadurch entsteht eine Menge  $E(\varepsilon, f(s))$ , die relativ dicht heisst, wenn es eine solche Zahl  $l = l(\varepsilon)$  gibt, dass jedes Intervall der Länge  $l$  mindestens eine Zahl  $\tau = \tau(\varepsilon)$  enthält.

**Hauptdefinition.** Die Funktion  $f(s)$  soll fastperiodisch in  $(\alpha, \beta)$  heissen, wenn zu jedem  $\varepsilon > 0$  eine relativ dichte Menge  $E(\varepsilon, f(s))$  von Verschiebungszahlen  $\tau = \tau(\varepsilon)$  gehört; wird über  $f(s)$  ferner vorausgesetzt, dass sie im abgeschlossenen Streifen  $\{\alpha, \beta\}$  stetig ist, sind die Zahlen dieser Menge auch Verschiebungszahlen  $\tau = \tau(\varepsilon)$  für die Geraden  $\sigma = \alpha$  und  $\sigma = \beta$ , und  $f(s)$  heisst dann fastperiodisch in  $\{\alpha, \beta\}$ .

Der Ausdruck »eine Funktion  $f(s)$  ist fastperiodisch in  $[\alpha, \beta]$ « soll bedeuten, dass  $f(s)$  in jedem Teilstreifen  $(\alpha_1, \beta_1)$ , wo  $\alpha < \alpha_1 < \beta_1 < \beta$ , fastperiodisch ist.

Mit Hilfe dieser Bezeichnungen können wir jetzt die zu verwendenden Sätze formulieren. Wo nicht anderes bemerkt ist, handelt es sich um Sätze von H. Bohr.

I. Die Summe und das Produkt zweier in  $[\alpha, \beta]$  fastperiodischer Funktionen sind wieder fastperiodisch in  $[\alpha, \beta]$ .

Die Grenzfunktion  $F(s)$  einer in  $(\alpha, \beta)$  gleichmässig konvergenten Folge von in  $(\alpha, \beta)$  fastperiodischen Funktionen  $f_1(s), f_2(s), \dots, f_n(s), \dots$  ist wieder fastperiodisch in  $(\alpha, \beta)$ .

Über Differentiation und Integration gilt: Ist  $f(s)$  fastperiodisch in  $[\alpha, \beta]$ , wird auch  $f'(s)$  fastperiodisch in  $[\alpha, \beta]$  sein; wenn das unbestimmte Integral dieser Funktion  $f(s)$  in  $[\alpha, \beta]$  beschränkt ist, wird es wiederum eine in  $[\alpha, \beta]$  fastperiodische Funktion.

II. Die Fourierreihenentwicklungen der in  $[\alpha, \beta]$  fastperiodischen Funktion  $f(s)$  für  $F_\sigma(t) = f(\sigma + it)$  ( $\alpha < \sigma < \beta$ ), können in der Dirichletentwicklung

$$f(s) \sim \sum A_n e^{\lambda_n s}$$

gesammelt werden. Ist  $f(s)$  fastperiodisch in  $\{\alpha, \beta\}$ , gilt die Entwicklung auch auf den Geraden  $\sigma = \alpha$  und  $\sigma = \beta$ .

III. Die Dirichletentwicklungen der Summe und des Produkts zweier in  $[\alpha, \beta]$  fastperiodischer Funktionen erhält man durch formale Rechnung.

Die Dirichletentwicklung der Grenzfunktion  $F(s)$  einer in  $(\alpha, \beta)$  gleichmässig konvergenten Folge von fastperiodischen Funktionen  $f_n(s)$  entsteht durch formalen Grenzübergang in der Entwicklung von  $f_n(s)$ .

IV. Eine in der Halbebene  $(-\infty, \alpha]$  fastperiodische Funktion  $f(s) \sim \sum A_n e^{\lambda_n s}$ , deren Exponenten alle positiv mit einer von Null verschiedenen unteren Grenze sind, hat ein unbestimmtes Integral  $F(s)$ , das ebenfalls in  $(-\infty, \alpha]$  fastperiodisch ist, und man erhält die Entwicklung von  $F(s)$  durch gliedweise Integration.

Schliesst die Gerade  $\sigma = \alpha$  sich der Halbebene  $\sigma < \alpha$  an, oder mit anderen Worten: setzt man über  $f(s)$  voraus, dass sie in  $(-\infty, \alpha]$  fastperiodisch ist und die Entwicklung



$f(s) \sim \sum A_n e^{\mathcal{A}_n s}$ ,  $-\infty < \sigma \leq \alpha$  hat, folgt aus dem Beweise des obigen Satzes unmittelbar, dass das unbestimmte Integral von  $f(\alpha + it)$  beschränkt ist, d. h. das Integral ist eine fastperiodische Funktion der reellen Veränderlichen  $t$ . Nach diesen Bemerkungen ist es möglich, den für die nach rechts abgeschlossene Halbebene  $(-\infty, \alpha)$  geltenden und dem obigen entsprechenden Satz herzuleiten.

V. Ist  $f(s)$  fastperiodisch in  $[\alpha, \beta]$  und sind die Exponenten  $\mathcal{A}_n$  numerisch beschränkt, z. B.  $|\mathcal{A}_n| < 1$ , dann ist  $f(s)$  eine ganze Transzendent und fastperiodisch in  $[-\infty, +\infty]$ .

Ich habe damit die Sätze über fastperiodische Funktionen, welche ich anwenden werde, aufgezählt, und es fehlt nur noch, an Runge's Methode der Polverschiebung zu erinnern; ich formuliere den Runge'schen Satz in der speziellen Form, in welcher ich ihn anwenden werde:

VI. Bezeichnet man ein Polynom mit  $P_0(x)$ , so ist  $R_0(z) = P_0\left(\frac{1}{z^2 + 1}\right)$  eine rationale Funktion von  $z$  mit den Polen  $z = \pm i$ . Wünscht man die Pole  $z = \pm i$  in einen Punkt  $z = a$  zu verlegen, wo  $-1 < a < 0$ , wird zunächst ein Verschiebungsgebiet  $G$  in der  $z$ -Ebene gewählt, welches ausserhalb einer einfachen geschlossenen Kurve liegt, die  $z = \pm i$  und  $z = a$  ganz umschliesst. Der Satz von Runge besagt dann, dass es möglich ist, für jedes  $\varepsilon > 0$  ein solches Polynom  $P(x)$  zu bestimmen, dass für alle  $z$  im Gebiete  $G$  — d. h. ausserhalb der geschlossenen Kurve — die Ungleichung

$$\left| P\left(\frac{1}{z-a}\right) - P_0\left(\frac{1}{z^2+1}\right) \right| < \varepsilon$$

besteht.

Zum Schluss der Einleitung werde ich zur Orientierung eine kurze Übersicht der vorliegenden Arbeit geben:

In § 1 konstruiere ich eine ganze Transzendent, die in den Halbebenen  $(-\infty, 0)$  und  $[0, +\infty)$  fastperiodisch ist, aber in den zwei Halbebenen voneinander verschiedene Dirichletentwicklungen hat. Diese Funktion ist die in meiner Habilitationsschrift konstruierte, hier kommt aber bei meiner Anwendung von Runges Methode der Polverschiebung noch ein neues Moment hinzu, nämlich die Abschätzung der Grösse des numerischen Beitrags, der von den Gliedern der Dirichletentwicklungen mit Exponenten zwischen 0 und 1 bzw. zwischen  $-1$  und 0 herrührt.

In § 2 konstruiere ich eine ganze Transzendent  $\Phi(s)$ , die in den beiden Halbebenen  $(-\infty, \alpha)$  und  $(\beta, +\infty)$  fastperiodisch ist, ohne auf irgendeiner der Geraden  $\sigma = \sigma_0$  ( $\alpha < \sigma_0 < \beta$ ) fastperiodisch zu sein.

Bei der Konstruktion einer solchen analytischen Funktion gilt es ein Mittel zu finden, welches die Hebung der fastperiodischen Eigenschaft bewirken kann. Man muss sich nun erst daran erinnern, dass, wenn eine fastperiodische Funktion einer reellen Veränderlichen eine Fourierentwicklung besitzt, deren konstantes Glied von Null verschieden ist, so wird das unbestimmte Integral dieser Funktion nicht beschränkt sein, d. h. nicht fastperiodisch sein — hiernach sieht man sofort ein, dass eben Integration das gesuchte Mittel ist.

Wir verfahren folgendermassen:

Durch Anwendung der in § 1 konstruierten Funktion  $\varphi(s)$  bilden wir eine Funktion, welche sowohl in der Halbebene  $(-\infty, \alpha)$ , im Streifen  $[\alpha, \beta]$ , wie auch in der Halbebene  $(\beta, +\infty)$  fastperiodisch und so beschaffen ist, dass die konstanten Glieder der Dirichletentwicklungen in den beiden Halbebenen gleich Null sind, während das konstante Glied im Streifen  $[\alpha, \beta]$  von Null verschieden ist.



Die den Dirichletentwicklungen in den beiden Halbebenen  $(-\infty, \alpha)$  und  $(\beta, +\infty)$  angehörigen Exponenten werden sich zwar im Punkte Null häufen, wir haben aber schon in § 1 die von diesen Gliedern herrührenden Beiträge abgeschätzt; es wird somit durch spezielle Wahl der bei der Polverschiebung zu verwendenden Zahlen  $\varepsilon_n$  möglich sein zu erreichen, dass das Integral der Funktion in den beiden Halbebenen  $(-\infty, \alpha)$  und  $(\beta, +\infty)$  fastperiodisch wird, ohne auf irgendeiner der Geraden  $\sigma = \sigma_0$  ( $\alpha < \sigma_0 < \beta$ ) fastperiodisch zu sein.

Danach wird es sehr einfach sein, durch Anwendung der in § 1 und § 2 aufgebauten Funktionen ganze Transzendenten zu konstruieren, welche nur auf einzelnen Geraden fastperiodisch sind. Dies wird in § 3 durchgeführt, wie schon bemerkt, beschränke ich mich aber darauf, das Problem nur für eine endliche Anzahl von Geraden zu behandeln.

---

Ich bemerke, dass ich durch die Bezeichnung »Hauptsatz« die besondere Bedeutung der Funktion  $\mathcal{D}(s)$  habe betonen wollen; ich glaube nämlich, dass diese Funktion bei vielen Konstruktionen, welche eigentümliche fastperiodische Eigenschaften von analytischen Funktionen beleuchten können, sich als brauchbar erweisen wird.

### § 1. Konstruktion eines wichtigen Beispiels.

Wir wollen nun an die erste Aufgabe herangehen, nämlich an die Konstruktion einer Funktion  $\varphi(s)$  mit folgenden Eigenschaften:

- 1)  $\varphi(s)$  sei eine ganze Transzendent.
- 2)  $\varphi(s)$  sei fastperiodisch in  $(-\infty, 0)$  und  $[0, +\infty)$ .



3)  $\varphi(s)$  habe voneinander verschiedene Dirichletentwicklungen in den beiden Halbebene.

Als Bausteine verwenden wir reinperiodische Funktionen mit Polen auf einer Geraden  $\sigma = \sigma_0$ .

Wir fangen mit einer Funktion an, deren Pole auf  $\sigma = 1$  liegen, z. B.

$$\varphi_0(s) = P_0\left(\frac{1}{e^{\pi(s-1)} + 1}\right) = \frac{1}{e^{\pi(s-1)} + 1}$$

welche die Pole  $s = 1 + (2q + 1)i$  ( $q = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ) und die Periode  $2i$  hat.

Auf  $\varphi_0(s)$  wendet man die Transformation

$$z = e^{\frac{\pi}{2}(s-1)} \quad (1)$$

an, welche die Funktion in

$$R_0(z) = P_0\left(\frac{1}{z^2 + 1}\right) = \frac{1}{z^2 + 1}$$

mit den Polen  $z = \pm i$  überführt.

Für diese Funktionen erhält man die Entwicklungen

$$R_0(z) = \frac{1}{z^2 + 1} = \left\{ \begin{array}{ll} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m z^{2m}, & |z| < 1 \\ \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m-1} z^{-2m}, & |z| > 1 \end{array} \right.$$

$$\varphi_0(s) = \left\{ \begin{array}{ll} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m e^{m\pi(s-1)}, & \sigma < 1 \\ \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m-1} e^{-m\pi(s-1)}, & \sigma > 1 \end{array} \right\} \quad (2)$$

Das konstante Glied der Entwicklung von  $\varphi_0(s)$  ist in  $\sigma < 1$  gleich 1, in  $\sigma > 1$  gleich 0.

Ferner bemerkt man, dass die Dirichletentwicklung (2) in der Halbebene  $\sigma < 1$  nur ein einziges Glied enthält, dessen Exponent kleiner als 1 ist, nämlich das zu  $m = 0$  gehörige Glied  $\psi_0(s) = 1$ ; die Entwicklung in der Halbebene  $\sigma > 1$  enthält aber kein Glied, dessen Exponent grösser als  $-1$  ist — dies wird durch  $\chi_0(s) = 0$  ausgedrückt.

Verschiebung der Pole von  $\sigma = 1$  nach  $\sigma = \frac{1}{2}$ .

Wir werden jetzt Runge's Methode anwenden, indem wir die Pole  $\pm i$  in der  $z$ -Ebene durch den einzigen Pol  $-e^{-\frac{\pi}{4}}$  ersetzen.

Durch die Transformation (1) erhält man:

$$\begin{aligned} z = \pm i & \text{ ergibt die Pole } s = 1 + (2q + 1)i \\ z = -e^{-\frac{\pi}{4}} & \text{ — — — } s = \frac{1}{2} + 2(2q + 1)i. \end{aligned}$$

Durch diese Verschiebung in der  $z$ -Ebene gelingt es, die Pole in der  $s$ -Ebene von  $\sigma = 1$  nach  $\sigma = \frac{1}{2}$  zu verschieben und gleichzeitig diejenigen auf  $\sigma = \frac{1}{2}$  zu zerstreuen.

Es wird hiernach notwendig, ein passendes Verschiebungsgebiet ( $T_1$ ) in der  $s$ -Ebene und das zugehörige Gebiet ( $G_1$ ) in der  $z$ -Ebene zu wählen.

Das Gebiet  $T_1$  wird definiert durch

$$\sigma < \frac{1}{2^2}; \quad \frac{1}{2^2} \leq \sigma \leq \frac{7}{2^2}, \quad -\frac{1}{2} < t < \frac{1}{2}; \quad \frac{7}{2^2} < \sigma;$$

mittels (1) erhält man — indem  $z = re^{i\theta}$  — dass  $G_1$  durch

$$r < e^{-\frac{3\pi}{8}}; \quad e^{-\frac{3\pi}{8}} \leq r \leq e^{\frac{3\pi}{8}}, \quad -\frac{\pi}{4} < \theta < \frac{\pi}{4}; \quad e^{\frac{3\pi}{8}} < r$$

definiert ist.

Diese Gebiete haben wir so gewählt, dass die Pole  $z = \pm i$  und  $z = -e^{-\frac{\pi}{4}}$  in dem zu  $G_1$  komplementären Gebiete gelegen sind, während die Pole  $s = 1 + (2q + 1)i$  und  $s = \frac{1}{2} + 2(2q + 1)i$  in dem zu  $\Gamma_1$  komplementären Gebiete liegen.

Nun wird die Folge der positiven Zahlen  $\varepsilon_1 > \varepsilon_2 > \dots$  so gewählt, dass die Reihe  $\sum_1^{\infty} \varepsilon_n$  konvergiert und eine Summe hat, welche kleiner als  $\frac{1}{2}$  ist; diese Zahlen werden späterhin noch zwei Bedingungen unterworfen.

Mit Runges Verfahren bestimmen wir danach das Polynom  $P_1(x)$  so, dass im Gebiete  $G_1$  die Ungleichung

$$\left| P_1\left(\frac{1}{e^{\frac{\pi}{4}} z + 1}\right) - R_0(z) \right| < \varepsilon_1$$

besteht. Hiermit ist eine Funktion  $R_1(z) = P_1\left(\frac{1}{e^{\frac{\pi}{4}} z + 1}\right)$  festgelegt, die in der  $z$ -Ebene analytisch ist bis auf den Pol  $z = -e^{-\frac{\pi}{4}}$ .

Durch die Transformation (1) ergibt sich

$$\varphi_1(s) = P_1\left(\frac{1}{e^{\frac{\pi}{2}\left(s - \frac{1}{2}\right)} + 1}\right).$$

Diese Funktion ist analytisch in der  $s$ -Ebene bis auf die Pole  $s = \frac{1}{2} + 2(2q + 1)i$  und hat die Periode  $4i$ . Ferner erfüllt sie in  $\Gamma_1$  die Ungleichung

$$|\varphi_1(s) - \varphi_0(s)| < \varepsilon_1 \tag{3}$$

und wir haben nun die Entwicklungen



$$R_1(z) - R_0(z) = \begin{cases} \sum_{m=0}^{\infty} a_m^{(1)} z^m, & |z| < e^{-\frac{\pi}{4}} \\ \sum_{m=0}^{\infty} b_m^{(1)} z^{-m}, & |z| > 1. \end{cases}$$

Durch die Transformation (1) ergibt sich weiter

$$\varphi_1(s) - \varphi_0(s) = \begin{cases} \sum_{m=0}^{\infty} a_m^{(1)} e^{\frac{m\pi}{2}(s-1)}, & \sigma < \frac{1}{2} \\ \sum_{m=0}^{\infty} b_m^{(1)} e^{-\frac{m\pi}{2}(s-1)}, & \sigma > 1. \end{cases} \quad (2')$$

Für die konstanten Glieder erhalten wir zufolge (3):

$$|a_0^{(1)}| < \varepsilon_1 \quad \text{und} \quad |b_0^{(1)}| < \varepsilon_1.$$

In der Dirichletentwicklung (2') für  $\sigma < \frac{1}{2}$  gibt es nur ein einziges Glied, dessen Exponent kleiner als 1 ist, nämlich  $\psi_1(s) = a_0^{(1)}$ ; während die Entwicklung in der Halbebene  $\sigma > 1$  ein einziges Glied enthält, dessen Exponent grösser als  $-1$  ist, nämlich  $\chi_1(s) = b_0^{(1)}$ .

Der zweite Schritt besteht aus einer Verschiebung der Pole von  $\sigma = \frac{1}{2}$  nach  $\sigma = \frac{1}{4}$  und ist ganz analog dem vorhergehenden.

Wir wollen nun sehen, wie der  $n^{\text{te}}$  Schritt verläuft.

Nach  $n-1$  Schritten haben wir

$$\varphi_{n-1}(s) = P_{n-1} \left( \frac{1}{e^{\frac{\pi}{2^{n-1}} \left( s - \frac{1}{2^{n-1}} \right)} + 1} \right)$$

erreicht; diese Funktion ist analytisch in der  $s$ -Ebene mit Ausnahme der Pole  $s = \frac{1}{2^{n-1}} + 2^{n-1}(2q+1)i$  und erfüllt im Gebiete  $\Gamma_{n-1}$  die Ungleichung

$$|\varphi_{n-1}(s) - \varphi_{n-2}(s)| < \varepsilon_{n-1}.$$

Nun verschieben wir die Pole von  $\sigma = \frac{1}{2^{n-1}}$  nach  $\sigma = \frac{1}{2^n}$ .

Als Ausgangsfunktion wird  $\varphi_{n-1}(s)$  verwendet, und die Transformation ist

$$z = e^{\frac{\pi}{2^n} \left( s - \frac{1}{2^{n-1}} \right)};$$

dadurch erhält man in der  $z$ -Ebene

$$R_{n-1}(z) = P_{n-1} \left( \frac{1}{z^2 + 1} \right).$$

Diese Funktion ist analytisch in der ganzen  $z$ -Ebene bis auf die Pole  $z = \pm i$ .

In der  $z$ -Ebene werden die Pole  $\pm i$  nach dem Pole  $-e^{-\frac{\pi}{4^n}}$  verschoben.

$$z = \pm i \quad \text{ergibt die Pole } s = \frac{1}{2^{n-1}} + 2^{n-1}(2q+1)i$$

$$z = -e^{-\frac{\pi}{4^n}} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad s = \frac{1}{2^n} + 2^n(2q+1)i.$$

Durch diese Verschiebung in der  $z$ -Ebene gelingt es, die Pole in der  $s$ -Ebene von  $\sigma = \frac{1}{2^{n-1}}$  nach  $\sigma = \frac{1}{2^n}$  zu verschieben und gleichzeitig diejenigen auf  $\sigma = \frac{1}{2^n}$  zu zerstreuen.

Das Gebiet  $\Gamma_n$  ist definiert durch

$$\sigma < \frac{1}{2^{n+1}}; \quad \frac{1}{2^{n+1}} \leq \sigma \leq \frac{7}{2^{n+1}}, \quad -2^{n-2} < t < +2^{n-2}; \quad \frac{7}{2^{n+1}} < \sigma,$$

und das entsprechende Gebiet  $G_n$  in der  $z$ -Ebene wird

$$r < e^{-\frac{3\pi}{2^{2n+1}}}; \quad e^{-\frac{3\pi}{2^{2n+1}}} \leq r \leq e^{\frac{3\pi}{2^{2n+1}}}, \quad -\frac{\pi}{4} < \theta < +\frac{\pi}{4}; \quad e^{\frac{3\pi}{2^{2n+1}}} < r.$$

Durch Runge's Methode wird das Polynom  $P_n(x)$  so bestimmt, dass im Gebiete  $G_n$  die Ungleichung

$$\left| P_n\left(\frac{1}{\frac{\pi}{e^{4^n}z + 1}}\right) - R_{n-1}(z) \right| < \varepsilon_n$$

besteht.

Damit ist eine Funktion  $R_n(z) = P_n\left(\frac{1}{\frac{\pi}{e^{4^n}z + 1}}\right)$  festgelegt, die nur den Pol  $-e^{-\frac{\pi}{4^n}}$  hat, und durch Anwendung der Transformation ergibt sich

$$\varphi_n(s) = P_n\left(\frac{1}{e^{\frac{\pi}{2^n}\left(s - \frac{1}{2^n}\right)} + 1}\right),$$

welche analytisch in der  $s$ -Ebene mit Ausnahme der Pole  $s = \frac{1}{2^n} + 2^n(2q + 1)i$  ist und die Periode  $2^{n+1}i$  hat. Diese neue Funktion erfüllt im Gebiete  $\Gamma_n$  die Ungleichung

$$|\varphi_n(s) - \varphi_{n-1}(s)| < \varepsilon_n.$$

Ferner haben wir

$$R_n(z) - R_{n-1}(z) = \begin{cases} \sum_{m=0}^{\infty} a_m^{(n)} z^m, & |z| < e^{-\frac{\pi}{4^n}} \\ \sum_{m=0}^{\infty} b_m^{(n)} z^{-m}, & |z| > 1. \end{cases}$$

Die Transformation  $z = e^{\frac{\pi}{2^n}\left(s - \frac{1}{2^{n-1}}\right)}$  ergibt



$$\varphi_n(s) - \varphi_{n-1}(s) = \left\{ \begin{array}{l} \sum_{m=0}^{\infty} a_m^{(n)} e^{\frac{m\pi}{2^n} \left( s - \frac{1}{2^{n-1}} \right)}, \quad \sigma < \frac{1}{2^n} \\ \sum_{m=0}^{\infty} b_m^{(n)} e^{-\frac{m\pi}{2^n} \left( s - \frac{1}{2^{n-1}} \right)}, \quad \sigma > \frac{1}{2^{n-1}}. \end{array} \right\} \quad (4)$$

In der zu der Halbebene  $\sigma < \frac{1}{2^n}$  gehörigen Dirichlet-entwicklung von  $\varphi_n(s) - \varphi_{n-1}(s)$  gibt es höchstens  $2^{n-1}$  Glieder, deren Exponenten kleiner als 1 sind; ihre Summe bezeichnen wir mit

$$\psi_n(s) = \sum_{m=0}^{q_n} a_m^{(n)} e^{\frac{m\pi}{2^n} \left( s - \frac{1}{2^{n-1}} \right)}, \quad (5)$$

wo  $q_n$  die grösste ganze Zahl ist, für welche  $\frac{q_n \pi}{2^n} < 1$ .

In der Halbebene  $\sigma > \frac{1}{2^{n-1}}$  enthält die Entwicklung (4) höchstens  $2^{n-1}$  Glieder, deren Exponenten grösser als  $-1$  sind; ihre Summe bezeichnen wir mit

$$\chi_n(s) = \sum_{m=0}^{q_n} b_m^{(n)} e^{-\frac{m\pi}{2^n} \left( s - \frac{1}{2^{n-1}} \right)}, \quad (6)$$

wo  $q_n$  dieselbe Zahl wie oben ist.

Wir wollen jetzt die Grösse von  $|\psi_n(s)|$  in  $\sigma \leq 0$  abschätzen. Da  $|R_n(z) - R_{n-1}(z)| < \varepsilon_n$  für  $|z| < e^{-\frac{3\pi}{2^{2n+1}}} = \delta_n$ , ergibt sich aus dem Cauchy'schen Koeffizientensatz

$$|a_m^{(n)}| \leq \frac{\varepsilon_n}{\delta_n^m} = \varepsilon_n e^{\frac{3\pi m}{2^{2n+1}}} \quad (7)$$

und es gilt somit in der linken Halbebene des Gebietes  $\Gamma_n$  (d. h. für  $\sigma < \frac{1}{2^{n+1}}$ ) die Ungleichung

$$|\psi_n(s)| \leq 2^{n-1} \varepsilon_n.$$

Da die Halbebene  $\sigma \leq 0$  sämtlichen Gebieten  $T_n$  angehört, ergibt sich, dass die Ungleichung

$$|\psi_n(s)| \leq 2^{n-1} \varepsilon_n \tag{8}$$

richtig ist für  $\sigma \leq 0$  und  $n = 1, 2, 3, \dots$

Wir gehen nun dazu über, die Grösse von  $|\chi_n(s)|$  in einer Halbebene, die in sämtlichen Verschiebungsgebieten  $T_n$  (z. B.  $\sigma \geq 2$ ) enthalten ist, abzuschätzen.

Da für  $|z| > e^{\frac{3\pi}{2n+1}} = \frac{1}{\delta_n}$  die Ungleichung  $|R_n(z) - R_{n-1}(z)| < \varepsilon_n$  besteht, erhält man ebenso, dass

$$|b_m^{(n)}| \leq \varepsilon_n e^{\frac{3\pi m}{2n+1}} \tag{9}$$

woraus die Ungleichung

$$|\chi_n(s)| \leq 2^{n-1} \varepsilon_n \tag{10}$$

folgt, die richtig ist z. B. für  $\sigma \geq 2$  und  $n = 1, 2, 3, \dots$

Für die konstanten Glieder haben wir

$$|a_0^{(n)}| < \varepsilon_n \quad \text{und} \quad |b_0^{(n)}| < \varepsilon_n.$$

Die oben gefundene Majorisierung von  $\psi_n(s)$  und  $\chi_n(s)$  wird erst im folgenden Paragraphen zur Anwendung kommen; an dieser Stelle kehren wir wieder zur Untersuchung der Funktionen

$$\varphi_0(s), \varphi_1(s), \dots, \varphi_n(s), \dots$$

zurück, um zu zeigen, dass diese Folge von Funktionen eine Grenzfunktion  $\varphi(s)$  hat, welche eine ganze Transzendentente ist.

Wir betrachten die Verhältnisse innerhalb eines festen Kreises  $|s| < \rho$ .

Das Gebiet  $T_n$  ist definiert durch

$$\sigma < \frac{1}{2^{n+1}}; \quad \frac{1}{2^{n+1}} \leq \sigma \leq \frac{7}{2^{n+1}}, \quad -2^{n-2} < t < 2^{n-2}; \quad \frac{7}{2^{n+1}} < \sigma,$$

und es ist somit möglich, eine solche Zahl  $N$  zu wählen, dass alle Gebiete  $T_N, T_{N+1}, \dots$  den Kreis  $|s| < \varrho$  enthalten.

Die gesuchte Grenzfunktion wird in der Form

$$\varphi(s) = \varphi_N(s) + \sum_{N+1}^{\infty} (\varphi_n(s) - \varphi_{n-1}(s))$$

geschrieben. Die einzelnen Glieder dieser Reihe sind analytische Funktionen im Kreise  $|s| < \varrho$ .

Da im Kreise  $|s| < \varrho$  die Ungleichung  $|\varphi_n(s) - \varphi_{n-1}(s)| < \varepsilon_n$  besteht, und da ferner  $\sum_{N+1}^{\infty} \varepsilon_n$  konvergent ist, ergibt sich, dass die Reihe gleichmässig konvergiert;  $\varphi(s)$  ist also analytisch im Kreise  $|s| < \varrho$ , und da  $\varrho$  beliebig gross gewählt werden kann, ist  $\varphi(s)$  eine ganze Transzendente.

Jetzt haben wir  $\varphi(s)$  festgelegt und wollen nun ihre fastperiodischen Eigenschaften untersuchen.

Da die Halbebene  $\sigma \leq 0$  sämtlichen Gebieten  $T_n$  angehört, die Funktionen  $\varphi_n(s)$  fastperiodisch (sogar reinperiodisch) in diesen Gebieten sind, und die Ungleichung  $|\varphi_n(s) - \varphi_{n-1}(s)| < \varepsilon_n$  in  $\sigma \leq 0$  besteht, können wir durch eine Majorantenbetrachtung schliessen, dass die Folge gleichmässig konvergent in der Halbebene  $\sigma \leq 0$  ist, d. h.  $\varphi(s)$  ist fastperiodisch in  $(-\infty, 0\}$ .

Indem  $\delta$  eine beliebig kleine, positive Grösse ist, wird die Halbebene  $\sigma > \delta$  sämtlichen Gebieten  $T_n$  von einer gewissen Stelle an angehören; in genau derselben Weise wie oben lässt sich dann beweisen, dass  $\varphi(s)$  fastperiodisch in



der Halbebene  $\delta < \sigma < +\infty$  ist, d. h.  $\varphi(s)$  ist fastperiodisch in  $[0, +\infty)$ .

Da  $\varphi(s)$  fastperiodisch in  $(-\infty, 0)$  und in  $[0, +\infty)$  ist, können — infolge des Satzes II der Einleitung — die Fourierentwicklungen der bei jedem festen Wert von  $\sigma$  entstehenden fastperiodischen Funktionen in zwei Dirichletentwicklungen gesammelt werden:

$$\left. \begin{aligned} \varphi(s) &\approx A_0 + \sum_1^{\infty} A_n e^{\lambda_n s} \quad (\lambda_n \neq 0) \quad \text{für } \sigma \leq 0 \\ \varphi(s) &\approx B_0 + \sum_1^{\infty} B_n e^{M_n s} \quad (M_n \neq 0) \quad \text{für } \sigma > 0. \end{aligned} \right\} (11)$$

Diese Entwicklungen entstehen aber durch formalen Grenzübergang in den entsprechenden Entwicklungen von  $\varphi_n(s)$  — Satz III der Einleitung — also ergibt sich aus der Darstellung

$$\varphi(s) = \varphi_0(s) + \sum_1^{\infty} (\varphi_n(s) - \varphi_{n-1}(s)),$$

dass  $A_0 = 1 + \sum_1^{\infty} a_0^{(n)}$  und  $B_0 = 0 + \sum_1^{\infty} b_0^{(n)}$ .

Von den konstanten Gliedern zeigten wir:  $|a_0^{(n)}| < \varepsilon_n$  und  $|b_0^{(n)}| < \varepsilon_n$ ; da nun ferner die Ungleichung  $\sum_1^{\infty} \varepsilon_n < \frac{1}{2}$  besteht, ergibt sich sofort, dass

$$|A_0| > 1 - \sum_1^{\infty} \varepsilon_n > \frac{1}{2} \quad \text{und} \quad |B_0| < \sum_1^{\infty} \varepsilon_n < \frac{1}{2}$$

d. h.  $A_0 \neq B_0$ .

Die Dirichletentwicklungen der Funktion  $\varphi(s)$  in den beiden Halbebenen sind also voneinander verschieden.

Damit haben wir bewiesen:

**Satz.** *Es gibt ganze transzendente Funktionen, die sowohl in  $(-\infty, 0)$  wie auch in  $[0, +\infty)$  fastperiodisch sind und in den beiden Halbebenen voneinander verschiedene Dirichletentwicklungen haben.*

## § 2. Eine ganze Transzendente, die in zwei getrennten Halbebenen fastperiodisch ist.

Wir gehen nun zu der eigentlichen Aufgabe über, nämlich zu der Konstruktion einer Funktion  $\mathcal{D}(s)$  mit folgenden Eigenschaften:

- 1)  $\mathcal{D}(s)$  sei eine ganze Transzendente.
- 2)  $\mathcal{D}(s)$  sei fastperiodisch in  $(-\infty, \alpha)$  und in  $(\beta, +\infty)$ , wo  $-\infty < \alpha < \beta < +\infty$ .
- 3)  $\mathcal{D}(s)$  sei auf keiner Geraden  $\sigma = \sigma_0$  ( $\alpha < \sigma_0 < \beta$ ) fastperiodisch.

Beim Aufbau von  $\mathcal{D}(s)$  werden die in § 1 eingeführten Funktionen  $\varphi(s)$ ,  $\psi_n(s)$  und  $\chi_n(s)$  angewendet.

Wir werden zunächst die Glieder der Dirichletentwicklungen von  $\varphi(s)$  — § 1, (11) — welche Exponenten haben, die numerisch kleiner als 1 sind, abschätzen; mit anderen Worten: wir wollen die Reihen

$$\left. \begin{aligned} \psi_0(s) + \psi_1(s) + \cdots + \psi_n(s) + \cdots \\ \chi_0(s) + \chi_1(s) + \cdots + \chi_n(s) + \cdots \end{aligned} \right\} (1)$$

untersuchen.

Es ist früher bewiesen worden, dass die Glieder dieser Reihen für jedes  $n \geq 1$  die Ungleichungen

$$\left. \begin{aligned} |\psi_n(s)| &\leq 2^{n-1} \varepsilon_n, & \sigma &\leq 0 \\ |\chi_n(s)| &\leq 2^{n-1} \varepsilon_n, & \sigma &\geq 2 \end{aligned} \right\} (2)$$

erfüllen. Jetzt wird es notwendig sein, die Zahlen  $\varepsilon_n$  einer weiteren Bedingung zu unterwerfen, nämlich der, dass  $\sum_1^\infty 2^{n-1} \varepsilon_n$  konvergent ist; diese ist mit der ersten Bedingung  $\sum_1^\infty \varepsilon_n < \frac{1}{2}$  vereinbar.

Dadurch ist es uns ermöglicht, mittels einer Majorantenbetrachtung einzusehen, dass die durch die Reihen (1) definierten Summen  $\psi(s)$  und  $\chi(s)$  in  $(-\infty, 0)$  bzw. in  $(2, +\infty)$  fastperiodisch sind.

Aus dem Satze V der Einleitung schliesst man nun, dass diese beiden Funktionen ganze Transzendenten und in  $(-\infty, +\infty]$  bzw. in  $[-\infty, +\infty)$  fastperiodisch sind.

Da die Dirichletentwicklungen von  $\psi(s)$  und  $\chi(s)$  durch formale Addition der zu  $\psi_n(s)$  und  $\chi_n(s)$  gehörigen Entwicklungen entstehen, hat man

$$\left. \begin{aligned} \psi(s) &\infty A_0 + \sum_{0 < \mathcal{A}_n < 1} A_n e^{\mathcal{A}_n s} \\ \chi(s) &\infty B_0 + \sum_{-1 < M_n < 0} B_n e^{M_n s}. \end{aligned} \right\} (3)$$

Auf Grund der absoluten und gleichmässigen Konvergenz der Reihen (1) und aus der Art und Weise, in welcher wir die Ungleichungen (2) gefunden haben, sehen wir sofort, dass die Reihen (3) absolut und gleichmässig konvergent in  $(-\infty, 0)$  bzw.  $(2, +\infty)$  sind.

Wird das konstante Glied nach der linken Seite transportiert, erhält man aus (3):

$$\left. \begin{aligned} \psi(s) - A_0 &\infty \sum_{0 < \mathcal{A}_n < 1} A_n e^{\mathcal{A}_n s} \\ \chi(s) - B_0 &\infty \sum_{-1 < M_n < 0} B_n e^{M_n s}. \end{aligned} \right\} (4)$$

Wir wollen nun ein unbestimmtes Integral jeder der Funktionen betrachten:



$$\left. \begin{aligned} \psi(s) &= \int (\psi(s) - A_0) ds \\ \chi(s) &= \int (\chi(s) - B_0) ds. \end{aligned} \right\} (5)$$

Zu untersuchen ist, ob diese ganzen transzendenten Funktionen  $\psi(s)$  und  $\chi(s)$  wiederum fastperiodisch sind. Wir müssen deshalb zu den ursprünglichen Ausdrücken — § 1, (5) und (6) — zurückkehren:

$$\left. \begin{aligned} \psi_n(s) - a_0^{(n)} &= \sum_{m=1}^{q_n} a_m^{(n)} e^{\frac{m\pi}{2^n} \left( s - \frac{1}{2^{n-1}} \right)} \\ \chi_n(s) - b_0^{(n)} &= \sum_{m=1}^{q_n} b_m^{(n)} e^{-\frac{m\pi}{2^n} \left( s - \frac{1}{2^{n-1}} \right)}. \end{aligned} \right\} (6)$$

Durch Entfernung der konstanten Glieder von jedem einzelnen Glied der Reihen (1), wodurch die Funktionen  $\psi(s)$  und  $\chi(s)$  definiert wurden, erhält man

$$\left. \begin{aligned} \psi(s) - A_0 &= \sum_1^{\infty} (\psi_n(s) - a_0^{(n)}) \\ \chi(s) - B_0 &= \sum_1^{\infty} (\chi_n(s) - b_0^{(n)}), \end{aligned} \right\} (7)$$

die in der Halbebene  $\sigma \leq 0$  bzw. in  $\sigma \geq 2$  absolut und gleichmässig konvergent sind.

Durch Integration erhält man nun aus (6) das Folgende:

$$\left. \begin{aligned} \int (\psi_n(s) - a_0^{(n)}) ds &= \sum_{m=1}^{q_n} \frac{2^n}{\pi m} a_m^{(n)} e^{\frac{m\pi}{2^n} \left( s - \frac{1}{2^{n-1}} \right)} \\ \int (\chi_n(s) - b_0^{(n)}) ds &= \sum_{m=1}^{q_n} \frac{-2^n}{\pi m} b_m^{(n)} e^{-\frac{m\pi}{2^n} \left( s - \frac{1}{2^{n-1}} \right)}, \end{aligned} \right\} (8)$$

welches in Verbindung mit den in § 1 gefundenen Ungleichungen

$$\left| a_m^{(n)} \right| \leq \varepsilon_n e^{\frac{3\pi m}{2^{2n+1}}}$$

$$\left| b_m^{(n)} \right| \leq \varepsilon_n e^{\frac{3\pi m}{2^{2n+1}}}$$

schon durch eine lose Abschätzung ergibt:

$$\left. \begin{aligned} \left| \int (\psi_n(s) - a_0^{(n)}) ds \right| &\leq 2^{2n-2} \varepsilon_n, & \sigma \leq 0 \\ \left| \int (\chi_n(s) - b_0^{(n)}) ds \right| &\leq 2^{2n-2} \varepsilon_n, & \sigma \geq 2. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Jetzt macht man über  $\varepsilon_n$  die dritte Voraussetzung, dass  $\sum_1^\infty 2^{2n-2} \varepsilon_n$  konvergent sei, welche Bedingung mit den zwei früheren vereinbar ist. Wenn wir diese Voraussetzung in Verbindung mit (9) anwenden, können wir — durch eine Majorantenbetrachtung — sofort schliessen, dass die aus (7) durch gliedweise Integration und Verwendung der durch (8) festgelegten Integrale entstehenden Reihen

$$\left. \begin{aligned} \sum_1^\infty \int (\psi_n(s) - a_0^{(n)}) ds \\ \sum_1^\infty \int (\chi_n(s) - b_0^{(n)}) ds \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

in der Halbebene  $\sigma \leq 0$  bzw. in  $\sigma \geq 2$  absolut und gleichmässig konvergent sind.

Daraus folgt, dass die durch die Reihen (10) definierten Funktionen eben unbestimmte Integrale  $\Psi(s)$  und  $X(s)$  von  $\psi(s) - A_0$  bzw.  $\chi(s) - B_0$  sind, d. h.

$$\left. \begin{aligned} \Psi(s) &= \sum_1^\infty \int (\psi_n(s) - a_0^{(n)}) ds, & \sigma \leq 0 \\ X(s) &= \sum_1^\infty \int (\chi_n(s) - b_0^{(n)}) ds, & \sigma \geq 2. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Wir haben damit die früher erwähnten Funktionen

$$\psi(s) = \int (\psi(s) - A_0) ds$$

$$X(s) = \int (\chi(s) - B_0) ds$$

festgelegt. Aus der Darstellung (11) lässt sich sofort schließen, dass  $\psi(s)$  und  $X(s)$  in der Halbebene  $(-\infty, 0)$  bzw. in der Halbebene  $(2, +\infty)$  beschränkt bleiben; infolge des Satzes I der Einleitung sind diese Funktionen also fastperiodisch in  $[-\infty, +0]$  bzw. in  $[2, +\infty]$ .

Aus einem bekannten Satze ergibt sich nunmehr, dass die Dirichletentwicklungen von  $\psi(s)$  und  $X(s)$  durch gliedweise Integration von (4) entstehen:

$$\left. \begin{aligned} \psi(s) &\infty \sum_{0 < A_n < 1} \frac{A_n}{A_n} e^{A_n s}, & \sigma < 0 \\ X(s) &\infty \sum_{-1 < M_n < 0} \frac{B_n}{M_n} e^{M_n s}, & 2 < \sigma. \end{aligned} \right\} (12)$$

Indem man sich daran erinnert, dass die Exponenten dieser Entwicklungen positiv bzw. negativ sind, erhält man aus dem Satze V der Einleitung, dass  $\psi(s)$  und  $X(s)$  in  $(-\infty, +\infty]$  bzw. in  $[-\infty, +\infty)$  fastperiodisch sind.

Damit ist das Folgende erreicht:

Wir haben die untenstehenden Entwicklungen der in § 1 aufgebauten Funktion  $\varphi(s)$  gefunden:

$$\varphi(s) \infty A_0 + \sum_1^{\infty} A_n e^{A_n s}, \quad \sigma \leq 0$$

$$\varphi(s) \infty B_0 + \sum_1^{\infty} B_n e^{M_n s}, \quad 0 < \sigma.$$



Zufolge der Voraussetzung, dass  $\sum_1^{\infty} 2^{n-1} \varepsilon_n$  konvergent ist, wird die zu  $0 < A_n < 1$  gehörige Teilreihe der ersten Entwicklung eine in  $(-\infty, +\infty]$  fastperiodische Funktion

$$\psi(s) \infty A_0 + \sum_{0 < A_n < 1} A_n e^{A_n s}$$

bestimmen, während die zu  $-1 < M_n < 0$  gehörige Teilreihe der zweiten Entwicklung eine in  $[-\infty, +\infty)$  fastperiodische Funktion bestimmt:

$$\chi(s) \infty B_0 + \sum_{-1 < M_n < 0} B_n e^{M_n s}.$$

Macht man nun über die Zahlen  $\varepsilon_n$  die Voraussetzung, dass sogar  $\sum_1^{\infty} 2^{2n-2} \varepsilon_n$  konvergent ist, werden die Funktionen  $\psi(s) - A_0$  und  $\chi(s) - B_0$  die unbestimmten Integrale  $\varphi(s)$  und  $X(s)$  haben, welche wiederum ganze transzendente Funktionen und in  $(-\infty, +\infty]$  bzw. in  $[-\infty, +\infty)$  fastperiodisch sind.

Indem wir diese Voraussetzung über  $\varepsilon_n$  festhalten, gehen wir jetzt dazu über, die Funktion

$$\varphi(s - \alpha) + \varphi(-s + \beta) - A_0 - B_0,$$

wo  $-\infty < \alpha < \beta < +\infty$ , zu betrachten. Diese Funktion ist eine ganze Transzendente, fastperiodisch in  $(-\infty, \alpha)$ ,  $[\alpha, \beta]$ ,  $\{\beta, +\infty)$  und hat die Entwicklungen

$$\begin{aligned} & \sum A_n e^{A_n(s-\alpha)} + \sum B_n e^{-M_n(s-\beta)}, & \sigma \leq \alpha \\ B_0 - A_0 + \sum B_n e^{M_n(s-\alpha)} + \sum B_n e^{-M_n(s-\beta)}, & \alpha < \sigma < \beta. \\ & \sum B_n e^{M_n(s-\alpha)} + \sum A_n e^{-A_n(s-\beta)}, & \beta \leq \sigma. \end{aligned}$$

Da die in den Entwicklungen auftretenden Teilreihen, welche den Exponenten zwischen 0 und 1 oder  $-1$  und 0 entsprechen, ganze transzendente Funktionen bestimmen, die in  $(-\infty, +\infty]$  bzw. in  $[-\infty, +\infty)$  fastperiodisch sind, wird

1) die den Exponenten  $\geq 1$  entsprechende Teilreihe der ersten Entwicklung eine Funktion bestimmen, welche in  $(-\infty, \alpha\}$  fastperiodisch ist,

2) die den Exponenten  $\geq 1$  oder  $\leq -1$  entsprechende Teilreihe der zweiten Entwicklung eine Funktion bestimmen, welche in  $[\alpha, \beta]$  fastperiodisch ist,

3) die den Exponenten  $\leq -1$  entsprechende Teilreihe der dritten Entwicklung eine Funktion bestimmen, welche in  $\{\beta, +\infty)$  fastperiodisch ist.

Aus dem Satze IV der Einleitung können wir in Verbindung mit den früheren Ergebnissen schliessen, dass

$$\Phi(s) = \int (\varphi(s-\alpha) + \varphi(-s+\beta) - A_0 - B_0) ds$$

fastperiodisch in  $(-\infty, \alpha\}$  und  $\{\beta, +\infty)$ , aber auf keiner Geraden  $\sigma = \sigma_0$ ,  $\alpha < \sigma_0 < \beta$ , fastperiodisch ist.

Damit ist bewiesen:

**Hauptsatz.** *Es gibt ganze transzendente Funktionen, die sowohl in der Halbebene  $(-\infty, \alpha\}$  wie auch in der Halbebene  $\{\beta, +\infty)$  fastperiodisch sind, ohne auf irgendeiner der Geraden  $\sigma = \sigma_0$ ,  $\alpha < \sigma_0 < \beta$ , fastperiodisch zu sein.*

Wir betrachten jetzt die Funktion

$$\varphi(s-\beta) + \varphi(-s+\alpha) - 2A_0;$$

ihre Dirichletentwicklung im Streifen  $\{\alpha, \beta\}$  wird das konstante Glied Null haben, während die konstanten Glieder

der Entwicklungen in den Halbebenen  $\sigma < \alpha$  bzw.  $\beta < \sigma$  von Null verschieden sind. Das unbestimmte Integral

$$\int (\varphi(s - \beta) + \varphi(-s + \alpha) - 2A_0) ds$$

wird dann eine ganze Transzendente sein, die fastperiodisch im abgeschlossenen Streifen  $\{\alpha, \beta\}$  aber auf keiner Geraden ausserhalb dieses Streifens fastperiodisch ist.

Man erhält somit den

**Satz.** *Es gibt ganze transzendente Funktionen, die in einem abgeschlossenen Streifen fastperiodisch sind, ohne auf irgendeiner der Geraden ausserhalb dieses Streifens fastperiodisch zu sein.*

### § 3. Eine ganze Transzendente, die nur auf einer endlichen Anzahl von Linien fastperiodisch ist.

Durch Anwendung der in § 1 konstruierten Funktion  $\varphi(s)$  bilden wir zunächst die ganze Transzendente

$$\varphi(s) + \varphi(-s) - 2A_0,$$

wo  $A_0$  das konstante Glied der der Halbebene  $\sigma \leq 0$  entsprechenden Dirichletentwicklung von  $\varphi(s)$  ist.

Diese Funktion ist fastperiodisch sowohl in den Halbebenen  $(-\infty, 0]$  und  $[0, +\infty)$ , wie auch auf der Geraden  $\sigma = 0$ . In den Halbebenen  $\sigma < 0$  und  $\sigma > 0$  werden die konstanten Glieder der Dirichletentwicklungen von Null verschieden sein, während das konstante Glied der zu der Geraden  $\sigma = 0$  gehörigen Fourierentwicklung gleich Null ist.



In genau derselben Weise wie bei dem Beweise des Hauptsatzes in § 2 erhält man, dass die ganze transzendente Funktion

$$\int (\varphi(s) + \varphi(-s) - 2A_0) ds$$

fastperiodisch auf der Geraden  $\sigma = 0$ , aber auf keiner anderen Geraden fastperiodisch ist.

Damit haben wir bewiesen:

**Satz.** *Es gibt ganze transzendente Funktionen, welche auf einer Geraden  $\sigma = \sigma_0$  fastperiodisch sind, ohne auf einer Geraden  $\sigma \neq \sigma_0$  fastperiodisch zu sein.*

Wir gehen nun dazu über, eine Funktion zu konstruieren, welche auf einer endlichen Anzahl von Geraden  $\sigma = \sigma_1, \sigma = \sigma_2, \dots, \sigma = \sigma_n$  ( $\sigma_1 < \sigma_2 < \dots < \sigma_n$ ) fastperiodisch ist, ohne auf irgendeiner anderen Geraden fastperiodisch zu sein.

Im vorigen Paragraphen bauten wir eine dem Streifen  $I(\alpha < \sigma < \beta)$  entsprechende Funktion  $\Phi_I(s)$  auf, welche in den Halbebenen  $(-\infty, \alpha)$  und  $(\beta, +\infty)$  fastperiodisch war, ohne auf irgendeiner Geraden  $\sigma = \sigma_0$  ( $\alpha < \sigma_0 < \beta$ ) fastperiodisch zu sein.

Wir wollen nun die zwischen den gegebenen Geraden  $\sigma = \sigma_1, \dots, \sigma = \sigma_n$  liegenden Streifen mit  $I_1$  ( $\sigma_1 < \sigma < \sigma_2$ ),  $\dots, I_{n-1}$  ( $\sigma_{n-1} < \sigma < \sigma_n$ ) und die zugehörigen Funktionen  $\Phi(s)$  mit  $\Phi_{I_1}(s), \Phi_{I_2}(s), \dots, \Phi_{I_{n-1}}(s)$  bezeichnen.

Über die Funktion

$$\sum_{q=1}^{n-1} \Phi_{I_q}(s)$$

lässt sich das Folgende aussagen:

1) Da die einzelnen Funktionen  $\Phi_{I_q}(s)$  ganze Transzendenten sind, ist ihre Summe auch eine ganze Transzendente.

2) Da die einzelnen Funktionen  $\Phi_{I_q}(s)$  sowohl in der Halbebene  $(-\infty, \sigma_1)$  wie auch in der Halbebene  $\{\sigma_n, +\infty\}$  fastperiodisch sind, und da ferner die Exponenten der Dirichletentwicklungen alle positiv bzw. negativ sind, ist auch die Summe  $\sum_1^{n-1} \Phi_{I_q}(s)$  in den Halbebenen  $(-\infty, \sigma_1)$  und  $\{\sigma_n, +\infty\}$  fastperiodisch.

3) Für  $\sigma = \sigma_0$ , wo  $\sigma_1 < \sigma_0 < \sigma_2$ , ist die Funktion  $\Phi_{I_1}(\sigma_0 + it)$  nicht fastperiodisch, während alle übrigen Funktionen auf dieser Geraden fastperiodisch sind. Die Summe der Funktion ist somit auf keiner Geraden  $\sigma = \sigma_0$  die im Streifen  $\sigma_1 < \sigma < \sigma_2$  gelegen ist, fastperiodisch. In derselben Weise zeigt man, dass die Funktion  $\sum_1^{n-1} \Phi_{I_q}(s)$  auf keiner in irgendeinem anderen der Streifen liegenden Geraden  $\sigma = \sigma_0$  fastperiodisch ist; dagegen sind die einzelnen Funktionen  $\Phi_{I_q}(s)$  auf jeder der Geraden  $\sigma = \sigma_1, \dots, \sigma = \sigma_n$  fastperiodisch, woraus folgt, dass die Funktion auf jeder dieser Geraden fastperiodisch ist.

Damit ist es gelungen, eine Funktion  $\sum_1^{n-1} \Phi_{I_q}(s)$  zu konstruieren, welche auf den gegebenen Geraden  $\sigma = \sigma_1, \sigma = \sigma_2, \dots, \sigma = \sigma_n$  fastperiodisch ist; diese Funktion ist aber auch in den beiden Halbebenen  $(-\infty, \sigma_1)$  und  $\{\sigma_n, +\infty\}$  fastperiodisch. Das Ziel wird jetzt, die fastperiodische Eigenschaft in diesen Halbebenen aufzuheben.

In § 2 haben wir auch eine Funktion  $\Omega(s)$  konstruiert, welche im abgeschlossenen Streifen  $\{\alpha, \beta\}$  fastperiodisch ist, ohne auf irgendeiner Geraden ausserhalb dieses Strei-

fens fastperiodisch zu sein. Wir bauen nun die dem Streifen  $I = \{\sigma_1, \sigma_n\}$  entsprechende Funktion  $\Omega_I(s)$  auf.

Über die Funktion

$$\sum_1^{n-1} \Phi_{I_q}(s) + \Omega_I(s)$$

können wir Folgendes aussagen:

1) Da  $\sum_1^{n-1} \Phi_{I_q}(s)$  und  $\Omega_I(s)$  ganze transzendente Funktionen sind, wird auch ihre Summe eine ganze Transzendente sein.

2) Da  $\sum_1^{n-1} \Phi_{I_q}(s)$  in den beiden Halbebenen  $(-\infty, \sigma_1)$  und  $(\sigma_n, +\infty)$  fastperiodisch ist, und da ferner  $\Omega_I(s)$  auf keiner Geraden  $\sigma = \sigma_0 < \sigma_1$  oder  $\sigma = \sigma_0 > \sigma_n$  fastperiodisch ist, wird ihre Summe auf keiner der Geraden  $\sigma = \sigma_0 < \sigma_1$  und  $\sigma = \sigma_0 > \sigma_n$  fastperiodisch sein.

3) Da  $\sum_1^{n-1} \Phi_{I_q}(s)$  auf den Geraden  $\sigma = \sigma_1, \dots, \sigma = \sigma_n$  fastperiodisch ist, und da ferner  $\Omega_I(s)$  im abgeschlossenen Streifen  $\{\sigma_1, \sigma_n\}$  fastperiodisch ist, wird ihre Summe auf eben diesen Geraden, aber auf keinen anderen fastperiodisch sein.

Damit haben wir bewiesen:

**Satz.** *Es gibt ganze transzendente Funktionen, welche auf einer endlichen Anzahl von Geraden und nur auf diesen fastperiodisch sind.*



Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **XII**, 15.

---

UNTERSUCHUNGEN ÜBER  
KUPFERAMMONIAKVERBINDUNGEN III.

BESTIMMUNG DER KOMPLEXITÄTSKONSTANTEN DER  
AMMINKUPROIONEN MITTELS ELEKTROMETRISCHER  
MESSUNGEN UND DES GLEICHGEWICHES ZWISCHEN  
KUPRO- UND KUPRIAMMONIAKKOMPLEXEN IN AN-  
WESENHEIT VON KUPFER; MIT EINEM ANHANG ÜBER  
DIE LICHTABSORPTION DER AMMINKUPRIIONEN

VON

JANNIK BJERRUM



KØBENHAVN

LEVIN & MUNKSGAARD

EJNAR MUNKSGAARD

1934

Printed in Denmark.  
Bianco Lunos Bogtrykkeri A/S.

In der vorliegenden Arbeit werden die Kupferammoniakkomplexe einer elektrometrischen Untersuchung unterworfen. Auf Grundlage der ausgeführten Potentialmessungen werden die Komplexitätskonstanten der Kuproammoniakkomplexe berechnet und die früheren in anderer Weise bestimmten Komplexitätskonstanten der Kupriammoniakkomplexe<sup>1</sup> bestätigt. Weiter wird das Gleichgewicht zwischen Kupro- und Kuprikomplexen untersucht und für eine Reihe von Ammoniakkonzentrationen zwischen  $10^{-7}$  und 10-molar berechnet.

### 1. Einleitung.

Die Kuproammoniakkomplexe sind früher nur wenig untersucht worden. IMMERWAHR<sup>2</sup> hat gezeigt, dass die blauen Kupriammoniaklösungen in Berührung mit Kupfer ohne Zutritt der Luft sich nahezu vollständig entfärben. Das Gleichgewicht liegt also jedenfalls bei grösseren Ammoniakkonzentrationen stark zu Gunsten der farblosen Kuprokomplexe verschoben. FOERSTER und BLANKENBERG<sup>3</sup> haben aus solchen ammoniakalischen Kuprolösungen ein Diamminsalz

<sup>1</sup> Untersuchungen über Kupferammoniakverb. I und II, Kgl. Danske Vid. Selsk. Math.-fys. Medd. XI, 5 (1931) und XI, 10 (1932). Diese Abhandlungen werden im Folgenden abgekürzt mit I bzw. II zitiert.

<sup>2</sup> IMMERWAHR, Zeitschr. anorg. Chem. **24** (1900) 269, siehe auch I, S. 26.

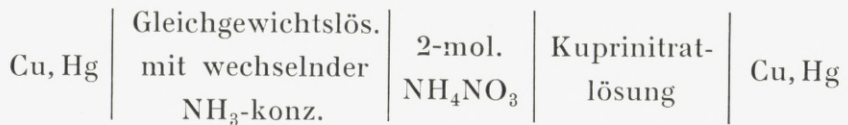
<sup>3</sup> FOERSTER und BLANKENBERG, Ber. deutsch. chem. Ges. 39 (1906) 4428.



$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]_2 \text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}$  isoliert, und nehmen in Übereinstimmung hiermit an, dass die Lösungen einen Diamminkomplex enthalten. Aus den in dieser Arbeit ausgeführten elektrometrischen Messungen geht hervor, dass ammoniakalische Kuprolösungen nicht allein einen Diamminkomplex, sondern namentlich bei sehr kleinen Ammoniakkonzentrationen auch einen Monamminkomplex enthalten.

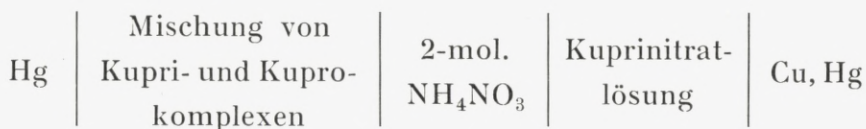
Die Kuproammoniakkomplexe wurden wie die Kupriammoniakkomplexe in 2-molaren Ammoniumnitratlösungen untersucht. Das Ammoniumnitrat ist auch hier notwendig, wenn man die ammoniakärmeren Kuprokomplexe untersuchen will<sup>1</sup>. Ein weiterer Grund dafür, Kupro- und Kuprikomplexe in demselben Medium zu untersuchen, ist, dass es im Allgemeinen nicht möglich ist reine Kuprolösungen herzustellen. Kuprolösungen sind nur stabil, wenn sie mindestens so viel von Kuprikomplexen enthalten, wie es dem Gleichgewicht mit Kupfer entspricht.

Zur Messung der Kupro- und Kupriionenkonzentration in den komplexen Lösungen wurde eine Kupferamalgam-elektrode benutzt. Diese funktioniert viel besser als eine Kupfermetallelektrode. Das Potential stellt sich nahezu momentan ein, und man erreicht leicht eine Genauigkeit in der Grössenordnung von  $\frac{1}{10}$  Millivolt. Es wurden bei 18° Ketten folgender Zusammensetzung gemessen:



Ausserdem wurden auch Oxydations-Reduktions-Potentiale in Ketten folgender Zusammensetzung gemessen:

<sup>1</sup> I S. 4.



Sowohl die Gleichgewichtslösungen wie die Mischungen von Kupri- und Kuprokomplexen wurden aus Kupriammoniaklösungen und Kupferamalgam in Stickstoffatmosphäre hergestellt. Die Mischungen von Kupri- und Kuprokomplexen erhält man, wenn man so wenig Amalgam zusetzt, dass die Kupriammoniaklösungen nur teilweise reduziert werden. In diesem Fall bleibt Quecksilber zurück, und an diesem Quecksilber wurde das Oxydations-Reduktions-Potential gemessen.

Die komplexen Kupferlösungen wurden gegen reine Kupriionenlösungen gemessen. Als Kontrolle und um Normalpotentiale berechnen zu können, wurde auch gegen eine 1-molare Kalomelektrode gemessen. In den reinen Kupferketten kann man von Diffusionspotentialen absehen. Die Lösungen sind ja alle 2-molar an Ammoniumnitrat und die Kupferkonzentration ist ständig klein. Wenn man gegen die Kalomelektrode misst, ist dagegen ein kleines Diffusionspotential zwischen 2-molarem Ammoniumnitrat und 1-molarem Kaliumchlorid vorhanden. Dieses Diffusionspotential geht zwar in die berechneten Normalpotentiale ein, ist aber ohne Einfluss auf die Berechnung von Komplexitätskonstanten u. s. w.

## 2. Experimentelle Einzelheiten bei den Messungen.

### a. Allgemeines über die Potentialmessungen.

Bei den Messungen wurden Elektrodengefäße, wie in Fig. 1 dargestellt, benutzt. Sie fassten etwa 200 cm<sup>3</sup> und waren — Kuprolösungen werden ja an der Luft leicht oxy-

diert — so eingerichtet, dass man in Stickstoffatmosphäre arbeiten konnte. Die an das Gefäß angeschmolzenen Seitenröhren waren Kapillarröhren mit einem Durchmesser von 1,5 mm; zur Verringerung des inneren Widerstandes wurde jedoch nur das dem Gefäß benachbarte Stück des Heber-

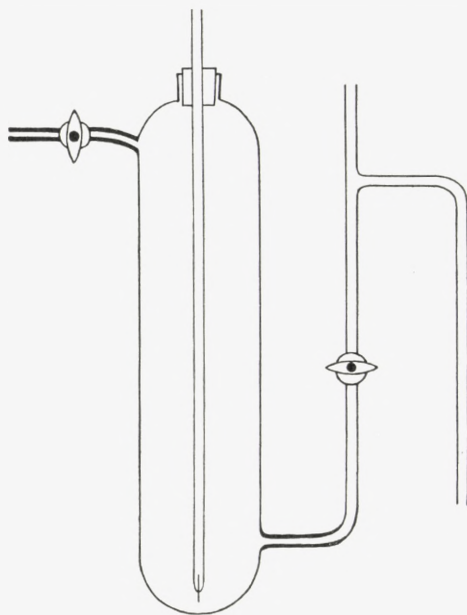


Fig. 1.

rohres dünn gehalten. Das Heberrohr war mit einem Steigrohr versehen, wodurch es möglich war, Analyseproben in eine daran geschlossene Pipette zu pressen. Wenn dieses Rohr nicht benutzt wurde, war es mit einem kleinen Stück Vakuumschlauch und Glasstab verschlossen. Leitende Verbindung mit dem Elektrodenmaterial am Boden des Gefäßes wurde in gewöhnlicher Weise mit Hilfe eines in ein Glasrohr geschmolzenen Platindrahtes erhalten.

Bei der Herstellung und Messung einer Lösung war das Verfahren folgendes:



Das Elektrodengefäss wurde mit der ammoniakalischen Kuprisalzlösung gefüllt und Stickstoff durch das Heberrohr eingeleitet. Der benutzte Stickstoff wurde einer Bombe entnommen und zur Befreiung von Sauerstoff über schwach rotglühendes Kupfer geleitet. Nach 5 Minuten langem Durchleiten wurde die flüssige Amalgammischung zugesetzt und das Gefäss mit einem Gummistopfen, der das Glasrohr mit eingeschmolzenem Platindraht trug, verschlossen. Das Stickstoffdurchleiten wurde noch eine Viertelstunde fortgesetzt, bis das Gefäss ganz mit reinem Stickstoff gefüllt war. Dann wurden die beiden Hähne verschlossen und das ganze Gefäss mit Inhalt in einem Thermostaten langsam rotieren gelassen. Um zu verhindern, dass Thermostatenwasser in die offenen Glasröhren eindrang, waren diese mit kleinen Stücken Vakuumschlauch und Glasstab verschlossen.

Wenn die Lösungen so lange im Thermostaten rotiert hatten, dass sie mit dem Elektrodenmaterial ins Gleichgewicht gekommen waren, wurde das Heberrohr durch Einpressen von Stickstoff durch das obere Seitenrohr mit Gleichgewichtslösung gefüllt, und alles war fertig zur Potentialmessung. Wie in der Einleitung erwähnt, wurden die komplexen Kuprolösungen sowohl gegen Kuprinitratlösungen wie gegen eine Kalomelektrode gemessen, in beiden Fällen mit 2-molarem Ammoniumnitrat<sup>1</sup> als Zwischenflüssigkeit. Die schwach salpetersauren Kuprinitratlösungen wurden in Elektrodengefässen derselben Art und in derselben Weise wie die komplexen Lösungen hergestellt. Die 1-molare Kalomelektroden wurden in Elektrodengefässen nach LEWIS, BRIGHTON und SEBASTIAN<sup>2</sup> in genauer Übereinstimmung mit den An-

<sup>1</sup> Genau: 2,1-molar, um die Dichte grösser zu halten als die der gemessenen 2-molaren Lösungen.

<sup>2</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. **39** (1917) 2245.

gaben von GJALDBÆK<sup>1</sup> hergestellt. Die Potentialmessungen selbst wurden mit Hilfe eines Potentiometers von Wolff (0,01 Millivolt angehend) und eines Spiegelgalvanometers (Empfindlichkeit  $10^{-10}$  Ampère) ausgeführt. Das angewandte Weston-Normalelement wurde während der Ausführung der vorliegenden Arbeit zweimal gemessen<sup>2</sup> und hatte beide Male die Spannung 1,0181 Volt bei 20°.

Das bei den Messungen benutzte Kupferamalgam wurde elektrolytisch aus Kahlbaums reinstem Kupfer und Quecksilber (im Vakuum destilliert) dargestellt. Es war eine weiche Masse mit 12 % Kupfergehalt, die unter einer schwach salpetersauren Kuprinitratlösung aufbewahrt wurde. Vor der Verwendung als Elektrode wurde dieses Amalgam mit Quecksilber etwas verdünnt. Der genaue Kupfergehalt ist dabei recht unwesentlich, weil das Potential innerhalb sehr weiter Grenzen von der Zusammensetzung des Amalgams unabhängig ist. COHEN, CHATTAWAY und TOMBROCK<sup>3</sup>, die zuerst Kupferamalgamelektroden verwendet haben, geben an, dass Amalgame mit einem Kupfergehalt von 1 bis 16 % genau gleiche Potentiale geben.

#### b. Analyse der Lösungen.

Es genügte nicht, die totale Kupferkonzentration der gemessenen Lösungen zu kennen, man musste auch wissen, wie das Kupfer zwischen Kupri- und Kuprokomplexen verteilt war. Diese Verteilung wurde oft bestimmt durch Totalkupferbestimmungen vor und nach dem Schütteln der Lösungen mit Kupferamalgam. Aus der Menge Kupfer, die bei dieser Operation in Lösung geht, lässt sich der Gehalt

<sup>1</sup> Kgl. Danske Vid. Selsk. math.-fys. Medd. V, 9 (1924).

<sup>2</sup> Herrn Amanuensis E. GÜNTEMBERG hat die Freundlichkeit gehabt, diese Messungen auszuführen.

<sup>3</sup> Zeitschr. physik. Chem. **60** (1907) 717.

der Gleichgewichtslösungen an Kupro- und Kuprikomplexen leicht berechnen. Neben dieser Methode wurde das Kuprokupfer auch direkt bestimmt durch Titration mit Cerisalz oder Permanganat.

**Ceri-Titration.** Diese Titration wurde nach den Angaben von HEINERTH<sup>1</sup> ausgeführt. Man setzt einen Überschuss von Cerisalz zu der Kuprolösung und titriert den Ceriüberschuss mit Ferrosulfat zurück, wobei der Umschlagspunkt elektrometrisch bestimmt wird. Das Ceriion ist nicht so stark gefärbt, dass sich eine visuelle Titration mit ausreichender Genauigkeit ausführen liesse, eignet sich aber gut zu elektrometrischer Titration<sup>2,3,4</sup>. HEINERTH empfiehlt, die Cerilösung auf Oxalat einzustellen, tut man dies aber, so findet man bei der Titration von ammoniakalischen Kuprolösungen merkwürdigerweise einen um 5—6 % zu kleinen Kuprogehalt. Dies konnte leicht konstatiert werden durch Titration von farblosen Kuprolösungen, wo der Kuprighalt verschwindend klein war und das Totalkupfer leicht durch Elektrolyse bestimmt werden konnte. Die Titration selbst war, obgleich die Einstellung auf Oxalat unrichtige Resultate ergab, reproduzierbar mit einer Genauigkeit von etwa 1 %. Sie kann daher sehr gut zur Bestimmung von Kuprokupfer neben Kuprikupfer in ammoniakalischen Kupferlösungen verwendet werden, wenn man nur die Cerilösung direkt auf Kuprolösung einstellt.

Bei der Ceri-Titration, wo es natürlich notwendig war, zu vermeiden, dass Kuprolösungen in Berührung mit Sauerstoff kamen, war das Verfahren im Übrigen folgendes:

Die Analyseproben wurden mittels Stickstoff aus dem

<sup>1</sup> HEINERTH, Zeitschr. Elektrochem. **37** (1931) 61.

<sup>2</sup> ATANASIU u. STEFANESCU, Ber. deutsch. chem. Ges. **61** (1928) 1343.

<sup>3</sup> FURMAN, Journ. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 755.

<sup>4</sup> WILLARD u. YOUNG, Journ. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 1322.



Elektrodengefäss in stickstoffgefüllte Pipetten eingepresst und diese mit unter die Oberfläche getauchter Spitze in abgemessene Cerilösungen entleert. Es war dafür gesorgt, dass die so gewonnenen Lösungen ungefähr 1-molar an freier Säure waren. Sodann wurde der Ceriüberschuss, der an seiner gelben Farbe deutlich zu erkennen war, grösstenteils visuell zurücktitriert, wonach der Endpunkt der Titration elektrometrisch bestimmt wurde. Dies wurde einfach so gemacht, dass ein kleiner Teil der Lösung in einem eingetauchten Glasrohr mit feiner Öffnung abgesperrt wurde, wonach mit einem Platindraht im Glasrohr und einem in der äusseren Lösung bis zu sprunghafter Änderung des Potentials zwischen den beiden Drähten titriert wurde. Die Lösungen wurden vor der Titration auf 60—70° erwärmt, weil sich das Potential bei gewöhnlicher Temperatur nur zögernd einstellt; bei der höheren Temperatur verläuft die Titration dagegen glatt.

Permanganat-Titration. HEINERTH<sup>1</sup> hat verschiedene Fehlerquellen bei der Titration von Kuprokupfer mit Permanganat angegeben. Tropft man aber die Kuprolösung in die Permanganatlösung bis zum Verschwinden der Farbe, so gibt diese Titration doch ganz gute Resultate und wurde daher dann und wann benutzt.

Keine der 3 Methoden zur Bestimmung von Kuprokupfer war besonders genau, sie ergänzten sich aber und gaben Garantie dafür, dass keine der Methoden mit grösseren Fehlern belastet war. Wenn die Ceri-Titration bei Einstellung auf Oxalat zu kleine Resultate gibt und nicht mit mehr als 1—2 % reproduziert werden kann, obwohl die elektrometrische Titrationmethode eine weit grössere Genauigkeit zulässt, so muss dies eine Ursache haben. Vielleicht handelt

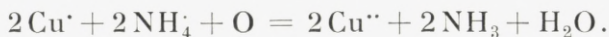
<sup>1</sup> Zeitschr. Elektrochem. **37** (1931) 62.

es sich um eine Nebenreaktion, verursacht durch die bedeutende Menge Salpetersäure, die im Oxydationsaugenblick frei wird, wenn die stark nitrathaltigen Kuprolösungen mit der Cerilösung angesäuert werden<sup>1</sup>. Darauf deutet, dass die Ceri-Titration bei Bestimmung sehr kleiner Kupromengen, die in saurer 2-molarer Ammoniumnitratlösung mit Kupferamalgam im Gleichgewicht ist, ganz versagt, während HEINERTH gerade die Ceri-Titration zur Bestimmung der entsprechenden Kuprokonzentrationen in nitratfreien Kupfersulfatlösungen benutzt.

Totalkupfer- und Ammoniakbestimmung. Die Kupferbestimmung wurde wie gewöhnlich durch Elektrolyse in ammoniakalischer Lösung<sup>2</sup> ausgeführt und erfordert keine nähere Besprechung, dagegen sollen ein paar Bemerkungen an die Ammoniakbestimmung geknüpft werden. Handelt es sich um kleine Ammoniakkonzentrationen von derselben Grössenordnung wie die Kupferkonzentration, so wurde keine eigentliche Ammoniakbestimmung ausgeführt, indem die Ammoniakkonzentration aus der ursprünglich zugesetzten Ammoniakmenge berechnet wurde. Anders bei grösseren Ammoniakkonzentrationen, wo die Ammoniakkonzentration beim Durchleiten von Stickstoff sich ändert. Hier wurde das Ammoniak direkt durch Titration der gemessenen Kupferammoniaklösungen bestimmt. Dies lässt sich machen, wenn man mit Methylorange als Indikator zum richtigen Farbton titriert (siehe I S. 33). Bei dieser Titration war es wichtig, darauf Rücksicht zu nehmen, dass eine äquivalente Menge Base entsteht, wenn Kuprokupfer an der Luft oxydiert wird. In Ammoniumnitratlösungen also Ammoniak nach der Gleichung:

<sup>1</sup> Salpetersäure stört nicht bei der Titration von Ceri- mit Ferrosalz, wie WILLARD u. YOUNG (J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 1330) gezeigt haben.

<sup>2</sup> A. CLASSEN, Methoden der analytischen Chemie I S. 79 (1901).



Die Titration wurde nämlich in der Weise ausgeführt, dass sofort ein kleiner Überschuss von Säure den zu titrierenden Proben zugesetzt wurde, wonach mit der Beendigung der Titration gewartet wurde, bis alles Kuprokupfer oxydiert war. Die Oxydation des Kuprokupfers dauert unter diesen Umständen bei freiem Luftzutritt ungefähr eine Stunde, bei höherer Temperatur geht es bedeutend schneller. Bei einer solchen Titration wurde also in Wirklichkeit die Summe von Ammoniak- und KuproKonzentration bestimmt, da aber die letztere in anderer Weise bestimmt wurde, war es leicht, hierfür zu korrigieren.

### 3. Messungen mit der Kupferamalgamelektrode an Gleichgewichtslösungen bei grösseren Ammoniakkonzentrationen.

#### a. Messungen.

Dieser Abschnitt handelt über einige Messungen an Gleichgewichtslösungen bei so grossen Ammoniakkonzentrationen, dass nahezu alles Kupfer als Kuprokomplex vorhanden ist. In diesen farblosen Lösungen wurden nur die Totalkupfer- und die Ammoniakkonzentration bestimmt. Dass nicht auch das Kuprokupfer durch Ceri- oder Permanganat-Titration bestimmt wurde, ist einfach darin begründet, dass die Ceri- und Permanganat-Titerlösungen gerade auf farblose Kuprolösungen eingestellt wurden unter der Voraussetzung, dass alles Kupfer als Kuprokomplex vorhanden sei. In Tabelle 1 ist das experimentelle Material gegeben. Die verschiedenen Konzentrationen sind in folgender Weise bezeichnet:  $C_{\text{Cu}^{2+}}^0$  und  $C_{\text{NH}_3}^0$  geben die totale Kupfer- und Ammoniakkonzentration der Kupriammoniaklösungen vor der Reduktion mit Kupferamalgam,  $C_{\text{Cu}^+}$  und  $C_{\text{NH}_3 + \text{Cu}^+}$  da-



gegen die totale Kupferkonzentration der Gleichgewichtslösungen bzw. die Summe von Ammoniak und Kuprokupferkonzentration, d. h. den gesamten titrierbaren Basengehalt der Gleichgewichtslösungen, nachdem diese an der Luft oxydiert worden sind.

Wenn Kuprilösungen bei der Reduktion mit Kupferamalgam vollständig zu Kuprolösungen umgewandelt werden, muss gelten:

$$C_{\text{Cu}'} = 2C_{\text{Cu}''}^0$$

Tabelle 1.

Messungen an Kuproammoniaklösungen im Gleichgewicht mit Kupferamalgam.

Gemessen wurden bei 18° folgende Ketten:

Cu,Hg | CuNO<sub>3</sub> (C<sub>Cu'</sub>) + NH<sub>3</sub> (C<sub>NH<sub>3</sub>'</sub>), 2-n NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> | 2,1-n NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> gegen 2-n NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 0,01-n HNO<sub>3</sub>, 0,1165-mol. Cu (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> | Cu,Hg (E'-werte) bzw. 1-n KCl, HgCl | Hg (E''-werte).

Nr.	C <sub>Cu''</sub> <sup>0</sup>	C <sub>Cu'</sub>	ΔC <sub>Cu'</sub>	C <sub>NH<sub>3</sub>'</sub> <sup>0</sup>	C <sub>NH<sub>3</sub>+Cu'</sub>	— E'	— E''	Rotiert (Tage)
1	0,01052	0,02135	0,00031	0,0820	0,1045	0,3474	0,3266	1
2	0,01052	0,02150	0,00046	0,0818	—	0,3472	0,3265	3
3	0,01052	0,02124	0,00020	0,0818	—	0,3479	0,3270	1
4	0,01397	0,02832	0,00038	—	0,1660	0,3764	0,3554	2
5	0,01753	0,03522	0,00016	0,2742	0,3061	0,4172	0,3963	2
6	0,01377	0,02804	0,00050	—	0,440	0,4511	0,4303	1
7	0,0583	0,1163	—0,0003	—	0,653	0,4098	0,3888	2
8	0,0583	0,1159	—0,0007	—	0,648	0,4095	0,3886	2
9	0,01397	0,02840	0,00046	—	1,030	0,5014	0,4804	1
10	0,01388	0,02810	0,00034	—	2,016	0,5383	0,5173	1
11	0,02094	0,0419 <sup>1</sup>	—	—	4,96	0,5815	0,5607	1
12	0,1165	0,2316	—0,0014 <sup>2</sup>	—	5,225	0,5367	0,5158	2

<sup>1</sup> Die Kuprokonzentration ist aus C<sub>Cu''</sub><sup>0</sup> berechnet.

<sup>2</sup> Die Lösung war schwach blau.

Um zu zeigen, wieweit dies erfüllt ist, ist in der Tabelle die Grösse

$$\Delta C_{\text{Cu}'} = C_{\text{Cu}'} - 2C_{\text{Cu}''}^0$$

angeführt. Wie man sieht, ist diese Grösse ständig klein, aber durchwegs positiv. Dies deutet auf vollständige Reduktion und ferner darauf, dass etwas Kupfer auf Grund von Oxydation in Lösung gegangen ist. Es handelt sich kaum um eine Verunreinigung des angewandten Stickstoffs durch Sauerstoff, sondern wahrscheinlich um Sauerstoff, der beim Zusatz von Kupferamalgam in die Lösung mitgerissen wird und, bevor er durch Stickstoff entfernt werden kann, etwas Kupfer in Lösung oxydiert. Nur in Lösung 12 ist  $\mathcal{A}C_{\text{Cu}}$  deutlich negativ, und bezeichnenderweise war gerade diese Lösung ganz schwach blau, während alle übrigen Lösungen vollständig farblos waren. Der Kupfergehalt der Lösung 12 ist jedoch so klein ( $< 1\%$ ), dass auch diese Lösung als reine Kuprolösung zu betrachten ist.

Wenn man  $C_{\text{NH}_3}^0$  und  $C_{\text{NH}_3+\text{Cu}}$  vergleicht, muss man auch  $\mathcal{A}C_{\text{Cu}}$  berücksichtigen. Zwischen den Grössen  $C_{\text{NH}_3}^0$  und  $C_{\text{NH}_3+\text{Cu}}$  besteht nämlich die Beziehung:

$$C_{\text{NH}_3+\text{Cu}} = C_{\text{NH}_3}^0 + C_{\text{Cu}} + \mathcal{A}C_{\text{Cu}}$$

Wie man sieht, ist diese Relation bei den Lösungen 1 und 5, wo sowohl  $C_{\text{NH}_3+\text{Cu}}$  als auch  $C_{\text{NH}_3}^0$  bekannt sind, recht gut erfüllt.

In der drittletzten und vorletzten Kolonne der Tabelle sind die gefundenen Potentiale in Volt angeführt. Das Vorzeichen ist nach dem Vorgang von Luther gewählt. Die Potentiale sind also negativ, weil der linksstehende Pol der Kette (das Kupferamalgam in der komplexen Lösung) im Verhältnis zu der Bezugs elektrode eine negative Spannung hat.  $E'$  gibt das Potential gegen die Kuprinitrat-Kupferamalgamelektrode:

2-n  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 0,01-n  $\text{HNO}_3$ , 0,1165-mol.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  |  $\text{Cu}, \text{Hg}$ ,

$E''$  gegen die 1-molare Kalomelektrode. Die Kuprinitrat-Bezugselektrode hat eine recht zufällige Zusammensetzung. Da sie aber einmal benützt worden war, zog man vor, stets gegen Kuprinitratelektroden dieser Zusammensetzung zu messen. Ihre Konstanz und Reproduzierbarkeit ist vorzüglich; 18 im Laufe von 7 Monaten hergestellte Elektroden zeigten Potentialdifferenzen unter 0,0002 Volt.

In der letzten Kolonne der Tabelle sind die Zeiten angeführt, die die betreffenden Lösungen vor der Potentialmessung mit Kupferamalgam rotiert haben. Man sieht, dass alle Lösungen mindestens 1 Tag lang rotiert haben. Dies ist ganz genügend, da Potentialmessungen zeigen, dass das Gleichgewicht in wenigen Stunden erreicht wird.

#### b. Zusammensetzung des Kuprokomplexes bei grösseren Ammoniakkonzentrationen.

Bezeichnet man die Anzahl von komplex gebundenen Ammoniakmolekülen pro Kuprokupferatom mit  $N$ , wird der Zusammenhang zwischen den gefundenen Potentialen und den entsprechenden Kupro- und Ammoniakkonzentrationen bei  $18^\circ$  durch folgende Formel gegeben:

$$E = E_0 + 0,0577 \log \frac{C_{\text{Cu}}}{[\text{NH}_3]^N}$$

$E_0$  ist eine Konstante, das sogenannte Normalpotential. Tabelle 2 gibt eine Reihe von mit Hilfe dieser Formel berechneten  $N$ -Werten, indem die gemessenen Lösungen in verschiedener Weise kombiniert wurden. Die Berechnung wurde mittels der  $E'$ -Potentiale durchgeführt, und die Konzentration an freiem Ammoniak stets unter der Annahme eines Diamminkomplexes berechnet. Bei der Berechnung von  $N$  (unkorr.) ist ausschliesslich mit Konzentrationen,



Tabelle 2.

Anzahl von Ammoniakmolekülen im Kuprokomplex bei verschiedenen Ammoniakkonzentrationen.

Zur Berechnung benutzte Lösungen	Konzentrationen an freiem Ammoniak	N (unkorr.)	N (korr.)
(1, 2, 3)—4	0,0395—0,081	2,00	2,00
(1, 2, 3)—5	0,0395—0,200	2,02	2,02
(1, 2, 3)—6	0,0395—0,356	2,00	2,00
6—9	0,356 —0,945	2,07	2,04
6—10	0,356 —1,932	2,06	1,98
9—10	0,945 —1,932	2,04	1,89
9—11	0,945 —4,83	2,20	1,88
10—11	1,932 —4,83	2,32	1,87

bei N (korr.) ist dagegen statt mit Ammoniakkonzentrationen mit Ammoniakaktivitäten<sup>1</sup> gerechnet.

Bei der Berechnung der N-Werte ist stillschweigend vorausgesetzt, dass es sich um Komplexe mit nur einem Kupferatom handelt. Um direkt zu zeigen, dass dies der Fall ist, braucht man Lösungen mit ungefähr gleicher Ammoniakkonzentration und verschiedener Kupferkonzentration<sup>2</sup>. Aus den Lösungen 6 und (7, 8), die diese Bedingung einigermaßen erfüllen, berechnet sich unter der Annahme eines Diamminkomplexes die Anzahl der Kupferatome im Komplex zu 0,93; aus den Lösungen 11 und 12 zu 0,97. Dies ist ganz befriedigend; die kleinen Abweichungen von 1 erklären sich einfach dadurch, dass die Berechnung mit Ionenkonzentrationen statt Aktivitäten durchgeführt wurde.

Die in Tabelle 2 angeführten N-Werte sind Mittelwerte über einen gewissen Konzentrationsbereich. Man sieht aber, dass sowohl N (unkorr.) wie N (korr.) sehr nahe gleich 2

<sup>1</sup> Die Umrechnung auf Ammoniakaktivität erfolgte mittels PERMAN'S Tensionsmessungen (Journ. chem. Soc. **83** (1903) 1168).

<sup>2</sup> Vergl. BODLÄNDER, Zeitschr. physik. Chem. **39** (1902) 607.

sind, so lange es sich um so kleine Ammoniakkonzentrationen handelt, dass das Medium immer nahezu dieselbe Zusammensetzung hat. Dagegen wächst das unkorrigierte  $N$  über 2 bei grösseren Ammoniakkonzentrationen, während das teilweise für die Aktivität korrigierte  $N$  mit steigender Ammoniakkonzentration unter 2 fällt. Dieses Verhalten deutet stark darauf hin, dass Kuproammoniaklösungen auch bei grossen Ammoniakkonzentrationen als reine Diamminlösungen zu betrachten sind. Dass die korrigierten  $N$ -Werte bei grossen Ammoniakkonzentrationen zu klein werden, liegt sicher daran, dass die durch den Ammoniakgehalt verursachte Änderung der Ionenaktivitätskoeffizienten nicht berücksichtigt worden ist.

c. Berechnung des Normalpotentials Kupferamalgam-Diamminkuproion.

In Tabelle 3 ist das Normalpotential ( $E'_0$ ) entsprechend der Elektrodenreaktion



berechnet. Die Berechnung ist mit Hilfe der Formel

$$E'_0 = E' - 0,0577 \log \frac{C_{\text{Cu}}}{[\text{NH}_3]^2}$$

für jede der gemessenen Lösungen durchgeführt. Man sieht, dass die berechneten Werte sehr gut konstant sind, so lange es sich um kleine Ammoniakkonzentrationen handelt. Aus den 6 ersten Lösungen berechnet man hier das Normalpotential im Mittel zu  $-0,4133$ . Dagegen treten, wie die  $\Delta E'_0$ -Werte in der 6. Kolonne zeigen, bei grösseren Kupfer- und Ammoniakkonzentrationen Abweichungen auf. Der Teil dieser Abweichungen, der nicht durch Änderungen des

Tabelle 3.

Berechnung des Normalpotentials ( $E'_0$ ) Kupferamalgam-Diamminkuproion in 2-mol. Ammoniumnitrat bei 18°.

Nr.	$C_{Cu}$	$[NH_3]$	$0,0577 \log \frac{C_{Cu}}{[NH_3]^2}$	$E'_0$	$\Delta E'_0$	$\frac{f_{[Cu]NO_3}^2}{f_{NH_4NO_3} \cdot f_{NH_3}^2}$	$\frac{1}{f_{NH_3}^2}$ (Perman)
1	0,02135	0,0396 <sup>1</sup>	0,0654	-0,4128	0,0005	1	1
2	0,02150	0,0393	0,0660	-0,4132	0,0001	1	1
3	0,02124	0,0395	0,0654	-0,4133	0,0000	1	1
4	0,02832	0,0810	0,0366	-0,4130	0,0003	1	1
5	0,03522	0,200 <sup>2</sup>	-0,0032	-0,4140	-0,0007	1	1
6	0,02804	0,356	-0,0378	-0,4133	0,0000	1	0,99
7	0,1163	0,304	0,0058	-0,4156	-0,0023	0,91	0,99
8	0,1159	0,300	0,0064	-0,4159	-0,0026	0,90	0,99
9	0,02840	0,945	-0,0864	-0,4150	-0,0017	0,94	0,96
10	0,02810	1,932	-0,1225	-0,4158	-0,0025	0,90	0,87
11	0,0419	4,83	-0,1584	-0,4231	-0,0098	0,68	0,57
12	0,2316	4,53	-0,1124	-0,4243	-0,0110	0,64	0,59

Mittelwert von  $E'_0$  in 2-mol. Ammoniumnitrat -0,4133.

<sup>1</sup> Berechnet aus  $C_{NH_3}^0$

<sup>2</sup> Berechnet aus  $C_{NH_3} + Cu$

Aktivitätskoeffizienten des Ammoniaks erklärt werden kann, ist nicht einfach als Variation eines einfachen Ionenaktivitätskoeffizienten aufzufassen. Wie P. B. TAYLOR<sup>1</sup> und namentlich E. A. GUGGENHEIM<sup>2</sup> neulich hervorgehoben haben, hängen die Änderungen (in den für Diffusionspotentiale korrigierten Potentialen) sowohl von den Überführungszahlen wie von den Aktivitätskoeffizienten der auftretenden Salze ab<sup>3</sup>. Nun ist aber der vorliegende Fall besonders einfach,

<sup>1</sup> Journ. physic. Chem. **31** (1927) 1478.

<sup>2</sup> Journ. physic. Chem. **34** (1930) 1758.

<sup>3</sup> Nach GUGGENHEIM (Journ. physic. Chem. **33** (1929) 842) sind individuelle Aktivitätskoeffizienten für einzelne Ionen nicht thermodynamisch bestimmbar.



weil die vorherrschenden Ammonium- und Nitrationen, die hauptsächlich die Elektrizität transportieren, nahezu gleiche Beweglichkeit besitzen ( $\text{NH}_4$ -ion 64,  $\text{NO}_3$ -ion 62). Setzt man die Überföhrungszahlen der anwesenden positiven und negativen Ionen einander gleich, so ergibt sich für die Grösse  $\Delta E'_0$ , wenn man die Aktivitätskoeffizienten der betreffenden Stoffe bei kleinen Konzentrationen in 2-molarem Ammoniumnitrat gleich 1 setzt:

$$\Delta E'_0 = E'_0 - (-0,4133) = 0,0577 \log \frac{f_{[\text{Cu}]\text{NO}_3}^2}{f_{\text{NH}_4\text{NO}_3} \cdot f_{\text{NH}_3}^2}.$$

Mit Hilfe dieser Formel, in der  $f_{\text{RX}}$  den mittleren Aktivitätskoeffizienten des Salzes RX und  $f_{\text{NH}_3}$  den Aktivitätskoeffizienten des Ammoniaks bezeichnet, sind die Werte für  $f_{[\text{Cu}]\text{NO}_3}^2 / f_{\text{NH}_4\text{NO}_3} \cdot f_{\text{NH}_3}^2$  in der vorletzten Kolonne der Tabelle 3 berechnet. Zum Vergleich ist in der letzten Kolonne  $1/f_{\text{NH}_3}^2$ <sup>1</sup> angeführt. Man sieht, was auch nach Tabelle 2 zu erwarten war, dass  $1/f_{\text{NH}_3}^2$  etwas stärker als  $f_{[\text{Cu}]\text{NO}_3}^2 / f_{\text{NH}_4\text{NO}_3} \cdot f_{\text{NH}_3}^2$  mit der Ammoniakkonzentration variiert.

Das Normalpotential ( $E_0$ ) bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode. Das gefundene  $E'_0$  ( $= -0,4133$ ) ist das Normalpotential gegen die 0,1165-molare Kuprinitrat-elektrode. Um auf die Wasserstoffelektrode umzurechnen, muss man das Potential zwischen den beiden Elektroden kennen. Nun ist das Potential zwischen der 1-molaren Kalomel- und der Wasserstoffelektrode aus der Literatur bekannt. Es berechnet sich auf der Grundlage der Angaben von N. BJERRUM und UNMACK<sup>2</sup> bei 18° zu 0,2844. Ferner ist das Potential zwischen der Kuprinitrat- und der Kalomel-elektrode aus direkten Messungen bekannt<sup>3</sup> und im Mittel

<sup>1</sup> Berechnet aus PERMAN's Messungen (loc. cit.).

<sup>2</sup> Kgl. Danske Vid. Selsk. math.-fys. Medd. IX, 1 (1929) S. 34 und 81.

<sup>3</sup> Als Differenz der gemessenen  $E'$ - und  $E''$ -Potentiale.

zu 0,0209 gefunden worden. Sieht man vom kleinen Diffusionspotential zwischen den beiden Bezugselektroden ab, so findet man also für das Potential zwischen der Kuprinitrat- und der Wasserstoffelektrode:

$$0,2844 + 0,0209 = 0,3053.$$

Mit diesem Wert berechnet sich das Normalpotential Kupferamalgam-Diamminkuproion, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode, zu  $-0,1080$ .

#### d. Die Normalpotentiale Kupferamalgam-Kupriion und Kupferamalgam-Kuproion.

Um die Komplexität des Diamminkomplexes berechnen zu können, muss man das Normalpotential Kupferamalgam-Kuproion kennen. Dieses Potential lässt sich in 2-molarem Ammoniumnitrat nicht leicht bestimmen, weil die Bestimmung kleiner Kupromengen in sauren nitrathaltigen Lösungen mit prinzipiellen Schwierigkeiten verbunden ist<sup>1</sup>. Es ist deshalb aus dem leichter zugänglichen Kupferamalgam-Kupriion-Normalpotential und dem bekannten Gleichgewicht zwischen Kupro- und Kupriionen in nitratfreier Lösung berechnet worden.

Um einen guten Wert für das Normalpotential Kupferamalgam-Kupriion in 2-molarem Ammoniumnitrat zu bekommen, wurden eine Reihe Kuprinitratelektroden verschiedener Konzentration gegen die Kuprinitrat-Bezugselektrode gemessen. Die Resultate dieser Messungen sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Die angeführten  $E'_0$ -Werte sind berechnet mit Hilfe der Formel

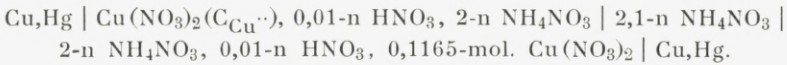
$$E'_0 = E' - 0,02885 \log C_{\text{Cu}^{2+}},$$

<sup>1</sup> Siehe unter Ceri-Titration S. 11.

Tabelle 4.

Berechnung des Normalpotentials ( $E'_0$ ) Kupferamalgam-Kupriion in 2-molarem Ammoniumnitrat bei 18°.

Gemessen wurden Ketten folgender Zusammensetzung:



Nr. der Lös.	$C_{\text{Cu}^{2+}}$	$E'$	$E'_0$	$\Delta E'_0$
1	0,000937	-0,0623	0,0251	0,0000
2	0,00468	-0,0423	0,0250	-0,0001
3	0,02185	-0,0228	0,0252	0,0001
4	0,02323	-0,0220	0,0251	0,0000
5	0,1165	0	0,0269	0,0018
6	0,5804	+0,0287	0,0355	0,0104

Mittelwert von  $E'_0$  in 2-mol. Ammoniumnitrat 0,0251.

da die Gleichgewichtskonzentration an Kuproion so klein ist, dass man von ihr absehen kann. Die Konstanz der  $E'$ -Werte für die 4 ersten Lösungen zeigt, dass das NERNST'sche Gesetz sehr gut erfüllt wird, wenn die Kupferkonzentration kleiner als 0,02 ist. Aus solchen Lösungen berechnet sich  $E'_0$  im Mittel zu 0,0251. Das Normalpotential Kupferamalgam-Kupriion, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode (s.S. 19), wird also:

$$0,0251 + 0,3053 = 0,3304.$$

Zum Vergleich kann angeführt werden, dass GETMAN<sup>1</sup> neulich das Normalpotential Kupferamalgam-Kupriion in Wasser bei 25° zu 0,3498 bestimmt hat. Der niedrigere Wert (0,3304) in 2-molarem Ammoniumnitrat bei 18° muss hauptsächlich durch die stark verminderten Ionenaktivitäten in diesem Medium erklärt werden.

<sup>1</sup> J. physic. Chem. **34** (1930) 1454.



Unter der Annahme, dass das Ammoniumion und das Nitration allein und je zur Hälfte die Überführung besorgen, ergibt sich für  $\Delta E'_0$  folgender Ausdruck:

$$\Delta E'_0 = E'_0 - 0,0251 = 0,02885 \log \frac{f_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}^3}{f_{\text{NH}_4\text{NO}_3}^2}.$$

Nach dieser Formel sind die grösseren  $E'_0$ -Werte für Lösung 5 und 6 (in Tab. 4) so zu erklären, dass  $f_{[\text{Cu}](\text{NO}_3)_2}^3 / f_{\text{NH}_4\text{NO}_3}^2$  in 2-molarem Ammoniumnitrat mit steigender Ionenstärke anwächst.

Das Gleichgewicht zwischen Kupro- und Kupriionen ist oft studiert worden, in der letzten Zeit namentlich von FENWICK<sup>1</sup> und HEINERTH<sup>2</sup>. Sowohl FENWICK als HEINERTH untersuchen saure Kupfersulfat- und -perchloratlösungen im Gleichgewicht mit metallischem Kupfer bei verschiedenen Ionenstärken. Aus ihren Messungen bei 25° und für Lösungen mit Ionenstärke 2 berechnet man folgende Werte für die Konstante:

$$\sqrt{K_{\text{Cu}}} = \frac{\sqrt{C_{\text{Cu}}}}{C_{\text{Cu}}}$$

	In Sulfatlös.	In Perchloratlös.
FENWICK .....	1160	1300
HEINERTH .....	1091	956

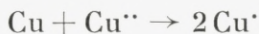
In Perchloratlösungen kann man mit grösserer Sicherheit als in Sulfatlösungen ausschliesslich Aquoionen annehmen, andererseits sind die Messungen, wie es scheint, hier sehr unsicher<sup>3</sup>. Zur Berechnung des Normalpotentials des Kuproions in 2-molarem Ammoniumnitrat ist HEINERTH'S

<sup>1</sup> F. FENWICK, J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 860.

<sup>2</sup> E. HEINERTH, Z. Elektrochem. **37** (1931) 61.

<sup>3</sup> Kupfer reduziert etwas Perchlorat zum Chlorid (HEINERTH, loc. cit.).

Wert für Sulfatlösungen ( $\sqrt{K_{\text{Cu}}} = 1091$ ,  $K_{\text{Cu}} = 1,19 \cdot 10^6$  bei  $25^\circ$ ) vorzuziehen. HEINERTH berechnet aus der Temperaturabhängigkeit von  $K_{\text{Cu}}$  die Wärmeabsorption bei der Reaktion:



zu 18800 gcal. Umgerechnet mit Hilfe dieser Wärmetönung berechnet sich  $K_{\text{Cu}}$  bei  $18^\circ$  zu  $2,56 \cdot 10^6$ .

Um auf Kupferamalgam umzurechnen, muss man die Kupferaktivität dieses Stoffes ( $\alpha_{\text{Cu,Hg}}$ ) im Verhältnis zum metallischen Kupfer kennen. Diese Aktivität lässt sich berechnen, wenn man Ketten folgender Zusammensetzung misst:



Kombiniert man einige Messungen von LEWIS und LACEY<sup>1</sup> und NIELSEN und BROWN<sup>2</sup>, so berechnet sich das Potential einer solchen Kette zu  $-0,0054$  Volt. GETMAN<sup>3</sup> findet  $-0,0037$  für das Potential zwischen einem Kupfereinkrystall und Kupferamalgam und endlich habe ich selbst bei einigen orientierenden Versuchen mit blanken Kupferstreifen wechselnde Werte zwischen  $-0,003$  und  $-0,004$  gefunden. Man begeht also keinen grossen Fehler, wenn man das Potential Kupfer-Kupferamalgam zu  $-0,004$  setzt. Unter dieser Voraussetzung berechnet man die Kupferaktivität des Kupferamalgams zu

$$\alpha_{\text{Cu,Hg}} = 10^{-\frac{0,004}{0,02885}} = 0,73,$$

und die Gleichgewichtskonstante ( $K_{\text{Cu,Hg}}$ ), bezogen auf Kupferamalgam, wird:

$$K_{\text{Cu,Hg}} = K_{\text{Cu}} / \alpha_{\text{Cu,Hg}} = 3,51 \cdot 10^6 \quad (\text{bei } 18^\circ).$$

<sup>1</sup> J. Amer. chem. Soc. **36** (1914) 804.

<sup>2</sup> J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 2433.

<sup>3</sup> J. physic. Chem. **34** (1930) 1454.

Man ist nun imstande, das Normalpotential ( $E_0$ ) Kupfer-amalgam-Kuproion zu berechnen und findet:

$$0,3304 + \frac{RT}{2F} \ln K_{\text{Cu,Hg}} = 0,5192.$$

Dieser Wert gilt in 2-molarem Ammoniumnitrat bei 18°. Zum Vergleich kann angeführt werden, dass das Normalpotential Amalgam-Kuproion in Wasser bei 25° den Wert 0,533 hat. Dieser Wert ist aus HEINERTH'S Wert (0,525) für das Potential Kupfer-Kuproion berechnet, indem  $\alpha_{\text{Cu,Hg}}$  gleich 0,73 gesetzt ist.

e. Berechnung der Komplexitätskonstante des Diamminkomplexes.

Die Komplexitätskonstante des Diamminkomplexes lässt sich aus den Normalpotentialen Amalgam-Kuproion (0,5192) und Amalgam-Diamminion (−0,1080) leicht berechnen, indem für das Gleichgewicht gelten muss:

$$0,5192 + 0,0577 \log [\text{Cu}^+] = -0,1080 + 0,0577 \log \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2}.$$

Aus dieser Gleichung berechnet man:

$$K' = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Cu}^+][\text{NH}_3]^2} = 0,741 \cdot 10^{11} \quad (\text{bei } 18^\circ).$$

Die so gefundene Komplexitätskonstante ( $K'$ ) ist das Produkt zweier Konstanten

$$k'_1 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Cu}^+][\text{NH}_3]} \quad \text{und} \quad k'_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]},$$

die beide später bestimmt werden. Der Wert  $0,741 \cdot 10^{11}$  (Komplexaffinität  $RT \ln K' = 14,45$  kcal.) zeigt, dass die



Komplexität sehr gross ist. So ist die entsprechende Konstante des Diamminsilberions in der Literatur<sup>1</sup> nur zu ca.  $1,6 \cdot 10^7$  (Komplexaffinität 9,8 kcal.) bei 25° angegeben.

#### f. Temperaturabhängigkeit der Komplexitätskonstanten.

Um die Temperaturabhängigkeit der gefundenen Komplexitätskonstanten ( $K'$ ) zu untersuchen, wurden einige Messungen bei 25° ausgeführt. Die Zusammensetzung der gemessenen Lösungen und die gefundenen Potentiale sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 5.

Berechnung der Komplexitätskonstanten  $K'$  bei 25°.

Gemessen wurde bei 25° folgende Kette:

Cu,Hg | 0,01840-mol. Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 0,01-n HNO<sub>3</sub>, 2-n NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> | 2,1-n NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> | 2-n NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, CuNO<sub>3</sub> (C<sub>Cu</sub>) + NH<sub>3</sub> (C<sub>NH<sub>3</sub></sub>) | Cu,Hg.

C <sub>Cu</sub>	C <sub>NH<sub>3</sub> + Cu</sub>	[NH <sub>3</sub> ]	Pot. der Kette	K'
0,02792	0,2336	0,1498	0,3857	0,392 · 10 <sup>11</sup>
0,02830	0,2374	0,1525	0,3854	0,380 · 10 <sup>11</sup>
Mittelwert bei 25° . . .				0,386 · 10 <sup>11</sup>

Aus der gemessenen Kombination kann man  $K'$  bei 25° direkt berechnen, weil das Kupfer in der komplexen Lösung ausschliesslich als Diamminkuproion vorhanden, und die Gleichgewichtskonzentration des Kuproions in 0,01840-molarer Kuprinitratlösung bekannt ist. Diese Konzentration ist zu 0,000106 Mol/Liter berechnet, indem  $K_{\text{Cu,Hg}}$  bei 25° gleich

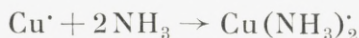
$$1,19 \cdot 10^6 / 0,73 = 1,63 \cdot 10^6$$

<sup>1</sup> BODLÄNDER und FITTIG, Zeitschr. physik. Chem. **39** (1902) 597; EULER, Ber. deutsch. chem. Ges. **36** (1903) 1854.

gesetzt ist. Die berechnete Komplexitätskonstante bei 25°

$$K' = 0,386 \cdot 10^{11}$$

zeigt, dass die Affinität des Kuproions zum Ammoniak mit wachsender Temperatur abnimmt. Aus den Konstantenwerten bei den zwei Temperaturen berechnet man in gewöhnlicher Weise die Wärmetönung der Reaktion



zu 16,0 kcal. Zum Vergleich kann angeführt werden, dass die entsprechende Wärmetönung für die Bildung des Silberdiamminions kalorimetrisch<sup>1</sup> zu 12,3 kcal. gefunden wurde.

#### 4. Messungen mit Edelmetall-(Quecksilber-)Elektroden an Mischungen von Kupro- und Kupriammoniakkomplexen.

Ausser Lösungen im Gleichgewicht mit Kupferamalgam wurden auch Mischungen von Kupro- und Kupriammoniakkomplexen mit einer Edelmetall-(Quecksilber-)Elektrode gemessen. Solche Messungen geben Auskunft sowohl über die Kupro- wie die Kupriammoniakkomplexe. Die letzteren sind früher mittels Ammoniak tensions- und Lichtabsorptionsmessungen<sup>2</sup> untersucht worden, und es war deshalb interessant zu sehen, wie weit sich die bei diesen Methoden gefundenen Komplexitätskonstanten elektrometrisch bestätigen lassen.

##### a. Messungen.

Die untersuchten Lösungen wurden aus ammoniakalischen Kuprilösungen und Kupferamalgam hergestellt, indem so wenig Amalgam zugesetzt wurde, dass die Kuprilösungen

<sup>1</sup> BERTHELOT u. DELÉPINE, Compt. rendus de l'Académie des Sciences **129** (1899) 326.

<sup>2</sup> In I und II.

nur teilweise zu Kuprolösungen reduziert wurden. Das Oxydations-Reduktionspotential der Lösungen wurde an dem zurückbleibenden Quecksilber gemessen. Es zeigte sich nämlich, dass dieses Quecksilber gleiches Potential annimmt wie eine Platinelektrode und deshalb bequem statt einer solchen angewendet werden kann. Um genügend Elektrodenmaterial zu haben, wurde die berechnete Menge Amalgam (12 % Kupfergehalt) vor dem Zusatz zur Kuprilösung mit Quecksilber reichlich verdünnt. Die Lösungen selbst wurden direkt in den Elektrodengefäßen hergestellt; das Verfahren mit der Stickstoffbehandlung u. s. w. war ganz dasselbe wie in den Versuchen mit Überschuss von Kupferamalgam.

Die Zeit, die erforderlich ist um das zugesetzte Amalgam mit den Lösungen ins Gleichgewicht zu bringen, d. h. in Quecksilber zu verwandeln, wurde nicht näher untersucht, sie ist aber jedenfalls kleiner als ein Tag. In Tabelle 8 gibt die letzte Kolonne die Zeiten, die die betreffenden Lösungen vor der Messung des Oxydations-Reduktionspotentials rotiert haben. Dass es genügte, die Lösungen einen Tag rotieren zu lassen, wurde an den Lösungen 2 und 7 gezeigt. Die Potentiale waren nicht ganz so konstant wie in den Versuchen mit gesättigtem Kupferamalgam, änderten sich aber selten mehr als 0,2 Millivolt, selbst bei Beobachtung durch längere Zeit. Dass das zurückbleibende Quecksilber das gleiche Potential gibt wie Platin, wurde unter anderem an Lösung 3 gezeigt.

Zur Bestimmung der Kuprokupferkonzentration in den untersuchten Lösungen wurden alle im Abschnitt 2b diskutierten Methoden benutzt, nämlich ausser der gewichtsanalytischen Methode mit Totalkupferbestimmungen vor und nach dem Schütteln mit Amalgam auch Titration des Kuprogehaltes mit Ceri- oder Permanganatlösung.



Tabelle 6.

Messungen mit Edelmetall-(Quecksilber-)Elektroden an Mischungen von Kupro- und Kupriammoniakkomplexen.

Gemessen wurden bei 18° folgende Ketten:

Hg | Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (C<sub>Cu<sup>0</sup></sub>), CuNO<sub>3</sub> (C<sub>Cu<sup>+</sup></sub>) + NH<sub>3</sub> (C<sub>NH<sub>3</sub></sub>), 2-n NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> | 2,1-n NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> gegen 2-n NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 0,01-n HNO<sub>3</sub>, 0,1165-mol. Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> | Cu,Hg (E'-Werte) bzw. 1-n KCl, HgCl | Hg (E''-Werte).

Nr.	C <sub>Cu<sup>0</sup></sub>	C <sub>Cu<sup>+</sup>+Cu<sup>+</sup></sub>	C <sub>Cu<sup>+</sup></sub> (Gew.)	C <sub>Cu<sup>+</sup></sub> (Titr.)	ΔC <sub>Cu<sup>+</sup></sub>	C <sub>NH<sub>3</sub>+Cu<sup>+</sup></sub>	—E'	—E''
1	0,01753	0,02700	0,01894	—	—	0,2901	0,2484	—
2	0,01753	0,02233	0,00960	—	—	0,546	0,2635	—
3	0,01397	0,02532	0,02270	—	—	1,021	0,3612	0,3403
4	0,01397	0,01918	0,01042	—	—	1,018	0,3124	0,2915
5	0,1165	0,1968	0,1606	—	—	5,21	0,4486	0,4277
				Ceri-Titr.				
6	0,01377	0,01886	0,01018	0,00991	0,00023	0,381	0,2530	0,2320
7	0,01377	0,02214	0,01674	0,0159	0,00037	1,026	0,3346	0,3136
8	0,01377	0,01668	0,00582	0,00499	0,00041	1,021	0,2890	0,2680
				MnO <sub>4</sub> -Tit.				
9	0,01377	0,01850	0,00946	0,00938	0,00004	0,1871	0,2031	0,1822
10	0,01377	0,01925	0,01096	0,01064	0,00016	0,1873	0,2076	—
11	0,01377	0,01795	0,00836	0,00780	0,00028	0,422	0,2506	0,2293
12	0,01377	0,01752	0,00750	0,00692	0,00029	1,015	0,2999	0,2790
13	0,01377	0,01815	0,00876	0,00789	0,00043	2,068	0,3489	0,3279
14	0,01377	0,01771	0,00788	0,00763	0,00012	2,070	0,3479	0,3270

In Tabelle 6 ist das experimentelle Material gegeben. C<sub>Cu<sup>0</sup></sub> bezeichnet wie gewöhnlich die Kuprikonzentration vor dem Schütteln der Lösungen mit Amalgam, C<sub>Cu<sup>+</sup>+Cu<sup>+</sup></sub> dagegen die durch Elektrolyse in ammoniakalischer Lösung bestimmten Totalkupferkonzentrationen der Gleichgewichtslösungen. C<sub>Cu<sup>+</sup></sub> (Gew.) gibt die Kuprokonzentration in diesen Lösungen, berechnet nach der gewichtsanalytischen Methode:

$$C_{Cu^+}(\text{Gew.}) = 2(C_{Cu^++Cu^+} - C_{Cu^0}).$$

$C_{\text{Cu}}$  (Titr.) gibt die entsprechende Konzentration bestimmt durch Ceri- oder Permanganat-Titration. Diese Werte sind stets die Mittel aus mindestens 2 Bestimmungen, die selten mehr als 1—2 % von einander abweichen. Vergleicht man die in verschiedener Weise bestimmten Kuprokonzentrationen, so zeigt sich, dass die bei Bestimmung des Totalkupfers gefundenen Konzentrationen stets höher sind als die durch Titration gefundenen. Dies kann dadurch erklärt werden, dass ein wenig des zuerst gebildeten Kuprokupfers durch eine Spur von Sauerstoff wieder oxydiert worden ist. Dass es sich so verhalten muss, geht mit grosser Wahrscheinlichkeit daraus hervor, dass die Differenz  $\Delta C_{\text{Cu}}$  (6. Kolonne) zwischen  $C_{\text{Cu}}$  (Gew.) und  $C_{\text{Cu}}$  (Titr.) von derselben Grössenordnung ist wie die entsprechende Grösse

$$\Delta C_{\text{Cu}} = C_{\text{Cu}} - 2C_{\text{Cu}}^0$$

in den Versuchen mit reinen Kuprolösungen (siehe Tab. 1, Kolonne 6).

Ausser den schon besprochenen Konzentrationen gibt Tabelle 6 die durch Titration bestimmte Summe von Ammoniak- und Kuprokonzentration  $C_{\text{NH}_3 + \text{Cu}}$  und die Potentiale  $E'$  und  $E''$  gegen die Kuprinitrat- und Kalomelektrode. Man bemerkt, dass das Potential zwischen den 2 Bezugs Elektroden, die einander kontrollieren, stets sehr nahe 0,0209 ist.

#### b. Diskussion der Messungen.

Aus den Messungen im vorigen Abschnitt geht hervor, dass alles Kuprokupfer bei den betreffenden Ammoniakkonzentrationen in Form eines Diamminkomplexes vorhanden ist. Die potentialbestimmende Reaktion in den gemessenen Lösungen kann deshalb geschrieben werden:



Dies bedeutet wieder, dass zwischen den gefundenen Potentialen und dem so definierten N folgender Zusammenhang gilt:

$$E = E_0 + 0,0577 \log \frac{C_{\text{Cu}^{2+}}}{C_{\text{Cu}^+} [\text{NH}_3]^{N-2}}$$

In dieser Formel sind das Normalpotential  $E_0$  und N die einzigen Unbekannten. Zur Berechnung von N sind also nur 2 Lösungen notwendig. N ist jedoch keine Konstante, da es sich mit der Ammoniakkonzentration ändert; die Berechnung gibt also nur Mittelwerte für N entsprechend den benutzten Ammoniakkonzentrationen. Tabelle 7 gibt das Resultat einer derartigen Berechnung. Benutzt wurden

Tabelle 7.

Berechnung der Anzahl komplex gebundener Ammoniakmoleküle pro Kuprikupferatom.

Zur Berechnung benutzte Lösungen	Konzentrationen an freiem Ammoniak	N (opt., tensiom.)	N (elektrom.)
(9, 10)—11	0,1225—0,357	4,00—4,10	4,04
6—(7, 8)	0,315 —0,952	4,09—4,24	4,17
11—12	0,357 —0,950	4,10—4,24	4,17
12—(13, 14)	0,950 —2,00	4,24—4,43	4,42
(13, 14)—5	2,00 —4,56	4,43—4,69	4,69

die  $E'$ -Potentiale und vorzugsweise Lösungen, wo die Konzentration an Kuprokomplex aus Ceri- oder Permanganat-Titrationen bekannt ist. Die benutzten Kupro- und Kuprikupferkonzentrationen sind in der 2. und 3. Kolonne der Tabelle 8 angeführt. Die Konzentrationen an freiem Ammoniak sind nach der Gleichung

$$[\text{NH}_3] = C_{\text{NH}_3 + \text{Cu}^+} - 3 C_{\text{Cu}^+} - N C_{\text{Cu}^{2+}}$$



berechnet und sind ebenfalls in Tabelle 8 angeführt. In Tabelle 7 ist ausser den in der letzten Kolonne angeführten elektrometrischen N-Werten auch ein optisch-tensiometrischer N-Wert für jede der gemessenen Lösungen angegeben. Diese sind mittels der früher gefundenen Komplexitätskonstanten<sup>1</sup> berechnet und wurden der Berechnung der angeführten Konzentrationen an freiem Ammoniak zugrunde gelegt. Vergleicht man die in verschiedener Weise berechneten N-Werte, so sieht man, dass die Übereinstimmung ganz ausgezeichnet ist. Das elektrometrische N liegt stets sehr nahe dem Mittelwert der zwei optisch-tensiometrischen N-Werte in den zur Berechnung benutzten Lösungen, jeden-

Tabelle 8.

Berechnung des Normalpotentials ( $E'_0$ ) Diammin-Tetramminkupriion in 2-mol. Ammoniumnitrat bei 18°.

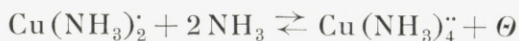
Nr.	$C_{Cu}$	$C_{Cu'}$	$[NH_3]$	$\alpha_{Cu(NH_3)_4}$	$\frac{RT}{F} \ln p$	$E'_0$	$\Delta E'_0$	Rotiert (Tage)
1	0,01894	0,00806	0,201	0,914	0,0568	-0,3052	0,0008	2
2	0,00960	0,01273	0,464	0,854	0,0416	-0,3051	0,0009	2
3	0,02270	0,00262	0,942	0,754	-0,0583	(-0,3029)	(0,0031)	1
4	0,01042	0,00876	0,950	0,752	-0,0089	-0,3035	0,0025	1
5	0,1606	0,0362	4,56	0,305	-0,1430	-0,3056	0,0004	2
6	0,00991	0,00895	0,315	0,888	0,0524	-0,3054	0,0006	2
7	0,0159	0,00624	0,952	0,750	-0,0282	-0,3064	-0,0004	3
8	0,00499	0,01169	0,957	0,750	0,0164	-0,3054	0,0006	7
9	0,00938	0,00912	0,1225	0,925	0,1026	-0,3057	0,0003	2
10	0,01064	0,00861	0,1210	0,925	0,0986	-0,3062	-0,0002	13
11	0,00780	0,01015	0,357	0,881	0,0551	-0,3057	0,0003	3
12	0,00692	0,01060	0,950	0,752	0,0061	-0,3060	0,0000	2
13	0,00789	0,01026	2,00	0,565	-0,0425	-0,3064	-0,0004	1
14	0,00763	0,01008	2,00	0,565	-0,0421	-0,3068	-0,0008	2

Mittelwert von  $E'_0$  in 2-mol. Ammoniumnitrat -0,3060.

<sup>1</sup> Siehe II S. 17.

falls so lange die Ammoniakkonzentration so klein ist, dass das Medium als konstant betrachtet werden kann.

In Tabelle 8 ist das Normalpotential ( $E'_0$ ) entsprechend der Redox-Reaktion



auf Grundlage aller gemessenen Lösungen berechnet. Der Zusammenhang zwischen diesem Potential und den experimentellen Daten ist durch folgende Beziehung gegeben:

$$E'_0 = E' - 0,0577 \log p, \text{ wo } p = \frac{\alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}} \cdot C_{\text{Cu}^{2+}}}{C_{\text{Cu}^{2+}} \cdot [\text{NH}_3]^2}.$$

Nur die Grösse  $\alpha$  braucht eine Erklärung. Sie stellt den Bruchteil des Kuprikupfers dar, der als Tetramminkomplex vorhanden ist, und ist mittels der aus optisch-tensio-metrischen Messungen bekannten Komplexitätskonstanten berechnet. Die drittletzte Kolonne der Tabelle gibt die berechneten  $E'_0$ -Werte. Wie zu erwarten war, ist die Konstanz namentlich in den Fällen gut, wo die Konzentration an Kuprokupfer durch Ceri- oder Permanganat-Titration bestimmt worden ist. Auf der Grundlage der in diesen Fällen berechneten  $E'_0$ -Werte ergibt sich das gesuchte Normalpotential im Mittel zu  $-0,3060$ . Man sieht, dass die  $E'_0$ -Werte selbst bei recht grossen Ammoniakkonzentrationen nur wenig von diesem Mittelwert abweichen, obgleich bei der Berechnung Konzentrationen statt Aktivitäten angewandt wurden. Dies kann nur dadurch erklärt werden, dass die in Betracht kommenden Aktivitätskoeffizienten einander nahezu ausgleichen.

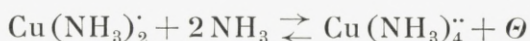
Unter der Annahme, dass das Ammoniumion und das Nitration allein und je zur Hälfte die Elektrizität trans-

portieren, kommt man zu folgendem Ausdruck für die  $\Delta E'_0$ -Werte:

$$\Delta E'_0 = E'_0 - (-0,3060) = 0,0577 \log \frac{f_{[\text{Cu}](\text{NO}_3)_2}^3}{f_{[\text{Cu}]\text{NO}_3}^2 \cdot f_{\text{NH}_4\text{NO}_3} \cdot f_{\text{NH}_3}^2}.$$

Die kleinen innerhalb der Versuchsgenauigkeit schwankenden  $\Delta E'_0$ -Werte in Tabelle 8 zeigen also, dass  $f_{[\text{Cu}](\text{NO}_3)_2}^3 / f_{[\text{Cu}]\text{NO}_3}^2 \cdot f_{\text{NH}_4\text{NO}_3} \cdot f_{\text{NH}_3}^2$  sich mit der Ammoniakkonzentration nur wenig ändert.

Der aus Tabelle 8 berechnete Mittelwert für  $E'_0$  gibt das Oxydations-Reduktionspotential gegen die Kuprinitratelektrode. Um auf die Normalwasserstoffelektrode umzurechnen, hat man  $0,3053^1$  zu addieren. Das Normalpotential entsprechend der Redox-Reaktion



ist also  $-0,3060 + 0,3053 = 0,0007$  (in 2-molarem Ammoniumnitrat bei  $18^\circ$ ).

### c. Die Komplexität der Kupriammoniakkomplexe.

Von Ammoniak tensions- und Lichtabsorptionsmessungen ausgehend, war es möglich alle die konsekutiven Komplexitätskonstanten<sup>2</sup>

$$k''_n = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n^{n+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_{n-1}^{(n-1)+}] [\text{NH}_3]} \quad n = 1, 2, 3, 4, 5$$

der 5 Kupriammoniakkomplexe zu bestimmen<sup>3</sup>. Die hier ausgeführten elektrometrischen Messungen gestatten die Berechnung von

<sup>1</sup> Siehe S. 19.

<sup>2</sup> Kuprokonstanten sind in dieser Arbeit mit einem, Kuprikonstanten dagegen entsprechend der Valenz mit zwei Strichen bezeichnet.

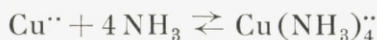
<sup>3</sup> In I und II.



$$K'' = k_1'' \cdot k_2'' \cdot k_3'' \cdot k_4'' \text{ und } k_5'',$$

und man ist derart imstande die Richtigkeit der früher gefundenen Konstanten zu prüfen.

Die Komplexitätskonstante  $K''$ , die die Gleichgewichtskonstante des Gleichgewichtes



darstellt, ist aus den Normalpotentialen Amalgam-Kupriion ( $E_0 = 0,3304$ ) und Amalgam-Tetramminkupriion zu berechnen. Letztgenanntes, das nicht direkt zu bestimmen ist, lässt sich nach dem Gesetz von Luther<sup>1</sup> aus den Normalpotentialen Amalgam-Diamminkupro- und Diamminkupro-Tetramminkupriion berechnen. Die Berechnung gibt für dieses Normalpotential:

$$2 E_0 = -0,1080 - 0,0007; E_0 = -0,0544.$$

Wenn Gleichgewicht zwischen den Kupriionen und den Tetramminkupriionen herrscht, muss gelten:

$$0,3304 + 0,02885 \log [\text{Cu}^{++}] = -0,0544 + 0,0577 \log \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}]}{[\text{NH}_3]^4}.$$

Hieraus berechnet man  $K''$  zu  $2,19 \cdot 10^{13}$ , während man die aus den Tensionsmessungen berechnete Konstante (auch in 2-mol. Ammoniumnitrat bei  $18^\circ$ ) zu  $2,13 \cdot 10^{13}$  findet. Die Übereinstimmung ist besonders gut, wenn man die Grösse der Konstante und die ganz verschiedenen Methoden, die bei ihrer Bestimmung benutzt worden sind, in Betracht zieht.

Die Komplexitätskonstante  $k_5''$ , die früher aus Lichtabsorptionsmessungen berechnet worden ist, ist auch mittels

<sup>1</sup> Zeitschr. physik. Chem. **36** (1901) 385.

der an Mischungen von Kupro- und Kuprikkomplexen ausgeführten Potentialmessungen zu berechnen. Wie Tabelle 7 zeigt, wurden diese Messungen bei so grossen Ammoniakkonzentrationen ausgeführt, dass das Kuprikupfer in der Hauptsache als Tetrammin- und Pentamminkomplex vorhanden war. Man ist jedoch nicht berechtigt, namentlich in den ammoniakärmsten Lösungen ganz von einem kleinen Gehalt am Triamminkomplex abzusehen. Bei der Berechnung von  $k_5''$  ist dafür mittels der aus Tensionsmessungen bekannten Komplexitätskonstante

$$k_4'' = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{..}}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{..} [\text{NH}_3]} = 201$$

korrigiert worden.

Gleichungen zur Berechnung von  $k_5''$  erhält man, wenn man in der Formel

$$E'_0 = E' - 0,0577 \log \frac{\alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4}^{..} \cdot C_{\text{Cu}^{..}}}{C_{\text{Cu}^{..}} [\text{NH}_3]^2}$$

$\alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4}^{..}$  durch  $k_5''$  ausdrückt. Zur Bestimmung des Zusammenhanges zwischen diesen Grössen hat man:

$$\alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_3}^{..} + \alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4}^{..} + \alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_5}^{..} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{..}}{C_{\text{Cu}^{..}}} + \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{..}}{C_{\text{Cu}^{..}}} + \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{..}}{C_{\text{Cu}^{..}}} = 1$$

und

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{..} = k_5'' [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{..} [\text{NH}_3],$$

woraus sich ergibt:

$$\alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4}^{..} = \frac{1 - \alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_3}^{..}}{1 + k_5'' [\text{NH}_3]}.$$

Für jede der gemessenen Lösungen kann man in dieser Weise  $E'_0$  durch  $k_5''$  ausdrücken, und indem solche Ausdrücke für verschiedene Lösungen einander gleichgesetzt

wurden, sind die in Tabelle 9 angeführten Werte für  $k_5''$  berechnet worden. Die Tabelle 9 gibt ausserdem die Konzentra-

Tabelle 9.

Berechnung der Komplexitätskonstante:

$$k_5'' = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}][\text{NH}_3]}$$

Zur Berechnung benutzte Lösungen	Konzentrationen an freiem Ammoniak	$\alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}}$	$k_5''$ (elektr.)	$k_5''$ (korr.)
(9, 10)—11	0,1225—0,357	0,041—0,014	0,30	—
6—(7, 8)	0,315 —0,952	0,016—0,005	0,39	—
11—12	0,357 —0,950	0,014—0,005	0,38	—
(9, 10)—12	0,1225—0,950	0,041—0,005	0,35	—
		Mittel:	0,355	
(9, 10)—(13, 14)	0,1225—2,00	0,041—0,002	0,42	0,38
11—(13, 14)	0,357 —2,00	0,014—0,002	0,45	0,40
(9, 10)—5	0,1225—4,56	0,041—0,000	0,50	0,38

tion an freiem Ammoniak und den Gehalt an Triamminkomplex in den zur Berechnung benutzten Lösungen. Die angeführten Werte für  $k_5''$  sind Konzentrationskonstanten und es kann ihnen deshalb nur grösseres Gewicht beigelegt werden, solange die Konzentration an freiem Ammoniak in den zur Berechnung benutzten Lösungen kleiner als 1-molar ist. Bildet man den Mittelwert der Konstanten, die diese Bedingung erfüllen, so berechnet sich  $k_5''$  zu 0,355, während diese Konstante früher aus Lichtabsorptionsmessungen (ebenfalls in 2-molarem Ammoniumnitrat bei 18°) zu 0,345 berechnet worden ist. Die Übereinstimmung zwischen den in verschiedener Weise berechneten Konstanten ist also so gut wie man es überhaupt erwarten kann.

In den Fällen, wo Lösungen mit höherer Ammoniakkonzentration als 1-molar benutzt wurden, findet man zu grosse Werte für  $k_5''$ . Berücksichtigt man aber den Einfluss



des Ammoniaks auf die Aktivitätskoeffizienten, so findet man auch hier ganz vernünftige Werte. Dies zeigen die Konstanten der letzten Kolonne, die mit  $f_{\text{NH}_3}$  korrigiert sind, übrigens unter der Annahme, dass  $f_{[\text{Cu}](\text{NO}_3)_2}^3 / f_{[\text{Cu}]\text{NO}_3}^2 \cdot f_{\text{NH}_4\text{NO}_3} \cdot f_{\text{NH}_3}^2$  sich im Ganzen mit der Ammoniakkonzentration nicht ändert (s. S. 33).

Die in diesem Abschnitt besprochenen Potentialmessungen an Mischungen von Kupro- und Kuprikkomplexen geben nichts wesentlich neues, wohl aber eine schöne Bestätigung der früheren Arbeiten über die Kupriammoniakkomplexe. Der nächste Abschnitt handelt über einige Messungen bei sehr kleinen Ammoniakkonzentrationen, welche die Existenz eines Monamminkuprokomplexes zeigen, und auf deren Grundlage die Komplexität dieses bisher unbekanntes Komplexes berechnet wurde.

## 5. Messungen mit der Kupferamalgamelektrode an Gleichgewichtslösungen bei kleinen Konzentrationen an freiem Ammoniak.

### a. Messungen.

Betreffs der Messungen selbst ist nichts besonderes zu bemerken. Kupriammoniaklösungen wurden wie früher beschrieben in Stickstoffatmosphäre mit gesättigtem Kupferamalgam ins Gleichgewicht gebracht und sowohl gegen die Kuprinitrat- wie gegen die Kalomelektrode gemessen. Tabelle 10 enthält das experimentelle Material. Die Tabelle gibt ausser den gefundenen Potentialen ( $E'$  und  $E''$ ) die Zusammensetzung der Kupriammoniaklösungen vor der Reduktion mit Kupferamalgam ( $C_{\text{Cu}^{2+}}^0$  und  $C_{\text{NH}_3}^0$ ), sowie die Kuprokupfer- ( $C_{\text{Cu}^+}$ ) und die Totalkupferkonzentration ( $C_{\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^+}$ ) der gemessenen Gleichgewichtslösungen.

Tabelle 10.

Messungen mit Kupferamalgamelektrode an Gleichgewichtslösungen bei kleinen Konzentrationen an freiem Ammoniak.

Die Tabelle gibt das experimentelle Material zu den bei 18° gemessenen Ketten:

Cu,Hg | Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>Cu<sup>··</sup></sub>), CuNO<sub>3</sub>(C<sub>Cu<sup>·</sup></sub>) + NH<sub>3</sub>(C<sub>NH<sub>3</sub></sub>), 2-n NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> | 2,1-n NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> gegen 2-n NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 0,01-n HNO<sub>3</sub>, 0,1165-mol. Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> | Cu,Hg (E'-Werte) bzw. 1-n KCl, HgCl | Hg (E''-Werte).

Nr.	C <sub>Cu<sup>··</sup></sub> <sup>0</sup>	C <sub>NH<sub>3</sub></sub> <sup>0</sup>	C <sub>Cu<sup>·</sup></sub> (Ceri)	C <sub>Cu<sup>··</sup>+Cu<sup>·</sup></sub> (gef.)	C <sub>Cu<sup>··</sup>+Cu<sup>·</sup></sub> (ber.)	— E'	— E''
1	0,02304	0,00512	0,00101	0,02335	0,02354	0,0245	0,0033
2	0,01047	0,00547	0,00164	0,01133	0,01129	0,0371	0,0162
3	0,00464	0,00512	0,00216	0,00581	0,00572	0,0519	0,0311
4	0,00464	0,00512	0,00217	0,00564	0,00573	0,0521	0,0312
5	0,00464	0,00512	0,00214	0,00572	0,00571	0,0520	0,0308
6	0,00464	0,00512	0,00213	0,00567	0,00571	0,0521	0,0310
7	0,01154	0,01020	0,00315	0,01318	0,01312	0,0393	0,0181
8	0,01154	0,01020	0,00321	0,01318	0,01315	0,03935	0,0182
9	0,00462	0,00769	0,00328	0,00635	0,00626	0,0569	0,0359
10	0,00462	0,00769	0,00320	0,00628	0,00622	0,0570	0,0359
11	0,00464	0,01020	0,00460	0,00696	0,00694	0,0626	0,0416
12	0,00462	0,01024	0,00454	0,00697	0,00689	0,0627	0,0416
13	0,00462	0,01525	0,00708	0,00816	0,00816	0,0810	0,0598

Das Kuprokupfer wurde durch Ceri-Titration, das Totalkupfer wie gewöhnlich durch Elektrolyse in ammoniakalischer Lösung bestimmt. Die in der 6. Kolonne angeführten Totalkupferkonzentrationen sind aus C<sub>Cu<sup>··</sup></sub><sup>0</sup> und C<sub>Cu<sup>·</sup></sub> mittels der Relation

$$C_{\text{Cu}^{\cdot\cdot} + \text{Cu}^{\cdot}} = C_{\text{Cu}^{\cdot\cdot}}^0 + \frac{1}{2} C_{\text{Cu}^{\cdot}}$$

berechnet. Die Übereinstimmung zwischen der direkt gefundenen und der in dieser Weise berechneten Totalkupfer-

konzentration entspricht ungefähr der Versuchsgenauigkeit. Dies zeigt, dass jedenfalls nur sehr kleine Kupfermengen auf Grund von Oxydation in Lösung gegangen sein können. Eine weitere Konsequenz hiervon ist, dass die totale Ammoniakkonzentration durch die Kuprobildung nicht geändert worden ist, so dass  $C_{\text{NH}_3}^0$  auch die Ammoniakkonzentration der Gleichgewichtslösungen gibt.

Wenn es hier im Gegensatz zu den Versuchen bei höheren Ammoniakkonzentrationen gelungen ist, Oxydation durch Sauerstoff ganz zu vermeiden, liegt dies vielleicht daran, dass es sich um schwach saure ( $p_{\text{H}}$  ist ca. 4—5) Kuprolösungen handelt, die vom atmosphärischen Sauerstoff nur langsam oxydiert werden.

#### b. Behandlung des Materials.

In Tabelle 11 ist das Versuchsmaterial rechnerisch behandelt worden. Die ausgeführten Messungen geben unmittelbar die Gesamtkonzentration der Kuprikomplexe ( $C_{\text{Cu}^{2+}}$ ) und die Konzentration der Kupri- und Kupro-Aquoionen. Benützt man ferner die bekannten Komplexitätskonstanten der Kuprikomplexe<sup>1</sup>  $k_1''$ ,  $k_2''$ ,  $k_3''$ ,  $k_4''$  und  $k_5''$ , so ist man imstande die Konzentration des freien Ammoniaks und die Verteilung des komplex gebundenen Ammoniaks auf Kupri- und Kuprokomplexe zu berechnen; dies ist in Kürze der bei der Behandlung des Versuchsmaterials eingeschlagene Weg.

Die Konzentration des freien Ammoniaks ist berechenbar, weil

$$\alpha_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C_{\text{Cu}^{2+}}}$$

<sup>1</sup> Diese Konstanten haben folgende Werte:  $k_1'' = 20500$ ,  $k_2'' = 4670$ ,  $k_3'' = 1098$ ,  $k_4'' = 201$  und  $k_5'' = 0,345$  (in 2-molarem Ammoniumnitrat bei 18°).



bekannt ist. Diese Grösse hängt nur von der Ammoniakkonzentration ab, was durch folgende Beziehung ausgedrückt wird:

$$\alpha_{\text{Cu}^{..}} = \frac{1}{1 + k_1''[\text{NH}_3] + k_1''k_2''[\text{NH}_3]^2 + \dots + k_1''k_2''k_3''k_4''k_5''[\text{NH}_3]^5}$$

Zu diesem Ausdruck kommt man, wenn man  $\alpha_{\text{Cu}^{..}}$  durch Amminionenkonzentrationen ausdrückt und die betreffenden Massenwirkungsausdrücke einführt. Er ist nur dann bequem zur Berechnung der Konzentration des freien Ammoniaks, wenn es sich um so kleine Ammoniakkonzentrationen handelt, dass nur das Glied mit der Ammoniakkonzentration in erster Potenz eine Rolle spielt. Die Berechnung wurde graphisch ausgeführt.  $\alpha_{\text{Cu}^{..}}$  wurde für rundzahlige Konzentrationen des freien Ammoniaks berechnet<sup>1</sup> und eine Kurve gezeichnet, die den Zusammenhang zwischen diesen beiden Grössen in logarithmischem Masstabe darstellt. In der 4. Kolonne der Tabelle 11 sind die mittels dieser Kurve gefundenen Konzentrationen an freiem Ammoniak angeführt. Die bei der Berechnung von  $\alpha_{\text{Cu}^{..}}$  benutzten Kuprikupferkonzentrationen sind in der zweiten Spalte angeführt und wurden mittels der berechneten Totalkupferkonzentrationen berechnet, weil man annehmen konnte, dass diese genauer seien, als die direkt gefundenen. Die benutzten Kupri-Aquoionkonzentrationen wurden aus den  $E'$ -Potentialen mittels des bekannten Normalpotentials ( $E'_0 = 0,0251$ ) berechnet. Eine Berechnung mittels der  $E''$ -Potentiale würde gleiche Resultate geben, weil die Differenz zwischen den zwei Potentialen ausreichend konstant ist. Das Potential zwischen der Kupri-nitrat- und der Kalomelektrode, das früher zu 0,0209 gefunden wurde, wird hier im Mittel zu 0,0210 bestimmt.

<sup>1</sup> Diese Berechnung ist schon in I (siehe S. 22) ausgeführt.

Tabelle 11.

Berechnung der Komplexitätskonstanten:

$$k_1' = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)']}{[\text{Cu}'] [\text{NH}_3]} \quad \text{und} \quad k_2' = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2']}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)'] [\text{NH}_3]}$$

Nr.	$C_{\text{Cu}''}$	$[\text{Cu}']$	$[\text{NH}_3]$	$N''$	$C''_{\text{NH}_3}$	$C'_{\text{NH}_3}$	$N'$
1	0,0225	0,0191	0,00000835	0,157	0,00353	0,00158	(1,56)
2	0,00965	0,00698	0,0000172	0,296	0,00286	0,00259	1,58
3	0,00356	0,00216	0,0000279	0,438	0,00156	0,00353	1,63
4	0,00356	0,00212	0,0000290	0,452	0,00161	0,00348	1,60
5	0,00357	0,00214	0,0000285	0,445	0,00159	0,00350	1,63
6	0,00358	0,00212	0,0000293	0,455	0,00163	0,00346	1,62
7	0,00997	0,00586	0,0000300	0,463	0,00461	0,00556	1,76
8	0,00994	0,00583	0,0000300	0,463	0,00460	0,00557	1,73
9	0,00298	0,00144	0,0000432	0,61	0,00182	0,00583	1,78
10	0,00302	0,00143	0,0000447	0,63	0,00190	0,00575	1,80
11	0,00234	0,000912	0,0000590	0,77	0,00180	0,00834	1,81
12	0,00235	0,000906	0,0000603	0,77	0,00181	0,00837	1,84
13	0,00108	0,000209	0,000120	1,15	0,00124	0,01389	(1,96)

Nr.	$C_{\text{Cu}''}/C_{\text{Cu}'}^2$	$[\text{Cu}']$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)']$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2']$	$k_1' \cdot 10^{-6}$	$k_2' \cdot 10^{-5}$	$k_1' k_2' \cdot 10^{-11}$
1	22100	0,0000740	0,00029	0,00064	(0,47)	(2,64)	(1,24)
2	3600	0,0000447	0,00060	0,00099	0,78	0,96	0,75
3	764	0,0000248	0,00074	0,00139	1,07	0,67	0,72
4	758	0,0000246	0,00081	0,00133	1,08	0,57	0,62
5	783	0,0000247	0,00073	0,00138	1,03	0,66	0,68
6	791	0,0000246	0,00075	0,00135	1,04	0,62	0,65
7	999	0,0000409	0,00066	0,00245	0,54	1,24	0,67
8	967	0,0000409	0,00077	0,00240	0,63	1,04	0,66
9	277	0,0000203	0,00069	0,00257	0,79	0,86	0,68
10	296	0,0000202	0,00061	0,00257	0,68	0,94	0,64
11	110	0,0000161	0,00083	0,00376	0,87	0,77	0,67
12	114	0,0000161	0,00068	0,00385	0,70	0,94	0,66
13	21,6	0,00000775	0,000255	0,00682	(0,27)	(2,23)	(0,60)

Mittelwerte<sup>1</sup> . . . 0,84                      0,84                      0,67

<sup>1</sup> Gebildet ohne Rücksichtnahme auf die Lösungen 1 und 13.

Sobald die Konzentration des freien Ammoniaks bekannt ist, macht es keine Schwierigkeiten weiter zu kommen. In der 5. Kolonne ist  $N''$  angeführt, d. h. die Anzahl der komplex gebundenen Ammoniakmoleküle pro Kuprikupferatom. Diese Grösse, die nur von der Ammoniakkonzentration abhängt, ist berechnet mit Hilfe der Formel

$$N'' = \frac{k_1''[\text{NH}_3] + 2k_1''k_2''[\text{NH}_3]^2 + 3k_1''k_2''k_3''[\text{NH}_3]^3}{1 + k_1''[\text{NH}_3] + k_1''k_2''[\text{NH}_3]^2 + k_1''k_2''k_3''[\text{NH}_3]^3},$$

die man leicht gewinnt, wenn man  $N''$  durch Amminionkonzentrationen ausdrückt, die betreffenden Massenwirkungsausdrücke einführt und von Gliedern höherer Ordnung abseht. In der 6. Kolonne ist das an Kuprikupfer gebundene Ammoniak angeführt:

$$C_{\text{NH}_3}'' = N''C_{\text{Cu}'},$$

in der 7. die entsprechende Grösse für Kuprokupfer

$$C_{\text{NH}_3}' = C_{\text{NH}_3}^0 - C_{\text{NH}_3}'' - [\text{NH}_3]$$

und in der 8. Kolonne endlich die Anzahl von komplex gebundenen Ammoniakmolekülen pro Kuprokupferatom:

$$N' = \frac{C_{\text{NH}_3}'}{C_{\text{Cu}'}}$$

Betrachtet man die berechneten  $N'$ -Werte, so sieht man, dass es wirklich gelungen ist, Lösungen bei so kleinen Ammoniakkonzentrationen zu untersuchen, dass das Diamminkuproion etwas dissoziiert ist. Wenn Lösungen mit  $N'$  kleiner als ca. 1,6 nicht untersucht wurden, so liegt das daran, dass  $\alpha_{\text{Cu}'}$  bei noch kleineren Ammoniakkonzentrationen sich so sehr 1 nähert, dass man diese Grösse nicht mit Vorteil zur Bestimmung der Konzentration des freien



Ammoniaks heranziehen kann. Dazu kommt weiter, dass die Kuprobestimmung bei solchen Lösungen ebenfalls Schwierigkeiten zu machen anfängt (siehe S. 11). Das Gebiet, wo  $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$  zur Bestimmung der Konzentration des freien Ammoniaks benutzt werden kann, ist auf der anderen Seite dadurch begrenzt, dass das Gleichgewicht bei grösseren Ammoniakkonzentrationen stark zu Gunsten der Kuprokomplexe verschoben ist, so dass die Bestimmung von  $C_{\text{Cu}^{2+}}$  unsicher wird. Die Berechnung von  $N'$  ist also nur in einem begrenzten Gebiet durchführbar, und man muss annehmen, dass die berechneten Werte namentlich gegen die Grenzen hin (die Lösungen 1 und 13) unsicher werden.

Eine andere Schwierigkeit bei den Messungen war die folgende: Man ist, um eine Ausscheidung von hydroxylhaltigen Niederschlägen zu vermeiden, gezwungen, mit kleineren Komplexionenkonzentrationen zu arbeiten, als für die Analyse der Lösungen bequem ist. Die untersuchten Lösungen liegen nicht weit von der Grenze, wo dies der Fall ist. So scheiden Lösungen mit demselben stöchiometrischen Verhältnis zwischen Ammoniak und Kupfer aber zweimal zu grossen Totalkonzentrationen, wie die gemessenen, unweigerlich Niederschläge aus, wenn sie mit Kupferamalgam in Berührung gebracht werden. Dies geht aus Tabelle 12 hervor; hier gibt  $C_{\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^{+}}$  die Totalkupferkonzentration, nachdem die betreffenden Lösungen mit Kupferamalgam ungefähr einen Tag geschüttelt waren.

Die ausgeschiedenen Niederschläge waren grünschwarz und enthalten sicher Kuprokupfer. Es handelt sich jedenfalls nicht um Gerhardt<sup>1</sup>-Niederschläge, weil die betreffenden Lösungen an diesem Stoff ungesättigt waren.

<sup>1</sup> Ein wohldefiniertes Kuprihydroxydnitrat, dessen Löslichkeitsverhalten in 2-molarem Ammoniumnitrat früher ausführlich untersucht worden ist (siehe I, S. 29).

Tabelle 12.

$C_{\text{Cu}^{2+}}^{\circ}$	$C_{\text{NH}_3}^{\circ}$	$C_{\text{Cu}^+ + \text{Cu}^{2+}}$
0,0232	0,0137	0,0182
0,0138	0,0215	0,0090
0,0138	0,0324	0,0055

Die gemessenen Potentiale geben sowohl die Konzentration der Kupro-Aquoionen wie die der Kupriionen. In Tabelle 11, 3. Kolonne unten, sind die Kuproionenkonzentrationen der gemessenen Lösungen angeführt, berechnet aus den  $E'$ -Potentialen mittels des bekannten Normalpotentials ( $E'_0 = 0,2139$ ). Man ist somit imstande die Konzentration der einzelnen Amminkomplexe zu berechnen. Drückt man die Gesamtkuprokonzentration ( $C_{\text{Cu}^+}$ ) und die an die Kuprokomplexe komplex gebundene Ammoniakmenge ( $C'_{\text{NH}_3}$ ) durch Amminionkonzentrationen aus, erhält man:

$$\begin{aligned} [\text{Cu}^+] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+] &= C_{\text{Cu}^+} \\ [\text{Cu}(\text{NH}_3)^+] + 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+] &= C'_{\text{NH}_3} \end{aligned}$$

Mit Hilfe dieser 2 Gleichungen mit 2 Unbekannten sind die in 4. und 5. Kolonne angeführten Monammin- und Diamminkonzentrationen berechnet. Die Grösse der in dieser Weise berechneten Monamminkonzentrationen ist an sich ein Beweis dafür, dass die untersuchten Lösungen einen Monamminkomplex enthalten. Wäre nämlich das Kuprokupfer nur zwischen Aquoionen und Diamminionen verteilt, so müsste sich dies dadurch zu erkennen geben, dass die berechneten Monamminkonzentrationen mit einer der Versuchsgenauigkeit entsprechenden Unsicherheit um Null oscillieren.

### c. Die Komplexitätskonstanten der Kuproammoniakkomplexe.

In den letzten Kolonnen der Tabelle 11 sind die Komplexitätskonstanten der zwei Kuproammoniakkomplexe berechnet. Man sieht, dass die berechneten Konstanten recht gut konstant sind, wenn man von den unsicheren Grenzlösungen 1 und 13 absieht. In diesen Lösungen liegen ja die Verhältnisse so schlecht für eine Berechnung, dass den gefundenen Werten kein grösseres Gewicht beigelegt werden kann. Bemerkenswert ist die gute Konstanz des Konstantenproduktes  $k'_1 k'_2$ . Dieses Produkt, das gleich der Konstante

$$K' = k'_1 k'_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]}{[\text{Cu}^+][\text{NH}_3]^2}$$

ist, wird hier im Mittel zu  $0,67 \cdot 10^{11}$ , bzw.  $(0,84 \cdot 10^6 \cdot 0,84 \cdot 10^5 =) 0,71 \cdot 10^{11}$  gefunden, während man früher aus Messungen bei grossen Ammoniakkonzentrationen (s. S. 24)  $0,741 \cdot 10^{11}$  berechnet hat. Nun ist der frühere Wert als der genaueste anzusehen, und es wurde deshalb vorgezogen  $k'_1$  und  $k'_2$  so festzulegen, dass ihr Produkt diesen Wert hat. Diese Voraussetzung führt zu folgenden Werten in 2-molarem Ammoniumnitrat bei  $18^\circ$ :

$$k'_1 = 0,86 \cdot 10^6 \text{ und } k'_2 = 0,86 \cdot 10^5.$$

In Tabelle 13 ist mittels dieser Konstantenwerte die Verteilung des Kuprokupfers für eine Reihe rundzahliger Ammoniakkonzentrationen berechnet. Die Tabelle gibt folgende Kuprogrössen:  $\alpha_{\text{Cu}^+}$ ,  $\alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)^+}$ ,  $\alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2}$  und  $N'$ . Zum Vergleich sind die Kuprigrössen  $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$  und  $N''$  und endlich auch das Gleichgewichtsverhältnis zwischen Kupri- und Kuprokomplexen  $C_{\text{Cu}^+}/C_{\text{Cu}^{2+}}^2$  (für Lösungen im Gleichgewicht mit



Tabelle 13.

Zusammensetzung der Kuproammoniaklösungen und das Gleichgewichtsverhältnis zwischen Kupri- und Kuprokomplexen für ganze Zehnerpotenzen der Ammoniakkonzentration.

$[\text{NH}_3]$	$\alpha_{\text{Cu}^+}$	$\alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)}$	$\alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2}$	$N'$	$\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$	$N''$	$C_{\text{Cu}^{2+}}/C_{\text{Cu}^+}^2$
$10^{-7}$	0,920	0,079	0,001	0,081	0,998	0,002	$2,99 \cdot 10^6$
$10^{-6}$	0,518	0,444	0,038	0,520	0,980	0,020	$0,96 \cdot 10^6$
$10^{-5}$	0,0589	0,506	0,435	1,376	0,823	0,185	$1,48 \cdot 10^4$
$10^{-4}$	$1,21 \cdot 10^{-3}$	0,104	0,895	1,894	0,243	1,042	21,2
$10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{-5}$	0,014	0,986	1,986	$0,411 \cdot 10^{-2}$	2,507	0,151
$10^{-2}$	$1,35 \cdot 10^{-7}$	0,001	0,999	1,999	$0,306 \cdot 10^{-5}$	3,625	$2,09 \cdot 10^{-2}$
$10^{-1}$	$1,35 \cdot 10^{-9}$	0	1	2,000	$0,437 \cdot 10^{-9}$	3,98	$1,47 \cdot 10^{-2}$
1	$1,35 \cdot 10^{-11}$	0	1	2,000	$0,351 \cdot 10^{-13}$	4,25	$1,82 \cdot 10^{-2}$
10	$1,93 \cdot 10^{-14}$	0	1	2,000	$0,96 \cdot 10^{-20}$	4,90	0,136

Kupferamalgam) angeführt, und zwar berechnet mittels des Zusammenhanges:

$$K_{\text{Cu, Hg}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2} = \frac{\alpha_{\text{Cu}^{2+}} \cdot C_{\text{Cu}^{2+}}}{\alpha_{\text{Cu}^+}^2 \cdot C_{\text{Cu}^+}^2} = 3,51 \cdot 10^6.$$

Fig. 2 zeigt graphisch, wie die Verteilung des Kupro Kupfers von der Ammoniakkonzentration abhängt. Die eingezeichneten Punkte geben die direkt gefundenen Werte (aus Tabelle 11 zu erhalten), während die voll ausgezogenen Kurven mittels der in Tabelle 13 angeführten berechneten Werte gezeichnet sind. Man sieht, wie schön sich die Punkte um die berechneten Kurven herum verteilen. Die punktierte Kurve für  $N'$  ist mit der Komplexitätskonstante  $K'$  allein, also ohne Annahme eines Monamminkomplexes, berechnet. Die schlechte Übereinstimmung dieser Kurve

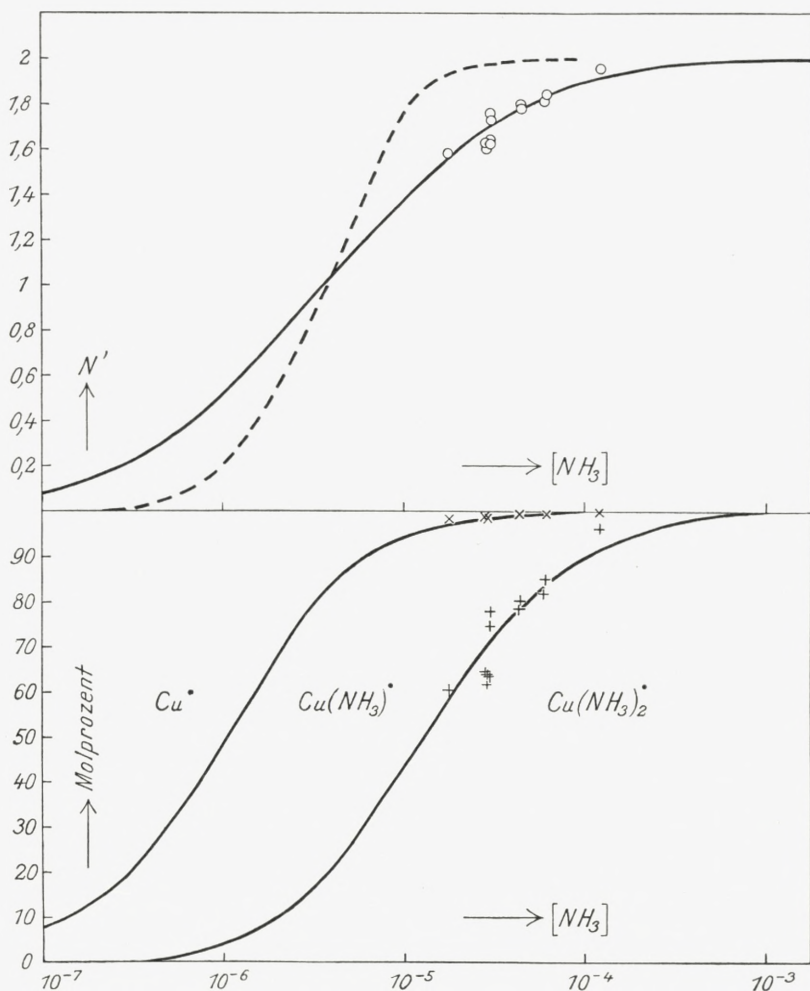


Fig. 2. Die Verteilung des Kupfers auf die Kuproammoniakkomplexe. Die punktierte Kurve für die Anzahl von komplex gebundenen Ammoniakmolekülen ist ohne Annahme eines Monamminkomplexes berechnet. Die eingezeichneten Punkte geben die experimentellen Werte.

mit dem experimentellen Material zeigt sehr deutlich, dass man nicht ohne Monamminkomplex durchkommt.

Aus Fig. 2 geht hervor, dass sich das Existenzgebiet des Monamminkomplexes über Ammoniakkonzentrationen von weniger als  $10^{-7}$  bis etwa  $10^{-3}$  erstreckt. In dem benutzten Medium — 2-molarem Ammoniumnitrat — wo

$$[H^+][NH_3] = 10^{-9},$$

fängt die Komplexbildung also schon in recht sauren Lösungen ( $p_H$  kleiner als 2) an, und ist in der Nähe des Neutralpunktes ganz beendet.

d. Das Gleichgewicht zwischen Kupro- und Kupriammoniakkomplexen in Gegenwart von Kupfer.

Das Gleichgewicht zwischen Kupro- und Kupriammoniakkomplexen in Gegenwart von Kupfer verschiebt sich mit steigender Ammoniakkonzentration stark zu Gunsten der Kuprokomplexe. Dies geht sowohl aus Tabelle 13, deren letzte Kolonne  $C_{Cu^{+2}}/C_{Cu^+}^2$  (für Lösungen im Gleichgewicht mit Kupferamalgam) enthält, wie aus Fig. 3 hervor. Auf Fig. 3 ist  $C_{Cu^{+2}}/C_{Cu^+}^2$  in Abhängigkeit von der Ammoniakkonzentration dargestellt. Die eingezeichneten Punkte geben die direkt experimentell gefundenen Werte (in Tabelle 11 angeführt), während die ausgezogene Kurve, die, wie man sieht, sich diesen Punkten gut anpasst, mittels der berechneten Werte der Tabelle 13 gezeichnet ist. Bezüglich des Gleichgewichtes zwischen Kupro- und Kupriammoniakkomplexen ist im Allgemeinen folgendes zu bemerken: Bei Ammoniakkonzentrationen unter  $10^{-7}$  macht sich die Komplexbildung nicht mehr geltend, und  $C_{Cu^{+2}}/C_{Cu^+}^2$  wird hier mit der Gleichgewichtskonstante

$$K_{Cu, Hg} = \frac{[Cu^{+2}]}{[Cu^+]^2} = 3,51 \cdot 10^6$$

für die Aquoionen identisch. Mit beginnender Komplexbildung fällt  $C_{Cu^{+2}}/C_{Cu^+}^2$  ausserordentlich stark und passiert 1 bei einer Ammoniakkonzentration von ungefähr  $3 \cdot 10^{-4}$ . Das Minimum, das die Kurve bei einer Ammoniakkonzentration



tration von etwa 0,1 zeigt, ist folgendermassen zu erklären. Bei einer Ammoniakkonzentration von etwa 0,1 ist alles Kuprokupfer als Diamminkomplex und über 90 0/0 des Kupri-kupfers sind als Tetramminkomplex vorhanden.  $C_{Cu^{2+}}/C_{Cu}^2$

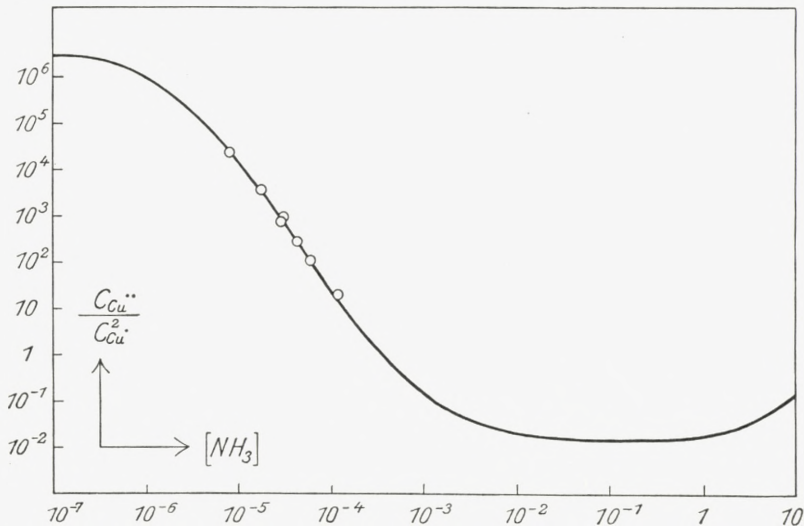


Fig. 3. Das Gleichgewicht zwischen Kupri- und Kuproammoniakkomplexen als Funktion der Ammoniakkonzentration. Die eingezeichneten Punkte geben die experimentellen Werte.

gibt also beim Minimum ungefähr die Gleichgewichtskonstante für das Gleichgewicht:



Nun kommt aber die Ammoniakkonzentration im Massenwirkungsausdruck für diese Gleichgewichtskonstante nicht vor, und man versteht deshalb, warum die Kurve bei der Ammoniakkonzentration, wo der Tetramminkomplex am meisten vorherrscht, wagrecht verläuft. Dass das Gleichgewicht bei grösseren Ammoniakkonzentrationen wieder zu Gunsten der Kuprikomplexe verschoben wird, ist eine Folge der Pentamminbildung.

Die wichtige Konstante des Gleichgewichtes zwischen Diamminkupro- und Tetramminkupriion kann aus den bekannten Normalpotentialen ( $E_0 = -0,1080$ , bzw.  $-0,0544$ ) für diese Ionen gegen Kupferamalgam direkt berechnet werden. In dieser Weise findet man:

$$K_{\text{Cu,Hg}} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^2} = 0,0138.$$

Dieser Wert gilt in 2-molarem Ammoniumnitrat bei  $18^\circ$  für Lösungen im Gleichgewicht mit Kupferamalgam; für Lösungen im Gleichgewicht mit metallischem Kupfer berechnet man:

$$K_{\text{Cu}} = K_{\text{Cu,Hg}} \cdot \alpha_{\text{Cu,Hg}} = 0,0101.$$

Der Grösse dieser Konstanten nach können 1-molare Gleichgewichtslösungen nicht weniger als  $1,4\%$ , bzw.  $1,0\%$  Kuprikupfer enthalten. Starke ammoniakalische Kuprilösungen können also beim Schütteln mit Kupfer nicht ganz entfärbt werden, nur schwache Kuprilösungen werden farblos. Dies stimmt mit den Angaben<sup>1</sup> der Literatur gut überein.

#### e. Vergleich der Kuproammoniakkomplexe mit Silberammoniakkomplexen.

Nach den vorliegenden Messungen ist es wahrscheinlich, dass das Kuproion ebenso wie das Silberion die Koordinationszahl 2 hat. Dies führt zu folgenden Formeln für die Verbindungen des Kuproions mit Wasser und Ammoniak:



Was das Silber anlangt, so ist das Diamminsilberion schon lange bekannt, dagegen ist es erst neulich wahrscheinlich gemacht worden, dass das hydratisierte Silberion

<sup>1</sup> F. FOERSTER u. BLANKENBERG, Ber. deutsch. chem. Ges. **39** (1906) 4428.

2 Wassermoleküle<sup>1</sup> enthält. Über die Existenz eines Silbermonamminkomplexes liegen in der Literatur nur Andeutungen<sup>2</sup> vor. Dies ist nach der Meinung des Verfassers ganz einfach dadurch zu erklären, dass bei den sehr kleinen Ammoniakkonzentrationen, wo die Existenz dieses Ions zu erwarten ist, keine Messungen ausgeführt wurden.

Das Verhältnis zwischen den 2 gefundenen Kuprokonstanten ist recht genau 10, d. h.

$$\log k'_1/k'_2 = 1.$$

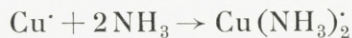
Wenn statistische Gründe allein ausschlaggebend wären, sollte man bei der Koordinationszahl 2 das Verhältnis 4 erwarten, also

$$\log k'_1/k'_2 = 0,60.$$

Das Verhältnis zwischen den Kuprokonstanten kann also grössenordnungsmässig ebenso wie bei den Kuprikkomplexen statistisch erklärt werden. Nimmt man an, dass ein Monamminsilberion existiert und dass das Verhältnis zwischen den 2 Komplexitätskonstanten auch hier 10 ist, so berechnet sich bei 25° für die Komplexitätskonstante des Monamminsilberkomplexes ca.  $1,3 \cdot 10^4$  und für die des Diamminkomplexes  $1,3 \cdot 10^3$ .

#### f. Abhängigkeit der Komplexitätskonstanten von Temperatur und Medium.

Aus den Potentialmessungen bei 18° und 25° an Gleichgewichtslösungen bei grossen Ammoniakkonzentrationen wurde die Wärmetönung der Reaktion



<sup>1</sup> SCHMIDT u. KELLER, Zeitschr. physik. Chem. A **141** (1929) 331.

<sup>2</sup> Siehe SCHMIDT u. KELLER, loc. cit.



zu 16,0 kcal. berechnet (siehe S. 26). Diese Wärmetönung gibt bei 18° folgenden Temperaturkoeffizienten:

$$\frac{d \ln K'}{dT} = -0,095.$$

Die Konstante  $K'$  ( $= k'_1 k'_2$ ) nimmt also pro Grad ungefähr 10 % ab. Nun bindet das Kuproion das 1. und 2. Ammoniakmolekül mit ungefähr derselben Stärke (siehe Tab. 14). Es ist deshalb naheliegend, dass die Wärmetönung bei der Bindung der 2 Ammoniakmoleküle auch nicht sehr verschieden ist. Der gefundene Temperaturkoeffizient für das Produkt  $k'_1 k'_2$  verteilt sich deshalb wahrscheinlicher Weise mit etwa 50 % auf jede der Konstanten. Die Konstantenwerte für 25° in Tabelle 15 sind unter dieser Annahme berechnet.

Tabelle 14.

Affinitäten bei der Ammoniakbindung.  
( $RT \ln k'_n$  in gal. bei 18°).

	Direkt ber.	Statistisch korr. <sup>1</sup>
1. NH <sub>3</sub> .....	7900	7900
2. NH <sub>3</sub> .....	6570	7370

Was den Einfluss des Mediums betrifft, so sind die gefundenen Kuprokonstanten wahrscheinlicher Weise von der Salzkonzentration recht unabhängig, weil es sich um Gleichgewichte zwischen Komplexen handelt, die alle dieselbe elektrische Ladung haben und die gleichmässig gebaut sind. Die Komplexitätskonstanten für die Kupriammoniakkomplexe wurden von 2-molarem Ammoniumnitrat auf verdünnte wässrige Lösung unter der Voraussetzung umge-

<sup>1</sup> Über die statistisch korrigierten Werte, siehe näher I, S. 20.

rechnet, dass nur die Änderung der Aktivitätskoeffizienten des Ammoniaks und der aktiven Masse des Wassers eine Rolle spielt<sup>1</sup>. Nimmt man an, dass dies auch für die Kuprokomplexe gilt, so können die gefundenen Kuprokonstanten dadurch auf verdünnte wässrige Lösungen umgerechnet werden, dass man mit dem Wert von  $f_{\text{NH}_3}/a_{\text{H}_2\text{O}}$  (= 0,872) in 2-molarem Ammoniumnitrat multipliziert. In dieser Weise sind die in Tabelle 15 für Wasser gegebenen Kuprokonstanten berechnet worden.

Tabelle 15.

Abhängigkeit der Komplexitätskonstanten von Temperatur und Medium.

	In 2-mol. $\text{NH}_4\text{NO}_3$ bei 18°	In Wasser bei 18°	In Wasser bei 25°
$k_1'$ .....	$0,86 \cdot 10^6$	$0,75 \cdot 10^6$	$0,54 \cdot 10^6$
$k_2'$ .....	$0,86 \cdot 10^5$	$0,75 \cdot 10^5$	$0,54 \cdot 10^5$

### 6. Anhang: Über die Lichtabsorption der Amminkupriionen.

In Untersuchungen über Kupferammoniakverbindungen II wurde die Absorption einer Reihe ammoniakalischer Kuprisalzlösungen mit einem Ammoniakgehalt bis zu 35% (18-molar) bestimmt. Bei den höchsten bisher untersuchten Ammoniakkonzentrationen war ein Pentamminion ganz sicher der vorherrschende Komplex. Nach der Grösse der Gleichgewichtskonstante ( $k_5'' = 0,301$ , verdünnte Lösung bei 18°) sollte die Pentamminbildung in 18-molarer Ammoniaklösung nahezu vollständig (mehr als 98%) sein. Es ist aber naheliegend, dass der Pentamminkomplex bei noch

<sup>1</sup> Siehe I, S. 47.

grösseren Ammoniakkonzentrationen von einem Hexamminkomplex gefolgt wird (vergl. II, S. 26). Um dies zu untersuchen wurde, die Absorptionskurve des Kuprinitrats in flüssigem Ammoniak bestimmt. Aus Fig. 4 ersieht man, dass diese Kurve<sup>1</sup> (Kurve 1) im Verhältnis zur berechneten Pentamminkurve<sup>2</sup> in Wasser (Kurve 3) nicht besonders verschoben ist. Dies spricht also nicht stark für die Existenz eines Hexamminkomplexes. Das Band wird nicht verschoben, die Absorptionsvergrößerung, die schon in 35% Ammoniakwasser (Kurve 2) zu spüren ist, kann ebenso gut durch die Veränderung des Mediums erklärt werden.

Näheren Aufschluss namentlich darüber, ob der Komplex neben Ammoniak auch komplex gebundenes Wasser enthält, kann man möglicherweise erhalten, wenn man die Absorption von nichtwässrigen Lösungen untersucht. ROSENBLATT<sup>3</sup>, der gleichzeitig und unabhängig vom Verfasser die Existenz eines Pentamminions in ammoniakalischen Kuprisalzlösungen nachgewiesen hat, hat hier verschiedene Messungen namentlich im Lösungsmittel Methylglykol ausgeführt. ROSENBLATT gibt in Fig. 12 seiner Abhandlung 3 Absorptionskurven für Tetramminkupriperchlorat in diesem Lösungsmittel ohne und mit Ammoniakzusatz. Aus ROSENBLATT's Kurven hat der Verfasser die Komplexitätskonstante

$$k_5'' = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+} [\text{NH}_3]}$$

in Methylglykol zu 3,3 (10-mal grösser als der Wert in

<sup>1</sup> Über experimentelle Einzelheiten siehe später.

<sup>2</sup> Über die Berechnung der Absorptionskurven des Pentammin- und Tetramminkomplexes in Wasser (Kurven 3 und 6 in Fig. 4) siehe II, S. 26.

<sup>3</sup> F. ROSENBLATT, Zeitschr. anorg. Chem. **204** (1932) 351.



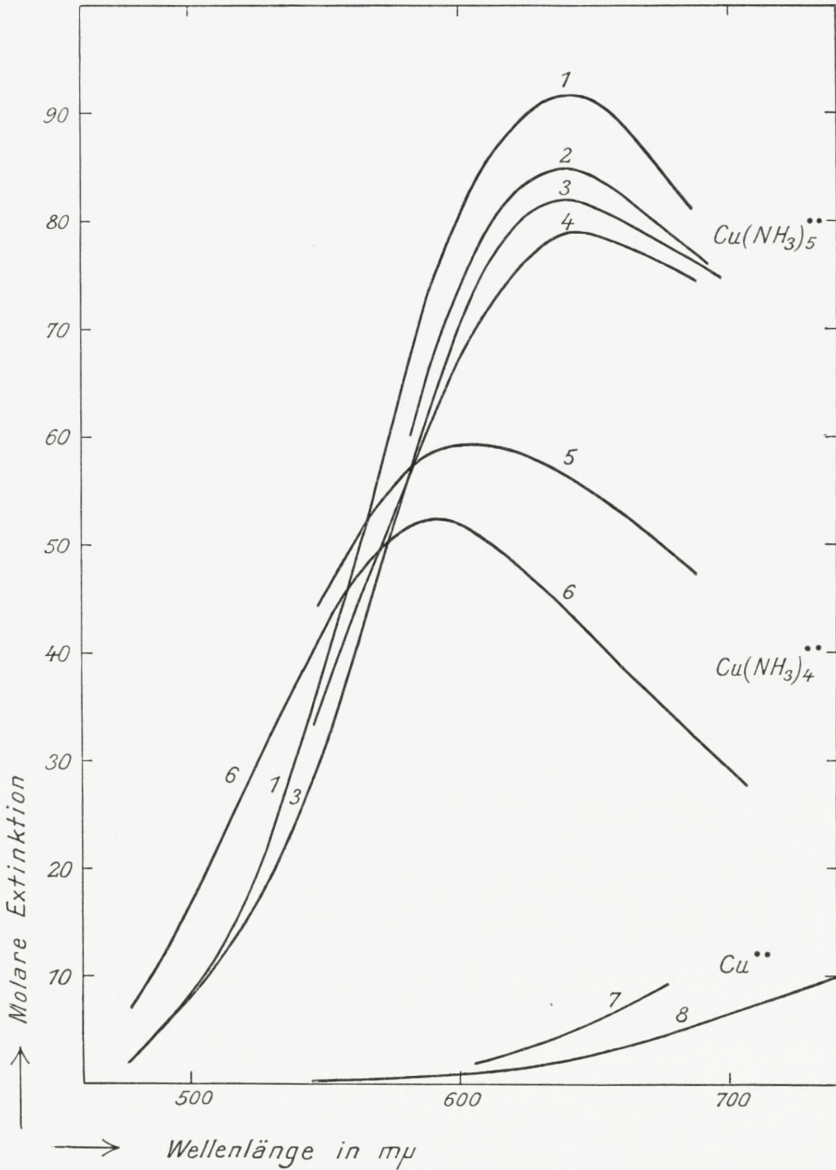


Fig. 4. Absorptionskurven der Kupriammoniakkomplexe in Ammoniak, Wasser und Methylglykol.

1.  $Cu(NO_3)_2$  in flüss.  $NH_3$ . 2.  $CuCl_2$  in 35%  $NH_3$ -wasser. 3.  $Cu(NH_3)_5^{2+}$  in Wasser. 4.  $Cu(NH_3)_5^{2+}$  in Methylglykol. 5.  $Cu(ClO_4)_2$ , 4  $NH_3$  in Methylglykol. 6.  $Cu(NH_3)_4^{2+}$  in Wasser. 7.  $Cu(ClO_4)_2$  in Alkohol. 8. Kupriion in Wasser.

Wasser) berechnet und mittels dieser Konstante auch die Absorptionskurve des Pentamminions in Methylglykol. In Fig. 4 sind diese Kurve (Kurve 4) und ROSENBLATT's Kurve für Tetramminkupriperchlorat in Methylglykol<sup>1</sup> (Kurve 5) eingezeichnet. Ausserdem sind auch Kurven für die Absorption des Kupriions in Alkohol<sup>2</sup> (Kurve 7) und Wasser (Kurve 8) eingezeichnet, um zu zeigen, wie stark sich die Absorption ändern kann, wenn Wassermoleküle durch Alkoholmoleküle ersetzt werden.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die vorliegenden Absorptionsmessungen nicht sehr für die Existenz eines Hexamminions sprechen und ebensowenig dafür (vergl. die Pentamminkurven in Wasser und Methylglykol), dass das Pentamminion komplex gebundenes Lösungsmittel enthält. Dagegen ist es möglich, dass das Tetramminion mit einem Mol Lösungsmittel (Wassermolekül) verbunden ist. Das einzige, was für die Existenz eines Hexamminions und für die Koordinationszahl 6 spricht, ist die Zusammensetzung von vielen festen Salzen<sup>3</sup>. Für die Hexamminkuprisalze ist es charakteristisch, dass sie für gewöhnlich leicht 2 Ammoniakmoleküle abspalten können<sup>4</sup>. Dies ist in Übereinstimmung damit, dass das gelöste Kupriion 4 Ammoniakmoleküle fest bindet und darüber hinaus nur geringe Neigung zur weiteren Komplexbildung zeigt.

<sup>1</sup> Die Berechnung war nur möglich unter der Annahme, dass diese Kurve die Absorptionskurve des Tetramminions in Methylglykol darstellt.

<sup>2</sup> Die Alkoholkurve, die von eigenen Messungen stammt, ist an einer 0,05-molaren Lösung von Kupriperchlorattetrahydrat in absolutem Äthylalkohol gemessen.

<sup>3</sup> Siehe hier: W. LANGE, Ber. deutsch. chem. Ges. **59** (1926) 2107 und P. PFEIFFER, TH. FLEITMANN und INOUE, Zeitschr. anorg. Chem, **192** (1930) 351.

<sup>4</sup> A. WERNER, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie 3. Aufl. (1913) S. 199.

### Experimentelle Einzelheiten der Absorptionsmessungen in flüssigem Ammoniak.

Die ausgeführten Absorptionsmessungen in flüssigem Ammoniak wurden mit in gewöhnliche Glasröhren eingeschmolzenen Lösungen ausgeführt. Früher hat man bei hohen Drucken teure Druckküvetten angewendet<sup>1</sup>, dies ist aber nicht absolut notwendig. Es genügt, ein Glasrohr mit der eingeschmolzenen Lösung in einer Küvette mit dem Lösungsmittel anzubringen und das Licht senkrecht zum Rohr durch die Lösung zu schicken. Dies zu versuchen hat mich Prof. WEIGERT vorgeschlagen. Die Zylinderlinse, die das Glasrohr bildet, gibt nicht, wie man erwarten könnte, ein unebenes Gesichtsfeld, jedenfalls nicht, wenn man Glasröhren mit einem Durchmesser über 1 cm benutzt. Um gute Resultate zu erhalten, ist es nur notwendig, das Glasrohr und die Küvette stets in derselben Stellung, so symmetrisch wie möglich, anzubringen.

Bei den Messungen wurde ein König-Martens'sches Spektralphotometer verwendet. Um die Küvette anbringen zu können, wurden die 2 Rinnen für die gewöhnlichen Absorptionsgefäße entfernt und statt dieser eine Metallplatte angeschraubt. Die benutzte Küvette hatte eine Dicke von 2 cm und war mit einem Halter so eingerichtet, dass das Absorptionsrohr in einer bestimmten Stellung befestigt werden konnte.

Die effektive Schichtdicke, d. h. die Dicke der wirklich absorbierenden Schichte, ist zu berechnen, wenn man die Röhren sowohl mit Wasser wie mit einer Lösung bekannter Extinktion ausmisst. In Tabelle 16 sind die Extinktionen mit Wasser und die berechneten Schichtdicken für 3 in dieser Weise ausgemessene Röhren angeführt.

<sup>1</sup> E. WARBURG, Berl. Akad. Ber. (1912) 219; (1914) 877.



Tabelle 16.  
Daten für 3 Röhren.

Wellenlänge in $m\mu$	Extinktion mit Wasser			Effektive Schicht- dicke in cm		
	I	II	III	I	II	III
650	0,075	0,080	0,088	1,652	1,700	1,672
590	—	—	—	1,658	1,710	1,684
550	0,070	0,075	0,087	1,646	1,720	1,692

Man sieht, dass man mit recht grosser Genauigkeit dieselbe Schichtdicke bei verschiedenen Wellenlängen erhält, und weiter, dass der Lichtverlust durch Küvette, Rohr und Lösungsmittel nahezu unabhängig von der Wellenlänge ist. Diese Grösse, die man von der gemessenen Extinktion abziehen muss, um die Extinktion des gelösten Stoffes zu berechnen, ist für Ammoniak und Wasser gleich gross angenommen. Dies ist zulässig, weil es sich dabei um Stoffe mit ungefähr gleichem Brechungsexponenten (für Ammoniak in der D-Linie 1,325, für Wasser 1,333) handelt.

Die Absorptionsmessungen mit Kuprinitrat in flüssigem Ammoniak wurden in ausgewählten Glasröhren aus leicht schmelzbarem Glas mit 2 mm dicker Wand ausgeführt. Dies genügt, um dem Druck des Ammoniaks (8,4 Atm. bei 20°) zu widerstehen. Die wasserfreien ammoniakalischen Lösungen wurden in den Röhren hergestellt, indem Ammoniak auf abgewogenen Mengen Tetramminkuprinitrat verdichtet wurde. Das benutzte Ammoniak wurde einer Bombe entnommen und mit Kaliumhydroxyd getrocknet, bevor es in das Rohr mit dem Tetramminalz geleitet wurde. Dieses war, um das Zuschmelzen zu erleichtern, dünn ausgezogen, und wurde in einer Mischung von Äther und Kohlensäureschnee gekühlt. Es erwies sich als wichtig, die Ammoniak-

Tabelle 17.

Zusammenstellung der Lichtabsorptionsmessungen an Kuprinitrat in flüssigem Ammoniak.

Rohr I. Abgewogene		Rohr II. Abgewogene	
Salzmenge 0,0286 g		Salzmenge 0,0219 g	
Volumen bei 21°		Volumen bei 23°	
ber. 16,05 cm <sup>3</sup> , durch Ausmessung gef. 16,12 cm <sup>3</sup>		ber. 15,14 cm <sup>3</sup> , durch Ausmessung gef. 15,14 cm <sup>3</sup>	
Molare Kupferkonz. 0,00693		Molare Kupferkonz. 0,00562	
Wellenlänge	Molare Extinktion	Wellenlänge	Molare Extinktion
690 ± 12	(83,0)	690 ± 12	(82,6)
670 ± 8	86,6	670 ± 9	86,9
650 ± 6	91,2	650 ± 6	90,9
630 ± 5	90,5	630 ± 5	90,7
610 ± 4	85,6	610 ± 4	85,4
590 ± 4	74,2	590 ± 3	73,9
570 ± 3	55,8	570 ± 3	55,5
550 ± 3	38,9	550 ± 3	38,4

Rohr III. Abgewogene

Salzmenge 0,0966 g

Volumen bei 21° ber. 15,21 cm<sup>3</sup>,

durch Ausmessung gef. 15,24 cm<sup>3</sup>

Molare Kupferkonz. 0,0247

Wellenlänge	Molare Extinktion
550 ± 3	38,0
530 ± 3	22,55
510 ± 3	11,60
490 ± 3	5,32

lösung gegen die Kohlensäure der Kältemischung zu schützen, da sonst ein Teil des Kupfers in Form eines lichtblauen Bodenkörpers ausgeschieden wurde. Das benutzte Tetramminnitrat wurde nach der Vorschrift von HORN<sup>1</sup> hergestellt und zwar so, dass es nahezu staubfrei war. Es ist wasserfrei und in flüssigem Ammoniak leicht löslich. Die Analyse ergab 24,72 % Cu, der theoretische Wert ist 24,87 %. Da die Röhren vor und nach dem Zuleiten von Ammoniak gewogen wurden, waren die molaren Kupferkonzentrationen mittels der aus der Literatur bekannten Dichte des Ammoniaks ( $D_4^{20^\circ} = 0,612$ ) direkt zu berechnen. Als Kontrolle wurde ausserdem das Volumen der Ammoniaklösung mit Wasser direkt ausgewogen. In Tabelle 17 ist das mit den 3 Röhren, deren Schichtdicken in Tabelle 16 angeführt sind, gewonnene experimentelle Material zusammengestellt.

Diese Messungen, die sehr gut übereinstimmen, geben das experimentelle Material zu der in Fig. 4 eingezeichneten Kurve für die Absorption des Kupriions in flüssigem Ammoniak.

## **7. Zusammenfassung des Inhaltes dieser und der zwei vorhergehenden Arbeiten über Kupferammoniakverbindungen.**

Die Kupriamine wurden in den zwei ersten Arbeiten<sup>2</sup> durch Löslichkeitsversuche, namentlich aber durch Ammoniak-tensions- und Lichtabsorptionsbestimmungen untersucht. Mit Hilfe dieser Messungen wurden alle Gleichgewichte zwischen den Amminkupriionen mit 1 bis 5 Ammoniakmolekülen berechnet. Die Amminionen mit weniger als 4 Ammoniakmolekülen sind vorherrschend nur bei sehr

<sup>1</sup> Amer. chem. Journal **39** (1908) 216.

<sup>2</sup> Diese Zeitschr. XI, 5 (1931) und XI, 10 (1932).



kleinen Ammoniakkonzentrationen und können nur in stark ammoniumhaltigem Medium untersucht werden. Dass neben dem Tetramminion ein Pentamminion bei grösseren Ammoniakkonzentrationen existiert, hat unabhängig vom Verfasser auch F. ROSENBLATT<sup>1</sup> gezeigt. In Tabelle 18 sind die

Tabelle 18.  
Die untersuchten Gleichgewichte.

Gleichgewichtsgleichung	Gleichgewichtskonstante K (18°) in 2-n NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Temperaturkoeffizient -d ln K/dT
1. Cu <sup>++</sup> + NH <sub>3</sub> ⇌ Cu(NH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> . . . . .	20,5 · 10 <sup>3</sup> tensiom.	0,03
2. Cu(NH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> ⇌ Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> . . . . .	4,67 · 10 <sup>3</sup> tensiom.	0,03
3. Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> ⇌ Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup> . . . . .	1,10 · 10 <sup>3</sup> tensiom.	0,03
4. Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> ⇌ Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup> . . . . .	0,201 · 10 <sup>3</sup> tensiom.	0,03
5. Cu <sup>++</sup> + 4NH <sub>3</sub> ⇌ Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>++</sup> . . . . .	$\left\{ \begin{array}{l} 2,13 \cdot 10^{13} \text{ tensiom.}^1 \\ 2,19 \cdot 10^{13} \text{ elektrom.} \end{array} \right\}$	0,117
6. Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>++</sup> + NH <sub>3</sub> ⇌ Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> <sup>++</sup> . . . . .		
7. Cu <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> ⇌ Cu(NH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> . . . . .	0,86 · 10 <sup>6</sup> elektrom.	0,05
8. Cu(NH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> ⇌ Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> . . . . .	0,86 · 10 <sup>5</sup> elektrom.	0,05
9. Cu <sup>+</sup> + 2NH <sub>3</sub> ⇌ Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> . . . . .	0,741 · 10 <sup>11</sup> elektrom.	0,095
10. 2Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ⇌ Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>++</sup> + Cu(Amalg.)	0,0138 elektrom.	0,039
11. 2Cu <sup>+</sup> ⇌ Cu <sup>++</sup> + Cu(Amalg.)	3,51 · 10 <sup>6</sup> analyt. <sup>3</sup>	0,112

<sup>1</sup> Berechnet durch Multiplikation der Konstanten der Gleichgewichte 1—4.

<sup>2</sup> Rosenblatt (Z. anorg. Ch. 204 (1932) 351) findet optisch ca. 0,33.

<sup>3</sup> Berechnet aus Heinerth's Angaben (Z. Elektroch. 37 (1931) 61).

gefundenen Gleichgewichtskonstanten zusammengestellt. Die tensiometrisch bestimmten Konstanten für die Gleichgewichte 1—4 sind berechnet aus den Ammoniak-tensionen über Lösungen, wo die betreffenden Ammine am meisten vorherrschen, d. h. über Lösungen mit 1/2, 1 1/2, 2 1/2 und 3 1/2 komplex

<sup>1</sup> F. ROSENBLATT, Zeitschr. anorg. Chem. 204 (1932) 351.

gebundenen Ammoniakmolekülen pro Kupferatom. Die reziproke Konzentration an freiem Ammoniak in Lösungen solcher Zusammensetzung gibt schon angenäherte Werte der gesuchten Gleichgewichtskonstanten. Die optisch bestimmte Konstante für das Gleichgewicht 6 wurde aus der Änderung der Absorptionsspektren mit der Ammoniakkonzentration berechnet. Dies war möglich, weil bei grösseren Ammoniakkonzentrationen hauptsächlich Tetrammin- und Pentamminionen vorhanden sind.

Die Konstantenwerte zeigen, dass die 4 ersten Ammoniakmoleküle mit nahezu derselben Stärke gebunden sind, während das 5. Ammoniakmolekül viel lockerer gebunden ist. Dass das Pentamminion eine Sonderstellung einnimmt, zeigen auch die Absorptionsspektren der einzelnen Amminionen, die aus den Lichtabsorptionsmessungen mit Hilfe der erworbenen Kenntnisse über die Zusammensetzung der Lösungen berechnet werden konnten. Für die Existenz eines Hexamminions in grösseren Konzentrationen spricht nichts. Das Spektrum einer Lösung von Kuprinitrat in flüssigem wasserfreiem Ammoniak (siehe Fig. 4 S. 55) fällt mit dem berechneten Pentamminspektrum nahe zusammen.

Löslichkeitsversuche wurden mit Kuprihydroxydnitrat (Gerhardtit), einigen Tetramminkuprisalzen und einem Pentamminsalz ausgeführt. Die Änderung der Löslichkeit mit der Ammoniakkonzentration war in allen Fällen mit den gefundenen Gleichgewichtskonstanten der Amminkomplexe in guter Übereinstimmung.

Die Kuproamine wurden in dieser Arbeit elektrometrisch untersucht. Die benutzten Kuprosalzlösungen wurden aus ammoniakalischen Kuprisalzlösungen und Kupferamalgam hergestellt und mit einer Kupferamalgamelektrode ohne Luftzutritt gemessen. Bei grösseren Ammoniakkonzentra-

tionen liegt das Gleichgewicht so stark zu Gunsten der Kuproammine verschoben, dass man in dieser Weise farblose kupriamminfreie Kuproamminlösungen erhält. Die Messungen zeigten, dass ein Diamminkuprokomplex vorliegt, und dass selbst bei sehr grossen Ammoniakkonzentrationen (etwa 5-molar) keine Ammine mit mehr als 2 Ammoniakmolekülen pro Kupferatom gebildet werden. Bei kleinen Ammoniakkonzentrationen enthalten Kupferammoniaklösungen im Gleichgewicht mit Kupferamalgam sowohl Kupri- wie Kuproammine in analytisch bestimmbar Mengen. Aus Messungen in solchen Lösungen wurde auf die Existenz eines Monamminkuproions geschlossen und die Konstanten der Gleichgewichte 7 und 8 wurden berechnet. Zu dieser Berechnung wurden HEINERTH's<sup>1</sup> Werte für das Gleichgewicht zwischen den Kupferaquoionen in Gegenwart von Kupfer benutzt. Die gefundenen Kuprokonstanten zeigen, dass die Kuproammine viel stärker komplex sind als die Kupriammine.

Bei grösseren Ammoniakkonzentrationen wurden auch Mischungen von Kupro- und Kupriamminen mit einer Edelmetallelektrode gemessen. Die elektrometrisch bestimmten Konstanten der Gleichgewichte 5, 6 und 10 sind aus diesen Messungen berechnet worden. Die mit verschiedenen Methoden bestimmten Konstanten der Gleichgewichte 5 und 6 stimmen sehr gut überein.

Das Gleichgewicht zwischen den Kupferammoniakkomplexen in Gegenwart von Kupfer verschiebt sich mit steigender Komplexbildung stark zu Gunsten der Kuprokomplexe, um sich bei grossen Ammoniakkonzentrationen, wo das Gleichgewicht 10 vorherrscht, nur mehr wenig zu

<sup>1</sup> E. HEINERTH, Zeitschr. Elektrochem. **37** (1931) 61.



ändern. Das Gleichgewicht wurde für eine Reihe von Ammoniakkonzentrationen berechnet (siehe Fig. 3 S. 49) und für Ammoniakkonzentrationen zwischen  $10^{-6}$  und  $10^{-4}$  durch Kupro- und Totalkupferbestimmungen experimentell verifiziert.

Alle Untersuchungen wurden in 2-molaren Ammoniumnitratlösungen vorgenommen. Die gefundenen Konstanten gelten also eigentlich nur für dieses Medium. Vieles deutet aber darauf hin, dass es erlaubt ist, die gefundenen Komplexitätskonstanten auch auf verdünnte wässrige Lösungen anzuwenden. Auf Grund der beim Zusatz von 2 Mol Ammoniumnitrat veränderten Wasser- und Ammoniak-tension ist jedoch zu erwarten, dass die 5 konsekutiven Kuprikonstanten und die 2 Kuprokonstanten in verdünnter wässriger Lösung um etwa 14 % kleiner sind als in 2-molarem Ammoniumnitrat. Die angeführten Temperaturkoeffizienten der Gleichgewichtskonstanten wurden teils aus eigenen Messungen bei verschiedenen Temperaturen, teils aus der Literatur entnommenen Warmetönungen berechnet.

Die folgenden Normalpotentiale (bezogen auf die Wasserstoffnullelektrode) wurden in 2-molarem Ammoniumnitrat bei 18° bestimmt:

Elektrodenreaktion	Normalpotential in Volt
$\text{Cu (Amalg.)} + 2\text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)_2 + \Theta$	-0,1080 (direkt)
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2 + 2\text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)_4 + \Theta$	-0,0007 (direkt)
$\text{Cu (Amalg.)} + 4\text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)_4 + 2\Theta$	-0,0544 (indirekt)
$\text{Cu (Amalg.)} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2 + \Theta$	0,5192 (indirekt)
$\text{Cu (Amalg.)} + n\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n + 2\Theta$	0,3304 (direkt)

Nach einem Vorschlag von Prof. WEIGERT wurde es versucht Lichtabsorptionsmessungen an in gewöhnlichen Glasrohren eingeschmolzenen Flüssigkeiten auszuführen. Dies machte keine Schwierigkeiten. Es genügt, ein Glasrohr mit der eingeschmolzenen Lösung in einer Küvette mit dem Lösungsmittel anzubringen und das Licht senkrecht zum Rohr durch die Lösung zu schicken (s. S. 57). In dieser Weise wurde die Absorptionskurve des Kuprinitrats in flüssigem Ammoniak bestimmt.

Diese Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institut der Universität (elektrometrische Messungen) und im chemischen Laboratorium der technischen Hochschule (Lichtabsorptionsmessungen) ausgeführt. Ich möchte gerne an dieser Stelle den Leitern dieser Laboratorien, Herrn Prof. Dr. J. N. BRÖNSTED und Herrn Prof. Dr. J. A. CHRISTIANSEN, die mir Platz und Material zur Verfügung gestellt haben, meinen herzlichsten Dank bringen.

## INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung .....	3
2. Experimentelle Einzelheiten bei den Messungen .....	5
a. Allgemeines über die Potentialmessungen .....	5
b. Analyse der Lösungen.....	8
Ceri-Titration .....	9
Permanganat-Titration.....	10
Totalkupfer- und Ammoniakbestimmung .....	11
3. Messungen mit der Kupferamalgamelektrode an Gleichgewichts- lösungen bei grösseren Ammoniakkonzentrationen.....	12
a. Messungen .....	12
b. Zusammensetzung des Kuproammoniakkomplexes bei grösseren Ammoniakkonzentrationen.....	15
c. Berechnung des Normalpotentials Kupferamalgam-Diamminku- proion .....	17
Das Normalpotential ( $E_0$ ) bezogen auf die Normalwasserstoff- elektrode.....	19
d. Die Normalpotentiale Kupferamalgam-Kupriion und Kupfer- amalgam-Kuproion .....	20
e. Berechnung der Komplexitätskonstante des Diamminkomplexes	24
f. Temperaturabhängigkeit der Komplexitätskonstante .....	25
4. Messungen mit Edelmetall-(Quecksilber)-Elektroden an Mischun- gen von Kupro- und Kupriammoniakkomplexen .....	26
a. Messungen .....	26
b. Diskussion der Messungen .....	29
c. Die Komplexität der Kupriammoniakkomplexe .....	33
5. Messungen mit der Kupferamalgamelektrode an Gleichgewichts- lösungen bei kleinen Konzentrationen an freiem Ammoniak	37
a. Messungen .....	37
b. Behandlung des Materials .....	39
c. Die Komplexitätskonstanten der Kuproammoniakkomplexe...	45



d. Das Gleichgewicht zwischen Kupro- und Kupriammoniakkomplexen in Gegenwart von Kupfer.....	48
e. Vergleich der Kuproammoniakkomplexe mit Silberammoniakkomplexen .....	50
f. Abhängigkeit der Komplexitätskonstanten von Temperatur und Medium.....	51
6. Anhang: Über die Lichtabsorption der Amminokupriionen .....	53
Experimentelle Einzelheiten der Absorptionsmessungen in flüssigem Ammoniak .....	57
7. Zusammenfassung des Inhaltes dieser und der zwei vorhergehenden Arbeiten über Kupferammoniakverbindungen .....	60





Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.  
Mathematisk-fysiske Meddelelser **XII**, 16.

---

# STUDIES ON THE "RASCHIG'S" HYDRAZINE SYNTHESIS

BY

MAX MØLLER



KØBENHAVN  
LEVIN & MUNKSGAARD  
EJNAR MUNKSGAARD  
1934



Printed in Denmark.  
Bianco Lunos Bogtrykkeri A/S.

## I.

### I. Introduction.

In 1906 RASCHIG<sup>1</sup> discovered that hydrazine was formed in the reaction of ammonia with sodium hypochlorite, and that the hydrazine yield could be increased by increasing the excess of ammonia, by a rapid heating as soon as the agents were mixed, and especially by an addition of glue, or porteiins in general, and by different sugars.

The reaction of ammonia with hypochlorite had been investigated previously by many authors<sup>2</sup>, and it had been observed, that the main product of the reaction is nitrogen. But the mixed, cold solution of the agents also contained traces of a substance, which was able to liberate iodine from potassium iodide, while on heating traces of a powerful reducing agent were formed.

RASCHIG (l. c.) assumed the oxidizing agent to be monochloroamine, and proved the reducing agent to be hydrazine. He did not, however, succeed in preparing monochloroamine in the pure state.

He has further investigated the reactions of monochloro-

<sup>1</sup> C. B. 1908 I, 427, 1957; B. **40** (1907) 2065; Chem. Ztg. **31** (1907) 926; Z. angew. Chem. **20** (1907) 2065.

<sup>2</sup> SOUBEIRAN: Ann. Chim. Phys. **48** (1831) 141. SCHÖNBEIN: Jour. prakt. Chem. **84** (1861) 385. LUNGE & SCHOCH: B. **20** (1887) 1447. CROSS & BEVAN: Proc. Chem. Soc. 1890, 22. ARMSTRONG: Proc. Chem. Soc. 1890, 24. THIELE: Ann. **273** (1893) 160.

amine in aqueous solution with ammonia and with sodium hydroxide. With ammonia the main products of the reaction are nitrogen and ammonium chloride, but simultaneously some hydrazine and traces of azoimide are formed. In the reaction with sodium hydroxide nitrogen, sodium chloride, ammonia and traces of azoimide are formed. From these facts he assumes<sup>1</sup>, that imide or triimide is formed as an intermediate product, and that the azoimide is a product of the reaction between monochloroamine and triimide.

MARCKWALD & WILLE<sup>2</sup> have in general confirmed these investigations on monochloroamine. They succeeded in preparing monochloroamine in the pure state and were able to show, that in aqueous solution this substance is hydrolysed to some extent into ammonia and hypochlorous acid. This discovery, as it will be shown in the following, appears to be of much value for the understanding of the hydrazine synthesis.

When no glue, gelatine or sugar is present in the reaction of ammonia with hypochlorite, it appears, according to RASCHIG (l. c.), that the hydrazine yield is very varying. He discovers that the reaction, in which monochloramine is destroyed with evolution of nitrogen, is catalyzed by small quantities of such metals as iron, copper, lead, but especially cobalt. He illustrates this by adding a drop of a concentrated solution of a copper salt to the reaction mixture, which usually (in the presence of gelatine and no copper salt) gives hydrazine yields of 40—50 % of the hypochlorite.

Originally RASCHIG (l. c.) explained the activity of glue,

<sup>1</sup> RASCHIG: Schwefel und Stickstoffstudien. Leipzig 1924, page 60. This will in the following be quoted as S & S.

<sup>2</sup> B. 56 (1923) 1322.



gelatine, sugar etc. due to the fact, that these substances increase the viscosity of the solution. This explanation was strongly criticised by LUTHER<sup>1</sup> and BREDIG<sup>2</sup>. In S & S (page 62 and the following) RASCHIG's point of view has changed, and he seems to believe, that these substances are able to increase the stability of the assumed, intermediate compound imide. He has further discovered that the presence of a strong base, such as sodium hydroxide, is necessary for the production of hydrazine from ammonia and hypochlorite, and now assumes the reaction to take place in such a manner, that one molecule of each of ammonia, hypochlorite and sodium hydroxide react to form hydrazine, sodium chloride and water.<sup>3</sup>

To prove the formation of imide as an intermediate product, RASCHIG<sup>4</sup> attempts to prepare this substance by other methods, but does not succeed.

SMITH<sup>5</sup> has obtained imide as an intermediate product in the decomposition of azoimide by the action of cool, conc. sulphuric acid. In aqueous solution, however, the imide unites with water forming hydroxylamine, and in solutions with organic solvents it generally reacts with these.

JOYNER<sup>6</sup> has investigated the variation of the hydrazine yield with variations in the concentrations of ammonia, hypochlorite and gelatine. The action of gelatine is proportional to its concentration to a certain limit, above which the action remains practically constant independent of a further increase. It is emphasised, that with no gelatine present

<sup>1</sup> Z. angew. Chem. **19** (1906) 2049.

<sup>2</sup> Z. angew. Chem. **19** (1906) 1985.

<sup>3</sup> S & S page 62 and following pages.

<sup>4</sup> S & S page 75 and following pages. See also RASCHIG: Z. angew. Chem. **23** (1910) 972 and THIELE: Ann. **271** (1882) 127.

<sup>5</sup> Z. angew. Chem. **36** (1923) 511. B. **57** (1923) 704.

<sup>6</sup> J. Chem. Soc. **123** (1923) 1114.

in the reaction mixture, the ammonia which is used must be very pure, and even then the hydrazine yield is very erratic, varying from 1 to 15 % of the hypochlorite. It is further proved that the action of glue is not due to a complex formation with monochloramine, and that the reaction mixture must contain hydroxyl ions within a certain range of concentrations.

Other authors<sup>1</sup> have investigated the hydrazine synthesis, but it should only be mentioned that, after this investigation was finished, BODENSTEIN<sup>2</sup> has published two papers dealing with monochloramine and hydrazine. The results are in all essential in agreement with the results of this investigation, and they will be taken up for discussion the in following.

## II. Experimental.

### 1. Introduction.

From the results of RASCHIG and other authors one seems forced to assume, that the action of glue, gelatine, sugar etc. in the hydrazine synthesis must be due to a reaction in which these substances unite with or destroy a positive catalyst, i. e. a catalyst which accelerates reactions giving rise to the formation of nitrogen on the expence of monochloramine.

That the hydrazine yield may be fair, when the reaction mixture is heated immediately after the mixing of ammonia and hypochlorite, while it is very small if the reaction is allowed to take place at ordinary temperature, is a fact

<sup>1</sup> ORELKIN, CHLOPIN & TSCHERMAEV: J. Russ. Phys. Chem. Gess. **49** (1917) 82; C. B. 1923, III, 1544. PUTOCHIN: Arbeiten aus d. Inst. f. chem. reine Reagenzien (russ.) Lief. **2** (1923) 50; C. B. 1924, II, 1569.

<sup>2</sup> Z. phys. Chem., Abt. A, **139** (1928) 397; Z. phys. Chem., Abt. A, **137** (1928) 131.

which agrees very well with the theory of a positive catalyst. As a rule, catalytic reactions have a considerably smaller temperature coefficient than other reactions.

The reaction occurs in alkaline solution, and when the substances active in increasing the hydrazine yield are reviewed — glycerol, the sugars (glucose, mannite, cane sugar), the proteins (gelatine, glue, casein) — it seems very probable that the catalytically active substance must be copper ions. All of the mentioned substances are able to unite with copper ions to form more or less stable complex compounds.

Copper ions are able to act as a powerful catalytic agent in many different reactions and especially in many redox-processes.

TITOFF<sup>1</sup> has shown that copper ions catalyze the oxidation of sodium sulphite by the action of the atmospheric oxygen. A copper sulphate concentration of  $10^{-12}$  molar is sufficient to effect a considerable increase in the oxidation velocity. He has also shown that mannite, ammonia, stannic chloride and potassium cyanide counteract copper ions, since these substances are able to unite with copper ions to form stable complex compounds.<sup>2</sup>

RASCHIG<sup>3</sup> has pointed out that small quantities of copper, lead, iron, nickel, mercury and especially cobalt have an unfavourable action, and he illustrates this by adding one drop of a concentrated solution of copper sulphate to a reaction mixture containing no gelatine. But RASCHIG has

<sup>1</sup> Z. phys. Chem. **45** (1903) 64.

<sup>2</sup> See also: THATCHER: Z. phys. Chem. **47** (1904) 64; SCHÖNBEIN: J. prakt. Chem. **84** (1861) 385; LOEW: J. prakt. Chem. (N. F.) **18** (1878) 298; KAPPEL: Arch. d. Pharm. (3), **20** (1882) 568; TRAUBE & BILTZ: B. **37** (1904) 3130; B. **39** (1906) 166; MEYER: B. **35** (1902) 3952.

<sup>3</sup> For instance S & S page 65.



not seen, that the action of glue is due to the fact that this substance unites with the positive catalyst.

The guiding idea of the first part of this experimental work has been, that the reason why the hydrazine yield is very varying and small (when no glue or gelatine has been added), is a trace of copper ions present in the ammonia, the sodium hydroxide and the distilled water which are used in the process. The first problem, therefore, would be to purify these substances for a presumed content of copper and apply the purified substances in RASCHIG'S synthesis. Further, to observe the action of minute quantities of copper, and finally to investigate the action of a simultaneous addition of a copper salt and one of these substances which are able to increase the hydrazine yield.

## 2. Analytical Methods.

STOLLE'S<sup>1</sup> method has been used in the titration of hydrazine. Here the hydrazine is titrated by means of an iodine solution in the presence of sodium bicarbonate. Starch is used as indicator and the addition of iodine must be continued until the solution is slightly purple and does not change its colour on shaking. The titration must take place immediately after the addition of sodium bicarbonate, since hydrazine in an alkaline solution is oxidized rapidly by the oxygen of the air. Ammonium salts do not effect the titration. The method has been recommended by many authors<sup>2</sup>, and in the writer's experience it is absolutely reli-

<sup>1</sup> J. prakt. Chem. **66** (1902) 332.

<sup>2</sup> SOMMER: Z. anorg. Chem. **83** (1913) 119; OLIVERI-MANDALA: Gazz. Chim. Ital. **51**, II (1921), 201; RASCHIG: l. c.; JOYNER: l. c.; BRAY & GUY: J. Amer. Chem. Soc. **46** (1924) 863; KOLTHOFF: J. Amer. Chem. Soc. **46** (1924), 2010.

able, when the titration is always made in the same volume of boiled water (50 ccs.), with the same quantity (3 grams) of sodium bicarbonate, and when the addition of iodine takes place rather slowly near the endpoint.

The iodine solution was standardized by means of a standardized sodium thiosulphate solution, the normality of which was determined from time to time by means of pure potassium dichromate.

The sodium hypochlorite solutions were titrated by means of a standardized solution of sodium arsenite<sup>1</sup>. Unfortunately this solution does not keep, but has to be standardized from time to time by means of the iodine solution.

The ammonia solutions were diluted, and a known fraction taken out for titration with a standardized solution of hydrochloric acid and methyl red as indicator.

### 3. Preliminary experiment.

The ammonia solution for these experiments was pure, commercial ammonia with a specific gravity 0.91. The ammonia concentration is 13.23 N.

The sodium hypochlorite solution was prepared (by the method stated by RASCHIG (l. c.)) from MERCH'S sodium hydroxide No. I (pure) and chlorine prepared from manganese dioxide, sodium chloride and sulphuric acid. The method is rather slow and the chlorine discharging tube, which dips down in the alkaline solution, often clogs up (NaCl).

A number of experiments were made with a 0.960 molar solution of sodium hypochlorite and the above mentioned

<sup>1</sup> LUNGE-BERL: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Vol. I, 140, 508. (3 Aufl.)

ammonia solution; but with no gelatine in the reaction mixture no hydrazine was formed, even with ammonia in great excess. When a solution of 1 grame of gelatine in 10 ccs. of water was added to the ammonia before the addition of sodium hypochlorite, hydrazine yields of 40—41% (of the hypochlorite) could be obtained.

It appeared from these experiments that very pure solutions were necessary, if the reaction should be investigated in solutions which contained no gelatine.

#### 4. Preparation of pure chemicals.

The water. Since a trace of alkali in the water is of no importance, the distilled water of the department was redistilled in a glass still of 3 litres capacity. The still and the receiver was steamed for a long time before the distillation and the first 3—400 ccs. were not collected.

The ammonia solution. This was prepared by saturation of redistilled water with pure ammonia obtained by heating a conc., commercial ammonia solution with potassium permanganate in a flask of 3 litres capacity fitted with reflux condenser. The current of ammonia was washed by passing through a pure, saturated ammonia solution.

The sodium hypochlorite solution. This solution is the weak point in the scheme, as it is very difficult to purify sodium hydroxide. To prepare the hypochlorite by electrolysis is not possible, since the concentration should be about 1 molar<sup>1</sup>. Metallic sodium could be distilled in vacuo and the hydroxide made from this, but this method was kept as the last refuge.

The solution, therefore, was made from redistilled water

<sup>1</sup> See FORSTER & MÜLLER: *Z. f. Elektrochem.* 8 (1902) 8; DENSO: *Z. f. Elektrochem.* 8 (1902) 147.



and MERCK'S Natrium hydricum purissimum (e Natrio). This is completely up to the standards given by MURRAY<sup>1</sup>, and the content of heavy metals, therefore, should be less than 0.0004—0.0005 %. Chlorine, made from potassium permanganate and hydrochloric acid<sup>2</sup> and carefully washed, was passed into the ice-cold sodium hydroxide solution, which was stirred rapidly by means of a glass stirring rod rotating in bearings of paraffined cork (to avoid contamination with metallic dust). The entire apparatus was steamed before the preparation, and the sodium hydroxide was cooled with ice during the process. In this manner sodium hypochlorite solutions were made containing one grammolecule of sodium hypochlorite and about 0.2 grammolecule of sodium hydroxide per litre. Such solutions are very stable, and even at room temperature the hypochlorite content does not decrease more than about 3 % per month. Usually 6 litres were made in one operation, and the solution was standardized as previously mentioned.

##### 5. Experiments with pure substances.

The solutions were a 13.43 molar solution of ammonia and a 0.775 molar solution of sodium hypochlorite. Five different beakers of Jena resistance glass were used and they were carefully cleaned, rinsed with ordinary distilled water and finally with redistilled water. The volumes of the solutions were measured by means of two measuring cylinders, the same in the different experiments.

200 ccs. of the ammonia solution were placed in one of the beakers and 200 ccs. of the hypochlorite solution added.

<sup>1</sup> Standards and Tests for Reagent Chemicals, N. Y. 1920 page 320.

<sup>2</sup> GRAEBE: B. **35** (1902) 43.

The beaker was placed on an iron wire gauze and the content rapidly heated to boiling by means of a powerful Teclu burner. The boiling was continued until no odour of ammonia could be detected, and the reaction mixture was then cooled down to 15—16° by means of tap water. After acidifying the solution with sulphuric acid it was transferred to a measuring flask and made up to a known volume with boiled water. By means of a pipette a known volume of the solution was taken out and the hydrazine content titrated with iodine. The results of the first experiment in each one of the five beakers are given in table I. No gelatine was added in any of the experiments.

In table I and the following tables V is the volume of the entire solution before the titration. T is the volume taken out for titration.  $I_2$  is the volume of standardized iodine solution (of the stated normality) which has been used in the titration of T ccs. of the hydrazine solution. The yield of hydrazine is calculated in percentage of the hypochlorite.

In some of the experiments the hydrazine yields are considerably higher than any obtained by JOYNER (l. c.),

Table I.

0.775 M. NaOCl 13.4 M. NH <sub>3</sub>					
NaOCl	NH <sub>3</sub>	V	T	I <sub>2</sub> .0.08015 N.	H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>
c.cs	c.cs	c.cs	c.cs	c.cs	%
200	200	1000	50	94.86	25.0
200	200	500	10	11.78	7.6
200	200	500	10	43.95	28.4
200	200	1000	10	12.35	16.0
200	200	500	10	37.54	25.3

when no gelatine is added. The yields, however, are very erratic and seem to vary with some unknown property of

the beaker as the other experimental conditions are almost identical.

To observe the effect of gelatine experiments were made in the same manner as above, only 10 ccs. of a 10% gelatine solution were added to the ammonia before the hypochlorite solution. The beakers were three new, never used Jena beakers, which has been washed and rinsed as above. The results are given in table II, and they are as constant as it might be expected, when it is difficult to produce exactly the same conditions in the different experiments.

Table II.

		0.775 M. NaOCl		13.4 M. NH <sub>3</sub>		
NaOCl	NH <sub>3</sub>	G.10%	V	T	I <sub>2</sub> .0.08015 N.	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
c.cs	c.cs	c.cs	c.cs	c.cs	c.cs	%
200	200	10	1000	10	33.94	44.0
200	200	10	1000	10	33.44	43.3
200	200	10	1000	10	34.20	44.2

Since the results in table I vary with, as it seems, some unknown properties of the beakers, a series of experiments was made with one and the same beaker and measuring cylinders. These vessels were carefully cleaned and steamed for about half an hour before each experiment, and these were made as above with no gelatine. The results are given in table III. In some of the experiments the ammonia solution was diluted with redistilled water before the addition of the hypochlorite solution. The volume of water added is stated in the table (column H<sub>2</sub>O).

The result of the three first experiments are fairly constant. It appears that on dilution the hydrazine yield increases a little, and that an increase in the excess of ammonia produces an increase in the hydrazine yield.



Table III.

		0.775 M. NaOCl		13.4 M. NH <sub>3</sub>		
NaOCl	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	V	T	I <sub>2</sub> .0.08015 N.	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
c.cs	c.cs	c.cs	c.cs	c.cs	c.cs	%
200	200	0	1000	10	26.07	33.7
200	200	0	1000	10	26.40	34.2
200	200	0	1000	10	26.09	33.8
200	200	200	1000	10	30.24	39.1
100	200	100	1000	20	35.44	45.8

For comparison three experiments were made with the same vessels treated in the same manner, but with an addition of 10 ccs. of a 10 % gelatine solution. The results are given in table IV.

Table IV.

		0.775 M. NaOCl		13.4 M. NH <sub>3</sub>		
NaOCl	NH <sub>3</sub>	G.10 %	V	T	I <sub>2</sub> .0.08015 N.	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
c.cs	c.cs	c.cs	c.cs	c.cs	c.cs	%
200	200	10	1000	10	38.70	50.0
200	200	10	1000	10	36.80	46.7
200	200	10	1000	10	37.00	47.7

The results are fairly constant even if the yield in the first experiment of some unknown reason is slightly higher than the following.

It was of interest to see if it was possible to get better hydrazine yields in vessels of another material than glass, and a quartz flask, with a capacity of about 60 ccs. up to the beginning of the neck, was used in these experiments.

For the sake of comparison a series of experiments was made in a Jena flask of the same capacity. This flask, which had never been used, was boiled with hydrochloric acid, with redistilled water, rinsed several times with redistilled water and finally steamed for 20 min. The measuring cylinders and the flask were steamed as usual between

the experiments, which were made as usual. The result are given in table V.

Table V.

0.775 M. NaOCl		13.4 M. NH <sub>3</sub>				
NaOCl	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	V	T	I <sub>2</sub> .0.08015 N.	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
c.cs	c.cs	c.cs	c.cs	c.cs	c.cs	%
10	10	0	entire volume		1.40	0.29
10	10	0	200	25	15.45	31.9
10	10	0	200	25	15.85	32.8
10	10	0	200	25	16.40	33.9
10	10	0	200	25	16.30	33.5
10	10	10	200	25	16.50	34.3

It is obvious that a steaming is necessary, and that it must be very thorough, as the hydrazine yield is very poor even after a steaming for 20 min.

Corresponding experiments made in the quartz flask are given in the table VI. The flask was not steamed previous to the first experiment, but only boiled with hydrochloric acid and rinsed with redistilled water. Together with the measuring cylinders the flask was steamed for 20 min. between the experiments.

Table VI.

Experiments in a quartz flask.

0.775 M. NaOCl		13.4 M. NH <sub>3</sub>			
NaOCl	NH <sub>3</sub>	V	T	I <sub>2</sub> .0.08015 N.	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
c.cs	c.cs	c.cs	c.cs	c.cs	%
11	11	entire vol. titrated		70.78	17.1
10	10	100	10	13.68	35.4
10	10	200	25	17.20	35.6
10	10	200	25	18.50	38.2
10	10	200	25	18.00	37.2
10	10	200	25	18.20	37.6
10	10	200	25	15.85	33.0 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> In this experiment the flask had been placed for 24 hours under an inverted beaker after the steaming.

The table shows, that also when a quartz vessel is used, a steaming increases the hydrazine yield, and the agreement of the later experiments in the series is as good as it might be expected.

These yields of 37—38 % of hydrazine (and with a greater excess of ammonia about 46 %), obtained only by carefully purifying the reagents and the reaction vessels, show clearly, that it must be very small quantities of impurities which cause a catalytic decomposition of the monochloramine or an oxidation of the hydrazine, and it would now be of interest to find what substances are active.

After this had been written, BODENSTEIN (l. c.) has investigated the formation of hydrazine from monochloramine and ammonia. He states that a complete purification of the water does not change the hydrazine yield. The writer cannot agree with this (see also JOYNER (l. c.)). In experiments with ordinary distilled water and no gelatine the hydrazine yields are very poor, while on purification of the water, the aqueous ammonia solution and by a very thorough steaming of the reaction vessel, hydrazine yields of 37—38 % of the hypochlorite are obtained. That the hydrazine yield, even when gelatine is added, does not approach 100 % is due to certain reactions, which should be discussed later.

#### 6. Experiments with a cupric salt in the reaction mixture.

The copper sulphate solution was made by weighing out the pure, crystalline salt, and this was obtained by recrystallization of KAHLBAUM'S cupric sulphate for analysis. Exactly 0.2500 g. of the pure salt was weighed out and made up to 1000 ccs. with redistilled water in a steamed



volumetric flask. The solution is  $1 \times 10^{-3}$  molar. From this a  $1 \times 10^{-6}$  molar solution was prepared by making up 1 cc. to 1000 ccs. with redistilled water and, further, a  $5 \times 10^{-6}$  molar solution by making up 1 cc. to 200 ccs.

The experiments were made as follows: 10 ccs. of the ammonia solution were placed in the cleaned and steamed quartz flask, cupric salt solution and water (column  $H_2O$  in table VII) were added, making the volume up to 20 ccs., and finally the reaction was started by adding 10 ccs. of the hypochlorite solution. The mixture was heated to boiling as quickly as possible and kept boiling, until no odour of ammonia could be observed. The hydrazine yield was estimated as before.

The results are given in table VII, and they are made

Table VII.

NaOCl = 0.768 molar.  $NH_3 = 13.2$  molar.

NaOCl ccs.	$NH_3$ ccs.	$H_2O$ ccs.	$CuSO_4$ $10^{-3}$ molar ccs.	$CuSO_4$ $10^{-6}$ molar ccs.	Conc. of $CuSO_4$ molar	V	T	$I_2$ . 0.08015 N. ccs.	Hydra- zine %
10	10	10	0	0	0	200	25	18.10	37.80
10	10	10	0	0	0	200	25	18.40	38.40
10	10	9	1	0	$3.33 \times 10^{-5}$	200	25	0	0 <sup>1</sup>
10	10	9	0	1	$3.33 \times 10^{-8}$	200	25	13.20	27.25
10	10	10	0	0	0	200	25	16.32	34.26 <sup>2</sup>
10	10	5	0	5	$16.7 \times 10^{-8}$	200	25	9.95	20.76
10	10	0	0	10	$33.3 \times 10^{-8}$	200	50	9.08	9.47
10	{ 10+10 ccs. of $5 \times 10^{-6}$ } molar $CuSO_4$				$166 \times 10^{-8}$	200	50	1.94	2.02
10	10	10	0	0	0	200	25	15.22	31.73 <sup>2</sup>
10	10	10	0	0	0	200	25	17.58	36.56 <sup>2</sup>
10	10	10	0	0	0	200	25	18.50	38.61 <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Nitrite is formed in the solution.

<sup>2</sup> Control experiments.

in the stated order. As it may be seen from the table, the effect of the copper salt is considerable, even when the concentration is not more than  $3.3 \times 10^{-8}$  molar. The experiments, however, do not give a completely correct picture of the action, as the series has been started with a comparatively high copper salt concentration ( $3.3 \times 10^{-5}$  molar), after which experiments with less copper have been made. But a cleaning and 20 minutes steaming of the quartz flask between the experiments are not enough to remove the last trace of copper. This may be seen from the control experiment in the middle and the three experiments in the end of the series. First in the last one of the experiments the hydrazine yield is the same, as the yields obtained in a perfectly clean quartz flask.

In the solution containing copper sulphate to a concentration of  $3.3 \times 10^{-5}$  molar considerable quantities of a nitrite are formed. The copper salt, therefore, must catalyze such reactions, in which ammonia is oxidized to nitrite by the action of a hypochlorite or monochloramine.

It appears that very minute traces of copper have an effect of decreasing the hydrazine yield strongly, and it is of interest to observe, if such substances, which produce an increase in the hydrazine yield, when ordinary chemicals are used, are able to prevent the hydrazine destruction, when they are added to the reaction mixture together with copper salts.

In such experiments, with copper salt and gelatine simultaneously in the reaction mixture, it appeared impossible to use the quartz flask, as the reaction mixture foamed out. A quartz beaker of 200 ccs. capacity was used, and it was cleaned and steamed carefully. The experiments were made as before, and the vessels cleaned and steamed carefully

between the experiments. The results are given in table VIII. The gelatine solution was made by dissolving 0.5 grams of gelatine in 100 ccs. of redistilled water, and column "G" in the table states, how much of this solution was added to the ammonia in the individual experiments. The copper sulphate solutions were the same as in the previous experiments. But, since such dilute copper salt solutions rapidly change their concentration (this fact was not clear to the writer, when the experiments were made), the experiments in table VIII cannot be compared with the experiments in table VII, but they may be compared mutually. The experiments are performed in the order of the table.

It may be seen from the table, that the hydrazine yields obtained in the quartz beaker are not as high, as the yields obtained in the quartz flask. This may be due to the

Table VIII.

NaOCl = 0.750 molar    NH<sub>3</sub> = 13.2 molar

NaOCl ccs.	NH <sub>3</sub> ccs.	H <sub>2</sub> O ccs.	CuSO <sub>4</sub> about $5 \times 10^{-5}$ molar ccs.	CuSO <sub>4</sub> about $1 \times 10^{-3}$ molar ccs.	G ccs.	V ccs.	T ccs.	I <sub>2</sub> . 0.08015 N.	Hydra- zine % %	CuSO <sub>4</sub> conc. about
10	10	0	0	0	10	200	25	20.40	43.6	0
10	10	0	0	0	10	200	25	20.20	43.2	0
10	10	10	0	0	0	200	25	14.1	30.1	0
10	10	5	0	0	5	200	25	20.90	44.7	0
10	10	0	5	0	5	200	25	21.24	45.4	$8.3 \times 10^{-7}$ m.
10	10	5	0	0	5	200	25	21.55	46.1	0
10	10	10	0	0	0	200	25	15.28	32.6	0
10	10	5	5	0	0	200	25	7.58	16.2	$8.3 \times 10^{-7}$ m.
10	10	4	0	1	5	200	25	17.15	36.6	$3.33 \times 10^{-5}$ m.
10	10	10	0	0	0	200	25	15.89	33.96	0
<sup>1</sup> 10	10	9	0	1	0	200	25	0	0	$3.33 \times 10^{-5}$ m.

<sup>1</sup> Nitrite is here formed in large quantities.



easier admittance of the air to the reaction mixture in the beaker.<sup>1</sup>

The experiments show clearly how gelatine is able to "neutralize" the destructive action of the cupric salt. With no gelatine and a copper salt concentration of  $3.33 \times 10^{-5}$  molar not the slightest trace of hydrazine is formed, but the solution contains nitrite in large quantities. However, if the solution simultaneously contains 0.025 gram of gelatine in 30 ccs., a hydrazine yield of more than 36 % of the hypochlorite is produced.

These experiments, therefore, confirm the hypothesis, that the catalytic action of minute traces of copper is the reason why the hydrazin yields are poor, when ordinary chemicals are used, and no gelatine is added.

It is not possible, however, to obtain a yield of almost 100 % of the hypochlorite in form of hydrazine, even when pure chemicals are used, and even when gelatine is added, but this fact depends upon circumstances, which should be discussed later.

#### 7. The variation of the hydrazine yield with the concentration of copper salt.

The copper salt solution was prepared as before by dissolving 0.2500 gram of copper sulphate (twice recrystallized from redistilled water) in redistilled water and making up the volume to 1000 ccs. in a steamed volumetric flask. From this solution more dilute solutions were made by dilution. However, as such dilute solutions are not stable, they were used immediately after the preparation.

In all these experiments a Jena beaker of 800 ccs.

<sup>1</sup> See CUY & BRAY: J. Amer. Chem. Soc. **46** (1924) 1786.

capacity was used. It was cleaned by boiling with nitric acid, with water, with pure, aqueous ammonia and finally with redistilled water, and after this it was steamed for an hour. Also the measuring cylinders were carefully cleaned and steamed for an hour.

100 ccs. of the ammonia solution were placed in the beaker together with 100 ccs. of a copper sulphate solution of the desired concentration. Finally 100 ccs. of the hypochlorite solution were added, the mixture rapidly heated to boiling and boiled, until no odour of ammonia could be observed. The results are stated in table IX and in the graph figure 1.

Table IX.

NaOCl = 0.850 molar.  $\text{NH}_3 = 13.3 \text{ N.}$

NaOCl ccs.	$\text{NH}_3$ ccs.	$\text{H}_2\text{O}$ ccs.	$\text{CuSO}_4$ sol. $5 \times 10^{-6}$ molar ccs.	Conc. of $\text{CuSO}_4$ molar	V	T	$\text{I}_2$ . 0.1088 N. ccs.	Hydra- zine %
100	100	100	0	0	1000	25	26.25	33.59
100	100	100	0	0	1000	25	27.13	34.70
100	100	100	0	0	1000	25	27.50	35.18
100	100	100	0	0	1000	25	28.01	35.84
100	100	100	0	0	1000	25	28.10	35.95
100	100	100	0	0	1000	25	28.00	35.83
100	100	97	3	$0.5 \times 10^{-7}$	500	10	18.74	29.97
100	100	97	3	$0.5 \times 10^{-7}$	500	10	19.00	30.39
100	100	94	6	$1 \times 10^{-7}$	500	25	43.18	27.6
100	100	94	6	$1 \times 10^{-7}$	500	25	42.80	27.2
100	100	88	12	$2 \times 10^{-7}$	500	25	33.60	21.5
100	100	82	18	$3 \times 10^{-7}$	500	25	25.70	16.4
100	100	82	18	$3 \times 10^{-7}$	500	25	25.05	16.0
100	100	73	27	$4.5 \times 10^{-7}$	500	25	16.80	10.8
100	100	64	36	$6 \times 10^{-7}$	500	25	9.70	6.21
100	100	50	50	$8.3 \times 10^{-7}$	500	25	4.80	3.71
100	100	0	100	$16.6 \times 10^{-7}$	500	50	0.60	0.19

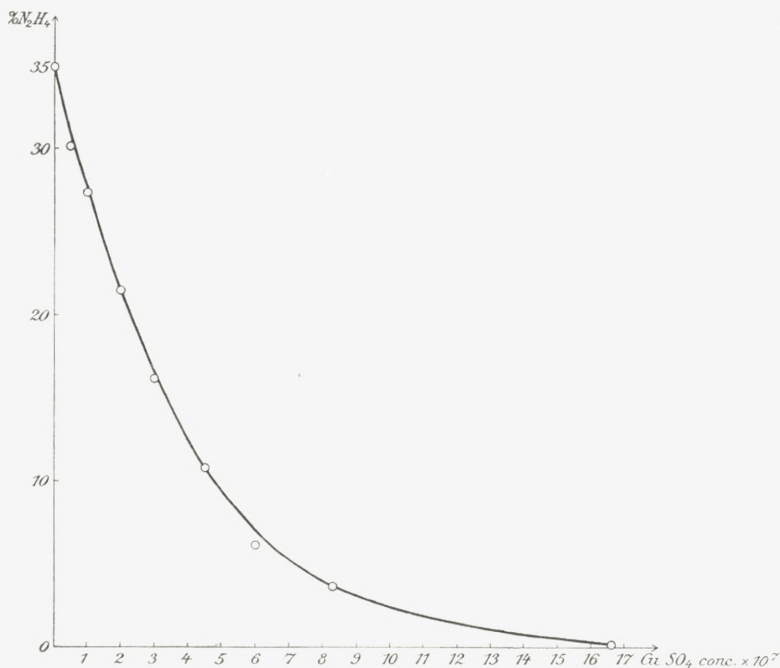


Fig. 1.

Table X.

$c = 1 \times 10^{-7}$	$k = 0.113 \times 10^7$	$c = 6 \times 10^{-7}$	$k = 0.127 \times 10^7$
2	0.106	8	0.118
3	0.113	12	0.104
4	0.116	16	0.127
5	0.123	Average of $k = 0.116 \times 10^7$	

It may be seen from the graph, that the action of the copper salt apparently is not proportional to its concentration. Now it must be assumed, that the catalytic action of copper salts is due to free copper ions. This seems obvious, as substances, which are able to form stable complex compounds with copper ions, are also able to "neutralize" the action of copper salts in RASCHIG'S hydrazine synthesis.

Copper ions unite with ammonia to form complex ions



of the type  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n^{++}$ , with  $n$  having values from one to six<sup>1</sup> depending upon the concentrations, but, as the ammonia concentration in the experiments of table IX is great, immensely greater than the copper salt concentrations, and the same in all the experiments, an action, which is proportional to the copper ion concentration, should here also be proportional to the total concentration of the cupric salt, but this, apparently, is not the case.

However, it appears that the curve for the hydrazine yield at different copper salt concentrations may be expressed fairly well by the empirical equation:

$$k \cdot c = \log \frac{a}{a-x}.$$

In this equation  $c$  is the total copper salt concentration,  $a$  is the yield of hydrazine, when no copper salt is added, and  $x$  is the decrease in the hydrazine yield for the copper salt concentration  $c$ . Further,  $k$  is a constant, which is, on an average,  $0.116 \cdot 10^7$ .

When  $a$  is put equal to 35%, the values of  $k$  have been calculated from the points of a smooth curve through the average position. They are given in table X.

Considering the difficulties in obtaining very accurate results, the values of  $k$  may be considered satisfactory.

The equation, as mentioned, is empirical, but it may be used to support a simple theoretical investigation.

If it may be assumed, that the hydrazine is formed in a reaction, which has a comparatively great reaction velocity (the ammonia concentration is very great), and that the velocity of the hydrazine decomposition is proportional to

<sup>1</sup> See JANNIK BJERRUM: Det Kgl. Danske Vidensk. Selsk. math.-fys. Medd. XI, 10.

the hydrazine concentration and to the copper ion concentration in the solution at any moment, the equation for the velocity of the hydrazine destruction may be written:

$$\frac{dx}{dt} = C \cdot c \cdot (a - x),$$

$c$  being the copper ion concentration,  $a$  the maximum concentration of hydrazine,  $x$  the destroyed quantity and  $C$  a constant. This equation gives on integration:

$$\ln \frac{a}{a - x} = C \cdot c \cdot t.$$

If it may be assumed, that the time expired, from the start of the experiment to the moment the reaction mixture is cooled, is the same in each experiment (this is true with great approximation), then the value of  $t$  is the same for the entire series of experiments in table IX, and the equation above, therefore, may be written:

$$\log \frac{a}{a - x} = K \cdot c.$$

Here  $K$  is a constant, and the other symbols indicate the same as before. This equation, however, has exactly the same form as the empirical equation, which has been found from the experiments.

This fact seems to indicate, at least to a certain extent, the assumptions are correct, but this will be discussed in a following part of the paper.

## 7. Summary.

It has been shown:

1). That on using pure water, pure chemicals, and carefully cleaned reaction vessels, it is possible to obtain hydrazine yields up to about 46 % of the hypochlorite in

RASCHIG'S hydrazine synthesis, even when no gelatine is added.

2). That copper salts, added to the reaction mixture, have a powerful ability to decrease the hydrazine yield. With a copper salt concentration of  $1.66 \cdot 10^{-6}$  molar only a trace of hydrazine is observed. With more copper salt nitrite is formed.

3). That gelatine is able powerfully to reduce the catalytic action of copper salts, and that the role of gelatine in RASCHIG'S hydrazine synthesis, therefore, seems to be to unite, forming complex compounds, with traces of copper ions present as impurities in the water and the chemicals, thus annihilating their action.

4). That hydrazine seems to be formed in a rapid but incomplete reaction from ammonia and sodium hypochlorite (or monochloramine), and that the hydrazine is then oxidized, more or less, by the remaining hypochlorite (or monochloramine). It is this oxidation, which is strongly catalyzed by copper salts.

## II.

### **The Action of Salts of other Metals than Copper. The Action of other "Negative Catalysts" than Gelatine. The Azoimide Formation and the Gaseous Reaction Products.**

#### 1. Introduction.

In a previous part of this paper has been shown, that a minute trace of a copper salt is able to destroy the hydrazine yield in RASCHIG'S hydrazine synthesis, when no gelatine has been added.

It is possible, however, that salts of other metals would



be able to act in the same manner, and RASCHIG<sup>1</sup> has stated, that a trace of a cobalt salt, added to the ammonia — hypochlorite mixture, produces a violent, catalytic decomposition, in which nitrogen is evolved. The action of salts of such ordinary metals, which are able to occur with two valencies, should, therefore, be investigated.

## 2. The action of salts of other metals than copper.

The experiments were made with very pure chemicals, prepared as mentioned in the previous part of the paper, and with the measuring cylinders and reaction vessels cleaned and steamed just before the experiment. The experiments were made in this manner, that 100 ccs. of the very pure ammonia (13.3 N.) were placed in a carefully cleaned and steamed beaker of 800 ccs. capacity, to this 100 ccs. of the salt solution of the desired concentration were added and finally 100 ccs. of the sodium hypochlorite solution (0.850 molar). The reaction mixture was now rapidly heated to boiling and boiled, until the excess of ammonia had been removed. The hydrazine yield was titrated in the same manner as before. From 100 ccs. of pure ammonia, 100 ccs. of pure water and 100 ccs. of sodium hypochlorite it is possible to obtain a hydrazine yield of from 34% to 36% of the hypochlorite.

In a series of experiments it appeared, that with a cobalt salt concentration of  $3.3 \cdot 10^{-4}$  molar in the reaction mixture, the hydrazine yields which could be obtained were about 34%. But it has been shown earlier, that with a copper salt concentration of this value not a trace of hydrazine is formed. The formation of a trace of hydrazine may just be observed, when

<sup>1</sup> B. 40 (1907) 2065.

the copper salt concentration is  $1.66 \cdot 10^{-6}$  molar. The action of cobalt salts, therefore, is of no interest in this connection.

It also appeared, that manganese salts up to a concentration of  $3.3 \cdot 10^{-4}$  molar had not the slightest influence with the hydrazine yield, and the same was the case on addition of lead salts (of divalent lead). In all cases hydrazine yields of about 35 % of the hypochlorite were obtained.

On addition of a nickel salt to a concentration of  $3.3 \cdot 10^{-4}$  molar, the hydrazine yield dropped to 18 %. But after recrystallization of the nickel salt twice from redistilled water, the drop in the hydrazine yield was only from 35 % to 28,2 %. This seems to indicate, that the nickel salt contained an impurity (probably a trace of a copper salt), and this may not have been removed completely by two recrystallizations.

On addition of a ferric salt in various concentrations it appeared, that it had some effect in decreasing the hydrazine yield, but to a much smaller degree than copper salts. With a ferric salt concentration of  $3.3 \cdot 10^{-4}$  molar the hydrazine yields were about 10 %, and the action of a copper salt, thus, is about 1000 times greater.

In certain cases it has appeared, that an iron salt may increase the catalytic action of a copper salt and vice versa<sup>1</sup>. But in a series of experiments, with simultaneous addition of copper sulphate and ferric chloride, it was found, that the catalytic action was approximately what might be expected by taking the sum of the action of the copper salt and action of the ferric salt.

From these experiments it must be concluded, that none of the investigated salts have an action, which can be compared with the action of a copper salt.

<sup>1</sup> See TRAUBE: B. **17** (1884) 1062; BAHNSON & ROBERTSON: J. Amer. Chem. Soc. **45** (1923) 2512.

## 3. Experiments with a greater excess of ammonia.

In order to estimate the economy of RASCHIG's hydrazine synthesis it was of interest to investigate the variation of the hydrazine yield with the ammonia concentration.

JOYNER<sup>1</sup> has investigated this by keeping a constant gelatine concentration, a constant hypochlorite concentration and a constant total volume with variable ammonia concentrations. But, on application of the synthesis in the laboratory, the volume of the reaction mixture would not be kept konstant. Various volumes of ammonia would be added to a certain quantity of sodium hypochlorite, until the most economic proportion was found.

A series of experiments were made with pure chemicals in a quartz beaker of 200 ccs. capacity (the same as mentioned in the previous part of this paper). This was cleaned carefully and steamed for an hour. 10 ccs. of a 0.850 molar solution of sodium hypochlorite (containing 0.2 molar sodium hydroxide) were placed in the beaker. To this a certain volume of conc., pure ammonia (13.5 molar) was added, the mixture rapidly heated to boiling and boiled, until no odour of ammonia could be observed. Now the reaction

Table XI.

NaOCl = 0.850 molar    NH<sub>3</sub> = 13.5 molar

NaOCl. ccs.	NH <sub>3</sub> ccs.	V ccs.	T ccs.	I <sub>2</sub> . 0.1088 N ccs.	Hydrazine %
10	20	200	40	26.95	43.1
10	20	200	40	27.10	43.5
10	50	250	50	33.45	53.5
10	50	250	50	33.20	53.1
10	60	250	50	34.30	54.9
10	100	250	50	34.50	55.5

<sup>1</sup> JOYNER: J. Chem. Soc. **123** (1923) 1114.



mixture was transferred to a measuring flask and made up to a definite volume (V in the table), a fraction of this (T in the table) was taken out and titrated with iodine as usual. The results of the experiments are given in table XI.

This table shows again, that it is possible to obtain fair yield of hydrazine with pure substances and a carefully cleaned reaction vessel, and, further, that the hydrazine yield increases with increasing ammonia concentration, but, above a certain ammonia concentration, the increase of the yield is small.

#### 4. Experiments with other substances than gelatine as "negative catalysts".

These experiments have been made at different times in the course of the investigation (and therefore not with the same solutions), when the idea of testing the action of a certain substance occurred. These substances are, as a rule, such compounds, which are able to form complex compounds with copper ions.

The experiments were made with pure chemicals, carefully cleaned reaction vessels and in the usual manner. One of the first substances to be tested was cupferron<sup>1</sup>. But in a concentration of 0.2 gram in 400 ccs. reaction mixture it increased the hydrazine yield only from 33.7 to 37.4 %.

Gelatine unites with copper ions in the "biuret reaction", and one might expect, that all such substances, giving the biuret reaction<sup>2</sup>, would be able to act as "negative catalysts" in RASCHIGS hydrazine synthesis. This, however,

<sup>1</sup> BAUDISCH: Chem. Ztg. 1909, 1228.

<sup>2</sup> See SCHIFF: B. 29 (1896), 298. Ann. Chem. 299 (1897), 236.

is not at all the case. Such substances as biuret, tyrosin and other amino-acids, on the contrary, decrease the hydrazine yields, when they are added to the reaction mixture. This behaviour, probably, is due to the fact, that they are very readily oxidized.<sup>1</sup>

The behaviour of gelatine shows that anhydrides of the amino-acids are excellent "negative catalysts". Another anhydride of this type, casein (soluble), acts almost just as well. When this is added in a quantity of 0.1 gram to 400 ccs. of a reaction mixture of ordinary chemicals (not made from redistilled water), a yield of 46—48 % of hydrazine could be obtained, while, without casein, the yield would be from 5—10 % of the hypochlorite.

From the experiments of TITOFF<sup>2</sup> it is known, that mannite is able to retard the oxidation velocity of sulphite by the oxygen of the air, a reaction which is catalyzed strongly by copper ions. It was, therefore, of interest to investigate, if mannite is active in the hydrazine synthesis.

A series of experiments were made with pure substances,

Table XII.

0.850 molar NaOCl. 13.1 molar NH<sub>3</sub>.

NaOCl	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	CuSO <sub>4</sub> about 5 × 10 <sup>-6</sup> molar ccs.	Mannite grammes	V ccs.	T ccs.	I <sub>2</sub> . 0.08015 N ccs.	Hydrazine %
100	100	73	27	0	500	25	18.03	11.54
100	100	73	27	1	500	25	45.10	28.87
100	100	50	50	0	500	25	5.1	3.27
100	100	50	50	1	500	10	14.82	23.70
100	100	100	0	1	500	10	25.10	40.17

<sup>1</sup> LOEW: J. prakt. Chem. (2) 18 (1878), 298.<sup>2</sup> TITOFF: Z. Phys. Chem. 45 (1903) 64.

some with an addition of cupric sulphate and other with a simultaneous addition of cupric sulphate and mannite. The reaction was carried out in a carefully cleaned and steamed Jena beaker of 800 ccs. capacity. The results of the experiments are given in table XII. Here V is the volume, to which the reaction mixture is made up after the reaction, and T the volume taken out for titration with iodine.

It appears clearly from the table, that mannite is active also in this reaction, and that it, undoubtedly, unite with copper ions to form very stable complexes.

Salicylic acid is also able to form complex compounds with copper ions in alkaline solutions<sup>1</sup>, but it appears to have no action in the hydrazine synthesis.

As ordinary, pure, commercial ammonia gives poor hydrazine yields, when gelatine is not added, it was of interest to see, what role a content of pyridine bases played, inasmuch as the pyridine bases are also able to form complex compounds with copper<sup>2</sup>. It appeared in a series of experiments, that an addition of 1 cc. of pyridine to a reaction mixture of 20 cc. had practically no effect what so ever on the hydrazine yield.

Finally some experiments with flaxseed mucilage and carragen should be mentioned. The action of these substances was tested in order to show, that RASCHIG'S original theory, concerning the viscosity of the medium, could not be right.

These substances were chosen, as their aqueous solution has a high viscosity. It was expected, that they would not be able to increase the hydrazine yield, but they did. It

<sup>1</sup> LEY & ERLER: Z. anorg. Chem. **56** (1908) 404.

<sup>2</sup> REITZENSTEIN: Z. anorg. Chem. **18** (1898) 253, 296; RENZ: Z. anorg. Chem. **36** (1903) 100; GROSSMANN & JÄGER: Z. anorg. Chem. **73** (1912) 48.



appeared, that the substances, which are formed from flaxseed mucilage in an alkaline hydrolysis, are able to form complex compounds with copper salts.

According to HILGER<sup>1</sup> flaxseed mucilage is probably a tetrasaccharose, which on hydrolysis gives d-glucose, d-galactose, l-arabinose, and l-xylose. It is not so strange, therefore, that it is able to act as a "negative catalyst" in the hydrazine synthesis. The results of a series of experiments are given in table XIII.

Table XIII.

0.775 molar NaOCl. 13.4 molar NH<sub>3</sub>.

NaOCl ccs.	NH <sub>3</sub> ccs.	Added	V	T	I <sub>2</sub> .0.08015 N ccs.	Hydra- zine %	Rem.
200	200	10 ccs. 10 % gelatine	1000	10	37.0	42.7	} In Jena beaker.
200	200	10 ccs. mucilage A	1000	10	40.09	51.8	
10	10	10 ccs. H <sub>2</sub> O	200	25	17.2	35.6	} In quartz beaker.
10	10	10 ccs. mucilage B	200	25	18.5	38.6	
10	10	10 ccs. mucilage C	200	25	22.1	46.2	

Mucilage A. 5 grammes of flaxseed boiled with 20 ccs. of redistilled water in a steamed flask. 10 ccs. of this liquid used.

Mucilage B. 0.5 gramme of flaxseed boiled with 25 ccs. of water. 10 ccs. used.

Mucilage C. 1 gramme of flaxseed boiled with 25 ccs. of water. 10 ccs. used.

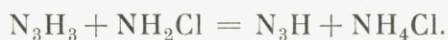
Fairly good results may also be obtained by addition of carragen. On addition of a solution of 1 gram of carragen in 100 ccs. of water to 100 ccs. of an ordinary, conc., commercial ammonia, followed by an addition of 100 ccs. of an approximately 1 molar solution of sodium hypochlorite and by a rapid heating to boiling etc., hydrazine yields of 48—49 % of the hypochlorite could be obtained.

<sup>1</sup> B. **36** (1903) 3197.

### 5. The azoimide formation in Raschig's hydrazine synthesis.

In RASCHIG'S hydrazine synthesis, when the solution is acidified with sulphuric acid, after the great excess of ammonia has been boiled out, a very characteristic odour is observed, the cause of which is a small quantity of azoimide. On distillation of the acidified reaction mixture a very dilute, aqueous solution of azoimide may be obtained. This solution gives a red colour-reaction with a ferric salt and a white precipitate with silver nitrate. The silver salt is insoluble in cool, dilute nitric acid, but soluble in the hot acid.

Traces of azoimide in the reaction of hypochlorites with ammonia has been discovered already by RASCHIG<sup>1</sup>. In his opinion it must be formed from triimide. In the reaction of alkalies with monochloroamine imide,  $\text{NH}$ , should be formed, which for a part polymerizes forming triimide,  $\text{N}_3\text{H}_3$ . When an excess of monochloroamine reacts with this substance, azoimide should be formed:



It appears, however, that in the different oxidation titrations of hydrazine which have been proposed<sup>2</sup>, the smooth oxidation of hydrazine into water and nitrogen is very rare, ammonia and azoimide in varying quantities are formed simultaneously.

Thus azoimide seems to be formed ordinarily in the

<sup>1</sup> See for instance Schwefel und Stickstoffstudien page 76.

<sup>2</sup> For a critical review of all proposed titration methods of hydrazine see BROWNE & SHETTERLY: J. Amer. Chem. Soc. **31** (1909) 228, 782. CUY & BRAY: J. Amer. Chem. Soc. **46** (1924) 865, 1305, 1790. BROWNE & SHETTERLY: J. Amer. Chem. Soc. **30** (1908) 53. KURTENACKER & WAGNER: Z. anorg. Chem. **120** (1922) 261.

oxidation of hydrazine, and its presence among the reaction products in RASCHIG'S hydrazine synthesis may be due to an oxidation of hydrazine, either by the action of sodium hypochlorite or by monochloroamine.

Many authors<sup>1</sup> have found that azoimide is formed in the reaction of nitrous acid with hydrazine.

From this fact SOMMER<sup>2</sup> has drawn the conclusion, that the formation of azoimide, which is observed in so many different oxidations of hydrazine, is due to an intermediate formation of nitrous acid, produced in an oxidation of the primary product, ammonia, by the oxidizing agent in question. This conclusion of SOMMER and his collaborators<sup>3</sup> is strongly attacked by BROWNE and his collaborators.<sup>4</sup> However, it seems to be likely, that nitrous acid is an intermediate product in the formation of azoimide, when hydrazine is oxidized.

It has been shown in an earlier part of this paper, that a nitrite is present in the reaction mixture, when ammonia is boiled with sodium hypochlorite in the presence of a minute trace of a copper salt (i. e. a copper salt catalyzes the oxidation of ammonia to a nitrite). As it is a catalytic reaction, it may be assumed to take place, even if no copper salt is present, only to a much slighter degree.

To solve the question of how azoimide is formed in RASCHIG'S hydrazine synthesis, it would be of interest

<sup>1</sup> See CURTIUS: B. **23** (1890) 3023. ANGELI: Atti. accad. Lincei. [5] **2**, I, (1893) 569. C. B. 1893 II, 559, DENNSTEDT & GÖHLICH: Chem. Ztg. **21** (1897) 876. SABANEJEFF, DENGIN & SPERANSKY: Z. anorg. Chem. **20** (1899) 21. FRANKE: B. **38** (1905) 4102. DEY & SEN: Z. anorg. Chem. **71** (1911) 236, Z. anorg. Chem. **74** (1912) 52. SOMMER: Z. anorg. Chem. **83** (1913) 119.

<sup>2</sup> SOMMER: Z. anorg. Chem. **86** (1914) 71.

<sup>3</sup> SOMMER & PINCAS: B. **49** (1916) 259, 1147. SOMMER: Z. anorg. Chem. **96** (1916) 75.

<sup>4</sup> BROWNE & OVERMANN: J. Amer. Chem. Soc. **38** (1916) 285.



to investigate the variation of the azoimide concentration with the copper salt concentration.

The estimation of azoimide appeared to be difficult, as the quantities are small. The alkaline solution, obtained in the usual manner by mixing ammonia with hypochlorite (containing an excess of sodium hydroxide) and evaporating the mixture, until the free ammonia is removed, was placed in a flask for fractional distillation, the stopper of which was fitted with a separatory funnel and a glass tube connected with a boiler for steam production. The side tube of the distilling flask, the end of which was immersed in some water in the receiver, was fitted with a condenser. Dilute sulphuric acid from the separatory funnel was added to acid reaction, and the azoimide distilled off in a current of steam into a solution of silver nitrate. After the distillation the silver azide was transformed into silver chloride, which was dried and weighed.

It appeared, however, that on increasing the concentrations of copper salt in the reaction mixture, small quantities of chlorine passed over into the distillate. The chlorine must be formed in a reaction of hydrochloric acid with chloric acid in the acidified reaction mixture.

This must be due to a transformation of some of the hypochlorite into chlorate, and also this reaction seems to be catalyzed by copper salts. This formation of chlorine makes the estimation of azoimide very uncertain, as a part of it probably is destroyed by the chlorine.

To separate the silver azide from such quantities of silver chloride, which may be present, the distillate is filtered by means of a small filter and the precipitate washed with water, until the wash water does not give silver reaction. Only a small volume of water, the same in each one of

the estimations, was used for this washing, as silver azide is not completely insoluble in water<sup>1</sup>. The silver azide on the filter was then dissolved in hot, 4 N. nitric acid and the filtrate collected in a small, weighed glass basin<sup>2</sup>. On treatment with a mixture of nitric and hydrochloric acid the silver azide was transformed into silver chloride, which was weighed after drying to constant weight at 150°. The results of the experiment, with addition of gelatine, mannite and various quantities of copper sulphate to the reaction mixture, are given in table XIV. The yields of azoimide in percentage of hypochlorite have been calculated from the equation:



When the content of azoimide had been removed from the solution by a steam distillation, the remainder was transferred to a volumetric flask and made up to 500 ccs.

Table XIV.

0.850 molar NaOCl. 13 molar (approx.) NH<sub>3</sub>.

NaOCl ccs.	NH <sub>3</sub> ccs.	H <sub>2</sub> O ccs.	CuSO <sub>4</sub> approx. 5 × 10 <sup>-6</sup> molar ccs.	Added	V ccs.	T ccs.	I <sub>2</sub> . 0.08015 N. ccs.	Hydra- zine in % of NaOCl	AgCl grame	N <sub>3</sub> H in % of NaOCl
100	100	100	0	{ 1 grame gelatine }	500	10	25.25	40.4	0.0092	0.30
100	100	100	0	{ 1 grame mannite }	500	10	22.70	36.3	0.0103	0.34
100	100	100	0	0	500	10	18.80	30.1	0.0117	0.38
100	100	90	10	0	500	10	15.85	24.4	0.0131	0.43
100	100	75	25	0	500	25	28.20	18.05	0.0143	0.45
100	100	50	50	0	500	25	4.80	3.7	0.0168	0.55
100	100	0	100	0	Nitrogen oxides are liberated on distillation.					

<sup>1</sup> DENNIS & BROWNE: Z. anorg. Chem. **40** (1904) 94.<sup>2</sup> DENNIS & ISHAM: J. Amer. Chem. Soc. **29** (1917) 18.

From this solution a certain fraction (T in the table) was taken out for titration of the hydrazine content with iodine.

The experiments show an increase in the quantity of azoimide with an increasing copper salt concentration. But, as previously mentioned, the estimated values are not exact, since silver azide is not completely insoluble in water, and since some of the azoimide probably is destroyed by chlorine. Nevertheless, the course of these experimental results seems to agree with the point of view, which has been adopted by SOMMER (l. c.), that nitrous acid is an intermediate substance in the formation of azoimide in the oxidation of hydrazine. But, as far as the writer is able to see, this entire field requires a thorough experimental and theoretical investigation, before it may be stated with certainty, how azoimide is formed from hydrazine on oxidation.

#### 6. A quantitative investigation of the hydrazine synthesis.

RASCHIG<sup>1</sup> has assumed that the formation of hydrazine takes place with imide, NH, as an intermediate product. Monochloroamine should, by the action of sodium hydroxide, give sodium chloride, water and imide, which then reacts with ammonia to form hydrazine.

If this is the case, it might be expected that a part of the imide, which certainly must be very unstable, would decompose into nitrogen and hydrogen, and that the gaseous reaction products would contain these elements, or that a part of the imide would react with water forming hydroxylamine.<sup>2</sup> In the alkaline solution, however, the hydroxylamine would decompose into ammonia, nitrogen, water

<sup>1</sup> See Schwefel und Stickstoffstudien page 76.

<sup>2</sup> SMITH: Z. angew. Chem. **36** (1923) 511. B. **57** (1923) 704.



and some nitrous oxide, and this decomposition is accelerated by ammonia.<sup>1</sup>

It was therefore of interest to investigate the gaseous reaction products in the hydrazine synthesis, but this necessitates that the reaction takes place in a closed apparatus which does not contain nitrogen, hydrogen or oxygen.

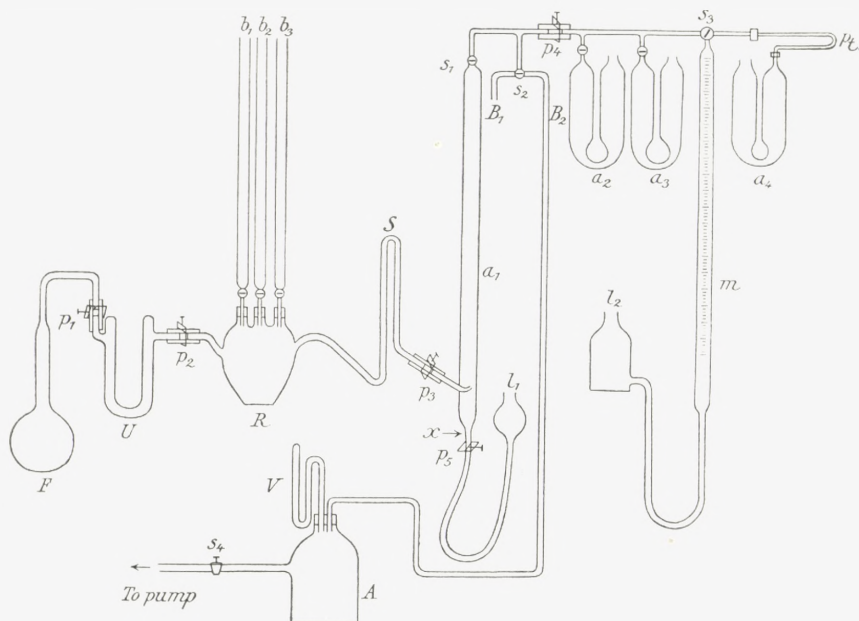


Fig. 2.

It is convenient, therefore, to have the reaction taking place in an atmosphere of ammonia.

The apparatus in fig. 2 was adopted for the investigation. Here F is the ammonia generator, U a u-tube with potassium hydroxide (to dry the ammonia). R is the three necked reaction flask.  $b_1$ ,  $b_2$  and  $b_3$  are burettes (with capillary

<sup>1</sup> BERTHELOT: *Comp. rend.* **83** (1876) 473. BERTHELOT & ANDRE: *Comp. rend.* **110** (1890) 830. KOTOLOW: *B.* **26** (1893) 761. DUNSTAN & DYMOND: *J. Chem. Soc.* **51** (1887) 646.

tips) for sodium hypochlorite, ammonia and water, fitted into the reaction flask with rubber stoppers. S is a safety tube.  $a_1$  is the ammonia absorption tube, which is about 90 cm long and 2.5 cm in diameter, this is connected with the leveling flask  $l_1$  by means of which a solution of sulphuric acid may be brought into the absorption tube.

Through the capillary stopcock  $s_1$  the ammonia absorption tube  $a_1$  is connected with an Orsat apparatus, having the absorption tube  $a_2$  filled with strong sulphuric acid, and the tube  $a_3$  with an alkaline solution of pyrogallous acid. Pt is a platinum capillary for hydrogen estimation.  $a_1$  is also connected with the three way stopcock  $s_2$  from which one branch,  $B_1$ , goes to the atmosphere and the other,  $B_2$ , is connected with a safety bottle A, a vacuum gauge V and a water jet filter pump. The single parts of the apparatus are connected with thick-walled rubber tubing, which may be closed by means of the pinchcocks  $p_1, p_2$ , etc.

When an experiment is started, the level of the sulphuric acid in  $a_1$  is brought down to x, the pinchcocks  $p_1, p_4$  and  $p_5$  are closed and the apparatus evacuated. On opening of  $p_1$  and heating the ammonia generator F, the apparatus is filled with ammonia, and this process of evacuating and passing ammonia into the apparatus is repeated, until all air has been removed, and the apparatus is filled with ammonia of one atmosphere pressure. The pinchcocks  $p_2$  and  $p_3$  are now closed, while  $p_5$  is opened, and the sulphuric acid allowed to rise up in  $a_1$ . If no gas bubble remains in  $a_1$  all the air has been removed, otherwise the evacuation and filling up with ammonia must be repeated. Measured volumes of ammonia, water and sodium hypochlorite are run into the reaction flask, R, and the content rapidly heated to boiling. Pinchcock  $p_3$  is opened with

care, but the rubber tubing is kept closed by the pressure of the fingers, until the pressure of the evolved gases is so high that they are able to pass over into the tube  $a_1$ . Here the main part of ammonia is absorbed. The reaction mixture in R is boiled for some time to carry the evolved gases by means of the steam into  $a_1$ , and the process is supported by passing ammonia from F through R. When no more gas bubbles pass up through  $a_1$ , the pinchcock  $p_3$  is closed, and the gases in  $a_1$  are now analysed in the Orsat apparatus. The remaining ammonia is absorbed in the pipette  $a_2$ , and the oxygen, nitrogen and hydrogen estimated in the usual manner. The reaction flask is detached from the apparatus, its content washed quantitatively into a measuring flask, and a known fraction titrated with iodine to estimate the hydrazine yield.

A great number of experiments were made, but in every one it appeared, that the gaseous reaction products contain neither hydrogen nor nitrous oxide in measurable quantities. Only a few of these experiments should be mentioned.

Experiment 1. An attempt to detect hydrogen.

The reaction mixture was: 10.0 ccs. of redistilled water, 10.0 ccs. of ammonia (13 molar) and 10.2 ccs. of sodium hypochlorite (0.8505 molar).

Volume of evolved gases . . . . .	60.70 ccs.
Volume after absorption of oxygen . . . . .	59.80 ccs.
Volume after air has been taken in . . . . .	72.40 ccs.
Volume after combustion . . . . .	72.30 ccs.

The evolved gas mixture thus contains 59.8 ccs. of nitrogen and 0.9 ccs. of oxygen at a pressure of 765 mm. and a temperature of  $21.5^\circ$  C. The decrease in volume, on



heating the gas-air mixture, is less than the experimental error and does not indicate a content of hydrogen.

The remnant in the reaction flask was made up to 250 ccs., of which 50 ccs. were taken out for titration with iodine. The consumption was 8.70 ccs. of a 0.1088 N. iodine solution. The yield of hydrazine is 13.7 % of the hypochlorite.

If the evolved nitrogen is calculated from the equation:



85.73 % of the hypochlorite have reacted in this manner.

If the oxygen content of the gas is calculated from the equation:



0.86 % of the hypochlorite has reacted in this manner. The hypochlorite has reacted, therefore, in the following manner:

To form hydrazine . . . . .	13.70 %
To form nitrogen . . . . .	85.73 %
To form oxygen . . . . .	0.86 %
Total . . . . .	100.29

The quantity of azoimide, which is formed simultaneously, has not been estimated or taken into consideration, as it is very small and would not change the result perceptibly.

The sulphuric acid in the absorption pipettes and the water in the gasburette m (see the figure) were boiled out before the experiment. The ammonia and the hypochlorite solutions were made from redistilled water. It might perhaps be assumed, therefore, that at least a part of the oxygen in the evolved gases has been formed in the reaction (2).

## Experiment 2.

The reaction mixture was: 10.0 ccs. of sodium hypochlorite (0.8505 molar) and 20.08 ccs. of ammonia (13 molar), and gave the following results:

Volume of the evolved gases .....	52.8 ccs.
Volume after absorption of oxygen.....	52.0 ccs.
Volume after air has been admitted.....	70.0 ccs.
Volume after combustion.....	69.9 ccs.

Thus the evolved gas contained 52.0 ccs. of nitrogen and 0.8 ccs. of oxygen measured at 761 mm. and 23° C.

The remnant in the reaction flask was made up 250 ccs., 50 ccs. of which were titrated with 14.16 ccs. of a 0.1088 N. iodine solution. The hypochlorite has reacted in the following manner:

To form hydrazine .....	22.64 %
To form nitrogen in the reaction (1) .....	75.67 %
To form oxygen in the reaction (2) .....	0.78 %
Total...	99.09

Also here the agreement is fair. From all the experiments made in this manner, it appears that small quantities of oxygen are evolved, probably due to a decomposition of some of the hypochlorite. But with an excess of ammonia as large as applied in these experiments, it might be expected, that all the hypochlorite would be transformed into monochloramine, and in this case no oxygen should have been evolved. The fact that oxygen is evolved seems to indicate that the transformation of hypochlorite into monochloramine is not complete. Other observations suggest the same, and a further discussion will be taken up in the following part of the paper.

In another series of experiments the gaseous reaction products were investigated for the presence of nitrous oxide, as this substance should be expected, if imide is formed as an intermediate reaction product.

After the absorption of ammonia and oxygen the remainder of the gaseous reaction products were mixed with hydrogen and passed through the heated platinum capillary. If nitrous oxide is present a decrease of the total volume should be observed, but no one of the experiments showed any such decrease. If hydrogen or nitrous oxide are present in the gaseous reaction products, it must be in quantities less than one percent of the total volume.

### 7. Summary.

It has been shown:

1). That salts of such metals as cobalt, manganese, nickel and lead, which are able to oscillate between two valencies, and therefore might be able to act as oxygen carriers, have no ability to decrease the hydrazine yield in RASCHIG'S hydrazine synthesis, even when they are present in concentrations very much exceeding the concentrations at which a copper salt destroys the hydrazine entirely.

2). That a ferric salt has a slight catalytic action, but this is about 1000 times weaker than the action of a copper salt.

3). With specially prepared solutions of great purity it is possible to obtain hydrazine yields of about 55% of the hypochlorite, when the excess of ammonia is great. The hydrazine yield increases with increasing excess of ammonia, but to a certain limit only, when the yield becomes practically constant.



4). Mannite acts as a powerful "negative catalyst" and is able to nullify the action of comparatively large quantities of copper salts.

5). Other "negative catalysts" have been investigated, and the action of such substances as flaxseed mucilage and carragen may be compared with that of mannite.

6). The formation of azoimide in the hydrazine synthesis has been investigated, and it has been concluded, that azoimide probably is formed in an oxidation of hydrazine, and that it is likely that nitrous acid (or nitrite) is an intermediate product.

7). RASCHIG'S hydrazine synthesis has been investigated in a special apparatus, and the reaction products estimated. It has been shown, that the gaseous products are nitrogen and small quantities of oxygen. If hydrogen or nitrous oxide are present, it must be in quantities less than one percent by volume. It is therefore unlikely, that imide is an intermediate product of the reaction. The presence of oxygen must be due to a decomposition of the hypochlorite, and this seems to indicate, that the reaction of ammonia with hypochlorite to form monochloramine is not complete, even when the excess of ammonia is very great.

### III.

#### The Production of Hydrazine Sulphate in the Laboratory. Theoretical Discussion.

##### 1. Introduction.

In previous parts of this paper the synthesis of hydrazine from very pure chemicals has been investigated, and further the action of certain metallic salts, the action of

certain "negative catalysts" and the combined action of these. From these experiments the conclusion may be drawn, that the reason why ordinary chemicals give a poor yield of hydrazine, when gelatine is not added, is the trace of copper compounds present in the chemicals and especially in the distilled water. In all these experiments the total yield of hydrazine has been estimated, but for a laboratory production of hydrazine it is not so much the total yield which is of interest, as the quantity it is possible to obtain in the form of hydrazine sulphate, together with the purity of the obtained product. This question has therefore been taken up for investigation.

## 2. The production of hydrazine in the laboratory.

To begin with a series of experiments were made to investigate the possibility of producing hydrazine by electrolysis of ammonia-sodium chloride solutions. This has previously been attempted<sup>1</sup>, but with no sodium hydroxide in the solution and with platinum as electrodes. According to observations of RASCHIG<sup>2</sup> and JOYNER<sup>3</sup> a certain sodium hydroxide concentration is necessary for the formation of hydrazine from monochloramine and ammonia, and it has further been shown<sup>4</sup>, that platinum catalyses the oxidation of hydrazine.

<sup>1</sup> TURRENTINE & OLIVI: J. Amer. Chem. Soc. **37** (1915) 1121. See also BREDIG: Z. f. Elektrochem. **18** (1912) 653.

<sup>2</sup> Schwefel und Stickstoffstudien page 64.

<sup>3</sup> J. Chem. Soc. **123** (1923) 1114.

<sup>4</sup> SABANJEFF: Z. anorg. Chem. **17** (1898) 492; J. russ. phys. Ges. **31** (1899) 375; C. B. 1899 II, 32. See also: TANATAR: Z. phys. Chem. **40** (1902) 475; **41** (1902) 37; PURGOTTI & ZANICHELLI: Gazz. chim. ital. **34**, I (1904) 57; GUTBIER & NEUNDLING: Z. phys. Chem. **84** (1913) 203; TURRENTINE & GIBBONS: J. Amer. chem. Soc. **34** (1912) 36.

In a series of experiments solutions containing sodium chloride (0.4 N.), sodium hydroxide (0.1 N.) and ammonia (6.5 N.) were electrolyzed with electrodes of Acheson graphite at 100° (about 0.3—0.4 Amp.), with constant replacement of the ammonia which evaporated. But only a trace of hydrazine could be obtained.

In the electrochemical oxidation of ammonia nitrite is formed<sup>1</sup>, and this may be one of the reasons why the hydrazine yield is poor. No further attempts were made.

It has been observed by THIELE<sup>2</sup>, that a reducing agent is formed, when sodium hypobromite reacts with a great excess of ammonia, but in quantities much smaller than in the corresponding reaction with a hypochlorite.

However, a sodium hypobromite solution, with a known excess of sodium hydroxyde, is more easily made from commercial, liquid bromine, than a corresponding solution of sodium hypochlorite from gaseous chlorine. In a series of experiments it was investigated, if it would be possible to obtain a fair yield of hydrazine by mixing sodium hypobromite and a large excess of ammonia at low temperature and rapidly heating the reaction mixture to boiling.

In the cool alkaline liquid it is possible to detect traces of hydrazine, but when the excess of ammonia is removed by boiling, and the mixture is acidified by sulphuric acid, elementary bromine is formed in large quantities. This, as a matter of course, must be due to a transformation of hypobromite into bromide and bromate.

That monobromoamine is formed intermediate is indicated by the presence of hydrazine in the cool alkaline solution.

<sup>1</sup> OESTERHELD: *Z. anorg. Chem.* **86** (1914) 131.

<sup>2</sup> *Ann.* **273** (1893) 160.



After the experimental part of this paper has been finished, MOLDENHAUER & BURGER<sup>1</sup> have prepared mono-bromoamine in ethereal solution by mixing ethereal solutions of bromine and ammonia or by extracting an aqueous mixture with ether. This will be discussed further in the following.

RASCHIG<sup>2</sup> has published a laboratory method for the synthesis of hydrazine sulphate from sodium hypochlorite. But the yield is not more than 5—6 grms., and students in educational laboratories rarely obtain any yield at all.

Experiments were made, therefore, to find a modification of RASCHIG'S method which would give satisfactory results. The original method was tested, and it was found that the quantity of sulphuric acid, which is used for the precipitation of hydrazine sulphate, is much too small. Precipitation with a quantity of sulphuric acid three times as large as stated by RASCHIG gave fair hydrazine yields (48—50 % of the hypochlorite) in form of a very pure (99.2 %) hydrazine sulphate.

It is a rather troublesome procedure to make up small quantities of sodium hypochlorite solutions, containing a known excess of sodium hydroxide, from gaseous chlorine, as the amount of chlorine has to be measured fairly accurately. It would be much easier to use commercial, chlorinated lime. But this cannot be used directly, as the hydroxyl ion concentration of the solution obtained by extraction with water is too low.

It is easy, however, to transform chlorinated lime into chlorinated soda in a treatment with a solution of sodium carbonate. As a commercial, chlorinated lime contains cal-

<sup>1</sup> B. **62** (1929) 1615.

<sup>2</sup> B. **40** (1907) 2065.

cium hydroxide, this also reacts with sodium carbonate forming sodium hydroxide, which gives the solution the necessary alkalinity.

Experiments were made to find the most economic ratio between chlorinated lime and ammonia, and the following method is the result.

250 grms. of a good, dry, chlorinated lime (with 30—35 % of available chlorine) are placed in a porcelain basin and 300 ccs. of city-supply water added. The mass is stirred thoroughly and all lumps disintegrated by rubbing with a pistil. To 750 grms. of ordinary washing soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ ) in a beaker 800 ccs. of city-supply water are added, and the soda dissolved on a water bath at  $20^\circ$ — $25^\circ$ . When the solution is saturated at this temperature, it is drained from the small quantity of soda, which may not have dissolved.

The soda solution is now added to the chlorinated lime with stirring. The mixture at first becomes a pasty mass, which on further stirring gradually becomes less viscid. When all lumps are disintegrated the mixture is filtered on a 15 cm. Büchner funnel with suction. The formation of cracks and chanals through the precipitate should be prevented by pressing and stamping the mass with a pistil.

A porcelain basin of 4 litres capacity is placed slightly sloping on a tripod, and a beaker is placed under the spout to take any overflow. 1 litre of commercial, aqueous ammonia (sp. gr. 0.91) is poured into the basin, and a solution of 10 grms. of gelatine in 100 ccs. of water is added and mixed with the ammonia. As many gasburners as it is possible to get room for are placed under the basin ready to lit. Now the above prepared sodium hypochlorite solution is added rapidly in one sweep into the center of the ammonia

in the basin, and all the burners are quickly lit. The mixture foams and some may run out into the beaker; this is poured back into the basin. The important point is to heat the mixture to boiling as rapidly as possible. When the boiling point has been reached, the boiling and evaporation may be continued with a single burner, until no odour of ammonia can be detected. The solution is now poured into a beaker of two litres capacity, cooled somewhat by means of tap water, and filtered into a Griffin beaker of 2 litres capacity, which has been marked with a glass pencil line, up to which the volume is 600 ccs. The solution is now made slightly acid by adding, little by little, a small portion of a cool solution of 150 ccs. of conc. sulphuric acid in 300 ccs. of water. (Test with litmus paper and add the acid slowly, as the solution foams on account of its carbonate content). The acidified solution is evaporated in the Griffin beaker to a bulk of 600 ccs. (To prevent bumping add unglazed porcelain or pumic stone). The solution is now cooled by means of tap water, the remainder of the above mentioned sulphuric acid is added, and the solution cooled again. The precipitation of hydrazine sulphate will be completed in about an hour. The precipitate is filtered off on a Büchner funnel by suction and brought completely from the beaker into the funnel by means of 4 N. sulphuric acid, which is also used for washing. This is done by stopping the pump and stirring up the precipitate in a small volume of the acid, after which it is again sucked dry. This is repeated 5—6 times, until the filtrate does not foam on leaving the funnel tube. About 250 to 300 ccs. of the 4 N. acid are used. After the last washing the precipitate is pressed slightly while the pump is working. The filter pump flask is now cleaned, the funnel with the



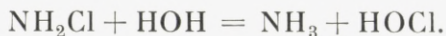
hydrazine sulphate replaced, and this is washed twice with about 60 ccs. of methyl alcohol. The funnel is finally placed in a steam oven, and the hydrazine sulphate dried at 80 to 90°. The methyl alcohol from several syntheses may easily be regenerated.

The yield of hydrazine sulphate is about 45 grammes (ranging from 44 to 47 g.) of a very pure product, containing from 99.6 to 99.9 % of hydrazine sulphate. The hydrazine yield is about 42 % of the hypochlorite in the chlorinated lime, and from 53 to 55 % of the hypochlorite in the solution of chlorinated soda prepared from the chlorinated lime.

### 3. A Theoretical Discussion.

#### a. The formation of monochloroamine.

From RASCHIG'S and MARCKWALD & WILLE'S<sup>1</sup> experiments it may be concluded, that in the reaction of ammonia with sodium hypochlorite monochloroamine is formed. To be able to explain the formation of chlorine monoxide, when monochloroamine is dried with calcium chloride, MARCKWALD & WILLE have to assume, that monochloroamine is hydrolyzed according to the equation:



A similar hydrolysis has been known for a long time in the case of substituted chloroamines.<sup>2</sup>

MARCKWALD & WILLE, however, do not apply this hydro-

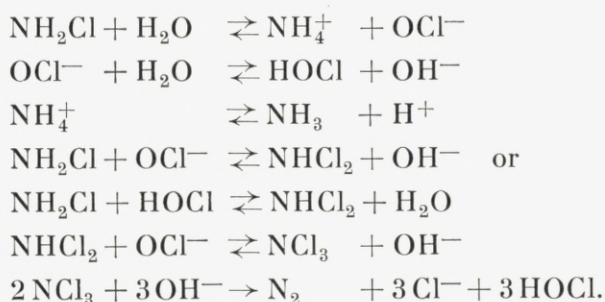
<sup>1</sup> l. c.

<sup>2</sup> See for instance: BERG: *Comp. rend.* **110** (1890) 862; *ibid.* **114** (1892) 3617; C. B. 1890 II 962; C. B. (1892) II 163. SELIWANOV: B. **25** (1892) 3617. CHATTAWAY: *Chem. News* **98** (1908) 166; C. B. 1908 II, 1504. J. Chem. Soc. **95** (1909) 129, 235, 464. BEHAL & DETOEUF: *Comp. rend.* **153** (1911) 681, 1229; C. B. 1911 II, 1521. ELLIOT: *J. Chem. Soc.* **123** (1923) 804.

lysis to explain the behaviour of monochloroamine in aqueous solutions. They have found, that an aqueous solution of monochloroamine decomposes according to the equation:



But this equation may be obtained as the sum of the following reactions:



Gradually, when the acidity of the solution increases, dichloroamine,  $\text{NHCl}_2$ , becomes more stable<sup>1</sup>, and finally, when the solution is distinctly acid, the trichloroamine,  $\text{NCl}_3$ , nitrogen chloride, is able to exist.

The observation of MARCKWALD & WILLE (l. c.), that a small quantity of ammonia is able to stabilize an aqueous solution of monochloroamine, is explained readily from the fact, that ammonia will displace the equilibrium in the monochloroamine hydrolysis.

In a slightly alkaline solution, buffered with sodium acetate, MARCKWALD & WILLE (l. c.) have found, that monochloroamine decomposes according to the equation:



<sup>1</sup> CHAPIN: J. Amer. Chem. Soc. **51** (1929) 2112.

But this equation is readily obtained from the equations above, when it is taken into consideration, that in the alkaline solution nitrogen chloride is not stable.

These authors have found the same equation for the decomposition of monochloroamine by potassium hydroxide at ordinary temperature, but when the solution is hot, some potassium chlorate is formed. This, naturally, is due to a transformation of the hypochlorite, which is formed in the hydrolysis.

Also the reaction of monochloroamine with an acidified solution of potassium iodide may be explained as a result of a complete hydrolysis.

RASCHIG'S<sup>1</sup> observation, that monochloroamine in a reaction with sodium bisulphite gives sodium sulphate, while in its reaction with sodium sulphite, a certain quantity of sodium amidosulphonate is formed, may be explained readily from the hydrolysis of monochloroamine and the different value of the hydrogen ion concentration in the two solutions.

After the experimental part of this paper had been finished, BODENSTEIN<sup>2</sup> has investigated the decomposition of monochloroamine in a slightly amoniactal solution. The process starts as an autocatalytic reaction, which after a while comes to a standstill, then again starts as an autocatalytic reaction slowly dying out. This may be explained, qualitatively at least, by means of the equations given above. To begin with the hydrolysis is slight and the decomposition velocity slow, but when the hydrogen ion concentration increases, the decomposition takes speed. After a while such values of the hydrogen ion concentration are reached, at which dichloroamine is comparatively stable<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Schwefel und Stickstoffstudien. page 69.

<sup>2</sup> Z. phys. Chem. A. **139** (1928) 397.

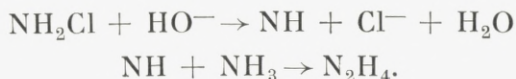
<sup>3</sup> See CHAPIN (l. c.).



and the decomposition, therefore, is slow. When these values of the hydrogen ion concentration have been exceeded, the reaction again takes speed. Undoubtedly, it would be of interest to investigate the reaction from this point of view, but since the hydrolysis constants of mono- and dichloroamine are not known, it would be difficult to estimate the velocity constants.

b. The formation of hydrazine from monochloroamine and ammonia.

RASCHIG<sup>1</sup> has assumed, that the formation of hydrazine from monochloroamine and ammonia takes place with an intermediate formation of imide:



In recent years many papers have been published<sup>2</sup> on the decomposition of ammonia by incandescent filaments, by radiant energy in sensitized and non-sensitized reactions, by low-voltage arcs, by silent discharges, or by cathode rays, and in many of these reactions hydrazine has been found as an ordinary product of the reaction. This is also the case in the partial oxidation of ammonia with an oxygen deficit, and when nitrogen is passed into the hydrogen-oxygen flame.<sup>3</sup> In all these reactions the mechanism must be, that either the imide group, NH, or the amide group,

<sup>1</sup> Schwefel und Stickstoffstudien page 71 and following pages. Page 213 and following pages.

<sup>2</sup> For literature see: HOWARD & BROWN: J. Amer. Chem. Soc. **55** (1933) 1968; WIIG & KISTIAKOWSKI: J. Amer. Chem. Soc. **54** (1932) 1806; GEDYE & RIDEAL: J. Chem. Soc. **132** (1932) 1160, 1169.

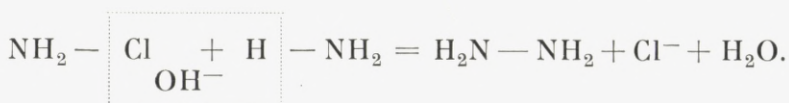
<sup>3</sup> HOFMANN & KORPIUN: B. **62** B. (1929) 3000.

$\text{NH}_2$ , is formed as an intermediate product, which then either decomposes or reacts to form hydrazine.

These reactions, however, take place either in gaseous systems or in heterogeneous systems (gaseous-solid or liquid-solid) on the surface of an activated catalyst, while RASCHIG'S reaction takes place in a homogeneous system in aqueous solution. It is doubtful that the imide group should be able to exist in an aqueous solution, even for a very short time, without decomposing partially with the formation of nitrogen and hydrogen. But hydrogen has not been found in the gaseous reaction products.<sup>1</sup>

According to the investigation of SMITH<sup>2</sup> it might also be expected, that the imide group would react with water forming hydroxylamine, which, in the alkaline solution, would decompose mainly with the formation of ammonia and nitrogen, but also with the formation of small quantities of nitrous oxide, and this has not been observed<sup>1</sup>.

RASCHIG (l. c) and JOYNER<sup>3</sup> have shown, that a certain hydroxyl ion concentration is necessary for the formation of hydrazine in the reaction of monochloroamine with ammonia, and that the reaction, therefore, might be:



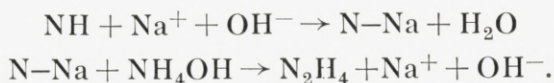
HOFMANN & KORPIUN (l. c.) have suggested, that in the catalytic oxidation of ammonia, by a catalyst consisting of sodalime activated with the oxides of copper, cobalt, nickel, iron etc., the stability of the intermediary formed imide might be due to a formation of the substance N-Na.

<sup>1</sup> See page 40.

<sup>2</sup> Z. angew. Chem. **36** (1923) 511; B. **57** (1923) 704.

<sup>3</sup> J. Chem. Soc. **123** (1923) 1114.

The role of the sodium hydroxide in RASCHIG'S synthesis might then be explained by the equations:



It is doubtful, however, that the substance N-Na should be more stable in aqueous solution than the imide itself.

The necessity of having a certain hydroxyl ion conc. in the solution may also be explained from the fact, that hydroxyl ions will prevent the formation of free hypochlorous acid in the hydrolysis of monochloroamine, since the very strong oxidizing agent hypochlorous acid will be transformed into the weaker oxidizing agent hypochlorite ions.

Without giving any details RASCHIG<sup>1</sup> has stated, that the reaction between monochloroamine and ammonia in aqueous solution proceeds exactly according to the following equation:



and that monochloroamine and hydrazine are present in the solution simultaneously. No intermediate product could be discovered, but, if the reaction is allowed to proceed to the end at ordinary temperature, the solution contains very little hydrazine.

That monochloroamine is able to exist simultaneously with hydrazine in an alkaline solution, where hydrazine is a strong reducing agent, shows that monochloroamine must be a very weak oxidizing agent. That the yield of hydrazine, nevertheless, is very small at ordinary temperature

<sup>1</sup> Schwefel und Stickstoffstudien page 78.



must be due to the oxidation of hydrazine by the hypochlorite ions, which are formed in the hydrolysis of monochloroamine:



When the solution contains a large excess of ammonia, this reaction proceeds slowly, as the hypochlorite ion concentration is small. Thus a large excess of ammonia simultaneously increases the velocity of the reaction (a) and decreases the oxidation of hydrazine in the reaction (b) by displacing the equilibrium of the monochloroamine hydrolysis.

It seems probable, that it is the reaction (b), which is catalyzed by a trace of copper salts, and that it is due to this reaction, when little hydrazine is formed at ordinary temperature. If the reaction mixture is heated, the velocity of reaction (a) increases very strongly, while reaction (b), similar to the majority of other catalytic reactions, has a small temperature coefficient. As the result a considerable hydrazine yield may be obtained on heating.

Similar oxidations of hydrazine have been investigated by other authors, and it has been found, that a trace of copper has a very powerful action. HODGKINSON<sup>1</sup> has shown, that copper and copper salts catalyze the oxidation of hydrazine by potassium chlorate and the oxidation of hydrazine nitrate by hydrogen peroxide. LEVI<sup>2</sup> has found, in the oxidation of hydrazine hydrate by the action of an alkali chlorite, that this reaction is catalyzed by traces of copper and iron compounds.

<sup>1</sup> J. Soc. Chem. Ind. **33** (1913) 815; C. B. 1914 II 1340.

<sup>2</sup> Gazz. chim. ital. **53** (1923) I, 105; J. Chem. Soc. Abst. **124** (1923) 406.

After the experimental part of this investigation had been finished, BODENSTEIN (l. c.) has investigated the formation of hydrazine from monochloroamine and ammonia, and the decomposition of hydrazine by the action of monochloroamine. The two reactions are not investigated individually, but the total reaction is adjusted in such a manner, that no hydrazine is formed. The conclusion is, that the reactions are:



Reaction (a) is slow at ordinary temperature, but has a large temperature coefficient, while the reaction (b<sub>1</sub>) is rapid, but has a negligible temperature coefficient and is catalyzed by copper salts. This agrees in so far with the conclusions which have been drawn by the writer, only, since monochloroamine and hydrazine are able to exist simultaneously in the solution, it is rather unlikely, that the monochloroamine itself is able to oxidize the strong reducing agent hydrazine. It seems much more likely, that the oxidation is due to the small quantities of hypochlorite, which are present in the solution in equilibrium with monochloroamine.

#### c. The formation of azoimide.

This has already been discussed in a previous part of this paper<sup>1</sup>. Since azoimide is a product ordinarily formed in the oxidation of hydrazine, it is most likely produced in an oxidation of hydrazine by the hypochlorite ions, which are formed in the hydrolysis of monochloroamine.

Since a nitrite is formed in the reaction of sodium

<sup>1</sup> See page 33.

hypochlorite with ammonia, when a copper salt of a certain low concentration has been added, the azoimide may also be formed in a reaction of hydrazine with nitrite. The mechanism of the hydrazine oxidation has not yet been solved, therefore, nothing very definite may be said with regard to the trace of azoimide which is formed in RASCHIG'S hydrazine synthesis.

d. The reaction of other alkali hypohalogenites with ammonia.

It has been mentioned on a previous page, that small quantities of hydrazine are formed when a cool solution of sodium hypobromite reacts with a cool solution of ammonia. But when the reaction mixture is heated and boiled to remove the excess of ammonia and then acidified, bromine is liberated.

The formation of hydrazine at ordinary temperature indicates, that monobromoamine is formed, analogous with the formation of monochloroamine in the reaction of hypochlorite with ammonia<sup>1</sup>.

That no hydrazine is obtained, when the reaction mixture is boiled, is due to the hydrolysis of monobromoamine. This, most likely, is considerably more hydrolysed than monochloroamine. The reactions, therefore, which are disastrous to the hydrazine yield, will proceed much more rapidly than in the case of monochloroamine, and the result will be a violent evolution of nitrogen.

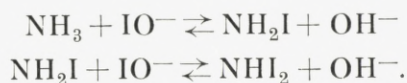
The transformation of a hypobromite into a bromide and a bromate is also much faster than the corresponding trans-

<sup>1</sup> MOLDENHAUER & BURGER: B. **62** (1929) 1615; COLEMAN, SOROOS & YAGER: J. Amer. Chem. Soc. **55** (1933) 2075.



formation of a hypochlorite<sup>1</sup>. These properties, therefore, make sodium hypobromite quite unfit for the production of hydrazine.

In the reaction of a hypoiodite with ammonia the process is slightly different, as one of the iodoamines is slightly soluble and, therefore, more stable, when it is formed in a slightly alkaline solution, than the corresponding chlorine and bromine compounds. But the reaction of the hypoiodite and ammonia may be explained readily as a result of the hydrolysis of mono- and diiodoamine<sup>2</sup>. When a hypoiodite (or iodine) reacts with ammonia in excess, the first product of the reaction is probably monoiodoamine,  $\text{NH}_2\text{I}$ , but, as this is strongly hydrolysed, the reaction is not complete, and the hypoiodite in the solution will gradually transform the monoiodoamine into the diiodoamine,  $\text{NHI}_2$ , which is slightly soluble. The precipitate which is formed is the compound  $\text{NHI}_2$ , or the compound  $\text{N}_2\text{H}_3\text{I}_3 = \text{NH}_2\text{I}, \text{NHI}_2$ .<sup>3</sup> The reactions may be written:



If the solution is too alkaline, these equilibria are displaced so far to the left hand side, that no precipitation occurs, and the hypoiodite is then rapidly transformed into an iodate.

<sup>1</sup> SKRABAL: *Monatsh. f. Chem.* **28** (1907) 319; *CB.* 1907 II 372.

<sup>2</sup> SELIVANOFF: *B.* **27**. (1894) 443, 1012.

<sup>3</sup> BINEAU: *Ann. Chim. Phys.* (3) **15** (1845) 71; RASCHIG: *Ann.* **230** (1885) 221, S & S pag. 34; SZUHAY: *B.* **26** (1893) 1933; SELIVANOFF (l. c.); GLADSTONE: *J. Chem. Soc.* **4** (1851) 34; *ibid.* **7** (1854) 51; MILLON: *Ann. Chim. Phys.* (2) **69** (1838) 88; MARCHAND: *Ann. Chim. Phys.* (2) **73** (1840) 222; *J. prakt. Chem.* (1) **19** (1840) 1; GUYARD: *Comp. rend.* **75** (1872) 210; BUNSEN: *Ann.* **84** (1852) 1; MALLET: *Amer. Chem. Jour.* **1** (1880) 4; *ibid.* **10** (1888) 322; CHATTAWAY: *J. Chem. Soc.* **69** (1896) 1572; CHATTAWAY & ORTON: *Amer. Chem. Jour.* **23** (1900) 362, 369; *ibid.* **24** (1900) 159.

GUYARD (l. c.) has observed, that the closer the composition of the "nitrogen iodide" approaches the formula  $\text{NHI}_2$ , the less is it changed on washing with water. This indicates, that the compound  $\text{NH}_2\text{I}$  is readily hydrolysed on washing with water, while the slightly soluble compound,  $\text{NHI}_2$ , is not effected so much. However, when nitrogen iodide is treated with water for some time, it is transformed into ammonium iodide, ammonium iodate and some elementary iodine. This reaction is readily explained as the result of a hydrolysis, the transformation of the hypoiodite into an iodide and an iodate, and a consecutive reaction between some free hydriodic and iodic acid.<sup>1</sup>

RASCHIG (l. c.) has found, on treating nitrogen iodide with sodium hydroxide, that sodium nitrite is found among the reaction products. This is in agreement with the fact, that a nitrite is formed in the reaction of sodium hypochlorite with ammonia in the presence of a trace of a copper salt. Undoubtedly, the reactions of nitrogen iodide (viz.  $\text{NHI}_2$  or  $\text{NH}_2\text{I}$ ,  $\text{NHI}_2$ ) may be explained readily as results of its hydrolysis.

That no hydrazine is formed in the reaction of sodium hypoiodite with ammonia must be due to the considerable hydrolysis of the monoiodoamine. Such small quantities of hydrazine, which may be produced in a slow reaction between monoiodoamine and ammonia, are immediately oxidized by the hypoiodite in the solution. A heating of the reaction mixture to boiling does not help, as the velocity of the transformation of a hypoiodite into an iodide and an iodate is much greater than the corresponding transformation of a hypobromite into a bromide and a bromate.

<sup>1</sup> SERULLAS: *Ann. Chim. Phys.* (2) **42** (1829) 200; MILLON (l. c.); STAS: *Mem. Acad. Belg.* **35** (1865) 3.

## Summary.

1). It has been investigated, if it would be possible to produce hydrazine in an electrolysis, with graphite electrodes, of a solution containing sodium chloride, sodium hydroxide, ammonia and gelatine. Only a trace of hydrazine could be detected.

2). The hydrazine formation in the reaction of sodium hypobromite with ammonia has been investigated. A trace of hydrazine may be detected in the cool reaction mixture, but after boiling, to remove the excess ammonia, the hydrazine has been destroyed.

3). A laboratory method has been worked out for the production of hydrazine from chlorinated lime, soda, ammonia and gelatine. It has been used in an educational laboratory with good results.

4). The formation of monochloroamine, its decomposition and its reaction with ammonia has been discussed.

5). The reaction of other hypohalogenites with ammonia has been discussed.

This work has been made in the Chemical Department A of the Polytechnical Institute, Copenhagen. It is a dear duty to me to express my hearty thanks to the late Director of the Department, Professor, Dr. JUL. PETERSEN for the readiness, with which apparatus and chemicals were placed to my disposal.





Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **XII**, 17.

---

## STUDIES ON HALOGEN-CYANIDES I.

THE MOLECULAR WEIGHT, THE STABILITY AND THE  
BASIC HYDROLYSIS OF CYANOGEN BROMIDE

BY

MAX MØLLER



KØBENHAVN

LEVIN & MUNKSGAARD

EJNAR MUNKSGAARD

1934

Printed in Denmark.  
Bianco Lunos Bogtrykkeri A/S.



## 1). Introduction.

It has been shown by SERULLAS<sup>1</sup> and by NEF<sup>2</sup> that cyanogen chloride and cyanogen bromide are decomposed quantitatively into potassium cyanate and potassium halide by the action of potassium hydroxide. Iodine cyanide, however, is decomposed by potassium hydroxide with the formation of potassium cyanide, potassium cyanate, potassium iodide and potassium iodate in variable proportions depending upon the concentration and the temperature of the reacting solutions.

This difference in behaviour may be due to a difference in the structure of the two substances, such as it is indicated by the names, i. e. that in cyanogen bromide bromine is the electronegative part of the molecule ( $\text{CN}^+\text{Br}^-$ ), while in iodine cyanide the iodine forms the electropositive part of the molecule ( $\text{I}^+\text{CN}^-$ ). This, however, without assuming anything else concerning the structure of the two molecules.

The basic hydrolysis of cyanogen bromide might then result in the formation of a cyanate and a bromide, while iodine cyanide would give, as the first products of the reaction, a cyanide and a hypoiodite. The hypoiodite, however, would for a part undergo a decomposition into an

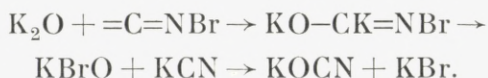
<sup>1</sup> SERULLAS. A. chim. phys. [2]. **35** (1827) 345.

<sup>2</sup> NEF. A. **287** (1895) 316.

iodide and an iodate and for a part oxidize some of the cyanide into a cyanate.

As the transformation velocity of a hypoiodite into an iodate is known to be very much greater than the velocity with which a hypobromite is transformed into a bromate, it might also be possible that the basic hydrolysis of cyanogen bromide yields a hypobromite and a cyanide as the first products of the reaction, but that the hypobromite, which does not get time to become transformed into a bromate, oxidizes the cyanide quantitatively into cyanate.

DIXON & TAYLOR<sup>1</sup> have accepted the last point of view and formulate the reaction in the following manner:



It should, however, also be born in mind that tautomeric changes, such as shown by hydrocyanic acid, are not excluded and may be the cause of the complexity of the basic hydrolysis of iodine cyanide.

## 2). The Preparation of Cyanogen Bromide and its Purity.

The cyanogen bromide was prepared according to SCHOLL<sup>2</sup> from sodium cyanide and bromine, and it was then purified and dried according to STEINKOPF<sup>3</sup> by distillation over calcium chloride and metallic sodium.

The preparation and purification proceed smoothly and the product is perfectly pure.

1.3983 gram of cyanogen bromide was dissolved in a

<sup>1</sup> DIXON & TAYLOR. *Trans. Chem. Soc.* **103** (1913) 974.

<sup>2</sup> SCHOLL. *B.* **29** (1896) 1822. *B.* **41** (1908) 523.

<sup>3</sup> STEINKOPF. *J. prak. Chem.* **109** (1925) 347.

100 ccs. volumetric flask and the volume made up to the mark. This solution is 0.1320 molal.

10.00 ccs. of this solution were added to a mixture of 2 grams of potassium iodide and 20 ccs. of a 5 % acetic acid, and the liberated iodine titrated with thiosulphate according to CHATTAWAY & WADMORE<sup>1</sup>. 26.98 ccs. of a 0.09783 N. sodium thiosulphate solution were consumed, and the cyanogen bromide solution thus is 0.1320 molal.

10.00 ccs. of the same cyanogen bromide solution were added to a conc. solution of sodium hydroxide (halogenfree, analytical reagent). After the decomposition nitric acid was added to acid reaction and then 37.10 ccs. of a 0.04397 N. solution of silver nitrate. After filtration and washing of the precipitate the excess of silver nitrate was found to be equivalent to 6.20 ccs. of a 0.04992 N. solution of potassium thiocyanate. The total consumption is therefore 30.06 ccs. of the 0.04397 N. silver nitrate solution. From this it is calculated that the cyanogen bromide solution is 0.1322 molal.

10.00 ccs. of the same cyanogen bromide solution were runned into 20 ccs. of sodium hydroxide lye for ammonia distillation. After a while an excess of sulphuric acid was added, and the reaction mixture boiled to hydrolyse the cyanate. After cooling the mixture was made alkaline with sodium hydroxide, and the ammonia distilled over into 53.04 ccs. of a 0.02524 N. solution of hydrochloric acid. The excess of acid was found to be equivalent to 0.93 cc. of a 0.02035 N. solution of sodium hydroxide. The consumption of acid is therefore 52.29 ccs. of a 0.02524 N. hydrochloric acid, and the cyanogen bromide solution is 0.1320 molal.

The results of the three estimation methods are in

<sup>1</sup> CHATTAWAY & WADMORE. J. Chem. Soc. **81** (1902) 196.



agreement and show that the substance is perfectly pure. Since the amount of ammonia obtained in the last experiment is in agreement with the theoretical quantity, this experiment also shows that cyanogen bromide in a basic hydrolysis is transformed quantitatively into a cyanate.

### 3). The Stability of Cyanogen Bromide.

When completely dry, such as it is on distillation over calcium chloride and metallic sodium, cyanogen bromide is able to keep for 1 to 1½ month at ordinary temperature, even if the bottle is opened up now and then, and it keeps much longer in fused off phials.

If it contains moisture a decomposition soon sets in. Hydrogen bromide is evolved, and this catalyzes the polymerization of the undecomposed cyanogen bromide into cyanuric bromide,  $(\text{BrCN})_3$ , which is a white substance insoluble in water. However, simultaneously an orange-yellow, water soluble, volatile substance is formed, which passes over with the cyanogen bromide on distillation and seems to induce a rapid decomposition. Only on distillation over metallic sodium may it be removed. When the orange-yellow cyanogen bromide is dissolved in water and added with sodium hydroxide, sodium cyanide or hydrocyanic acid the orange-yellow colour disappears. There seems to be some evidence therefore, that the orange-yellow colour is due to traces of free bromine dissolved in the cyanogen bromide crystals. The formation of bromine may be due to that the reaction:



is reversible, but with the equilibrium attained far to the right hand side. This will be taken up for discussion in a later paper.

#### 4). The Molecular Weight of Cyanogen Bromide in the Gaseous State.

In a investigation on the Friedel-Craft's reaction between benzene and cyanogen bromide KARRER & ZELLER<sup>1</sup> have found that the nitrile is readily formed with freshly prepared cyanogen bromide, while 3 weeks old cyanogen bromide does not react at all.

This behaviour might be due to a gradual polymerization, the final product of which is cyanuric bromide.

In a series of measurements with Victor Meyers apparatus applying cyanogen bromide of different ages, from freshly made to 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> month old preparations, all of which had shown no sign of decomposition (no fumes of hydrobromic acid and no discolouration), the following results were obtained:

Freshly made	BrCN.	Molecular weight	106.7
One week old	„	„	107.7
Two weeks old	„	„	105.1
Three	„	„	107.8
Four	„	„	104.1
Six	„	„	107.8
Mean . . .			106.6. Theory 105.9.

These results do not indicate any polymerization in the gaseous state.

#### 5). The Molecular Weight of Cyanogen Bromide in Aqueous Solution and the Electric Conductivity.

The polymerization, however, may be reversible at the temperature of the VICTOR MEYER apparatus (100°), and the molecular weight in aqueous solution was therefore estimated by the freezing point method. For an about 2 months

<sup>1</sup> KARRER & ZELLER. *Helv. Chim. Ac.* **2** (1919) 484.

old preparation, which showed no sign of decomposition, the molecular weight was found to 100.7 as an average of 6 estimations.

This value is lower than the theoretical, such as it might also be expected from the fact that cyanogen bromide is hydrolyzed by the action of water. The result, however, induced the wish to investigate the electric conductivity of freshly made aqueous solutions of freshly made cyanogen bromide, to ascertain whether or not it undergoes a reversible hydrolysis followed by an irreversible reaction.

0.2850 g of cyanogen bromide was dissolved to 250 ccs. with water at 25°, and the conductivity measured 8 minutes later and found to  $2.73 \cdot 10^{-6}$ . On subtraction of the conductivity of the water, which was found to be  $1.46 \cdot 10^{-6}$ , this result gives a conductivity due to the cyanogen bromide of  $1.27 \cdot 10^{-6}$ , or a molecular conductivity of 0.118 at 25°.

However, the conductivity of the solution gradually increases, and by plotting the corrected values (conductivity of solution  $\div$  conductivity of water) the conductivity-time curve may be extrapolated to the moment the cyanogen bromide was added to the water, and it appears that this very closely and quite unstrained gives the conductivity zero. There is no indication of a reversible hydrolysis.

In the course of the measurements it appeared, that the conductivity varied quite regularly with the time, when the conductivity vessel remained quiet in the thermostate. On shaking the conductivity decreased instantaneously, but began immediately a slow increase as before. This effect, perhaps, may be due to a catalytic action of the platinum electrodes.



### 6). The Molecular Weight of Cyanogen Bromide in Benzene.

Since many substances show polymerization in benzene solutions, it was of interest to investigate the molecular weight of cyanogen bromide in benzene. This for the reason that KARRER & ZELLER<sup>1</sup> have worked with benzene solutions, and also for the reason that benzene solutions of cyanogen bromide are applied in a following investigation, which will be published later.

A series of freezing point estimations with freshly made cyanogen bromide in BECKMANN'S apparatus and with pure, dehydrated (with metallic sodium), distilled benzene gave the results in table I.

Table I.

Benzene in grams	BrCN in grams	Freezing point depression	Molecular weight
14.90	0.2501	0.790°	109.0
16.02	0.1912	0.569	107.6
16.30	0.1504	0.437	108.3
15.23	0.1023	0.325	106.0
16.07	0.08791	0.261	107.5
		Mean...	107.7

This table and the following have been calculated with a normal freezing point depression of 5.13° for one gram-molecule dissolved in 1000 grams of benzene.

Table II.

Benzene in grams	BrCN in grams	Freezing point depression	Molecular weight
15.89	0.2563	0.744°	111.2
16.04	0.1321	0.384	110.0
17.30	0.1011	0.273	109.8
		Mean...	110.3

<sup>1</sup> (l. c.).

The results for a two month old preparation, containing about 0.1 % of a substance which is insoluble in benzene (cyanuric bromide), are given in table II.

The results in table II are somewhat higher than the theoretical molecular weight (105.9), and the deviation is slightly higher than the experimental error. It may be due to a polymerization, but this can only be slight. The quantity in per cent which had undergone such a polymerization should be:

$$p = \frac{m}{m-1} \cdot \frac{(110.3 - 105.9) 100}{110.3} = 3.99 \frac{m}{m-1}.$$

For a polymerization in which cyanuric bromide is formed the value of  $m$  is 3. Cyanuric bromide, however, is insoluble in benzene, while of the substance applied only 0.1 % is insoluble. Cyanuric bromide may exist in two modifications with different solubility, but it is more probable that  $m$  in the equation above is smaller than 3, i. e.  $m = 2$ . For this value of  $m$  we have:

$$p = 2 \cdot 3.99 = 7.98.$$

This means that about 8 % of the cyanogen bromide should have undergone a polymerization with the formation of the molecule  $(\text{BrCN})_2$ .

Even if actually a polymerization of this type takes place, it does not explain the results of KARRER & ZELLERS (l. c.) experiments. They have probably used a preparation of cyanogen bromide which has not been perfectly dehydrated and therefore, in the course of some few weeks, has undergone a partial hydrolysis, with the formation of hydrobromic acid, and a partial polymerization to cyanuric bromide. When heated a rapid polymerization occurs, cata-

lyzed by the hydrobromic acid, before the reaction with benzene sets in.

### 7). The Basic Hydrolysis of Cyanogen Bromide.

For the question of the constitution of cyanogen bromide an investigation of the basic hydrolysis is of importance. If it could be proved that a hypobromite is an intermediate product of the hydrolysis, this would indicate that the bromine atom is the electropositive part of the cyanogen bromide molecule, or that cyanogen bromide shows a case of tautomerism:



For this reason the basic hydrolysis of cyanogen bromide was investigated in three cases, a) by the action of silver hydroxide, b) by the action of mercuric oxide and water, and c) by the action of sodium hydroxide.

#### a). The Basic Hydrolysis of Cyanogen Bromide by the Action of Silver Hydroxide.

Silver oxide was prepared from 10 grams of silver nitrate by precipitation with pure sodium hydroxide. The precipitate was washed very carefully and suspended in 100 ccs. of water. The mixture was stirred with a rapidly rotating stirrer, and 2 grams of freshly made and pure cyanogen bromide added. The stirring was continued until no odour of cyanogen bromide could be observed. The mixture was filtered to remove the excess of silver oxide and the silver bromide, the silver cyanide and silver cyanate formed in the reaction.

To the filtrate was added nitric acid, and the mixture boiled for some time to transform into silver bromate and silver bromide any silver hypobromite which might have



been formed. But not the slightest precipitate of silver bromide was observed in several experiments, i. e. no silver hypobromite is formed, or it must have been transformed into silver bromate in the course of the hydrolysis. The nitric acid solution was boiled, therefore, with a solution of sulphurous acid, but no precipitate of silver bromide could be observed.

b). The Basic Hydrolysis of Cyanogen Bromide  
by the Action of Mercuric Oxide and Water.

Yellow mercuric oxide was suspended in water and cyanogen bromide was added with constant stirring, which was continued until no odour of cyanogen bromide could be observed. This, however, takes about 48 hours. The reaction thus proceeds very slowly and no trace of mercuric hypobromite or mercuric bromate could be detected.

c). The Basic Hydrolysis of Cyanogen Bromide  
by the Action of Sodium Hydroxide.

These experiments were made in order to estimate the reaction order and the velocity constant of the basic hydrolysis of cyanogen bromide.

The experiments were made in a flask with a wide neck of about 1800 ccs. capacity. It was fitted with a rubber stopper having a bore for a rotating stirrer fixed with an ordinary mercury valve to prevent the air from the outside, contaminated with carbon dioxide, to pass into the flask and to prevent the evaporation of cyanogen bromide. The stopper had also a bore for a glass tube down to the bottom of the flask. This tube was used for an aeration of the content with air freed from carbon dioxide and for taking out samples. Further, the stopper had a bore fitted with a short, wide

glass tube ordinarily closed with a rubber stopper. This was used for adding one of the reacting substances to the other in the reaction flask. Finally the stopper had a bore for a soda-lime tube.

As the sodium hydroxide solutions, which were applied in these experiments, are very dilute, it is necessary to be very careful not to get a great percentic contamination with carbonate by exposure to the laboratory air.

The sodium hydroxide solutions for the kinetic experiments were made from a concentrated, carbonate-free sodium hydroxide lye with aerated water. The sodium hydroxide lye was made by the method of SÖRENSEN<sup>1</sup>, and according to BJERRUM<sup>2</sup> such a solution contains only about 0.5 equivalent of carbonate per 100 equivalents of sodium hydroxide.

The standard solution was estimated by means of pure sodium carbonate (through a hydrochloric acid titration) and by means of potassium biphthalat to be 0.4559 N. All other sodium hydroxide solutions were made from this by dilution.

The experiments were made in the following manner: A certain quantity of aerated water (calculated to have the desired volume at 0°) was weighed out in the reaction flask. The stopper with the stirrer was fixed and the flask placed in a water-ice mixture. Air, freed from carbon dioxide by passing through tubes with soda-lime, was bubbled through a gas washing flask filled with pure water and placed in the ice-water mixture, and then through the water in the reaction flask. This aeration was continued for 3 hours. A calculated volume of the standardized sodium hydroxide

<sup>1</sup> SÖRENSEN. *Comp. rend. Lab. Carlsberg. Copenhagen.* 8 (1909) 36.

<sup>2</sup> BJERRUM. *Det kgl. danske Videnskab. Selsk. math.-fysiske Medd.* IX, 1. 85.

solution was now added and the mixture stirred from time to time to bring the temperature of the solution down to zero again.

The cyanogen bromide solution was made by weighing out a certain quantity of pure, freshly made cyanogen bromide in a small phial, dropping the content into a measuring flask with pure, ice-cold water and again weighing the phial with adhering crystals. The solution was made up to the desired volume, cooled to zero and then standardized by the method of CHATTAWAY & WADMORE (l. c.).

A velocity experiment was started by rapidly rotating the stirrer in the reaction flask, and adding the desired volume of cyanogen bromide solution. The stirring was continued for about 2 min. after the addition of cyanogen bromide, when the first sample was taken out. The pipettes employed were surrounded by a wide glass tube containing ice and water. The reaction was stopped short by running the sample into a mixture of 20 ccs. of a 5 percentic acetic acid and 2 grams of potassium iodide, however, if the volume of the sample exceeded 100 ccs. the quantities of acetic acid and potassium iodide were doubled.

The time was calculated from the moment when the half of the first sample had been added to the stop-short mixture, and until the half of one of the following samples had been stopped short.

The results of a series of measurements are given in table III. Here  $x$  is the quantity in grammolecules of the cyanogen bromide which has reacted to the time  $t$ , while  $a$  is the initial concentration of cyanogen bromide, and  $b$  the initial concentration of sodium hydroxide.

If the velocity is expressed by means of the equation:



$$\frac{dx}{dt} = K \cdot (a - x) \cdot (b - 2x)$$

this gives for K, the velocity constant, the following value:

$$K = \frac{2.303}{t \cdot (b - 2a)} \cdot \log \frac{a(b - 2x)}{b(a - x)}.$$

Table III.

The alkaline hydrolysis of cyanogen bromide by sodium hydroxide. Temperature 0° C.

Initial concentration of cyanogen bromide 0.0006006 molal.

Initial concentration of sodium hydroxide 0.004545 molal.

t sec.	ccs. taken out	ccs. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.01016 N	BrCN (a - x) 10 <sup>4</sup>	x · 10 <sup>5</sup>	NaOH (b - 2x) 10 <sup>3</sup>	K 10 <sup>4</sup>
0	100	10.88	5.527	0.479	4.449	
184	100	10.27	5.221	0.785	4.388	704 not included in mean.
439	100	9.20	4.647	1.359	4.273	905
778	100	8.02	4.075	1.931	4.159	912
1382	200	12.66	3.215	2.791	3.987	935
2275	200	9.20	2.340	3.666	3.812	926
3209	200	6.69	1.699	4.307	3.684	924
4390	200	4.56	1.158	4.848	3.575	917
5600	200	3.08	0.7836	5.222	3.501	917
7430	200	1.75	0.4444	5.561	3.433	914
∞		0.000	0.0000	6.006	3.344	
						Mean... 920

The values of K have been calculated and are given in the table.

It appears from the results in the table (and from many other similar experiments) that the values of K, calculated by means of the formula given above, are fairly constant when the initial period is excepted. In a series of experiments with various concentrations of cyanogen bromide and sodium hydroxide the average value of K · 10<sup>4</sup> was found

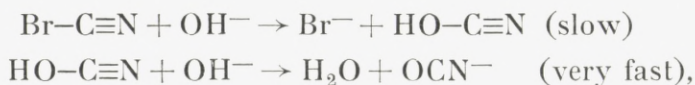
to 930 at 0° C., when in all cases the initial value was excluded. The results are given in table IV.

Table IV.

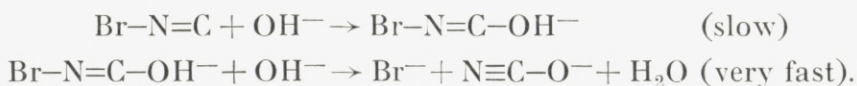
NaOH N · 10 <sup>3</sup>	BrCN M · 10 <sup>4</sup>	K · 10 <sup>4</sup>
4.559	6.183	919
4.559	6.471	935
4.449	5.527	920
4.545	3.201	935
3.102	3.507	937
3.092	3.417	923
7.021	3.527	929
7.030	3.511	938
	Mean . . .	930

The reaction undoubtedly consists of two consecutive reactions, one of which proceeds exceedingly fast, while the other proceeds with a measurable velocity, the velocity which defines the reaction velocity of the entire reaction.

The structural formula of cyanogen bromide may be either Br-C≡N, or, with divalent carbon, such as it has been proposed by NEF<sup>1</sup>, Br-N=C. The reaction, therefore, may be explained either by the scheme:



or by the scheme:



Cyanogen bromide may also exist in tautomeric forms, and the transformation of one to the other may be the

<sup>1</sup> (l. c.).

reason why the experiments show an initial disturbance, with a reaction velocity slower than in the later stages of the reaction.

A final conclusion as to the mechanism of the reaction cannot be drawn, and a further discussion of the problem will be taken up in a later paper in the connection with the alkaline hydrolysis of iodine cyanide.

### 8). Conclusions.

1). It has been shown, that cyanogen bromide may be prepared in a very pure state by SCHOLL'S method and a following distillation over calcium chloride and metallic sodium.

2). That pure cyanogen bromide is fairly stable when it is kept in the dry state, and that moisture produces a hydrolysis with the formation of hydrobromic acid, which catalyzes the polymerization of cyanogen bromide into cyanuric bromide. Simultaneously very small quantities of an orange substance are formed, which seems to be free bromine.

3). Pure cyanogen bromide, which has not started to undergo a slight hydrolysis by the action of the moisture of the air, does not show any sign of polymerization. The molecular-weight in gaseous state, in aqueous solution and in benzene solution has the theoretical value.

4). From the conductivity of freshly made solutions of cyanogen bromide it may be concluded, that no reversible hydrolysis takes place to any measurable extent in the aqueous solution.

5). In the alkaline hydrolysis of cyanogen bromide no hypobromite can be detected as an intermediate product of the reaction.



6). The alkaline hydrolysis of cyanogen bromide proceeds as a process of two consecutive reactions, one of which has a great reaction velocity, while the other proceeds slowly enough to be measured. The reaction further shows an initial disturbance, which may be due to a tautomeric change in the cyanogen bromide molecule.

This investigation has been made in the Kent Chemical Laboratory of the University of Chicago, and it is a dear duty to me to express my thanks to the Head of the Department Professor Dr. JULIUS STIEGLITZ for the readiness, with which materials were placed to my disposal.