DET KONGELIGE DANSKE

VIDENSKABERNES SELSKABS SKRIFTER

SYVENDE RÆKKE

NATURVIDENSKABELIG OG MATHEMATISK AFDELING

TOLVTE BIND

KØBENHAVN

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

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1916

INDHOLD

		Side
	Fortegnelse over Selskabets Medlemmer Marts 1916	V
1.	**Hjelmslev, J.:** Grundlag for Fladernes Geometri	1— 52
2.	**Nielsen, Niels:** Recherches sur les fonctions de Bernoulli	53—103
3.	**Meyer, Kirstine:** Om Ole Rømers Opdagelse af Lysets Tøven. Avec un résumé en français. Med 1 Facsimile	105—145
4.	**Bjerrum, Niels:** Studier over Kromirhodanider. Avec un résumé en français	147—218
5.	**Christensen, A.:** Om Klorets Indvirkning paa Kinin. II	219—240
6.	**Brønsted, J. N.:** Undersøgelser over racemiske Omdannelsers Affinitet. Affinitetsstudier X	241—268
7.	**Boye Petersen, Johannes:** Studier over danske aërofile Alger. Avec un résumé en français. Med 4 Tavler	269—380

FORTEGNELSE

OVER

DET KONGELIGE DANSKE VIDENSKABERNES SELSKABS MEDLEMMER

Marts 1916

Protektor:

Hans Majestæt Kongen.

Præsident:

Vilh. Thomsen.

Formand for den hist.-filos. Klasse: L. F. A. Wimmer.
Formand for den naturv.-math. Klasse: S. P. L. Sørensen.

Sekretær: H. G. Zeuthen.
Redaktør: Dines Andersen.
Kasserer: W. L. Johannsen.

Kassekommissionen.

J. P. Gram. H. Høffding. Kr. Erslev. Martin Knudsen.

Revisorer.

J. L. W. V. Jensen. Th. J. M. Madsen.

Kommissionen for Registrering af litterære Kilder til dansk Historie i Udlandet.

Joh. Steenstrup. K. Erslev. H. O. Lange.

Udvalg for den internationale Katalog over naturvidenskabelige Arbejder.

H. G. Zeuthen. C. Christiansen. L. Kolderup Rosenvinge. H. Jungersen.
V. Henriques. S. P. L. Sørensen. Th. Thoroddsen.

Medlemmer af det staaende Udvalg for den internationale Association af Akademier.

H. G. Zeuthen. J. L. Heiberg.

Udvalg for Deltagelse i internationale vulkanologiske Undersøgelser.

K. Prytz. S. P. L. Sørensen. M. Knudsen. Th. Thoroddsen.

INDENLANDSKE MEDLEMMER

Zeuthen, Hieronymus Georg, Dr. phil. & math., fh. Professor i Mathematik ved Københavns Universitet og den Polytekniske Læreanstalt, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand, Kommandør af Nordstjernen, Selskabets Sekretær.

Christiansen, Christian, Dr. med., fh. Professor i Fysik ved Københavns Universitet og den Polytekniske Læreanstalt, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand.

Krabbe, Harald, Dr. med., fh. Professor i Anatomi ved den Kgl. Veterinær- og Landbohøjskole, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand, Ridder af St. Olavsordenen.

Thomsen, Vilhelm Ludvig Peter, Dr. phil., fh. Professor i sammenlignende Sprogvidenskab ved Københavns Universitet, Ridder af Elefanten, Storkors af Danebrog og Danebrogsmand, Kommandør af den preussiske Røde Ørns Orden, dekoreret med Fortjenstmedaillen i Guld og med den preussiske Orden Pour le Mérite, Selskabets Præsident.

Wimmer, Ludvig Frands Adalbert, Dr. phil. & litt., fh. Professor i de nordiske Sprog ved Københavns Universitet, Storkors af Danebrog og Danebrogsmand, dekoreret med Fortjenstmedaillen i Guld, Formand i Selskabets historisk-filosofiske Klasse.

Topsøe, Haldor Frederik Axel, Dr. phil., fh. Direktør for Arbejds- og Fabriktilsynet, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand, dekoreret med Fortjenstmedaillen i Guld.

Warming, Johannes Eugenius Bülow, Dr. phil. & sc., fh. Professor i Botanik ved Københavns Universitet, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand, Kommandør af den storbritanniske Victoriaorden, Ridder af den brasilianske Roseorden.

Goos, August Herman Ferdinand Carl, Dr. jur., Gehejme-Konferensraad, ekstraord. Assessor i Højesteret, Storkors af Danebrog og Danebrogsmand, dekoreret med Majestæternes Guldbryllups-Erindringstegn og med Fortjenstmedaillen i Guld m. Kr., Storkors af den belgiske Leopoldsorden, Kommandør af den russiske St. Annaorden, Nordstjernen og den italienske Kroneorden.

Steenstrup, Johannes Christopher Hagemann Reinhardt, Dr. jur. & phil., Professor Rostgardianus i nordisk Historie og Antikviteter ved Københavns Universitet, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand, Kommandør af Nordstjernen, Ridder af Æreslegionen.

Gertz, Martin Clarentius, Dr. phil., Professor i klassisk Filologi ved Københavns Universitet, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand, Kommandør af den italienske Kroneorden og af Nordstjernen.

Heiberg, Johan Ludvig, Dr. phil., litt., med. & sc., Professor i klassisk Filologi ved Københavns Universitet, Ridder af Danebrog.

Høffding, Harald, Dr. phil., jur., sc. & litt., fh. Professor i Filosofi ved Københavns Universitet, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand, Kommandør af St. Olavs Ordenen, af Nordstjernen og af Æreslegionen, Officier de l'instruction pub.lique

Kroman, Kristian Frederik Vilhelm, Dr. phil., Professor i Filosofi ved Københavns Universitet, Ridder af Danebrog og Danebrogsmand.

Müller, Peter Erasmus, Dr. phil., Kammerherre, Hofjægermester, fh. Overforster for anden Inspektion, Storkors af Danebrog og Danebrogsmand, dekoreret med Majestæternes Guldbryllups-Erindringstegn, Kommandør af St. Olavsordenen, af den russiske St. Annaorden, af den spanske Carl III's Orden, af den græske Frelserorden og af den preussiske Røde Ørns Orden.

Gram, Jørgen Pedersen, Dr. phil., Formand i Forsikringsraadet, Ridder af Danebrog, Kommandør af Vasaordenen. Ridder af St. Olavsordenen.

Erslev, Kristian Sofus August, Dr. phil., Rigsarkivar, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand.

Boas, Johan Erik Vesti, Dr. phil., Professor i Zoologi ved den kgl. Veterinær- og Landbohøjskole, Ridder af Danebrog og St. Olavsordenen.

Petersen, Otto Georg, Dr. phil., Professor i Botanik ved den kgl. Veterinær- og Landbohøjskole, Ridder af Danebrog.

Prytz, Peter Kristian, Professor i Fysik ved den Polytekniske Læreanstalt, Ridder af Danebrog og Danebrogsmand.

Salomonsen, Carl Julius, Dr. med. & sc., Professor i Pathologi ved Københavns Universitet, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand, Kommandør af den preussiske Kroneorden, af den russiske St. Stanislausorden, af den svenske Vasaorden og af Æreslegionen, Ridder af Nordstjernen og af St. Olavsordenen, Officier de l'instruction publique.

Sørensen, William, Dr. phil., Privatlærer.

Møller, Martin Thomas Hermann, Dr. phil., Professor i germansk Filologi ved Københavns Universitet, Ridder af Danebrog.

Jónsson, Finnur, Dr. phil., Professor i nordisk Filologi ved Københavns Universitet, Ridder af Danebrog, Kommandør af Nordstjernen, Ridder af St. Olavsordenen.

Müller, Sophus Otto, Dr. phil., Direktør for Nationalmuseets første Afdeling, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand, Kommandør af den italienske St. Mauritius og Lazarusorden, Ridder af Æreslegionen.

Bergh, Rudolph Sophus, Dr. phil., fh. Docent i Histologi ved Københavns Universitet.

Johannsen, Wilhelm Ludvig, Dr. med., phil. & bot. et zool., Professor i Plantefysiologi ved Københavns Universitet, Ridder af Danebrog, Kommandør af den franske Orden Mérite agricole, Selskabets Kasserer.

Jespersen, Jens Otto Harry, Dr. phil. & litt., Professor i engelsk Sprog og Litteratur ved Københavns Universitet.

Nyrop, Kristoffer, Dr. phil., Professor i romansk Sprog og Litteratur ved Københavns Universitet, Ridder af Danebrog og Danebrogsmand, Officer af Æreslegionen, Officier de l'instruction publique, Ridder af den italienske Kroneorden, dekoreret med rumænsk Fortjenstmedaille i Guld.

Bang, Bernhard Laurits Frederik, Dr. med., Veterinærfysikus, fh. Professor i Veterinær-Lægevidenskab ved den kgl. Veterinær- og Landbohøjskole, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand, Kommandør af Nordstjernen og af St. Olavsordenen, Komturkorset af 1. Kl. af den sachsiske Albrechtsorden.

Juel, Christian Sophus, Dr. phil., Professor i Mathematik ved den Polytekniske Læreanstalt i København, Ridder af Danebrog.

Buhl, Frantz Peter William, Dr. phil. & theol., Professor i semitisk-orientalsk Filologi ved Københavns Universitet, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand, Kommandør af den græske Frelserorden, Ridder af Nordstjernen og af Kongeriget Sachsens Civil Fortjeneste Orden, Officier de l'instruction publique.

Kålund, Peter Erasmus Kristian, Dr. phil., Bibliotekar ved den Arnamagnæanske Haandskriftsamling paa Universitetsbiblioteket i København, Ridder af Danebrog og af St. Olavsordenen.

Rosenvinge, Janus Laurits Andreas Kolderup, Dr. phil., Docent i Botanik ved Københavns Universitet.

Troels-Lund, Troels Frederik, Dr. phil., Professor, Ordens-Historiograf, Storkors af Danebrog og Danebrogsmand, Storkors af St. Olavs Ordenen, Ridder af den græske Frelserorden.

Dreyer, Johan Ludvig Emil, Dr. phil., Director of the Armagh Observatory, Irland, Ridder af Danebrog.

Jungersen, Hector Frederik Estrup, Dr. phil., sc. & jur., Professor i Zoologi ved Københavns Universitet, Ridder af Danebrog og Danebrogsmand.

Lehmann, Alfred Georg Ludvig, Dr. phil., Professor i eksperimental Psykologi ved Københavns Universitet.

Rubin, Marcus, Direktør i Nationalbanken, Historiker, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand, Storkomtur af den meklenborgske Grif-Orden, Kommandør af den russiske St. Stanilausorden.

Raunkiær, Christen, Professor i Botanik ved Københavns Universitet.

Drachmann, Anders Bjørn, Dr. phil., Professor i klassisk Filologi ved Københavns Universitet, Ridder af Danebrog.

Hude, Karl, Dr. phil., Rektor ved Frederiksborg lærde Skole, Ridder af Danebrog.

Christensen, Anders Christian, Professor i Kemi ved den Farmaceutiske Læreanstalt i København, Ridder af Danebrog.

Henriques, Valdemar, Dr. med., Professor i Fysiologi ved Københavns Universitet.

Jensen, Carl Oluf, Dr. med., Professor i almindelig Pathologi og pathologisk Anatomi ved den kgl. Veterinær- og Landbohøjskole, Ridder af Danebrog, af St. Olavsordenen, af Nordstjerneordenen og af den sachsiske Albrechtsorden.

Pedersen, Holger, Dr. phil., Professor i sammenlignende Sprogvidenskab ved Københavns Universitet.

Lange, Hans Ostenfeldt, Overbibliotekar ved det kongelige Bibliotek i København, Ridder af Danebrog, Komtur af den meklenborgske Griforden, Ridder af St. Olavsordenen.

Sørensen, Søren Peter Lauritz, Dr. phil., Professor, Forstander for Carlsberg-Laboratoriets kemiske Afdeling, København, Formand i Selskabets naturvidenskabelig-mathematiske Klasse.

Olrik, Axel, Dr. phil., Professor ekstr. i nordiske Folkeminder ved Københavns Universitet.

Jensen, Johan Ludvig William Valdemar, Telefoningeniør, Ridder af Danebrog.

Andersen, Dines, Dr. phil., Professor i indisk-østerlandsk Filologi ved Københavns Universitet, Selskabets Redaktør.

Knudsen, Martin Hans Christian, Professor i Fysik ved Københavns Universitet og den Polytekniske Læreanstalt.

Thoroddsen, Thorvaldur, Dr. phil., Professor, Geolog, Ridder af Danebrog.

Ólsen, Bjørn Magnússon, Dr. phil., Professor i islandsk Filologi og Kulturhistorie ved Universitetet i Reykjavík, Ridder af Danebrog og Danebrogsmand.

Madsen, Thorvald Johannes Marius, Dr. med., Direktør for Statens Seruminstitut, Ridder af Danebrog, Officer af Æreslegionen, Ridder af den preussiske Røde Ørns Orden og af den svenske Nordstjerneorden.

Winge, Adolph Herluf, Viceinspektør ved Københavns Universitets Zoologiske Museum.

Blinkenberg, Chr., Dr. phil., Docent i Arkæologi ved Københavns Universitet, Ridder af Danebrog, Kommandør af den spanske Isabellaorden.

Kinch, K. F., Dr. phil., Arkæolog.

Vedel, Valdemar, Dr. phil., Professor i Litteraturhistorie ved Københavns Universitet.

Sandfeld Jensen, Kr., Dr. phil., Professor i romanske Sprog ved Københavns Universitet.

Sarauw, Chr. Preben Emil, Dr. phil., Docent i tysk Sprog og Litteratur ved Københavns Universitet.

Bock, Johannes Carl, Dr. med., Professor i Farmakologi ved Københavns Universitet, Ridder af Danebrog.

Brønsted, Johannes Nicolaus, Dr. phil., Professor i Kemi ved Københavns Universitet.

Hjelmslev, Johannes T., Dr. phil., Professor i deskriptiv Geometri ved den Polytekniske Læreanstalt.

Nielsen, Niels, Dr. phil., Professor i Mathematik ved Københavns Universitet.

Petersen, Carl Georg Johannes, Dr. phil. & jur., Direktør for Dansk biologisk Station, Ridder af Danebrog og Danebrogsmand, Kommandør af den russiske St. Stanislausorden, Ridder af den norske St. Olavs Orden og af den svenske Nordstjerneorden.

Poulsen, Valdemar, Ingeniør, dekoreret med Fortjenstmedaillen i Guld m. Kr.

UDENLANDSKE MEDLEMMER

Retzius, Magnus Gustav, Dr. med. & phil., fh. Professor i Histologi ved det Karolinske mediko-kirurgiske Institut i Stockholm.

Meyer, Marie-Paul-Hyacinthe, Medlem af det franske Institut, Direktør for École des Chartes, Professor i sydeuropæiske Sprog og Litteraturer ved Collège de France, Paris.

Sievers, Eduard, Dr. phil., Professor i germansk Filologi ved Universitetet i Leipzig.

Wundt, Wilhelm, Dr. phil., Professor i Filolofi ved Universitetet i Leipzig.

Leffler, Gösta Mittag-, Dr. phil., Professor i Mathematik ved Højskolen i Stockholm, Kommandør af Danebrog og dekoreret med Fortjenstmedaillen i Guld m. Krone.

Nathorst, Alfred Gabriel, Dr. phil., Professor, Intendant ved Riksmuseets botanisk-palæontologiske Afdeling i Stockholm.

Darboux, Gaston, livsvarig Sekretær ved Académie des Sciences, Professor i højere Geometri ved Faculté des Sciences i Paris.

Sars, Georg Ossian, Professor i Zoologi ved Universitetet i Kristiania.

Brefeld, Oscar, Dr. phil., Professor i Botanik, Direktør for det botaniske Institut i Breslau.

Tegnér, Esaias Henrik Vilhelm, Dr. phil. & theol., fh. Professor i østerlandske Sprog ved Universitetet i Lund.

Brøgger, Valdemar Christofer, Professor i Mineralogi og Geologi ved Universitetet i Kristiania, Ridder af Danebrog.

Hammarsten, Olof, Dr. med. & phil., Professor i medicinsk og fysiologisk Kemi ved Universitetet i Upsala.

Klein, Felix, Dr. phil., Professor i Mathematik ved Universitetet i Göttingen.

Schwarz, Carl Hermann Amandus, Dr. phil., Professor i Mathematik ved Universitetet i Berlin.

Storm, Johan Frederik Breda, LL. D., Professor i romansk og engelsk Filologi ved Universitetet i Kristiania.

Comparetti, Domenico, fh. Professor i Græsk, Firenze.

Schwendener, Simon, Dr. phil., Professor i Botanik ved Universitetet i Berlin.

Söderwall, Knut Frederik, Dr. phil., fh. Professor i nordiske Sprog ved Universitetet i Lund.

Dörpfeld, Wilhelm, Professor, Dr. phil., første Sekretær ved det tyske arkæologiske Institut i Athen.

Pfeffer, Wilhelm, Dr. phil., Professor i Botanik ved Universitetet i Leipzig.

Bäcklund, Albert Victor, Dr. phil., Professor i Fysik ved Universitetet i Lund.

Lord Rayleigh, John William Strutt, Dr. phil., D. C. L., Professor i Fysik ved Royal Institution, London.

Wilamowitz-Moellendorff, Ulrich von, Dr. phil., Professor i klassisk Filologi ved Universitetet i Berlin.

Schmoller, Gustav, Dr. phil., Historiker, Professor i Statsvidenskaberne ved Universitetet i Berlin.

Hertwig, Oscar, Dr. med., Professor i sammenlignende Anatomi og Direktør for det 2det anatomisk-biologiske Institut ved Universitetet i Berlin.

Dastre, Albert-Jules-Frank, Medlem af det franske Institut, Professor i Fysiologi ved la Faculté des Sciences, Paris.

Picard, Charles-Émile, Medlem af det franske Institut, Professor i højere Algebra ved la Faculté des Sciences, Paris.

Helmert, Friedrich Robert, Dr. phil., Professor ved Universitetet i Berlin, Direktør for det geodætiske Institut og den internationale Gradmaalings Bureau i Potsdam, Kommandør af Danebrog.

Vries, Hugo de, Dr. phil., Professor i Botanik ved Universitetet i Amsterdam.

Pettersson, Otto, Dr. phil., fh. Professor i Kemi ved Stockholms Højskole, Kommandør af Danebrog.

Brugmann, Friedrich Karl, Dr. phil., Professor i indo-germansk Filologi ved Universitetet i Leipzig.

Engler, Adolph, Dr. phil., Professor i Botanik ved Universitetet i Berlin.

Goebel, Karl, Dr. phil., Professor i Botanik ved Universitetet i München.

Ramsay, Sir William, Professor i Kemi ved University College i London.

Hasselberg, Klas Bernhard, Professor, Fysiker ved Vetenskapsakademien i Stockholm.

Diels, Hermann, Dr. phil., Professor i klassisk Filologi ved Universitetet i Berlin.

Mohn, H., Professor i Meteorologi ved Universitetet i Kristiania.

Pavlov, Ivan Petrovič, Professor i Fysiologi ved det kejserlige militærmedicinske Akademi i Petrograd.

Rhys Davids, T. W., Professor i Pali og buddhistisk Litteratur ved University College i London.

Arrhenius, Svante, Dr. phil., Professor i Fysik ved Højskolen i Stockholm, Kommandør af Danebrog.

Kock, Axel, Dr. phil., Professor i nordiske Sprog ved Universitetet i Lund, Kommandør af Danebrog.

Noreen, Adolf Gotthardt, Dr. phil., Professor i de nordiske Sprog ved Universitetet i Upsala.

Torp, Alf, Dr. phil., Professor i Sanskrit og sammenlignende Sprogvidenskab ved Universitetet i Kristiania.

Meyer, Eduard, Dr. phil., Professor i Historie ved Universitetet i Berlin.

Wellhausen, Julius, Dr. phil., Professor i semitisk Filologi ved Universitetet i Göttingen.

Hildebrandsson, H. H., Professor i Meteorologi og Geografi ved Universitetet i Upsala, Kommandør af Danebrog.

Wille, N., Dr. phil., Professor i Botanik ved Universitetet i Kristiania.

Vogt, J. H. L., Professor i Metallurgi ved Universitetet i Kristiania.

Wiesner, Julius, Dr. phil., Professor i Botanik ved Universitetet i Wien.

Théel, Hjalmar, Dr. phil., Professor, Bestyrer af Rigsmuseets Evertebratafdeling i Stockholm.

Tullberg, Tycho F., Dr. phil., Professor i Zoologi ved Universitetet i Upsala.

Hilbert, David, Dr. phil., Professor i Mathematik ved Universitetet i Göttingen.

Ostwald, Friedrich Wilhelm, Dr. phil., fh. Professor i Kemi ved Universitetet i Leipzig.

Amira, Karl Konrad Ferd. Maria v., Dr. phil., Professor i tysk Ret og Retshistorie ved Universitetet i München.

Widman, Oskar, Dr. phil., Professor i Kemi ved Universitetet i Upsala.

Dewar, Sir James, Professor i Kemi ved Universitetet i Cambridge.

Noether, Max, Dr. phil., Professor i Mathematik ved Universitetet i Erlangen.

Penck, Albrecht, Dr. phil., Professor i Geografi ved Universitetet i Berlin.

Segre, Corrado, Dr. phil., Professor i højere Geometri ved Universitetet i Turin

Omont, Henri-Auguste, Medlem af det franske Institut, Konservator ved Manuskript-Departementet i Bibliothèque Nationale i Paris.

Eriksson, Jakob, Dr. phil., Professor, Forstander for den plantefysiologiske og landbrugsbotaniske Afdeling af Landbruks-Akademiens Experimentalfält ved Stockholm.

Hiortdahl, Thorstein Hallager, Dr. phil., Professor i Kemi ved Universitetet i Kristiania.

Tigerstedt, Robert, Dr., Professor i Fysiologi ved Universitetet i Helsingfors.

Fischer, Emil, Dr. phil., Professor i Kemi ved Universitetet i Berlin.

Langley, J. N., Dr., Professor i Fysiologi ved Universitetet i Cambridge (England).

Schück, J. Henrik E., Dr. phil., Professor i Æsthetik samt Litteratur- og Kunsthistorie ved Universitetet i Upsala.

Taranger, Absalon, Dr. jur., Professor i Retsvidenskab ved Universitetet i Kristiania.

Lavisse, Ernest, Medlem af Académie Française, Professor i moderne Historie, Direktør for École normale supérieure, Paris.

Vinogradof, Paul, Corpus Professor i Retsvidenskab ved Universitetet i Oxford.

Dreyer, Georges, Dr. med., Professor i Pathologi ved Universitetet i Oxford.

Kossel, Albrecht, Dr. med., Professor i Fysiologi ved Universitetet i Heidelberg.

Montelius, Oscar, Dr. phil., Professor, fh. Riksantiquarie, Stockholm, Kommandør af Danebrog.

Cederschiöld, Gustaf, Dr. phil., Professor i nordiske Sprog ved Göteborgs Højskole.

Erman, Adolf, Dr. phil., Professor i Ægyptologie ved Universitetet og Direktør for det Ægyptiske Museum i Berlin.

Geikie, Sir Archibald, Geolog og Mineralog, Præsident for Royal Society i London.

Voigt, Woldemar, Dr. phil., Professor i Fysik ved Universitetet og Bestyrer af det fysiske Institut i Göttingen.

Goldziher, Ignacz, Dr. phil., Professor i semitisk Filologi ved Universitetet i Budapest.

Bertrand, Gabriel, Professor i biologisk Kemi ved Sorbonne og Direktør for det biologiske Laboratorium ved Institut Pasteur i Paris.

Haller, Albin, Medlem af det franske Institut, Professor i organisk Kemi ved Sorbonne i Paris.

Nernst, Walter, Dr. phil., Professor i fysisk Kemi og Direktør for det fysisk-kemiske Institut ved Universitetet i Berlin.

Griffith, Francis Llewellyn, Reader i Ægyptologi ved Universitetet i Oxford.

Hunt, Arthur Surridge, Dr., Lecturer i Papyrologi ved Universitetet i Oxford.

Scott, Dunkinfield Henry, fh. Honorary Keeper of the Jodrell Laboratory, Royal Botanic Gardens, Kew, Præsident for Linnean Society of London og for Microscopical Society of London, East Oakley House.

Warburg, Emil, Dr. phil., Professor, Præsident for den fysisk-tekniske Rigsanstalt, Charlottenburg, Berlin.

Bédier, Joseph, Professor i fransk Sprog og Litteratur ved Collège de France, Paris.

Bergson, Henri, Medlem af det franske Institut, Professor i Filosofi ved Collège de France, Paris.

Boutroux, Émile, Medlem af Académie française, Filosof, Direktør for Fondation Thiers, Paris, Kommandør af Danebrog.

Cumont, Franz, Dr. phil., Religionshistoriker.

Schäfer, Dietrich, Dr. phil., Professor i Historie ved Universitetet i Berlin, Kommandør af Danebrog.

Ward, James, Professor i Filosofi ved Universitetet i Cambridge, England.

Hadamard, Jacques, Medlem af det franske Institut, Professor i Mekanik ved Collège de France, og i mathematisk Analyse ved École polytechnique.

Macdonell, A. A., Professor i Sanskrit ved Universitetet i Oxford.

Schuchardt, H., Dr. phil., fh. Professor i romanske Sprog ved Universitetet i Graz.

Schwartz, E., Dr. phil., Professor i klassisk Filologi ved Universitetet i Strassburg.

Setälä, N. E., Dr. phil., Professor i finsk Sprog og Litteratur ved Universitetet i Helsingfors.

Lorentz, H. A., Dr. phil., Professor i Fysik ved Universitetet i Leiden og Kurator for det fysiske Laboratorium ved Teylers Stiftelse i Harlem.

Metchnikoff, Elias, Dr. phil., Underdirektør ved Institut Pasteur i Paris.

Sherrington, Charles S., Professor i Fysiologi ved Universitetet i Oxford.

GRUNDLAG

FOR

FLADERNES GEOMETRI

AF

J. HJELMSLEV

D. KGL. DANSKE VIDENSK. SELSK. SKRIFTER, 7. RÆKKE, NATURVIDENSK. OG MATHEM. AFD. XII. 1

KØBENHAVN

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

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1914

INDLEDNING.

Nærværende Arbejde tilstræber en lignende Bearbejdelse af Grundlaget for Fladernes Geometri som den, jeg tidligere har gennemført for Kurvernes Vedkommende[1]). Ogsaa her viser det sig, at det foreliggende analytiske Grundlag gennemgaaende har for ringe Tilknytning til de geometriske Former. Hvilke Flader, det egentlig er, man behandler, naar man regner med de sædvanlige fundamentale Differentialformer, er næppe nogensinde undersøgt, og en naturlig geometrisk Definition af Fladebegrebet som Udgangspunkt for Anvendelsen af disse Differentialformer næppe forsøgt. I det følgende skal nu gives et Bidrag til at udfylde denne Mangel.

Saalænge der er Tale om endimensionale Varieteter har det vist sig, at Formerne fik den naturligste Afgrænsning gennem Princípet om de monotone Dannelser. Som den simpleste Kurvetype i en endelig Del af Planen vælger man saaledes en Kurve, som i ethvert af sine Punkter har en bestemt Tangent med modsat rettede Halvtangenter (bortset fra Kurvens Endepunkter), hvis Retning varierer monotont eller i hvert Fald afdelingsvis monotont, naar Røringspunktet monotont gennemløber Kurven. Dette leder til, at man i Hovedsagen som den simpleste Type for dobbeltkrumme Flader vælger en saadan Flade, som i ethvert af sine Punkter har en bestemt Tangentplan (der udfyldes af alle Halvtangenter i Punktet), altsaa ogsaa en bestemt Normal, idet man yderligere forlanger, at Punktet paa Fladen og den tilhørende Normals Retning i Rummet skal svare kontinuert og en-entydig (eller i hvert Fald afdelingsvis en-entydig) til hinanden. Dette kan — under Brug af kendte Udtryk — ogsaa formuleres saaledes, at den sfæriske Afbildning foruden at være kontinuert skal være en-entydig, i hvert Fald afdelingsvis.

Dernæst stiller man visse Krav til Krumningsforhold. Som Grundlag for de herhen hørende Bestemmelser plejer man at benytte Krumningen af visse Kurver paa Fladen (Normalsnit, Hovedsnit o. s. v.) eller rettere udtrykt, højere Differentialkvotienter af de Funktioner, hvorved man tænker sig Fladen analytisk fremstillet.

[1]) J. Hjelmslev: Darstellende Geometrie, Leipzig 1914 (H. E. Timerding: Handbuch d. angew. Math., II. Teil); Introduction à la théorie des suites monotones (Oversigt o. d. kgl. danske Videnskabernes Selsk. Forh. 1914 Nr. 1); Die Geometrie der Wirklichkeit (*Acta mathematica* 1914); Contribution à la géométrie infinitésimale de la courbe réelle (Oversigt o. d. kgl. danske Videnskabernes Selsk. Forh. 1911 Nr. 5).

Det ligger nær at begynde med at forlange, at det dobbelte System af Frembringerkurver, som i Regelen naturlig frembyder sig baade ved analytiske og syntetiske Undersøgelser, overalt har bestemt, kontinuert varierende Krumning. Men dette vil, som bekendt, ikke give tilstrækkelige Betingelser for, at alle Normalsnit i ethvert Punkt af Fladen har bestemte Krumninger. Det er saaledes f. Eks. ikke tilstrækkeligt for Fladen $z = f(x, y)$, at $\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}$ og $\frac{\partial^2 z}{\partial y^2}$ eksisterer og varierer kontinuert med (x, y); man maa ogsaa som independent Betingelse optage Eksistensen og Kontinuiteten af $\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$, hvis geometriske Betydning ikke umiddelbart frembyder sig. Der opstaar derfor Spørgsmaal om et naturligere Udgangspunkt for Krumningsbestemmelserne. Og et saadant finder man ved at sætte den sfæriske Afbildning og den saakaldte Flexion i Forgrunden. Man forlanger for det første, at der paa Fladen findes 2 Systemer af Frembringerkurver med kontinuert varierende Halvtangenter, saaledes at de tilsvarende Kurvesystemer i den sfæriske Afbildning ogsaa har kontinuert varierende Halvtangenter, og dernæst, at der i hvert Punkt af Fladen langs hver af de gennem Punktet gaaende Frembringerkurver skal eksistere en bestemt Flexionsradius, d. v. s. en bestemt Grænseværdi for Forholdet mellem en mod Nul konvergerende Bue paa Frembringerkurven og den tilsvarende Bue i den sfæriske Afbildning, hvilken sidste Bue er lig Vinklen mellem Fladens Normaler i den først nævnte Bues Endepunkter. Den reciproke Værdi af det nævnte Forhold kaldes Flexionen i det betragtede Punkt langs vedkommende Kurve. Naar der for hvert Punkt af Fladen eksisterer 2 saadanne Flexioner ($\neq 0$ og ∞), svarende til de to Frembringerkurver gennem Punktet, og disse Flexioner varierer kontinuert med Punktet, viser det sig, at Fladen opfylder de sædvanlige Betingelser, som knytter sig til Anvendelsen af de saakaldte Fundamentalformer. I det følgende bliver dette paavist i Enkeltheder, og samtidig gennemføres en Undersøgelse over de Egenskaber af rent geometrisk Natur, som knytter sig til det definerede Fladebegreb.

Til sidst defineres som almindelig Type for de ukonvekse Flader en saadan Flade, hvis Hovedtangenter kun har eet Punkt (Røringspunktet) fælles med Fladen. Og det paavises, at Hovedtangentkurverne paa saadanne Flader altid er simple Rumkurver, saaledes at det ene System overalt er snoet venstre om, medens det andet overalt er snoet højre om. Tillige vises det, at Omegnen af hvert Punkt paa en saadan Flade højst har 3 Punkter fælles med en ret Linie. Endelig opstilles analytiske Betingelser for, at en Flade tilhører den nævnte Type.

Til sidst gives nogle vigtige infinitesimal-geometriske Sætninger angaaende plane Kurver med Vendepunkter, som Indledning til forskellige Undersøgelser over Krumningsforhold paa Fladen.

I. Simple Flader.

1. Ud fra et geometrisk Synspunkt finder vi det naturligt at begynde med følgende Definition af et simpelt Fladestykke:

Et simpelt Fladestykke er en Punktmængde, der kan gennemløbes af 2 variable ikke lukkede Kurver uden Dobbeltpunkter, saaledes at de to Rækker af Kurver (Frembringerkurver), som opstaar paa denne Maade, opfylder følgende Betingelser:

1. I ethvert indre Punkt af en Frembringerkurve findes to modsat rettede Halvtangenter til Kurven; i hvert Endepunkt af en Frembringerkurve findes en bestemt Halvtangent.

2. To Frembringerkurver af samme Art har intet Punkt fælles; to Frembringerkurver af modsat Art har eet og kun eet Punkt fælles, men har aldrig fælles Tangent i dette Punkt.

3. Naar et Punkt P varierer kontinuert paa Fladestykket, vil de to Tangenter i P til de gennem P gaaende Frembringerkurver begge variere kontinuert.

Indre Punkter af Fladestykket er saadanne Punkter, som er indre Punkter paa begge de Frembringerkurver, hvorpaa de er beliggende. De øvrige Punkter af Fladestykket kaldes Randpunkter.

2. Lad P og Q være 2 Punkter af et simpelt Fladestykke (Fig. 1), a og a_1 de gennem Punkterne gaaende Frembringerkurver af første Art. Den Frembringerkurve b af anden Art, som gaar gennem P skæres af a_1 i R. Naar nu P ligger fast og Q konvergerer mod P, vil R ogsaa konvergere mod P. En Plan som indeholder P, Q og R vil være parallel med en Tangent til Buen QR af Kurven a_1, og denne Tangent vil ved Grænseovergangen konvergere mod Tangenten til a i P; samtidig vil Linien PR konvergere mod Tangenten til b i P. Naar Q ved Grænseovergangen, i hvert Fald tilsidst, falder udenfor Kurven b, ses det altsaa, at Planen PQR faar en entydig ved Tangenterne til a og b bestemt Grænsestilling Π, og alle Grænsestillinger for Linien PQ maa derfor falde i denne Plan Π (i det Tilfælde da Q under Grænseovergangen stadig antager Stillinger, der ligger paa b, betyder dette jo kun, at de paagældende Grænsestillinger for PQ falder sammen med Tangenten til b. Vi har altsaa følgende Sætning:

I ethvert Punkt P af et simpelt Fladstykke findes en til Punktet entydig svarende Tangentplan Π, indeholdende samtlige Grænsestillinger for de rette Linier, som forbinder P med variable mod P konvergerende Fladepunkter. Tangentplanen er bestemt ved Tangenterne til de to Frembringerkurver i P og varierer derfor kontinuert med P.

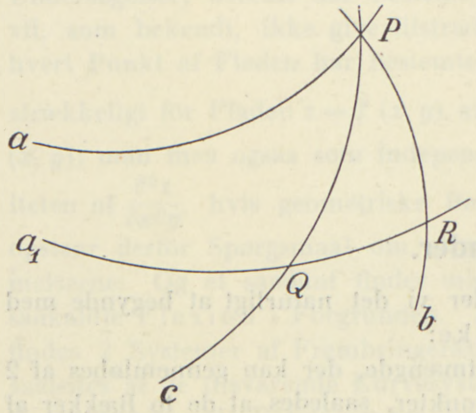


Fig. 1.

Vi kan endvidere tilføje, at i ethvert indre Punkt af Fladestykket vil Tangentplanen have alsidig Berøring med Fladen, d. v. s. alle Halvlinier, der udgaar fra P og ligger i Tangentplanen, er Grænsestillinger for Halvlinier, der udgaar fra P og indeholder variable mod P konvergerende Fladepunkter. I et Randpunkt vil derimod kun en bestemt Halvplan eller et Udsnit af Tangentplanen komme i Betragtning.

3. Naar to variable Punkter A og B af et simpelt Fladestykke konvergerer mod en fælles Grænsestilling P, vil enhver Grænsestilling for den rette Linie AB nødvendigvis ligge i Punktet P's Tangentplan.

Bevis: To Frembringerkurver a og b af modsat Art gennem henholdsvis A og B skærer hinanden i C, der foreløbig antages forskellig fra A og B. En Plan gennem A, B og C maa nu være parallel med to Tangenter til Buerne henholdsvis AC og BC paa Kurverne a og b, og da disse to Tangenter ved Grænseovergangen konvergerer mod de to Frembringerkurvers Tangenter i P, vil Planen ABC altsaa konvergere mod Tangentplanen i P, og herved er Sætningen bevist. Det Tilfælde, hvor C falder i A eller B, behandles let.

Korollar: Naar 3 forskellige Punkter A, B, C paa et simpelt Fladestykke konvergerer mod samme Punkt P, og ingen Grænsestilling for AB er sammenfaldende med en Grænsestilling for BC, vil Planen ABC konvergere mod Tangentplanen i P.

4. Det er nu klart, at man, svarende til enhver Retning r, som ikke er parallel med Tangentplanen i Punktet P, maa kunne afgrænse en saadan Omegn Ω omkring P, at der inden for Ω ikke findes noget Punkt, hvis Tangentplan er parallel med r, og saaledes, at ingen Forbindelseslinie mellem 2 Punkter i Ω er parallel med r; i et retvinklet Koordinatsystem, hvis z-Akse er parallel med r, kan man da fremstille Ω ved en Ligning af Formen $z = f(x, y)$, hvor begge Differentialkvotienterne $\frac{\partial z}{\partial x}$ og $\frac{\partial z}{\partial y}$ eksisterer og er kontinuert varierende med Værdiparret (x, y). At omvendt en Ligning af denne Form og under de nævnte Betingelser, inden for et passende sammenhængende Omraade omkring hvert Punkt, fremstiller et simpelt

Fladestykke, følger umiddelbart af den opstillede Definition, idet man som Frembringerkurver benytter plane Snit parallele med xz- og yz-Planen.

Naar en Plan indeholder et indre Punkt P af et simpelt Fladestykke, og Planen ikke er Tangentplan i Punktet, vil den Punktmængde, der er fælles for Planen og Fladestykket i en passende Omegn af P, udgøre en sammenhængende Bue, paa hvilken P er et indre Punkt, og som i ethvert af sine indre Punkter har bestemte, modsat rettede, med Røringspunktet kontinuert varierende Halvtangenter. Dette følger direkte af en kendt Sætning om Funktioner af 2 variable[1]), idet man fremstiller Fladen ved en Ligning af Formen $z = f(x, y)$, i et Koordinatsystem, hvor den nævnte Plan er xy-Plan.

II. Meusniers Theorem og beslægtede Sætninger.

5. Naar to Kurver paa et simpelt Fladestykke har et Punkt P fælles, og de desuden har fælles entydig bestemt Tangent i P og fælles entydig bestemt Oskulationsplan i P, hvilken sidste er forskellig fra Fladens Tangentplan i Punktet, saa vil en Cirkel, der er oskulerende Cirkel for den ene Kurve i P, ogsaa være oskulerende Cirkel for den anden Kurve i P[2]).

Bevis: En Plan vinkelret paa de to Kurvers fælles Tangent antages at skære Tangenten i et Punkt Q og de to Kurver i Punkterne R_1 og R_2; naar nu Planen varierer saaledes, at Q, R_1, R_2 samtidig konvergerer mod P, saa vil Linien R_1R_2, som jo er vinkelret paa PQ, i Følge 3 faa en Grænsestilling n_1 som ligger i Tangentplanen, og som tillige er fælles Normal til begge Kurverne; Linierne QR_1 og QR_2 vil samtidig konvergere mod den fælles Hovednormal n til Kurverne. Da n og n_1 ikke falder sammen, har man

$$\frac{QR_1}{QR_2} \to 1,$$

altsaa

$$\frac{(PQ)^2}{QR_1} : \frac{(PQ)^2}{QR_2} \to 1,$$

d. v. s. Kurverne har i P fælles oskulerende Cirkel. (Nøjagtigere udtrykt: Enhver Cirkel, som er oskulerende Cirkel for den ene Kurve i P, vil ogsaa være oskulerende Cirkel for den anden Kurve). Dette gælder ogsaa, selv om der er Tale om en oskulerende Cirkel med Radius 0 eller ∞.

6. Naar t er en Tangent i et Punkt P af et simpelt Fladestykke, og en vilkaarlig Plan Π_1 gennem t, forskellig fra Tangentplanen Π

[1]) Se f. Eks. W. F. Osgood, *Lehrbuch der Funktionentheorie* I, Leipzig u. Berlin 1907, S. 48.

[2]) Ved en oskulerende Cirkel til en Kurve k i et Punkt P forstaas en Grænsestilling for en variabel Cirkel, der rører k i P og gaar gennem et variabelt Punkt Q af k, der konvergerer mod P. Ved en oskulerende Plan (eller Oskulationsplan) i P forstaas ligeledes en Grænsestilling for en variabel Plan, der indeholder Tangenten i P og gaar gennem det variable Punkt Q.

i P, skærer Fladen i en Kurve, som i P har en bestemt oskulerende Cirkel, saa vil alle Planer gennem t (Tangentplanen Π ikke medregnet) skære Fladen i Kurver, som har bestemte oskulerende Cirkler i P, og alle disse Cirkler vil ligge paa en Kugle som berører Fladen i P.

Bevis: Lad to af de nævnte Kurver ligge i Planerne Π_1 og Π_2. En Plan $\Sigma \perp t$ antages at skære Kurverne i R_1 og R_2; endvidere skærer den Tangenten t i Q. Da Linierne QR_1 og QR_2 har konstante Retninger, medens Linien R_1R_2 konvergerer mod en Tangent til Fladen $\perp t$, naar R_1 og R_2 (og Q) konvergerer mod P, saa faar man

$$\frac{QR_1}{QR_2} \to \frac{\sin(\Pi\Pi_1)}{\sin(\Pi\Pi_2)},$$

altsaa

$$\frac{(PQ)^2}{QR_2} \to \frac{\sin(\Pi\Pi_1)}{\sin(\Pi\Pi_2)} \cdot \lim \frac{(PQ)^2}{QR_1},$$

d. v. s. naar Snittet i Π_1 har en bestemt oskulerende Cirkel, vil Snittet i Π_2 ogsaa have en bestemt oskulerende Cirkel, og de to Cirklers Diametre forholder sig som $\sin(\Pi\Pi_2) : \sin(\Pi\Pi_1)$. Heraf følger da, at de to Cirkler ligger paa en Kugle, som rører Π i P, og hermed er Sætningen bevist.

Som man ser, vil Resultatet ogsaa være rigtigt, selv om specielt Snittet i Π_1 har uendelig stor eller uendelig lille oskulerende Cirkel; i første Tilfælde vil den nævnte Kugle blive til en Plan (Tangentplanen), i det andet Tilfælde svinder den ind til et Punkt.

Blandt de forskellige plane Snit gennem t findes specielt et Normalsnit d. e. et Snit, som indeholder Fladens Normal i P. Sætningen ovenfor indeholder det saakaldte Meusniers Theorem, som siger, at Krumningsradierne i de skraa Snit fremkommer som Projektioner af Normalsnittets Krumningsradius ind paa de forskellige Snitplaner. Men den her fremsatte Sætning har aabenbart en væsentlig større Rækkevidde end den, som tilkommer det oprindelige Meusnier's Theorem.

III. Normflader.

7. Selv om de Flader, som naturlig vil komme til Anvendelse ved Undersøgelser, der har umiddelbar Forbindelse med Virkeligheden, i Almindelighed giver Anledning til Betragtning af mere sammensatte Former end saadanne, som direkte falder ind under det, som i det foregaaende er blevet betegnet som et „simpelt Fladestykke", saa vil det dog altid være saaledes, at de mere sammensatte Former kan fremstilles ved Sammensætning af et endeligt Antal simple Fladestykker, og det vil derfor være muligt omkring hvert Punkt paa Fladen at afgrænse en saadan Omegn, at kun et enkelt simpelt Fladestykke kommer i Betragtning, og dette vil ved Undersøgelser af infinitesimal Natur altid være tilstrækkeligt.

Det er under Hensyn hertil, at vi i det følgende stadig indskrænker Undersøgelserne til simple Fladestykker, eller endog inden for disse foretager yderligere konventionelle Afgrænsninger af de Omraader, som tages op til Undersøgelse.

8. Vi betragter nu den sædvanlige Gauss'iske Afbildning af Fladen, idet vi vælger en Kugle, hvis Radius er lig Længdeenheden, og til hvert Punkt P paa Fladen lader vi svare et Punkt P' paa Kuglen, saaledes, at Fladen og Kuglen i P og P' har parallele Normaler, altsaa ogsaa parallele Tangentplaner. Til hvert Punkt P vil man paa denne Maade have Valget mellem to tilsvarende diametralt modsatte Punkter P' paa Kuglen, beliggende paa en Diameter p, der svarer entydig til P. Vi gør nu den Antagelse, at man paa Fladen kan afgrænse et Omraade Ω, i hvilket P er et indre Punkt, og som ikke indeholder 2 forskellige Punkter med parallele (eller sammenfaldende) Tangentplaner. Lader man P variere paa vilkaarlig Maade inden for dette Omraade, vil den tilsvarende Diameter p i Kuglen variere saaledes, at den er bundet til et vist konisk Rum, og da p varierer kontinuert med P, kan man vælge Ω saa lille, at den spidse Vinkel mellem to Kugle-diametre inden for dette koniske Rum i Størrelse ikke kan overskride en vis vilkaarlig valgt spids Vinkel ε, og det nævnte koniske Rum vil da aabenbart kunne overskæres med en Plan saaledes, at Snittet bliver et plant Omraade Ω_1, der ligger helt i det endelige. Projiceres nu dette Omraade Ω_1 ved Halvlinier, der udgaar fra Kuglens Centrum, ind paa Kuglens Overflade, vil man derved faa bestemt et Omraade Ω' paa Kuglen, der svarer en-entydig til Ω. Paa denne Maade kan man altsaa omkring Punktet P paa Fladen afgrænse et Omraade, som ved passende Valg af den sfæriske Afbildning transformeres en-entydig ved denne. Til en Kurve k i Ω vil svare en Kurve k' i Ω'; er k uden Dobbeltpunkter, vil k' ogsaa være det, og omvendt. Betragter man 2 Punkter P og Q af k og de tilsvarende Punkter P' og Q' af k', og lader man Q konvergere mod P langs Kurven k, saa at Q' samtidig konvergerer mod P' langs k', da kan der blive Tale om en Grænseværdi for Forholdet mellem Længden af Buen PQ paa k og den sfæriske Afstand (eller den retlinede Afstand) $P'Q'$ paa Kuglen, hvilken sidste Afstand maales ved Vinklen mellem Fladens Normaler p og q i P og Q. En saadan Grænseværdi betegnes som Fladens Flexionsradius i Punktet P langs Kurven k, medens den reciproke Værdi:

$$\lim \frac{P'Q'}{PQ} = \lim \frac{(pq)}{PQ}$$

betegnes som Flexionen i P langs k.

9. Vi vil nu gaa ud fra, at det foreliggende simple Fladestykke opfylder følgende Betingelser:

1. Fladestykket har en en-entydig sfærisk Afbildning; ved denne Afbildning transformeres Fladestykket til et simpelt Fladestykke paa Kuglen, saaledes at det oprindelige Fladestykkes 2 Systemer af Frembringerkurver føres over i Frembringerkurver paa det sfæriske

Fladestykke, hvilke sidste Kurver opfylder de tidligere nævnte Betingelser for Frembringerkurver paa et simpelt Fladestykke.

2. I hvert Punkt P af Fladestykket eksisterer der langs hver af de to gennem Punktet gaaende Frembringerkurver en entydig bestemt Flexion, som aldrig antager nogen af Værdierne 0 eller ∞.

3. De to Flexioner i P varierer kontinuert, naar P varierer kontinuert paa Fladen.

Naar disse Betingelser alle er opfyldt, betegnes Fladestykket som en Normflade.

10. Vi vil nu bevise, at der til hvert Punkt P af en Normflade og til en bestemt Tangentretning r i P svarer en ganske bestemt Flexion f, saaledes at Flexionen i P langs hver Kurve paa Fladen, som tangerer r i P, har Værdien f.

Paa Normfladen betragter vi den krumlinede Firkant $PACB$, som begrænses af de 4 Frembringerkurver a, b, a_1, b_1, samt en vilkaarlig Kurve c, med overalt modsat rettede, kontinuert varierende, Halvtangenter, som Diagonal PC i Firkanten. Paa Fig. 2 er angivet den tilsvarende Figur $P'A'C'B'$ med de tilsvarende Kurver i

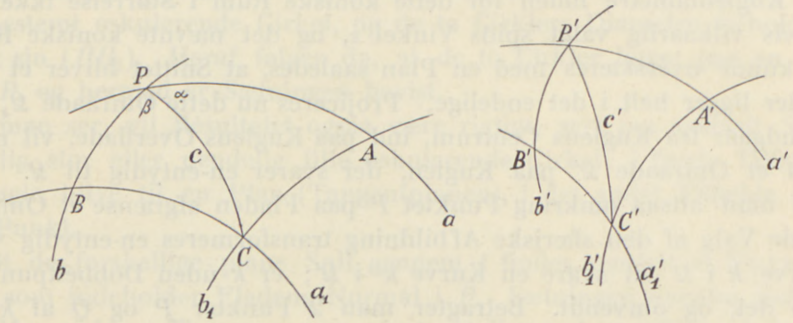


Fig. 2.

den sfæriske Afbildning. Vi betragter dernæst en Grænseovergang, som fører C langs c ind mod P, medens a_1 og b_1 gaar mod a og b. Flexionerne i P langs a og b betegnes med henholdsvis f_1 og f_2. Man har da:

$$\lim \frac{P'A'}{PA} = f_1, \quad \lim \frac{P'B'}{PB} = f_2,$$

men man har ogsaa:

$$\lim \frac{A'C'}{AC} = f_2;$$

dette sidste indser man paa følgende Maade:

Lad Forholdet mellem Buelængderne $A'C'$ og AC i Øjeblikket være μ, og lad Midtpunktet af Buen AC være M, medens det tilsvarende Punkt paa Buen $A'C'$ i den sfæriske Afbildning er M'. Det er da klart, at af de to Forhold $\frac{A'M'}{AM}$ og $\frac{M'C'}{MC}$, hvor baade Tællerne og Nævnerne er Buelængder paa de betragtede Kurver b_1' og b_1, maa det ene være større end μ og det andet mindre end μ, hvis ikke begge Forhold er lig μ. Lader man nu 2 Punkter R og S bevæge sig

saaledes paa Buen AC, at Buelængden RS stadig er Halvdelen af Buelængden AC, idet den til at begynde med dækker Buen AM og til Slut Buen MC, da vil de tilsvarende Punkter R' og S' paa Buen $A'C'$ i den sfæriske Afbildning bevæge sig paa denne Bue saaledes, at Buen $R'S'$ til at begynde med dækker Buen $A'M'$ og til Slut Buen $M'C'$. Da nu Forholdet mellem Buelængderne $R'S'$ og RS under den nævnte Bevægelse af R og S varierer kontinuert, maa der efter ovenstaaende Bemærkning eksistere mindst en Stilling af RS for hvilken det nævnte Forhold netop er lig μ. Dette Ræsonnement gentages nu, idet man inden for den fundne Bue RS atter finder en Bue R_1S_1 af halvt saa stor Længde som RS, saaledes at Forholdet mellem den tilsvarende Bue $R_1'S_1'$ i den sfæriske Afbildning og Buen R_1S_1 selv netop har Værdien μ. Herved bestemmes en Række Buer, RS, R_1S_1, R_2S_2, ... , hvoraf enhver ligger inden i den foregaaende og har halvt saa stor Længde som denne. Lad Grænsepunktet for disse Buer være U, og det tilsvarende Punkt i den sfæriske Afbildning U'. Det er da klart, at Flexionen i U langs b_1 maa have Værdien μ. Dette er umiddelbart indlysende, hvis Buerne R_1S_1, R_2S_2, ..., i hvert Fald fra en vis Indeks at regne, har et fælles Endepunkt; og har de ikke det, saa har man Flexionen i U udtrykt ved:

$$\lim \frac{R_i'U'}{R_iU} = \lim \frac{U'S_i'}{US_i} = \lim \frac{R_i'S_i'}{R_iS_i} = \mu.$$

Paa Buen AC findes der altsaa sikkert et Punkt U, hvor Flexionen netop er lig Forholdet mellem Buerne $A'C'$ og AC; men naar A og C konvergerer mod P, idet Kurven b_1 gaar mod b, saa maa U ogsaa konvergere mod P og Flexionen i U langs b_1 konvergerer da efter vore Forudsætninger mod Flexionen i P langs b. Man har derfor, som ovenfor nævnt

$$\lim \frac{A'C'}{AC} = f_2.$$

Nu vil fremdeles den krumlinede Trekant PAC konvergere mod en bestemt Grænseform, idet dens Vinkler ved P og C konvergerer mod bestemte Vinkler α og β, og Forholdene mellem dens Sider konvergerer saaledes mod bestemte Grænseværdier. Vi tegner derfor en plan Trekant $P_1A_1C_1$ (Fig. 3) med Vinklerne α og β ved P_1 og C_1 og har da Grænseværdien for $\frac{PA}{AC}$ fremstillet ved $\frac{P_1A_1}{A_1C_1}$

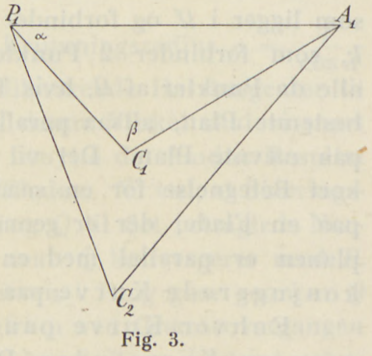


Fig. 3.

Efter ovenstaaende Ligninger faar man nu:

$$\lim \frac{P'A'}{A'C'} = \frac{f_1}{f_2} \lim \frac{PA}{AC} = \frac{f_1}{f_2} \cdot \frac{P_1A_1}{A_1C_1}.$$

Heraf ses altsaa, at Forholdet $\frac{P'A'}{A'C'}$ konvergerer mod en bestemt Værdi ($\neq 0$ og ∞), og da tillige Vinklen $P'A'C'$ konvergerer mod en bestemt Værdi ($\neq 0$ og $180°$), saa følger heraf,

at den krumlinede Trekant $P'A'C'$ har en bestemt Grænseform, der kan fremstilles ved en plan Trekant $P_1A_1C_2$, hvor $\angle\ P_1A_1C_2 = \lim\ P'A'C'$.

Da nu $$\lim \frac{P'C'}{PC} = \lim \frac{P'C' : P'A'}{PC : PA} \cdot f_1,$$

følger heraf $$\lim \frac{P'C'}{PC} = \frac{P_1C_2 : P_1A_1}{P_1C_1 : P_1A_1} \cdot f_1 = \frac{P_1C_2}{P_1C_1} \cdot f_1.$$

Der gives altsaa en bestemt Flexion i P langs med c. Naar Retningen af Tangenten til c i P varierer, vil Flexionen variere, saaledes som Formlen og Figuren straks bestemmer. Lader vi i Figuren C_2 gennemløbe en Cirkel med Centrum P_1 og Radius 1, vil C_1 gennemløbe en Ellipse med Centrum P_1 (fordi C_1 og C_2 stadig svarer til hinanden i en perspektivisk Affinitet med Aksen P_1A_1), og Halvdiametrene i denne Ellipse vil aabenbart fremstille Flexionsradierne svarende til de forskellige Tangentretninger. Lægger man Figuren i Tangentplanen Π i Punktet P, saaledes at P_1 falder i P og P_1A_1 paa Tangenten til a i P, saa vil den nævnte Ellipse give en meget overskuelig Fremstilling af Flexionsradierne svarende til de forskellige Tangentretninger i P. Denne Ellipse betegner vi som Flexionsellipsen i Punktet P.

Altsaa: For hvert Punkt P af en Normflade existerer der en bestemt i Tangentplanen beliggende Ellipse (Flexionsellipsen) med Centrum P, hvis Halvdiametre angiver de til Diametrenes Retninger hørende Flexionsradier.

Det fremgaar ogsaa af vore Betragtninger, at naar en Tangent til Fladen og det tilhørende Røringspunkt varierer kontinuert, vil den dertil svarende Flexion ogsaa variere kontinuert, samt at Flexionen aldrig antager Værdien 0 eller ∞.

11. Vi vil for Kortheds Skyld indskrænke vore Betragtninger til et saadant Stykke Ω af Normfladen, at hele det sfæriske Billede Ω' af dette Stykke udgør en Kuglekalot (mindre end en Halvkugle). Ω begrænses da af en lukket Kurve σ, hvis sfæriske Billede σ' er den begrænsende Cirkel for Kalotten Ω'. En Storcirkelbue k', som ligger i Ω' og forbinder 2 Punkter af σ' med hinanden, svarer i Ω til en Kurve k, som forbinder 2 Punkter af Randkurven σ med hinanden, og som indeholder alle de Punkter af Ω, hvis Tangentplaner er vinkelrette paa den ved Storcirklen k' bestemte Plan, altsaa parallele med en fast Retning, nemlig den, der er vinkelret paa nævnte Plan. Det vil være nyttigt her og i det følgende, at vi indfører en kort Betegnelse for en saadan Kurve, og vi vil derfor fastsætte, at enhver Kurve paa en Flade, der er geometrisk Sted for de Punkter paa Fladen, hvor Tangentplanen er parallel med en fast Retning r betegnes som den til Retningen r konjugerede Kurve paa Fladen. Vi kan da udtale følgende Sætning:

Enhver Kurve paa Ω, der er konjugeret med en bestemt Retning r, er en Kurve uden Dobbeltpunkter, som forbinder 2 Punkter af Randkurven med hinanden, og som i ethvert af sine indre Punkter

har 2 bestemte, modsat rettede, Halvtangenter, der varierer kontinuert med Røringspunktet.

12. Da de rette Linier P_1C_1 og P_1C_2 i Fig. 3 er tilsvarende Linier i 2 projektive Liniebundter, ser man efter ovenstaaende tillige, at Tangentretningerne r i P og de tilsvarende Tangentretninger for de til r konjugerede Kurver i P maa danne 2 projektive Liniebundter.

13. Ved et Normalsnit i Punktet P af Fladen forstaar vi som nævnt et plant Snit, hvis Plan indeholder Normalen i P. I Figur 4 er PQ en Bue af et Normalsnit, hvis Plan antages at falde sammen med Tegneplanen. Fladenormalen p i P ligger altsaa i Tegneplanen, medens Normalen q i Q ikke i Almindelighed kan antages at ligge i denne Plan. q projiceres paa Tegneplanen i q_1; q_1 maa da være Normal til Buen PQ i Q. q_1 og p skærer hinanden i O, gennem hvilket Punkt vi drager q_2 parallel med q. q_2 projiceres paa Tegneplanen i q_1.

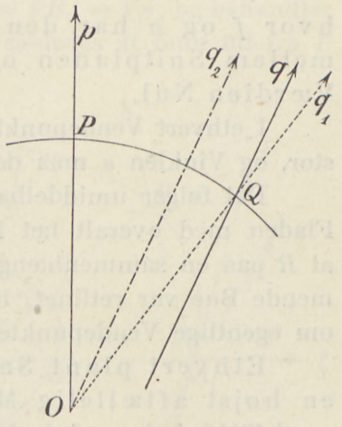


Fig. 4.

Flexionsradien i P langs PQ kan da udtrykkes ved

$$f = \lim \frac{PQ}{(pq)} = \lim \frac{PQ}{(pq_2)},$$

og idet man betegner Grænseværdien for Vinklen mellem de to Halvplaner $p(q_1)$ og $p(q_2)$ (d. e. saadanne Halvplaner som begrænses af p og indeholder to sammenhørende positive Retninger paa q_1 og q_2) med α, vil man have

$$\lim \frac{tg\,(p\,q_1)}{tg\,(pq_2)} = \cos\,\alpha,$$

og man faar da efter ovenstaaende Ligning:

$$\frac{f}{\cos\,\alpha} = \lim \frac{PQ}{(pq_1)}.$$

Altsaa har Normalsnittet PQ i P en bestemt Krumningsradius $\rho = \frac{f}{\cos\,\alpha}$. Vinklen α fremstilles aabenbart ved Vinklen mellem tilsvarende Halvtangenter til Buen PQ og dennes sfæriske Afbildning. Størrelsen af denne Vinkel skal vi snart beskæftige os nærmere med; men foreløbig vil vi kun benytte det fundne Resultat til at drage en vigtig Slutning angaaende plane Snit i Fladen. Vi ved, at Skæringspunktet O mellem Normalerne p og q_1 i Punkterne P og Q til det betragtede Normalsnit konvergerer mod en bestemt Grænsestilling, naar Q konvergerer mod P. Da man nu fra Centrum for en Cirkel, der rører Kurven i P og gaar gennem Q altid kan fælde en Normal til Buen PQ, vil dette Centrum ved Grænseovergangen faa samme Grænsestilling som O, d. e. Normalsnittet har i P en bestemt oskulerende Cirkel med Radius ρ. Ved Hjælp af Meusnier's Teorem i den tidligere

nævnte almindelige Form kan man derefter indse, at ethvert plant Snit i Fladen i ethvert af sine Punkter, hvor Snitplanen ikke berører Fladen, har en bestemt med Punktet kontinuert varierende oskulerende Cirkel. Denne Cirkels Radius udtrykkes ved

$$R = \frac{f}{\cos \alpha} \cdot \cos \beta$$

hvor f og α har den ovennævnte Betydning, og hvor β er Vinklen mellem Snitplanen og Fladenormalen. R kan altsaa aldrig antage Værdien Nul.

I ethvert Vendepunkt paa Snitkurven maa R altsaa nødvendigvis være uendelig stor, og Vinklen α maa da være ret.

Det følger umiddelbart heraf, at der ikke kan forekomme noget plant Snit i Fladen med overalt tæt beliggende Vendepunkter, da dette nemlig vilde medføre, at R paa en sammenhængende Bue af Snittet var uendelig stor, altsaa at vedkommende Bue var retlinet, hvorved paa den anden Side der saa ikke kan være Tale om egentlige Vendepunkter. Man slutter heraf, at

Ethvert plant Snit i Fladen kan dannes ved Sammensætning af en højst aftællelig Mængde konvekse Buer eller rette Liniestykker med Tilføjelse af de herved opstaaede Fortætningspunkter.

IV. Konvekse Fladepunkter.

14. Efter Tangentplanens Stilling til Fladen i Omegnen af Røringspunktet P skelner vi for Normfladers Vedkommende mellem konvekse og ukonvekse Fladepunkter. Et konvekst Fladepunkt har man, naar det er muligt omkring P ved en lukket Kurve at afgrænse et Fladestykke Σ, som ikke har andre Punkter fælles med Tangentplanen Π i P end selve Punktet P. Danner man nu det mindst mulige konvekse Legeme, som indeholder Σ (hvilket Legeme lader sig bestemme som Stedet for alle Liniestykker, der forbinder 2 Punkter af Σ), saa er det klart, at dette Legemes Overflade maa indeholde en sammenhængende Del af Σ, i hvilken P er et indre Punkt; ellers vilde det nemlig være muligt at finde en Tangentplan (Støtteplan) til det konvekse Legeme, som berører den givne Flade i mere end et Punkt, og dette er efter vore Forudsætninger umuligt. Altsaa:

Enhver Normflade er i Omegnen af et konvekst Fladepunkt en konveks Flade, der højst har 2 Punkter fælles med en ret Linie.

15. En Plan Π_1 parallel med Tangentplanen Π i P og tilstrækkelig nær ved Π skærer Fladestykket Σ i en lukket konveks Kurve k. I Fig. 5 tænker vi os Π beliggende i Tegneplanen, medens k er projiceret paa denne Plan i k'. Et Normalsnit i P har Tangenten t_1 i dette Punkt og skærer k i to Punkter A og B, hvis

retvinklede Projektioner paa Π er A' og B'. Dette Normalsnits Krumningsradius ρ i P lader sig udtrykke ved

$$\rho = \lim \frac{PA'^2}{2h} = \lim \frac{PB'^2}{2h},$$

idet h betegner Afstanden mellem Planerne Π_1 og Π, og Grænseovergangen er bestemt ved, at h konvergerer mod Nul.

Afsætter man nu paa Tangenten t_1 Stykkerne $PA_1 = PB_1 = \sqrt{\rho}$, og behandler man de øvrige Fladetangenter i P paa lignende Maade, saaledes at man ud fra P paa hver Tangent afsætter Kvadratroden af den til Normalsnittet gennem vedkommende Tangent hørende Krumningsradius, saa vil de paa denne Maade bestemte, fra P udgaaende Liniestykker, PA_1, PB_1 og de analoge, udfylde et plant Omraade Ω, hvis Begrænsning k_1 vi betegner som Indicatrix for Punktet P, og som snart skal vises at være et konvekst Omraade. Det forudsættes foreløbig, at $\rho \neq \infty$. Vi vælger en ny Tangent i P og antager, at den skærer Kurverne k' og k_1 i de til hinanden svarende Punkter M', M_1 og N', N_1; man vil da have, naar h konvergerer mod Nul:

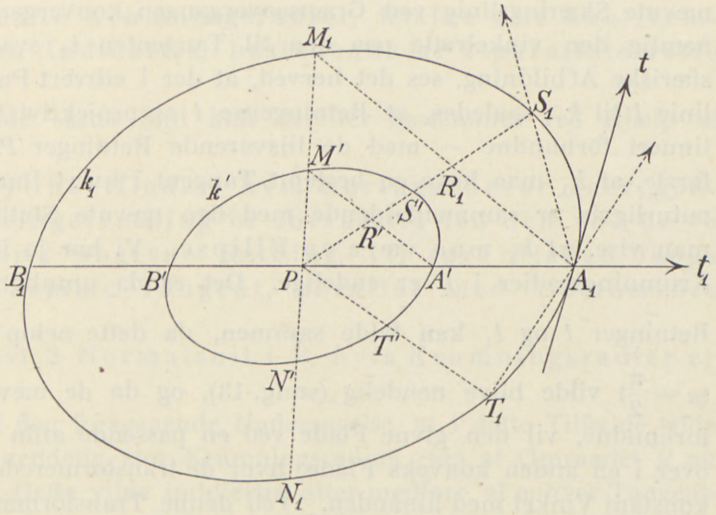


Fig. 5.

$$\lim \frac{PM'}{PA'} = \frac{PM_1}{PA_1},$$

hvoraf følger, at Grænsestillingen for den rette Linie $M'A'$ er parallel med M_1A_1. Er nu R_1 et vilkaarligt Punkt af Liniestykket A_1M_1, og skæres Liniestykket $A'M'$ af Halvlinien PR_1 i Punktet R', medens sidstnævnte Halvlinie skærer k' og k_1 i S' og S_1, saa har man:

$$\lim \frac{PR'}{PA'} = \lim \frac{PR_1}{PA_1}, \lim \frac{PS'}{PA'} = \lim \frac{PS_1}{PA_1}.$$

Da nu stadig $PR' \leqq PS'$, følger heraf $PR_1 \leqq PS_1$, d. v. s. Omraadet Ω indeholder ethvert Liniestykke, hvis Endepunkter ligger paa Omraadets Begrænsning, men det betyder jo netop, at Omraadet er konvekst.

Naar h konvergerer mod Nul, trækker Kurven k' sig sammen om Punktet P. Vi vil tænke os, at de forskellige Punkter af k' under denne Grænseovergang

bevæger sig paa rette Linier ind imod P; da de rette Linier $A'S'$, $A'T'$ (se Figuren, hvor S' og T' er valgt paa k' paa modsat Side af A' og senere konvergerer mod dette Punkt) nærmer sig til Grænsestillinger, der er parallele med A_1S_1 og A_1T_1, og da Tangenten til k' i A' altsaa maa nærme sig til en eller flere Grænsestillinger, hvis Retning ligger mellem Retningerne A_1S_1 og T_1A_1, og dette skal gælde, hvor nær man end vælger S_1 og T_1 ved A_1, naar de blot ligger paa modsat Side af A_1, saa kan man heraf slutte, at enhver Grænsestilling for Tangenten i A' til k' maa være parallel med en Støttelinie til k_1 i A_1. Da nu endvidere Tangenten til k' i A' er parallel med Skæringslinien mellem Tangentplanerne i A og i P, og da sidstnævnte Skæringslinie ved Grænseovergangen konvergerer mod en bestemt Retning, nemlig den vinkelrette paa den til Tangenten t_1 svarende Tangentretning i den sfæriske Afbildning, ses det herved, at der i ethvert Punkt A_1 maa findes en Støttelinie t til k_1, saaledes, at Retningerne t er projektivt forbundne — og altsaa kontinuert forbundne — med de tilsvarende Retninger PA_1. Heraf følger da for det første, at k_1 maa have en bestemt Tangent i hvert Punkt, og at denne Tangent saa naturligvis er sammenfaldende med den nævnte Støttelinie t. Men dernæst kan man vise, at k_1 maa være en Ellipse. Vi har jo indtil videre forudsat, at alle Krumningsradier i P er endelige. Det er da umuligt, at 2 til hinanden svarende Retninger t og t_1 kan falde sammen, da dette netop vilde medføre, at $\rho = \frac{f}{\cos \alpha}$ ($\alpha = \frac{\pi}{2}$) vilde blive uendelig (smlg. 13), og da de nævnte Retninger er projektivt forbundne, vil den givne Flade ved en passende affin Transformation kunne føres over i en anden konveks Flade, hvor de transformerede Retninger t og t_1 danner en konstant Vinkel med hinanden. Ved denne Transformation gaar Ovalen k_1 over i en anden Oval k'_1, hvor Vinklen mellem en radius vector og Tangenten i dens Endepunkt er konstant. Men en saadan Kurve maa nødvendigvis være en Cirkel, og den oprindelige Kurve k_1 er da en Ellipse.

16. Ved denne Undersøgelse var det en Forudsætning, at Kurven k_1 forløber helt i det endelige, altsaa at alle Normalsnit i P har endelig Krumningsradius. For at gøre Undersøgelsen fuldstændig bliver det derfor nødvendigt, at man betragter følgende Muligheder:

1. Der gives eet og kun eet Normalsnit i P med uendelig stor Krumningsradius. Indicatrix k_1 vil i dette Tilfælde bestaa af to parallele Linier l_1, l_2 i samme Afstand fra P. Det følger nemlig umiddelbart af de samme indledende Betragtninger, som vi anstillede ovenfor angaaende Omraadet Ω i det almindelige Tilfælde, at men ogsaa her maa faa med et konvekst Omraade at gøre, og da dettes Begrænsning k_1 nu skal have eet og kun eet uendelig fjernt Punkt, maa den bestaa af 2 parallele rette Linier. Ligesaa ser man videre ved Hjælp af de foregaaende almindelige Betragtninger over Forbindelsen mellem t og t_1, hvilke Betragtninger let overføres paa det foreliggende Tilfælde, at den konjugerede Kurve til en hvilken som helst fra l_1, l_2 forskellig Retning r maa have en Tangent i P,

som stadig er parallel med l_1, l_2. Dette vil imidlertid være udelukket ved Normflader, hvor der til 2 forskellige Retninger r altid maa svare konjugerede Kurver med forskellig Tangent.

Imidlertid fører denne lille Undersøgelse til et Resultat af Interesse for de almindelige konvekse Fladers Theori:

Naar der paa en konveks Flade, hvor hvert Punkt har en bestemt Tangentplan, findes et Punkt P, i hvilket eet og kun eet Normalsnit har uendelig stor Krumningsradius, og der findes et andet Normalsnit med bestemt endelig Krumningsradius, da vil alle Normalsnit i P have bestemte Krumningsradier, hvilke alle kan fremstilles ved Hjælp af en Indicatrix, bestaaende af 2 parallele rette Linier.

Krumningsradierne i de skraa Snit kan derefter bestemmes ved Hjælp af Meusniers Theorem.

Alle omskrevne Cylinderflader, hvis Røringskurver gaar gennem P, og hvis Frembringerretning er forskellig fra den ved de to parallele Indicatrixlinier angivne Retning, vil røre Fladen langs Kurver, der i P har samme Tangent, parallel med sidstnævnte Retning.

2. Der gives mindst 2 Normalsnit i P, hvis Krumningsradier er uendelig store.

Det fremgaar straks af den foregaaende Undersøgelse, at i dette Tilfælde vilde alle Normalsnit i P have uendelig stor Krumningsradius, saa at Omraadet Ω nu vilde udfylde hele Planen. Dette vilde imidlertid atter medføre, at enhver Tangentretning i P maatte falde sammen med Tangenten til den tilsvarende konjugerede Kurve i P, hvilket er umuligt, da man stadig fra P vil kunne fælde en Normal til k' (f. Eks. den mindste eller den største radius vector), hvoraf det fremgaar, at der i Strid med ovenstaaende Resultat maa eksistere en saadan Tangentretning t, at den tilsvarende konjugerede Kurves Tangent er vinkelret derpaa. Det Tilfælde, da Ω udfylder hele Planen, er altsaa udelukket. Men vi noterer følgende almindelige Resultat:

Naar der i et Punkt P af en konveks Flade, der har en bestemt Tangentplan i ethvert af sine Punkter, eksisterer 2 Normalsnit, hvis Krumningsradier er uendelig store, da vil ethvert plant Snit gennem P have uendelig stor Krumningsradius i P.

17. Efter at have undersøgt disse specielle Muligheder, som jo altsaa har vist sig i Virkeligheden at være uden Betydning, saalænge man indskrænker sig til Betragtning af Normflader, kan vi fastslaa følgende Sætning:

I hvert Konvekspunkt P af en Normflade vil Indicatrix være en Ellipse. Til hver Tangentretning t svarer en dertil konjugeret Kurve paa Fladen, som er Røringskurve for en i Retningen t omskreven Cylinderflade, og hvis Tangent t_1 i P er konjugeret med t med Hensyn

til Indicatrix. De sammenhørende Tangenter t og t_1 (konjugerede Tangenter) i Punktet P svarer altsaa involutorisk til hinanden.

Mellem de konjugerede Tangentpar i Punktet P findes specielt de to Hovedretninger, Akseretningerne i Flexionsellipsen. De svarer nemlig i den sfæriske Afbildning til 2 paa hinanden vinkelrette Retninger, altsaa i den betragtede Involution atter til 2 paa hinanden vinkelrette Retninger, d. v. s. de maa netop falde sammen med Retvinkelparret i denne Involution. Det er her en Forudsætning, at Flexionsellipsen ikke er en Cirkel; naar dette Tilfælde indtræffer, vil Involutionen af konjugerede Tangenter blive en Orthogonalinvolution, og alle Flexionsradier og Krumningsradier i Normalsnittene i Punktet bliver indbyrdes lige store.

Anvender man den tidligere fundne Relation (13)

$$\rho = \frac{f}{\cos \alpha}$$

paa de gennem Hovedretningerne lagte Normalsnit (Hovedsnittene) faar man $\alpha = 0$, og altsaa $\rho = f$, d. v. s. Hovedsnittenes Krumningsradier er lig de til Hovedretningerne svarende Flexionsradier. Vi kalder disse Radier for Hovedkrumningsradierne. De er lig Halvakserne i Flexionsellipsen.

18. Vi vil nu vise, hvorledes Flexionsellipsen kan anvendes til en simpel Konstruktion af Krumningsradierne i de forskellige Snit og af konjugerede Tangenter i Punktet.

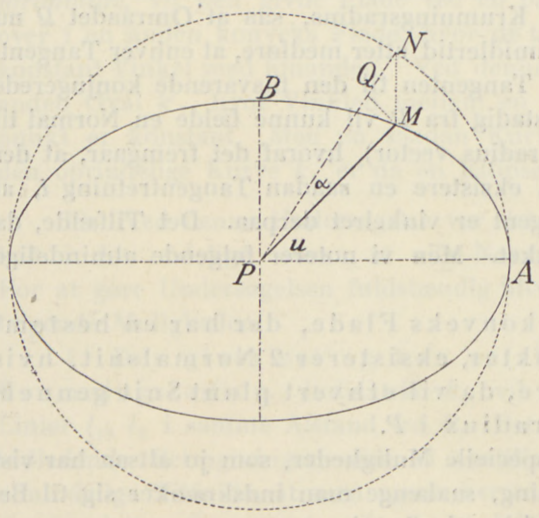


Fig. 6.

Lad $PA = \rho_1$ og $PB = \rho_2$ være Halvakserne i Flexionsellipsen (Fig. 6), og lad PM være en Halvdiameter, som danner Vinklen u med PA. Vi tegner en Cirkel med Centrum P og Radius PA og lader paa velkendt Maade denne Cirkel svare til Ellipsen i et ret Perspektiv. Til Punktet M paa Ellipsen svarer N paa Cirklen. Den til Tangentretningen PM svarende Flexionsradius er $f = PM$, og Krumningsradien i det tilsvarende Normalsnit bliver

$$\rho = \frac{f}{\cos \alpha},$$

hvor α er Vinklen mellem PM og PN, saa at Linien $MQ \perp PM$ straks afskærer Stykket $\rho = PQ$ af PN. Samtidig ses, at den til PM konjugerede Tangent staar vinkelret paa PN.

Rigtigheden af disse Konstruktioner følger af de foregaaende Undersøgelser. Cirklen og Ellipsen giver nemlig umiddelbart ved den angivne Affinitet den Sammen-

hæng, der er mellem tilsvarende Tangentretninger paa Fladen og i den sfæriske Afbildning, saaledes at en Halvdiameter PM i Ellipsen betragtet som Tangentretning paa Fladen svarer til en Tangentretning i den sfæriske Afbildning, som angives ved den tilsvarende Diameter PN i Cirklen. Dette ses nemlig at være rigtigt, naar PM specielt vælges paa PA eller PB, og saa maa det jo ogsaa gælde for andre Stillinger.

V. Ukonvekse Fladepunkter.

19. Naar der paa en given Normflade inden for enhver Omegn af Fladepunktet P findes andre Fællespunkter for Fladen og Tangentplanen Π i P end selve dette Punkt, kaldes Punktet et ukonvekst Fladepunkt. Et indre Punkt Q, forskelligt fra P, som er fælles for Fladen og Π, maa altid være et indre Punkt af en sammenhængende Bue β, som ligger baade i Fladen og i Π; da Fladen nemlig er en Normflade, kan Π ikke berøre Fladen i Q, og der maa derfor i Omegnen af Q opstaa en Skæringskurve β med modsat rettede Halvtangenter i Q. Kurven β kan ikke indeholde noget Dobbeltpunkt; thi heraf vilde følge, at Planen Π havde en lukket Kurve fælles med Fladen, og denne Kurve vilde da begrænse et Fladestykke, inden for hvilket der maatte være et Punkt, hvis Afstand fra Π var Maximum, og i dette Punkt vilde Tangentplanen være parallel med Π,[1]) hvilket er udelukket, da Fladen er en Normflade.

Af denne Betragtning fremgaar det, at alle fælles Punkter for Planen Π og Fladen, maa udfylde en Samling af Kurvebuer, hvoraf enhver er uden Dobbeltpunkter, og som enten forbinder P med et Punkt paa Fladestykkets Randkurve eller forbinder 2 Punkter af denne Randkurve uden at indeholde P. De fra P udgaaende Kurvegrene kan ikke træffe sammen uden for P, da dette nemlig vilde medføre Eksistensen af en lukket Skæringskurve, hvilket som ovenfor vist atter vilde føre til, at der fandtes et fra P forskelligt Punkt, hvis Tangentplan var parallel med Π. Kurvebuerne kan kun forekomme i endeligt Antal, da en Fortætning af Buerne vilde frembringe nye Punkter, hvor Tangentplanen var parallel med Π. Altsaa: Det er muligt omkring P at afgrænse et saadant Omraade Ω paa Fladen, at Tangentplanen Π skærer dette Omraade i et endeligt Antal indbyrdes adskilte Kurvebuer, der udgaar fra P og forbinder dette Punkt med Punkter af Omraadets Begrænsning. Ved disse Buer deles Ω i et Antal Fladestykker, som afvekslende ligger paa den ene og paa den anden Side af Π (i modsat Fald vilde der nemlig opstaa nye Berøringspunkter for Π), og som derfor maa forekomme i et lige Antal, og Antallet af Kurvebuer, der jo maa være det samme som Antallet af Fladestykker, er derfor ogsaa et lige Tal. Vi skal om et Øjeblik se, at den Om-

[1]) Beviset herfor behøver man ikke at opholde sig længe ved; da Fladen i Omegnen af Punktet ligger helt paa den ene Side af Planen gennem Punktet parallel med Π, maa alle Tangenter i Punktet ligge i den nævnte Plan.

stændighed, at Fladen er en Normflade, nødvendigvis maa medføre, at Antallet af Kurvebuer altid vil være 4.

For det første véd vi, at der, paa Grund af den projektive Forbindelse mellem tilsvarende Tangenter til Fladen og den sfæriske Afbildning, i P højst kan forekomme 2 Tangenter, hvis tilsvarende Normalsnit har uendelig stor Krumningsradius, med mindre alle Normalsnit i Punktet havde denne Egenskab; det sidste Tilfælde ser vi foreløbig bort fra. Paa den anden Side maa enhver Grænsestilling for en Halvlinie PQ, der udgaar fra P og indeholder et mod P konvergerende fælles Punkt Q for Fladen og Tangentplanen Π i P nødvendigvis bestemme et Normalsnit med uendelig stor Krumningsradius, fordi Normalsnittet gennem Linien PQ maa indeholde et Punkt R mellem P og Q, hvis Tangent er parallel med PQ, og Fladenormalerne i P og R er da begge vinkelrette paa PQ, hvoraf man slutter, at Grænsestillingen for PQ og den tilsvarende Retning i den sfæriske Afbildning maa være vinkelrette paa hinanden. Herved kan man da indse, at hver af de Kurvegrene, som udgaar fra P som Skæringskurver mellem Fladen og Tangentplanen Π i P har en bestemt Halvtangent i P, samt at Antallet af de indbyrdes forskellige Halvtangenter til de nævnte Kurvegrene i P maa være højst 4.

20. To forskellige af de nævnte Kurvegrene k_1 og k_2 (Fig. 7) kan ikke have samme Halvtangent i P, thi dette vilde medføre, at den til en vilkaarlig Tangentretning t i P hørende konjugerede Kurve paa Fladen i P vilde tangere k_1 og k_2. Drages nemlig en Linie r parallel med t og beliggende i Tangentplanen Π saaledes, at den skærer Kurvegrenene k_1 og k_2 i 2 Punkter, henholdsvis Q og R, da vil en Plan gennem $r \perp \Pi$ skære Fladen i en Bue QR, som indeholder et Punkt S (mellem Q og R), hvor Tangenten er parallel med r, altsaa ogsaa parallel med t; og idet r konvergerer mod t, vil S konvergere mod P samtidig med, at Halvlinien PS' (S' er Projektionen af S paa Π) stadig er beliggende mellem Halvlinierne PQ og PR; dersom de sidstnævnte Halvlinier altsaa konvergerer mod samme Grænsestilling, vil PS', og dermed PS, ogsaa konvergere mod denne Stilling. Der skulde saaledes være uendelig mange Tangentretninger t i P, som alle har konjugerede Kurver med een og samme Tangent i P. Men da Fladen er en Normflade, vil dette være udelukket.

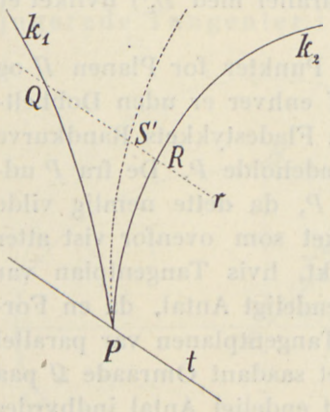


Fig. 7.

21. To Kurvegrene k_1 og k_2 med forskellige Halvtangenter t_1 og t_2 i P kan ikke udgøre den fuldstændige Skæringskurve mellem Tangentplanen og Fladen. Heraf vilde nemlig følge, at ethvert Normalsnit, hvis Plan skiller t_1 og t_2 og dermed ogsaa k_1 og k_2 (i Omegnen af P), vilde skære Fladen i en Kurve med Vendepunkt i P, altsaa (da Krumningsradius i et Normalsnit ikke kan blive Nul, naar

der er Tale om en Normflade) i en Kurve med uendelig stor Krumningsradius, men dette er udelukket.

22. Tilbage staar saa kun den Mulighed, at hele Skæringskurven mellem Π og Fladen i en passende Omegn af P bestaar af 4 fra P udgaaende Grene, der to og to har modsat rettede Halvtangenter i P, og som saaledes tilsammen kan siges at udgøre 2 Kurvegrene, der hver for sig er overalt ordinær (d. e. i ethvert indre Punkt har 2 bestemte modsat rettede Halvtangenter) og har kontinuert varierende Tangent. De to Kurvegrene krydser hinanden i P, saa at den samlede Skæringskurve kan siges at have et Dobbeltpunkt i P.

Altsaa: Tangentplanen i et ukonvekst Punkt P af en Normflade skærer (i hvert Fald i en passende Omegn af P) Fladen i 2 ordinære Kurvegrene, der krydser hinanden i P.

Tangenterne til de 2 Kurvegrene i P kaldes Hovedtangenterne til Fladen i dette Punkt. I ethvert ukonvekst Punkt af en Normflade findes der altsaa 2 forskellige Hovedtangenter.

23. Vi har imidlertid en lille Undersøgelse tilbage, som gaar ud paa at vise, at vore Resultater ikke vil blive underkastet nogen Indskrænkning ved det Forbehold vi tog straks, nemlig det, at det betragtede Fladepunkt ikke har lutter Normalsnit med uendelig stor Krumningsradius. At dette Tilfælde i Virkeligheden ikke kan forekomme, naar Talen er om Normflader, ses derved, at man ikke for enhver Tangentretning t i P kan have Tangenten til den konjugerede Kurve i P sammenfaldende med t. Man kan nemlig lægge en Snitplan Π_1 parallel med Π og tage den mindst mulige Afstand fra P til den fremkomne Skæringskurve mellem Π_1 og Fladen; det hertil hørende Punkt af denne Skæringskurve vil give os en Tangent, der ved Grænseovergang fra Γ til Π leder til en Tangentretning t, der er vinkelret paa Tangenten til den til t svarende konjugerede Kurve.

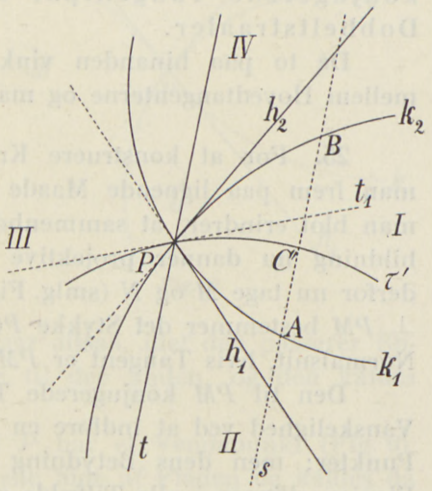


Fig. 8.

24. Vi gaar nu over til at undersøge, hvilken Forbindelse der paa en vilkaarlig Normflade i et ukonvekst Punkt P vil blive mellem en given Tangentretning t og Tangenten til den hertil konjugerede Kurve i samme Punkt (Fig. 8). t forudsættes forskellig fra Hovedtangenterne. Tangentplanen Π antages sammenfaldende med Tegneplanen og skærer Fladen i Kurverne k_1 og k_2. Vi lægger en Plan $\perp \Pi$ og parallel med t; den har Sporet s og skæres af Kurverne k_1 og k_2 i A og B (for hver Kurve vil vi kun have nødig at betragte eet

Skæringspunkt, naar s tages tilstrækkelig nær ved t). Den nævnte Plan skærer Fladen i en Bue AB, paa hvilken vi vælger et Punkt C med størst mulig Afstand h fra Π. C projiceres paa Tegneplanen i C'.

Tangenten til Buen AB i C er parallel med s, altsaa ogsaa med t, og Tangentplanen i C er da ogsaa parallel med t; C hører altsaa med til den konjugerede Kurve τ til Retningen t. Lader man s konvergere mod t, vil Linien PC ved Grænseovergangen give Tangenten til τ. Da Skæringskurven ACB i Følge 13 maa have ligelig kontinuert varierende Krumning, saa at de to Størrelser

$$\frac{AC'^2}{C'C} \text{ og } \frac{BC'^2}{C'C}$$

maa konvergere mod den samme Grænseværdi, nemlig Krumningsradius til Normalsnittet gennem t, og da denne Grænseværdi saaledes hverken er 0 eller ∞, saa bliver

$$\lim \frac{AC'}{BC'} = 1,$$

d. v. s. den rette Linie PC' nærmer sig en saadan Grænsestilling t_1, som bliver harmonisk forbundet med t med Hensyn til Grænsestillingerne for PA og PB, d. e. med Hensyn til Hovedtangenterne h_1 og h_2.

Tangenterne t og t_1 kaldes konjugerede; den angivne Afhængighed er reciprok.

Altsaa: I et ukonvekst Fladepunkt paa en Normflade danner de konjugerede Tangentpar en Involution med Hovedtangenterne til Dobbeltstraaler.

De to paa hinanden vinkelrette konjugerede Tangenter halverer Vinklerne mellem Hovedtangenterne og maa ligge paa Flexionsellipsens Hovedakser.

25. For at konstruere Krumningsradierne i de forskellige Normalsnit gaar man frem paa lignende Maade som tidligere ved de konvekse Punkter (18), idet man blot erindrer, at sammenhørende Tangenter paa Fladen og i den sfæriske Afbildning nu danner projektive Bundter med modsat Omløbsretning. Man maa derfor nu tage M og N (smlg. Fig. 6) paa modsat Side af Aksen PA, hvorefter $MQ \perp PM$ bestemmer det Stykke PQ, som angiver Længden af Krumningsradius i det Normalsnit, hvis Tangent er PM.

Den til PM konjugerede Tangentretning er $\perp PN$. Der er naturligvis ingen Vanskelighed ved at indføre en Indicatrix paa lignende Maade som ved de konvexe Punkter; men dens Betydning for Konstruktioner er kun ringe. Man vil se, at Flexionsellipsen i alle Tilfælde giver simplere Konstruktioner.

26. Den Kurve τ, der er konjugeret med en given Tangentretning t er overalt ordinær (d. e. har overalt modsat rettede Halvtangenter), og saa længe t ikke er Hovedtangent, vil den ikke kunne falde sammen med Tangenten til nævnte Kurve τ.

En Cylinderflade med τ til Ledekurve og t til Frembringerretning vil da nødvendigvis have samme Tangentplan som den givne Flade i ethvert Punkt af τ, alt under Forudsætning af, at man ikke træffer paa et Punkt, hvor Cylinderens Frembringer er Hovedtangent til Fladen. Af Fig. 8 fremgaar det jo, at Kurven τ tillige ligger paa den ene Side af Tangentplanen Π i hvert Fald i Omegnen af P, og dette vil betyde, at den omtalte Cylinder (den omskrevne Cylinder i Retningen t) er konveks i Omegnen af den paagældende Frembringer[1]). Ved Projektion af Fladen i Retningen t vil Cylinderens Spor i Projektionsplanen afgive den Kurve, som kaldes Fladens Kontur eller Projektion paa denne Plan. Vi kan altsaa opstille følgende Sætning:

Naar der paa en Normflade ikke findes nogen Hovedtangent, som er parallel med en vis Tangentretning t, da vil Fladens Projektion i denne Retning ind paa en Plan begrænses af en simpel Kurve uden Vendepunkter eller Spidser.

Da Normfladen ikke har 2 Punkter med indbyrdes parallele Tangentplaner, vil den nævnte Kurve være en konveks Bue, hvis Totalkrumning er mindre end π.

27. Vi gaar nu over til at undersøge Hovedtangenterne h_1 og h_2 og deres Beliggenhedsforhold til Fladen. Man kan altid ved en lukket Kurve paa Fladen afgrænse et saadant Fladestykke, at dette ved Tangentplanen Π i P deles i 4 adskilte Dele, som afvekslende falder paa den ene og den anden Side af Tangentplanen. I Fig. 8 (S. 21) er Π sammenfaldende med Tegneplanen, og de 4 Fladestykkers Projektion paa denne begrænses af de to Kurvegrene k_1 og k_2, hvori Tangentplanen skærer Fladen; disse Kurvers Tangenter i P er de to Hovedtangenter h_1 og h_2. De 4 Dele er betegnet med I, II, III, IV; I og III ligger f. Eks. over Tegneplanen, medens II og IV ligger under den. Det er da klart, at den punkterede Del af h_1 skjules af Fladen, medens den fuldt optrukne Del af h_1 ligger paa den synlige Side af Fladen. Tangenten h_1 gaar altsaa, idet den passerer Røringspunktet P, over fra den ene Side af Fladen til den anden, og den kaldes derfor ogsaa en Vendetangent til Fladen.

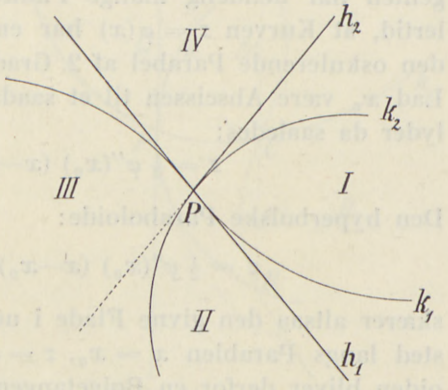


Fig. 9.

Anderledes gaar det, naar Kurvegrenen k_1 i P har et Vendepunkt (Fig. 9). Saa ligger Tangenten h_1 til k_1 i P helt paa den ene Side af Fladen og kaldes da en Støttetangent.

[1]) Vi bygger her paa den almindelige Sætning, at en ordinær Kurve uden Vendepunkter er en simpel Kurve (se Forf.s Afhandl. Contribution à la géométrie infinitésimale de la courbe réelle. Oversigten 1911).

28. Foruden disse 2 Tilfælde kan der endnu indtræffe det Tilfælde, hvor en Hovedtangent er en Bølgetangent, d. e. den har uendelig mange Punkter, men ikke noget sammenhængende Stykke, fælles med Fladen i Omegnen af Røringspunktet, som da siges at være et Bølgepunkt.

Endelig maa det nævnes som en Mulighed, at Hovedtangenten helt eller delvis kan ligge paa Fladen, idet en af Kurvegrenene k_1 eller k_2 kan blive retlinet, i hvert Fald i Omegnen af P.

Med Hensyn til Muligheden for Bølgepunkters og Bølgetangenters Forekomst skal vi oplyse gennem et Eksempel, at der gives Normflader, som er overalt tæt opfyldt af Bølgepunkter.

Vi vælger en Translationsflade med Ligningen

$$z = \varphi(x) - \tfrac{1}{2} y^2,$$

hvor $\varphi(x)$ er 2 Gange differentiabel og saaledes bestemt, at $\varphi''(x)$ bliver en positiv, kontinuert Funktion, som i det betragtede Interval har en overalt tæt Mængde Maxima og Minima. Kurven $z = \varphi(x)$ i XZ-Planen bliver da en konveks Bue, som i hvert Punkt har en bestemt oskulerende Parabel af 2. Grad med Akseretning z. Nu maa Kurven $z = \varphi'(x)$ have en overalt tæt Mængde af Vendepunkter, og som Følge deraf en overalt tæt Mængde af Bølgepunkter[1]), d. e. Punkter hvor Tangenten har uendelig mange Punkter fælles med Kurven. Heraf slutter man imidlertid, at Kurven $z = \varphi(x)$ har en overalt tæt liggende Mængde af Punkter, hvor den oskulerende Parabel af 2. Grad har uendelig mange Punkter fælles med Kurven. Lad x_0 være Abscissen til et saadant Punkt. Ligningen for Parablen i XZ-Planen lyder da saaledes:

$$z = \tfrac{1}{2} \varphi''(x_0)\ (x - x_0)^2 + \varphi'(x_0)\ (x - x_0) + \varphi(x_0).$$

Den hyperbolske Paraboloide:

$$z = \tfrac{1}{2} \varphi''(x_0)\ (x - x_0)^2 + \varphi'(x_0)\ (x - x_0) + \varphi(x_0) - \tfrac{1}{2} y^2$$

skærer altsaa den givne Flade i uendelig mange Parabler, som har et Fortætningssted langs Parablen $x = x_0$, $z = \varphi(x_0) - \frac{1}{2} y^2$, og enhver ret Linie paa Paraboloiden bliver derfor en Bølgetangent til den valgte Translationsflade. Vi har altsaa konstrueret en overalt ukonveks Flade, som indeholder en overalt tæt Mængde Punkter, hvis Hovedtangenter alle er Bølgetangenter. Og dog er den her forelagte Flade en Normflade. Man konstaterer dette ved at benytte de med XZ- og YZ-Planen parallele plane Snit som Frembringerkurver. I den sfæriske Afbildning vil disse svare til Storcirkelbuer, idet man langs de nævnte plane Snit kan lægge omskrevne Cylinderflader, hvis Frembringere er parallele med henholdsvis YZ- og XZ-Planen, og det ses straks at den sfæriske Afbildning bliver en-entydig, da ingen af Kurverne $z = \varphi(x)$, $z = -\frac{1}{2} y^2$ (i henholdsvis XZ- og YZ-Planen) har 2 parallele Tan-

[1]) Se Forf.s Afhandl.: Contribution à la géométrie infinitésimale de la courbe rèelle (Oversigten 1911) S. 481.

genter. Da endvidere de nævnte omskrevne Cylinderflader let ses at have overalt bestemt kontinuert varierende Krumning ($\neq 0$ og ∞), saa at ogsaa Flexionerne langs de 2 Kurverækker er bestemt og kontinuert varierende samt forskellige fra 0 og ∞, er det hermed fuldstændig godtgjort, at Fladen opfylder alle de til en Normflade stillede Betingelser.

29. Vi gaar nu over til at undersøge Fladens Parallelprojektion i det Tilfælde, hvor der i et Punkt P af Fladen findes en Hovedtangent t, som er Sestraale, idet vi foreløbig forudsætter, at der ikke findes noget andet Punkt paa Fladen, som frembyder denne Egenskab. Vi tilføjer, at vi efter sidstnævnte Forbehold paa Forhaand har udelukket det Tilfælde, hvor Fladen indeholder et ret Liniestykke i Sestraalernes Retning. Der bliver derefter 3 Hovedtilfælde at undersøge:

I. Hovedtangenten t er en Vendetangent.

I Fig. 10 forudsættes som tidligere, at Tangentplanen Π i P falder i Tegneplanen. Dens Skæringskurve med Fladen har Grenene k_1 og k_2, og t antages at være Tangent til den første af disse. Da t skal være en Vendetangent til Fladen, maa Kurven k_1 i Omegnen af P ligge paa samme Side af t. Da t er konjugeret med sig selv, véd man, at Tangenten i P til den Kurve r paa Fladen, som er konjugeret med Retningen t maa falde sammen med t. Paa den nævnte Kurve r lader sig nu afgrænse to Buer PM og PN, som i P har modsat rettede Halvtangenter, saaledes at en vilkaarlig Plan Γ, som lægges parallel med t og $\perp \Pi$, ikke skærer nogen af Buerne PM og PN i mere end eet Punkt; var der nemlig 2 Skæringspunkter S og T f. Eks. med Buen PM, saa vilde der paa den Bue ST, som derved afgrænses paa Buen PM, være mindst eet Punkt U, i hvilket Tangenten u til Kurven r var parallel med Γ; da nu imidlertid en ret Linie u_1, som gaar gennem U og er parallel med t, ligger i Tangentplanen til Punktet U (fordi U ligger paa Kurven r), og da denne Tangentplan, i hvert Fald for en tilstrækkelig lille Omegn af P ikke kan falde sammen med Γ, som jo var $\perp \Pi$, saa maatte altsaa u_1 og u falde sammen, d. v. s. u vilde være Tangent til Kurven r og samtidig være parallel med t, hvilket maatte medføre, at den var en Hovedtangent, hvilket strider imod den Forudsætning vi gjorde, at der ikke var andre Punkter end P, hvor en Hovedtangent var Sestraale.

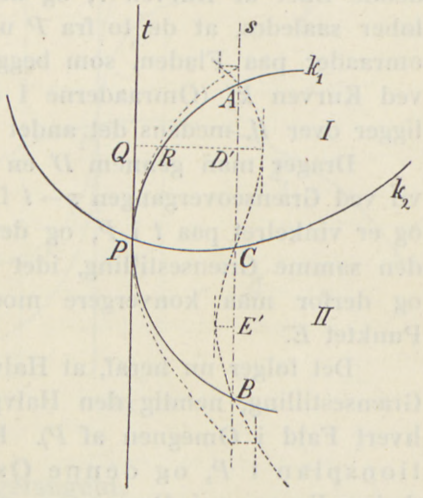


Fig. 10.

Efter at have indset Rigtigheden af den nævnte Paastand angaaende de to fra P udgaaende Buer PM og PN paa Kurven r, fortsætter vi Undersøgelsen af denne

Kurve saaledes: En ret Linie s parallel med t lægges saaledes, at den skærer k_1, og naar Afstanden fra t vælges under en vis passende Grænse, vil man kunne opnaa, at enhver dertil svarende Stilling af s skærer k_1 i 2 og kun 2 Punkter, medens den skærer k_2 i et enkelt Punkt. Flere Skæringspunkter kan der ikke blive Tale om; ellers maatte nemlig en Plan Γ, som lægges gennem s vinkelret paa Π skære Fladen i en Kurve, der havde mere end 3 Punkter fælles med s, og paa denne Kurve maatte der da være mere end 2 Punkter, hvis Tangenter var parallele med s, og altsaa ogsaa parallele med t, og Planen Γ vilde da skære r i mere end 2 Punkter (hvor lille man end valgte Omegnen om P); men dette strider imod, hvad ovenfor er godtgjort.

Da nu altsaa Skæringskurven mellem Planen Γ og Fladen indeholder 2 Punkter A og B af k_1 og et Punkt C af k_2, og da Buerne AC og CB af nævnte Skæringskurve indeholder mindst 2 Punkter (hver eet) D og E (disse Punkter er paa Figuren fremstillede ved deres Projektioner D' og E' paa Tegneplanen), hvis Tangenter er parallele med t, og som altsaa hører med til Kurven r, saa ses det, at disse Punkter D og E ved Grænseovergangen $s \rightarrow t$ maa gennemløbe to i P sammenstødende Buer af Kurven r, og det ses da tillige, at Kurven r i Omegnen af P forløber saaledes, at de to fra P udgaaende Buer af Kurven falder i saadanne Naboomraader paa Fladen, som begge begrænses af Kurven k_1 og skilles fra hinanden ved Kurven k_2 (Omraaderne I og II paa Figuren). Det ene af disse Omraader I ligger over Π, medens det andet falder under Π.

Drager man gennem D' en Linie $D'Q \perp t$ og skærer denne Linie k_1 i R, saa vil ved Grænseovergangen $s \rightarrow t$ Linien RD konvergere mod en Linie, der ligger i Π og er vinkelret paa t i P, og den rette Linie QD vil da samtidig konvergere mod den samme Grænsestilling, idet Vinklen RQD er mindre end Nabovinklen til QRD og derfor maa konvergere mod Nul. En ganske lignende Betragtning gælder Punktet E.

Det følger nu heraf, at Halvplanerne $t(D)$ og $t(E)$ konvergerer mod en fælles Grænsestilling, nemlig den Halvplan i Π, som begrænses af t og indeholder k_1 (i hvert Fald i Omegnen af P). Kurven r har altsaa en bestemt Oskulationsplan i P, og denne Oskulationsplan falder sammen med Π; den deler Kurven i Omegnen af P i to adskilte Dele. Fremdeles har de to fra P udgaaende modsat rettede Grene af r fælles Oskulationshalvplan; denne Oskulationshalvplan indeholder Kurven k_1 (i hvert Fald i Omegnen af P).

Heraf ser man, at den Cylinderflade, som har Ledekurve r og Frembringerretning t, har samme Tangentplan som Fladen i P (ligesom i de øvrige Punkter af r), samt at Fladens Parallelprojektion i Retningen t ind paa en vilkaarlig Plan vil faa en Spids af første Art i Projektionen af P; Halvtangenten i denne Spids bliver Sporet for den nævnte Oskulationshalvplan.

Den nævnte Cylinderflade, den om Fladen omskrevne Cylinderflade med Frem-

bringerretning t, faar en Skæringskurve med Fladen, som i Omegnen af P projiceres paa Tegneplanen i Mellemrummene mellem t og k_1, og som derfor berører t og k_1 i P. Dette ses umiddelbart af Figuren, idet den Kurve *ADCEB*, hvori Planen gennem $s \perp \Pi$ skærer Fladen, er tegnet i Nedlægning i Tegneplanen, og Tangenterne i D og E skærer Kurven i 2 Punkter af den søgte Kurve.

Cylinderfladens Røringskurve r og dens Skæringskurve med Fladen vil altsaa mødes i P og have samme Tangent i dette Punkt.

2. Tangenten t er en Støttetangent.

Dette Tilfælde behandles paa ganske lignende Maade som det foregaaende, og det er derfor unødvendigt at gaa ind paa Enkelthederne. Vi nøjes med at henvise til Fig. 11, hvor Projektionen r' af den omskrevne Cylinders Røringskurve r med Fladen er tegnet. Kurven r forløber her i Fladedelene I og III og har 2 modsat rettede Oskulationshalvplaner, hvilke tilsammen udgør Fladens Tangentplan Π. De to fra P udgaaende modsat rettede Buer paa r ligger nu paa samme Side af Π.

Parallelprojektionen af Fladen i Retningen t ind paa en Plan vil efter dette frembyde et simpelt Konvekspunkt i det til P svarende Punkt, og Tangenten til Konturen bliver Sporet for Tangentplanen Π.

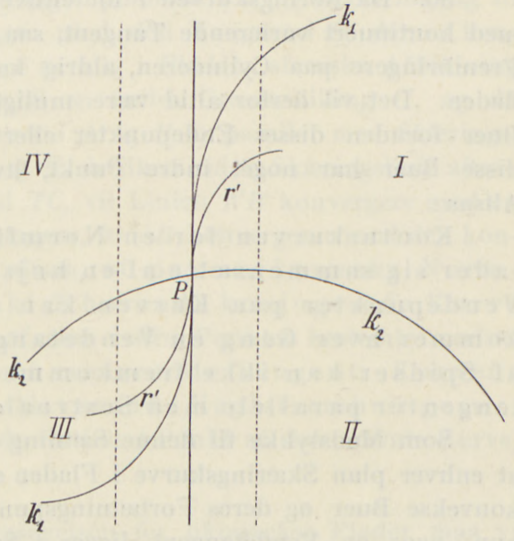


Fig. 11.

3. Tangenten t er en Bølgetangent.

Da t i dette Tilfælde i Omegnen af P har uendelig mange Punkter fælles med Fladen, altsaa ogsaa med k_1, vil k_1 i Omegnen af P indeholde uendelig mange Punkter hvis Afstande fra t, disse Afstande regnede med Fortegn, er Maksimums- eller Minimumsværdier, idet der blandt disse Værdier findes uendelig mange positive og uendelig mange negative Værdier, eller i hvert Fald, hvis det ene Fortegn mangler, uendelig mange med det andet Fortegn samt uendelig mange med Værdien Nul. I de nævnte Punkter af k_1 er Tangenterne parallele med t, og Punkterne hører saaledes med til den Kurve r, der er konjugeret til Retningen t. Om denne Kurve r kan saa heraf drages den Slutning, at dens Projektion paa Planen Π maa indeholde uendelig mange Punkter, hvis Afstande fra t, disse Afstande regnede med

Fortegn, er Maksimums- eller Minimumsværdier. Men dette vil efter den under 1. ovenfor anstillede Betragtning medføre, at Tangenterne til r i disse Punkter er Hovedtangenter og parallele med t, saa at der i Omegnen af P vilde være uendelig mange Punkter, hvor en Hovedtangent var parallel med t, hvilket strider mod vore Forudsætninger. Altsaa:

Ved en Parallelprojektion, hvor højst et endeligt Antal Hovedtangenter er Sestraaler, opstaar der som Kontur for Normfladen en Kurve uden Vendepunkter, som er sammensat af et endeligt Antal konvekse Buer. Paa denne Kurve findes en Spids, hver Gang en Vendetangent til Fladen er Sestraale. Konturens Tangenter er Spor for Fladens Tangentplaner i de tilsvarende Punkter.

30. Da Røringskurven r for enhver omskreven Cylinder er en ordinær Kurve med kontinuert varierende Tangent, saa kan de Tangenter til denne Kurve, som er Frembringere paa Cylinderen, aldrig komme til at ligge overalt tæt paa Cylinderfladen. Det vil derfor altid være muligt at inddele r i en højst aftællelig Mængde Buer foruden disses Endepunkter eller Fortætningspunkter, saaledes at ingen af disse Buer har noget indre Punkt, hvis Tangent er Frembringer i Cylinderen. Altsaa:

Konturkurven for en Normflade i en hvilken som helst Retning lader sig sammensætte af en højst aftællelig Mængde konvekse Buer. Vendepunkter paa Kurven kan aldrig forefindes. En Spids fremkommer hver Gang en Vendetangent er Sestraale, og en Ophobning af Spidser kan ikke fremkomme uden ved en Ophobning af Hovedtangenter parallele med Sestraaleretningen.

Som Modstykke til denne Sætning erindrer vi om det tidligere fundne Resultat, at enhver plan Skæringskurve i Fladen er sammensat af en højst aftællelig Mængde konvekse Buer og deres Fortætningspunkter og Endepunkter; Vendepunkt opstaar kun, naar en Vendetangent ligger i Snitplanen, og Ophobning af Vendepunkter finder kun Sted ved en Ophobning af Hovedtangenter i Snitplanen.

Ved vore Undersøgelser over Normfladens Projektion har vi indskrænket os til Betragtning af Parallelprojektion; det vil imidlertid, som vi skal se, være meget let at udvide vore Sætninger til almindelig Centralprojektion.

VI. Omskrevne Kegleflader.

31. En Kegleflade siges at være omskreven om en Flade, naar alle dens Frembringere er Tangenter til denne. Skal Keglefladen bestemmes saaledes, at den faar et givet Toppunkt T, vil det altsaa komme an paa at drage Tangenter til Fladen gennem dette Punkt. Røringspunkterne for disse Tangenter vil nu, naar den givne Flade er en Normflade, vise sig at danne en Kurve (den til T hørende

konjugerede Kurve). Det Tilfælde, da T er uendelig fjernt, er undersøgt i det foregaaende. Vi betragter nu det almindelige Tilfælde, hvor T er et Punkt i endelig Afstand.

32. De konvekse Flader behandles let; har man nemlig en gennem T gaaende Tangent med Røringspunkt P, kan man ved en Plan gennem T afgrænse en Kalot paa Fladen, som indeholder Punktet P, og det er da klart, at alle de Halvlinier, som udgaar fra T og skærer eller rører denne Kalot, udfylder et konvekst konisk Rum, hvis ikke-plane Begrænsning straks vil give den søgte Kegleflade. Alle Røringspunkterne for denne Kegles Frembringere udgør en sammenhængende Kurve, (den til T konjugerede Kurve inden for den omtalte Kalot), som deler Kalotten i to adskilte Dele. Naar 2 Punkter A og B af denne Kurve nærmer sig til en fælles Grænsestilling C, vil Skæringslinien mellem Tangentplanerne i A og B nærme sig til Linien TC, og Linien AB vil da konvergere mod den Tangent i C, der er konjugeret til TC; de to Punkter A og B svarer nemlig i Fladens sfæriske Afbildning til to Punkter A' og B', der konvergerer mod en fælles Grænsestilling C', og da Skæringslinien mellem Fladens Tangentplaner i A og B er parallel med Skæringslinien mellem Kuglens Tangentplaner i A' og B', hvilken sidste Skæringslinie altsaa maa konvergere mod en Linie parallel med TC, vil Linien $A'B'$ konvergere mod en Tangent til Kuglen $\perp TC$, hvoraf netop fremgaar, at AB konvergerer mod den konjugerede Tangent til TC. Herved ses det altsaa, at paa en konveks Normflade vil den til et vilkaarligt Punkt T hørende konjugerede Kurve være ordinær (d. e. den har i ethvert af sine indre Punkter bestemte modsat rettede Halvtangenter) og have kontinuert varierende Tangent. Kurvens Tangenter er konjugerede med de tilsvarende Keglefrembringere.

At Keglefladen berører den givne Flade i ethvert Punkt af den nævnte Kurve, er derefter umiddelbart indlysende.

33. For at kunne gennemføre Undersøgelsen for ukonvekse Flader maa vi forudskikke følgende

Hjælpesætning: Naar 2 Punkter Q_1 og Q_2 paa Fladen konvergerer mod en fælles Grænsestilling P saaledes, at Linien Q_1Q_2 konvergerer mod en Tangent t i P, der ikke er Hovedtangent til Fladen, da maa Skæringslinien mellem Tangentplanerne i Q_1 og Q_2 konvergere mod en Grænsestilling, der gaar gennem P.

I modsat Fald var det nemlig muligt at lade Q_1 og Q_2 gennemløbe saadanne Fundamentalrækker, at den nævnte Skæringslinie fik en Grænsestilling s, der ikke gik gennem P, og dette vilde medføre, at Skæringskurven mellem Fladen og en Plan Γ lagt gennem Q_1 og Q_2 og $\perp$ Tangentplanen Π i P vilde have saadanne Tangenter i Q_1 og Q_2, at deres Skæringspunkt S ved Grænseovergangen ikke konvergerede mod P. Da nu Diametren $2R$ i $\triangle Q_1Q_2S$'s omskrevne Cirkel kan udtrykkes ved:

$$2R = \frac{Q_1 S}{\sin (Q_1 Q_2 S)},$$

og da Tælleren i denne Brøk ikke konvergerer mod Nul, medens Nævneren gør det, vil $2R$ vokse i det uendelige.

Dette vilde imidlertid betyde, at den omtalte plane Kurves Normaler i Q_1 og Q_2 vilde skære hinanden i et Punkt, der ved Grænseovergangen fjerner sig i det uendelige, og dette vilde altsaa medføre, at et Normalsnit gennem Grænsestillingen t for $Q_1 Q_2$ i P vilde have uendelig stor Krumningsradius, men dette er umuligt, naar t ikke er Hovedtangent. Derved er Hjælpesætningen altsaa bevist.

Den Grænsestilling, hvortil Skæringslinien mellem Tangentplanerne nærmer sig, maa saa naturligvis være den til t konjugerede Tangent i Punktet P.

34. Lad os nu antage, at Punktet T (forskelligt fra P) er givet saaledes, at TP er Tangent med Røringspunkt P, men ikke nogen Hovedtangent (Fig. 12). Vi søger den omskrevne Kegle med Toppunktet T. Gennem t drages en Linie, der skærer Kurverne k_1 og k_2 (de fra det foregaaende kendte Betegnelser) i A og B. En Plan Γ lægges gennem AB vinkelret paa Tangentplanen i P. Γ skærer Fladen i en Bue AB, til hvilken man, naar A og B er beliggende inden for en passende Omegn af P, kan drage en Tangent TQ fra T (med Røringspunkt Q); og det kan vises, at man — stadig under Forudsætning af, at man betragter et passende lille Fladeomraade om P — kan gaa ud fra, at der ikke kan drages mere end een Tangent fra T. Hvis der nemlig var 2 Tangenter, med Røringspunkter Q_1 og Q_2 paa Buen AB, da vilde man ved Grænseovergang til P faa den rette Linie $Q_1 Q_2$ til at gaa mod Grænsestillingen TP, medens Tangentplanerne i Q_1 og Q_2 maatte skære hinanden i en Linie, der stadig gaar gennem T, og hvis Grænsestilling derfor ogsaa maatte gaa gennem T, og som Følge deraf (efter Hjælpesætningen ovenfor) falde sammen med TP. Men dette er umuligt, da TP ikke er nogen Hovedtangent.

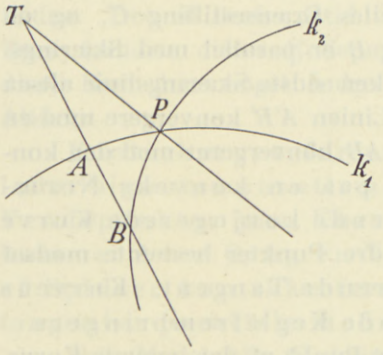


Fig. 12.

Man kan altsaa altid afgrænse et saadant Fladeomraade omkring P, at der under Grænseovergangen inden for dette Omraade ikke fra T kan drages mere end een Tangent til Buen AB. Røringspunktet Q_1 for denne Tangent vil nu ved Grænseovergangen mod P gennemløbe en Jordanbue, saaledes at Halvlinien PQ_1 konvergerer mod en Grænsestilling, der er harmonisk forbundet med TP med Hensyn til Hovedtangenterne i P. Dette vises paa ganske lignende Maade som i det specielle Tilfælde, hvor T er uendelig fjernt (24).

Af denne Betragtning fremgaar det, at naar Punktet T ikke ligger paa nogen Hovedtangent, vil den til T konjugerede Kurve paa Fladen i

ethvert af sine Punkter P have en bestemt Tangent med modsat rettede Halvtangenter, og denne Tangent er konjugeret med den rette Linie PT.

Den omskrevne Kegle med T som Toppunkt bestemmes ved den omtalte Kurve som Ledekurve, og man ser da umiddelbart, at Keglen har samme Tangentplan som Fladen i ethvert Punkt af denne Kurve.

35. Vi gaar derefter over til at betragte det Tilfælde, hvor T ligger paa en Hovedtangent t med Røringspunkt P uden at være beliggende paa Fladen. Tangentplanen Π i P antages som tidligere sammenfaldende med Tegneplanen (Fig. 13). Den skærer Fladen i Kurvegrenene k_1 og k_2. Tangenten til k_1 i P er den nævnte Hovedtangent t; den antages foreløbig at være en Vendetangent.

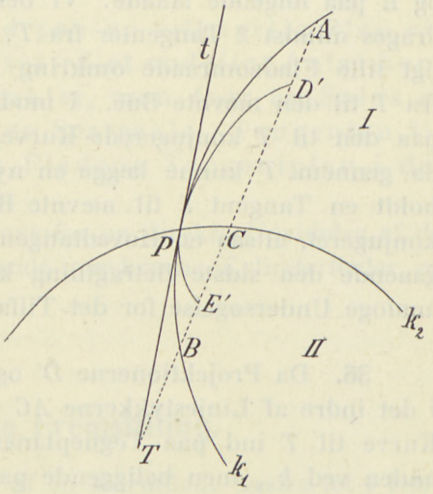


Fig. 13.

Forudsætter man nu, at der foruden P kun findes højst et endeligt Antal Fladepunkter, der sender en Hovedtangent igennem T, vil det være muligt omkring P at afgrænse et saadant Fladeomraade, at der inden for dette ikke findes noget andet Punkt end P, der sender en Hovedtangent gennem P. Og vi indskrænker da vore Betragtninger til et saadant Omraade.

Gennem T drages en Linie, der skærer k_1 i A og B, k_2 i C, og gennem denne Linie lægges en Plan $I' \perp \Pi$; denne Plan skærer Fladen i en Bue ACB, til hvilken man kan drage mindst 2 Tangenter fra T, een med Røringspunkt D paa Buen AC, og en anden med Røringspunkt E paa Buen CB. Naar den rette Linie TAB konvergerer mod t, vil D og E konvergere mod P. Efter det foregaaende véd man nu, at den konjugerede Kurve til T i Punktet D har en Tangent (med modsat rettede Halvtangenter), der er konjugeret med TD, og det tilsvarende gælder om Punktet E. Da konjugerede Linier i et Punkt varierer saaledes paa Fladen, at naar Punktet varierer kontinuert, og den ene Linie gennem Punktet ligesaa, vil den anden ogsaa variere kontinuert, følger allerede heraf, at ved Grænseovergangen mod P vil Tangenterne til den til T hørende konjugerede Kurve i D og E konvergere mod t, saa at t maa være Tangent til den konjugerede Kurve i P. Men vi kan komme videre i Undersøgelsen af denne Kurve i Omegnen af P. Vælger vi 2 aldeles vilkaarlige Punkter Q og R paa Kurven i Omegnen af P og lader vi dem konvergere mod P paa vilkaarlig Maade, blot Punkterne stadig er forskellige og stadig ligger paa den betragtede Kurve, kan det bevises, at Punkternes Forbindelseslinie QR i alle Tilfælde maa konvergere mod t. Dette følger i Virkeligheden straks af den tidligere beviste Hjælpesætning (33); i Følge denne har

man nemlig, at dersom Linien QR havde en Grænsestilling t', forskellig fra t, da maatte Tangentplanerne i Q og R (hvilke Tangentplaner jo stadig gaar gennem T) skære hinanden i en Linie, hvis Grænsestilling maatte gaa gennem P; sidstnævnte Grænsestilling skulde tillige gaa gennem T, altsaa falde sammen med t, men den skulde ogsaa være konjugeret med t', hvilket altsaa vilde føre til en Modsigelse.

Vi har altsaa bevist, at ingen Grænsestilling for Linien QR kan være forskellig fra t. I Omegnen af P maa derfor den til T konjugerede Kurve udgøre en sammenhængende Bue, bestaaende af to fra P udgaaende Jordanbuer med Tangenten t og modsat rettede Halvtangenter i P.

Vi kan nu endvidere supplere Undersøgelsen ovenfor angaaende Punkterne D og E paa følgende Maade: Vi bemærkede, at der til Buen ACB i Planen Γ kunde drages mindst 2 Tangenter fra T; vi kan her tilføje, at der inden for et tilstrækkeligt lille Fladeomraade omkring P ikke kan være Tale om flere end 2 Tangenter fra T til den nævnte Bue. I modsat Fald maatte nemlig Planen Γ afskære en Bue paa den til T konjugerede Kurve, en Bue, som ikke indeholdt P, og man maatte da gennem T kunne lægge en ny Plan Γ'' som var vinkelret paa Π og som indeholdt en Tangent t' til nævnte Bue, forskellig fra t. Men t' maatte da blive selvkonjugeret, altsaa en Hovedtangent gaaende gennem T, hvilket var udelukket. (Angaaende den sidste Betragtning kan man sammenligne den tidligere gennemførte analoge Undersøgelse for det Tilfælde da T er uendelig fjernt (29)).

36. Da Projektionerne D' og E' af Punkterne D og E paa Π (se Fig. 13) ligger i det indre af Liniestykkerne AC og BC, ses det, at Projektionen af den konjugerede Kurve til T ind paa Tegneplanen bestaar af 2 Buer PD' og PE' adskilte fra hinanden ved k_2, men beliggende paa samme Side af k_1 (naar t stadig forudsættes at være en Vendetangent). Kurven DPE forløber altsaa i de to Fladedele I og II. Ligesom tidligere (29) viser man derefter, at Kurven i P har en bestemt Oskulationshalvplan, nemlig den Halvplan, der begrænses af t og indeholder Kurven k_1 (i hvert Fald i Omegnen af P), og at Oskulationsplanen, der falder sammen med Fladens Tangentplan Π, deler Kurven i Omegnen af P i de to adskilte Buer PD og PE, een paa hver Side af Planen.

Betydningen heraf for den omskrevne Kegleflade med Toppunkt T er indlysende: Keglen har langs t en skarp Kant, idet 2 Dele af Keglen mødes i Frembringeren t, saaledes at de har fælles Tangenthalvplan og ligger paa modsat Side af denne.

Er t en Støttetangent, bliver Resultaterne noget anderledes: Buerne PD' og PE' ligger paa modsat Side af k_1 og Kurven DPE krydser altsaa k_1 paa Fladen, samtidig med, at den berører den i P. Kurven har nu to modsatte Oskulationshalvplaner i P, og Oskulationsplanen, der naturligvis fremdeles falder sammen med Fladens Tangentplan Π, vil have Kurven liggende paa samme Side af Planen i Omegnen af P.

Er endelig t en Bølgetangent, kan vi ved et lignende Ræsonnement som det

vi tidligere anvendte i det specielle Tilfælde, hvor T er uendelig fjernt, indse, at der gennem T gaar uendelig mange Hovedtangenter med Ophobning i t.

Vore Resultater kan altsaa sammenfattes i følgende Sætning:

Naar der fra et Punkt T, som ikke ligger paa Fladen, højst udgaar et endeligt Antal rette Linier, der er Hovedtangenter for et endeligt Antal Punkter paa Fladen, vil den omskrevne Kegleflade med T som Toppunkt røre Fladen i ethvert Punkt af den til T konjugerede Kurve. Keglefladen vil være uden Singulariteter (overalt konveks) langs de Frembringere der ikke er Vendetangenter; langs de Keglefrembringere, der er Vendetangenter, vil der derimod dannes en skarp Kant.

Fladens Centralprojektion fra T ind paa en vilkaarlig Plan vil begrænses af en Kurve, der er sammensat af et endeligt Antal konvekse Buer. Kurven har ingen Vendepunkter, men faar en Spids af første Art, hver Gang en Vendetangent er Sestraale. Tangenten til Konturen er i alle Tilfælde Sporet for Fladens Tangentplan i det tilsvarende Punkt.

Som man ser, staar vi nu i Virkeligheden overfor en direkte Udvidelse af de Resultater, som vi tidligere har udledet angaaende omskrevne Cylinderflader og Konturdannelse ved Parallelprojektion.

VII. Normfladers analytiske Fremstilling.

37. Den i det foregaaende givne Definition af en Normflade sættes let i Forbindelse med den sædvanlige analytiske Parameterfremstilling. Naar en Flade i et retvinklet Koordinatsystem xyz fremstilles ved Ligninger af Formen

$$x = x(u, v),\ y = y(u, v),\ z = z(u, v),$$

har man 2 Kurvesystemer (Frembringerkurver) paa Fladen, eftersom man sætter u eller v lig en Konstant. Saafremt disse Kurvesystemer, i hvert Fald inden for tilstrækkelig smaa Omraader omkring hvert Punkt, opfylder de i 1 nævnte Betingelser, vil Fladen inden for det betragtede Omraade være et simpelt Fladestykke. Saafremt yderligere de i 9 nævnte Betingelser er til Stede, har vi med en Normflade at gøre, og de i det foregaaende angivne Resultater vil da kunne komme til Anvendelse paa den forelagte Flade.

38. For at alle disse Betingelser skal være til Stede, vil det være tilstrækkeligt, at

1) alle Differentialkvotienter af 2den Orden af Funktionerne $x(u, v)$, $y(u, v)$, $z(u, v)$ eksisterer og er kontinuerte Funktioner af (u, v).

2) De kendte Differentialformer for Fladen:

$$E du^2 + 2 F du dv + G dv^2,$$
$$D du^2 + 2 D' du dv + D'' dv^2,$$

er overalt forskellige fra Nul, altsaa

$$EG - F^2 \neq 0, \quad DD'' - D'^2 \neq 0.$$

Heraf følger nemlig for det første, at man ikke kan have $\frac{\partial x}{\partial u} = 0, \frac{\partial y}{\partial u} = 0, \frac{\partial z}{\partial u} = 0$ samtidig, og analogt for den anden Parameter v, samt at man heller ikke kan have

$$\frac{\partial x}{\partial u} : \frac{\partial y}{\partial u} : \frac{\partial z}{\partial u} = \frac{\partial x}{\partial v} : \frac{\partial y}{\partial v} : \frac{\partial z}{\partial v},$$

hvorved man indser, at hver af Parameterkurverne har modsat rettede Halvtangenter, og at de to Parameterkurver, der udgaar fra Punktet (u, v) ikke kan have samme Tangent. At Parameterkurverne inden for tilstrækkelig snævre Omraader er uden Dobbeltpunkter, følger af, at Tangenten varierer kontinuert. At 2 Parameterkurver af modsat Art inden for et tilstrækkeligt lille Fladeomraade højst har eet Punkt fælles, følger deraf, at man ellers maatte have et Punkt P paa Fladen, i Nærheden af hvilket 2 Parameterkurver havde 2 Skæringspunkter, saaledes, at man ved en Grænseovergang kunde faa Parameterkurverne til at røre hinanden i P, idet de to Skæringspunkter samtidig kunde konvergere mod P.

Af disse Betragtninger følger, at Fladen i Omegnen af ethvert af sine Punkter er en simpel Flade.

Dernæst kan man vise, at Betingelsen

$$DD'' - D'^2 \neq 0$$

udelukker Ophobning af Punktpar med indbyrdes parallele Tangentplaner i Omegnen af samme Punkt P paa Fladen. En saadan Ophobning maatte nemlig medføre, at der i P eksisterede en Retning $du : dv$, for hvilken Differentialerne af Normalens Retningscoss. X, Y, Z var Nul, altsaa:

1) enten $$\frac{\partial X}{\partial u} : \frac{\partial Y}{\partial u} : \frac{\partial Z}{\partial u} = \frac{\partial X}{\partial v} : \frac{\partial Y}{\partial v} : \frac{\partial Z}{\partial v}$$

2) eller $$\frac{\partial X}{\partial u} = \frac{\partial Y}{\partial u} = \frac{\partial Z}{\partial u} = 0$$

eller de analoge Ligninger for Parameteren v.

Men disse Betingelser vilde i alle Tilfælde medføre

$$DD'' = D'^2.$$

Endelig ses det, at de til Fladens Frembringerkurver svarende Kurver i den sfæriske Afbildning opfylder de i 1 nævnte Betingelser (inden for tilstrækkelig smaa Fladeomraader). De sfæriske Billeder af Parameterkurverne fremstilles nemlig ved

$$x = X,\ y = Y,\ z = Z,$$

for henholdsvis u og v lig en Konstant, og da $\frac{\partial X}{\partial u}, \frac{\partial Y}{\partial u}, \frac{\partial Z}{\partial u}$ ikke samtidig kan være Nul, lige saa lidt som $\frac{\partial X}{\partial v}, \frac{\partial Y}{\partial v}, \frac{\partial Z}{\partial v}$ kan være det, ses det at de nævnte sfæriske Kurver maa have overalt modsat rettede kontinuert varierende Halvtangenter.

At Fladen har en bestemt Flexion langs hver Frembringerkurve, ses ved, at man opskriver Udtrykket for Flexionen. For Parameterkurven v = konst. har man Flexionen f_u bestemt ved:

$$f_u^2 = \frac{\left(\frac{\partial X}{\partial u}\right)^2 + \left(\frac{\partial Y}{\partial u}\right)^2 + \left(\frac{\partial Z}{\partial u}\right)^2}{\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)^2};$$

da nu $DD''-D'^2 \neq 0$, kan Tælleren i dette Udtryk ikke blive 0, og da $EG-F^2 \neq 0$, kan Nævneren heller ikke blive 0, saa at f_u hverken kan blive 0 eller ∞. Herved ses det da, at Fladen under de nævnte Betingelser inden for tilstrækkelig smaa Omraader er en Normflade.

39. Har man omvendt opgivet en Normflade, vil man altid kunne finde en saadan analytisk Fremstilling af Fladen, at ovennævnte Betingelser er opfyldt. Man vælger et retvinklet Koordinatsystem xyz, hvor z-Aksen ikke er parallel med nogen Tangentplan til Fladen, og hvor ingen af Hovedtangenterne er parallele med xz-Planen eller med yz-Planen, hvilken sidste Betingelse paa Grund af Hovedtangenternes kontinuerte Variation i hvert Fald altid kan opfyldes inden for tilstrækkelig smaa Fladeomraader. I dette Koordinatsystem vil det betragtede Fladeomraade kunne fremstilles ved en Ligning af Formen $z = f(x, y)$, og plane Snit parallele med xz-Planen og yz-Planen kan benyttes som Frembringerkurver; da disse har kontinuert varierende Krumning ($\neq \infty$), ses det straks, at $r = \frac{\partial^2 z}{\partial x^2}$ og $t = \frac{\partial^2 z}{\partial y^2}$ er endelige, bestemte, kontinuert varierende Funktioner af (x, y). Endvidere kan man bevise, at det samme vil gælde om

$$s = \frac{\partial\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)}{\partial y} = \frac{\partial\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)}{\partial x};$$

lad nemlig P og P_1 være to Punkter paa en af Frembringerkurverne, f. Eks. paa en Kurve beliggende i en Plan parallel med yz-Planen, og lad Tangentplanerne i

disse Punkter være henholdsvis Π og Π_1. Lader man P_1 konvergere mod P, vil Retningen PP_1 gaa mod Tangenten t til Frembringerkurven i P, medens samtidig Skæringslinien mellem Π og Π_1 konvergerer mod den Retning, der bestemmes ved den konjugerede Tangent t_1 til t. Vi betegner den forsvindende Vinkel mellem Π og Π_1 ved ω, medens de forsvindende Vinkler mellem de 2 Planers Spor i henholdsvis yz- og xz-Planen betegnes med henholdsvis α og β; Buelængden PP_1 paa Frembringerkurven betegnes med σ. Da nu $\frac{\omega}{\sigma}$ gaar mod en endelig bestemt Grænseværdi ($\neq 0$), og da $\frac{\alpha}{\sigma}$ ligeledes gaar mod en endelig bestemt Grænseværdi (Frembringerkurvens Krumning i P), som ogsaa er forskellig fra Nul, saa maa $\frac{\alpha}{\omega} = \frac{\alpha}{\sigma} \cdot \frac{\sigma}{\omega}$ ogsaa gaa mod en endelig bestemt Grænseværdi $\neq 0$. Lægger man nu gennem P 2 Planer Π' og Π'_1 parallele med Π og Π_1, da vil disse nye Planer danne Rumvinklen ω med hinanden, og denne Rumvinkel skæres af yz-Planen i en Vinkel α, af xz-Planen i en Vinkel β, medens Rumvinklens Kant konvergerer mod t_1 (som efter vore Forudsætninger ikke kan være parallel med yz-Planen). Da nu $\frac{\alpha}{\omega}$ gaar mod en endelig bestemt Grænseværdi ($\neq 0$), ses det gennem en simpel elementær-stereometrisk Betragtning, at ogsaa $\frac{\beta}{\omega}$ gaar mod en endelig bestemt Grænseværdi, og det samme maa da gælde om $\frac{\beta}{\sigma}$, og herved ses det umiddelbart, at Differentialkvotienten

$$s = \frac{\partial\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)}{\partial y}$$

eksisterer, samt at den, da baade Flexionerne og de konjugerede Tangenter varierer kontinuert med P, ogsaa varierer kontinuert med P.

At Retningskoefficienten α for Hovedtangenternes Projektion paa xy-Planen bestemmes ved Ligningen

$$r + 2s\alpha + t\alpha^2 = 0,$$

vises derefter let; og naar denne Ligning overalt skal have reelle Rødder, maa man have

$$rt - s^2 < 0.$$

VIII. Regulære Fladestykker.

40. Som regulære Fladestykker vil vi betegne saadanne, som henhører under en af følgende 5 Typer:

A. Udfoldelige konvekse Fladestykker, som har en bestemt Flexion ($\neq 0$ og ∞) langs en Kurve, som skærer alle de retlinede Frembringere, og som

følgelig — hvad vi ikke her vil opholde os nærmere ved — har bestemte Flexioner i alle Retninger. Fremstillingen af Krumningsforholdene i Analogi med de foregaaende Udviklinger vil ikke frembyde nogen Vanskelighed.

B. Konvekse Normflader.

C. Den dobbelt-vindskæve Flade, d. e. den vindskæve Hyperboloide eller Paraboloide.

D. Vindskæve regulære Flader, d. e. vindskæve Normflader, som gennem hvert af sine Punkter har gaaende een og kun een retlinet Frembringer, medens den Hovedtangent, som ikke falder sammen med denne Frembringer, kun har eet Punkt fælles med Fladen.

E. Almindelige ukonvekse Normflader, hvor hver Hovedtangent kun har eet Punkt fælles med Fladen.

41. Vi vil nu navnlig undersøge de to sidste Typer, hvorved vi begynder med den sidste, almindelige Type, idet den anden da saa godt som uden videre kommer med som et specielt Tilfælde.

For at have en kort Betegnelse for den nævnte Fladetype, bruger vi i det følgende ligefrem Bogstavbetegnelsen i ovenstaaende Liste, idet vi taler om *E*-Flader.

En *E*-Flade indeholder ingen ret Linie. Fladen kan i et passende valgt retvinklet Koordinatsystem fremstilles ved en Ligning af Formen $z = f(x, y)$, hvor $f(x, y)$ har bestemte kontinuert varierende partielle Differentialkvotienter af 2. Orden:

$$r = \frac{\partial^2 z}{\partial x^2}, \quad s = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}, \quad t = \frac{\partial^2 z}{\partial y^2},$$

og hvor tillige $rt < s^2$. Vi betragter paa Fladen et indre Stykke, hvis Projektion paa xy-Planen er et konvekst (afsluttet) Omraade Ω. De følgende Bemærkninger angaar nu stadig det saaledes afgrænsede Fladestykke.

Projektionerne af Hovedtangentkurverne[1]) fremstilles ved Differentialligningen

$$r + 2s\frac{dy}{dx} + t\left(\frac{dy}{dx}\right)^2 = 0;$$

her er stadig $rt < s^2$, og Integralkurverne bliver da Kurver med bestemt kontinuert varierende Tangent og uden Spidser. De to Systemer betegnes som Hovedtangentkurver af 1ste henholdsvis 2den Art. To Hovedtangentkurver af samme Art har intet Punkt fælles, og to Hovedtangentkurver af modsat Art har højst eet Punkt fælles. Det sidste følger deraf, at man i Tilfælde af, at der eksisterede 2 fælles Punkter kunde variere den ene Kurve saaledes, at den kom til at berøre den anden, men dette er umuligt, da ovennævnte Differentialligning stadig maa give ulige store Værdier af $\frac{dy}{dx}$.

[1]) d. v. s. Kurver, hvis Tangenter alle er Hovedtangenter.

Ingen Hovedtangentkurve kan være lukket; ellers vilde den skæres af Hovedtangentkurver af den anden Art i mere end eet Punkt.

42. Hver Hovedtangent deles af sit Røringspunkt P i 2 Halv-Hovedtangenter, „een paa hver Side af Fladen"; Betydningen af sidstnævnte Udtryk fastlægges nøjagtig ved Valg af en positiv Retning paa en bestemt Fladenormal, og ved kontinuert Variation af denne med det tilhørende Punkt paa Fladen fastlægges paa denne Maade en positiv Normal for ethvert Punkt af Fladen. Dersom der nu paa en Halv-Hovedtangent i Punktet P findes et Punkt P_1 saaledes, at hvert Punkt af Liniestykket PP_1 ligger paa en positiv Halvnormal til Fladen, siger man at vedkommende Halvtangent ligger paa den positive Side af Fladen, i modsat Fald paa den negative Side. Lad nu p og q være 2 Halv-Hovedtangenter med Røringspunkter P og Q, og lad os antage, at de hører til Hovedtangentkurver af samme Art. Hvis det da er muligt ved kontinuert Variation paa Fladen at bringe P over i Q, samtidig med at Halvtangenten p, der under Variationen stadig skal vedblive at være Halv-Hovedtangent, kommer over i q, saa maa p og q ligge paa samme Side af Fladen; i modsat Fald vilde man nemlig kunne afsætte en konstant Længde ε paa den variable Halvlinie ud fra dennes Endepunkt saaledes, at det andet Endepunkt af denne Længde ved Overgangen fra p til q vilde gaa fra den ene Side af Fladen over paa den anden. Og da dette skulde gælde for en vilkaarlig lille Værdi ε, maatte der altsaa findes en Halv-Hovedtangent, som foruden sit Berøringspunkt havde endnu et Punkt fælles med Fladen, hvilket strider imod Forudsætningen.

43. Af denne lille Undersøgelse vil man nu kunne slutte, at der ikke paa Fladen kan findes nogen plan Kurve k, der frembyder et Ophobningspunkt R for Vendepunkter. I vilkaarlig Nærhed af R vilde der nemlig paa k altid kunne findes 2 Vendepunkter P og Q (Fig. 14), hvor Halvtangenterne p og q, svarende til et bestemt Omløb paa Kurven, dannede en Vinkel ε med hinanden, som altid kunde bringes under en vilkaarlig opgiven positiv Værdi, medens disse Halvtangenter dog samtidig var beliggende paa forskellig Side af k, altsaa ogsaa paa modsat Side af Fladen. Dette er imidlertid efter ovenstaaende Undersøgelse umuligt. Og den Betragtning, vi her har anstillet, kan, som man straks ser, føres endnu et Skridt videre, idet man kan opstille følgende Resultat: Naar en plan Bue k paa en E-Flade varierer kontinuert paa Fladen, saaledes, at dens Plan aldrig er Tangentplan eller konvergerer mod en

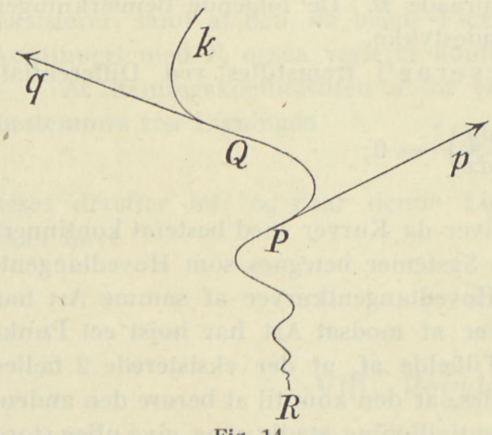


Fig. 14.

saadan, og naar k indeholder 2 variable Vendepunkter, da kan disse aldrig under Variationen konvergere mod en fælles Grænsestilling; og heraf følger da den vigtige Sætning:

Hver Tangentplan skærer Omegnen om Røringspunktet P i to gennem P gaaende konvekse Buer.

Var der nemlig et Vendepunkt paa en af de Buer, hvori Tangentplanen skærer Omegnen om P, f. Eks. paa Buen k_1 i Punktet P, saa vilde det være muligt at lade et Normalsnit i P variere saaledes, at det indeholdt 2 Vendepunkter, der begge konvergerede mod P, idet vedkommende Normalsnit kunde lægges gennem en Tangent, der foruden P endnu havde 2 paa modsat Side af P beliggende Punkter fælles med k_1, og som under Opretholdelse heraf konvergerede mod Tangenten til k_1 i P. Men dette er, som vi saa, uforeneligt med, at Fladen er en E-Flade.

Altsaa:

Paa en E-Flade er enhver Hovedtangent en Vendetangent.

44. Det er samtidig klart, at Fladen i en passende Omegn af P højst har 3 Punkter fælles med en ret Linie. Fandtes der nemlig 4 Skæringspunkter A, B, C, D med en ret Linie l, saa vilde en Plan gennem l parallel med Fladenormalen i P (for en passende Omegn om P) skære Fladen i en sammenhængende Kurve gennem A, B, C, D; men denne Kurve maatte jo saa have mindst 2 Vendepunkter paa Strækningen $ABCD$, og ved en Grænseovergang mod P vilde begge disse Vendepunkter konvergere mod P, hvilket er umuligt.

Vi har altsaa følgende Sætning:

Om hvert Punkt paa en E-Flade lader der sig afgrænse et Fladestykke, som ikke har mere end 3 Punkter fælles med nogen ret Linie.

Hele Fladen lader sig da naturligvis inddele i en aftællelig Mængde saadanne Fladestykker.

45. Vi gaar nu over til en nærmere Undersøgelse af Hovedtangentkurverne, og beviser først følgende Sætning:

Hovedtangentkurverne projiceres paa xy-Planen som overalt konvekse Kurver.

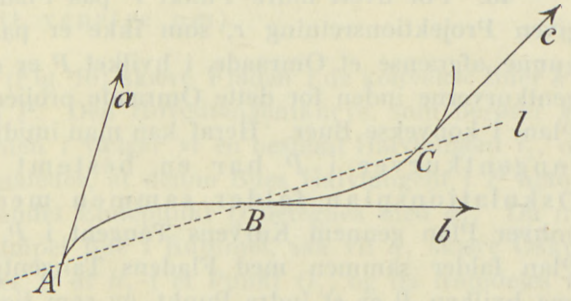


Fig. 15.

En sammenhængende Bue paa en Hovedtangentkurve vil nemlig projiceres paa xy-Planen i en Bue k, som af en vilkaarlig ret Linie l højst kan skæres i 2 Punkter. Var der nemlig 3 Skæringspunkter A, B, C (i denne Orden), saa vilde de til et vist Omløb paa Buen svarende fremadgaaende Halv-

tangenter a, b, c (Fig. 15) skiftevis ligge paa den ene og paa den anden Side af l (det Tilfælde, hvor l er Tangent i et af Punkterne, kan man aabenbart se bort fra, idet man i saa Fald kan variere l paa passende Maade). Hvis nu et Punkt P bevæger sig kontinuert paa Fladen saaledes, at dets Projektion paa xy-Planen gennemløber Linien l i Retningen ABC, saa vil ved denne Bevægelse en Halv-Hovedtangent i P efterhaanden passere Stillinger, hvis Projektioner paa xy-Planen er a, b, c; men den maa da ogsaa passere Stillinger, hvis Projektion falder paa l, een Gang for en Stilling af P, hvis Projektion falder mellem A og B, en anden Gang mellem B og C. Den plane Snitkurve i Fladen, hvis Projektion paa xy-Planen falder paa Linien l, vilde som Følge heraf faa Vendepunkter i de nævnte 2 Stillinger af P.

Fandtes der nu paa k et Vendepunkt, saa vilde man kunne variere l saaledes, at A, B, C, konvergerede mod samme Punkt, og de nævnte 2 Vendepunkter paa Snittet gennem l vilde da ogsaa konvergere mod samme Grænsestilling, men dette er umuligt (43). Altsaa er Hovedtangentkurvernes Projektioner overalt konvekse.

Idet vi stadig forudsætter, at den E-Flade, vi betragter, er projiceret paa xy-Planen i et konvekst endeligt Omraade Ω, kan vi tilføje følgende Bemærkninger:

Hver Hovedtangentkurves Projektion b paa xy-Planen udgør en konveks Bue, der forbinder 2 Randpunkter A, B af Ω med hinanden. Den maa nemlig sammen med den ene eller den anden af de to konvekse Buer AB, der hører med til Begrænsningen af Ω, udgøre et konvekst Omraade. Var begge Delomraaderne nemlig ukonvekse, maatte der nødvendigvis være et Vendepunkt paa b, hvilket er udelukket.

Altsaa:

Naar Projektionen af en E-Flade udfylder et konvekst endeligt Omraade Ω (saaledes at ingen Tangentplan er projicerende Plan), saa vil Projektionerne af Hovedtangentkurverne bestaa af konvekse Buer, hvoraf enhver forbinder 2 Punkter af Begrænsningen for Ω.

46. For hvert indre Punkt P paa Fladen vil man, svarende til en vilkaarlig given Projektionsretning r, som ikke er parallel med Fladens Tangentplan i P, kunne afgrænse et Omraade, i hvilket P er et indre Punkt, saaledes, at Hovedtangentkurverne inden for dette Omraade projiceres i Retningen r (paa en eller anden Plan) i konvekse Buer. Heraf kan man imidlertid slutte, at hver af de to Hovedtangentkurver i P har en bestemt Oskulationsplan, og at denne Oskulationsplan falder sammen med Fladens Tangentplan. Thi for enhver Plan gennem Kurvens Tangent i P, kan man — naar ikke netop denne Plan falder sammen med Fladens Tangentplan — afgrænse en Bue paa Kurven, paa hvilken P er et indre Punkt, og som ligger paa den ene Side af Planen; dette følger umiddelbart af ovenstaaende Bemærkning om Kurvens Projektion. Grænsestillingen for en Plan gennem Tangenten i P og et Punkt Q af Kurven, der konvergerer mod P, maa altsaa nødvendigvis falde sammen med Fladens Tangentplan i P, og herved er Sætningen bevist.

Ved Betragtning af en enkelt Projektion af Hovedtangentkurven følger da ogsaa Eksistensen af en bestemt Oskulationshalvplan, nemlig den, hvis Projektion indeholder Hovedtangentkurvens Projektion (i Omegnen af P).[1])

47. Vi tager nu den Omstændighed til Hjælp, at naar 2 Punkter P og Q af en Hovedtangentkurve konvergerer mod samme Grænsestilling R paa Kurven, saa vil Skæringslinien mellem Tangentplanerne i P og Q konvergere mod en bestemt Retning, nemlig Tangenten til Hovedtangentkurven i R; dette følger umiddelbart af, at denne Tangent er en Hovedtangent. Derved kan vi udlede en vigtig Egenskab ved Hovedtangentkurven. Vi danner en Retningskegle for Kurven, idet vi ud fra et bestemt vilkaarligt valgt Punkt drager Halvlinier parallele med de til et vist Omløb paa Kurven svarende Halvtangenter. Da Kurven i ethvert Punkt har en bestemt Oskulationshalvplan, følger heraf, at Retningskeglen langs hver Sidelinie har 2 modsat rettede Tangenthalvplaner, der tilsammen udgør en Tangentplan til Keglen, og denne Tangentplan til Retningskeglen er parallel med Oskulationsplanen til Hovedtangentkurven. Paa Grund af ovennævnte Egenskab angaaende konsekutive Oskulationsplaners Skæringslinie kan man derefter indse, at Retningskeglen har den Egenskab, at naar 2 af dens Sidelinier konvergerer mod samme Grænsestilling s, da vil Skæringslinien mellem Tangentplanerne langs disse Sidelinier ogsaa konvergere mod s; men dette maa betyde, at Keglen er konveks i Omegnen af s. Skærer man nemlig Keglen med en Plan, saaledes at der derved i Omegnen af s opstaar en endelig Bue, der kan benyttes som Ledekurve for Keglen, da kan denne intet Vendepunkt have; thi i et Vendepunkt finder altid en Ophobning Sted af Punktpar med parallele Tangenter, og dette vilde for Keglen betyde, at der var en Sidelinie, i Omegnen af hvilken der var en Ophobning af saadanne Tangentplaner, hvis Skæringslinie ikke konvergerede mod denne Sidelinie. Vi har altsaa følgende Sætning:

Hovedtangentkurverne paa en E-Flade er overalt simple Kurver[2]). Hver Hovedtangentkurve har overalt Snoning til samme Side (overalt højre om eller overalt venstre om).

48. Lad nu Tangentplanen i P (Fig. 16) skære Fladen i de konvekse Buer k_1, k_2, og lad t være Tangenten til k_1 i P. Den Hovedtangentkurve, som berører k_1 i P betegner vi med h_1. Paa Tangenten t vælger vi en bestemt Halvtangent t_1, og paa h_1 afsætter vi en lille Bue PQ saaledes, at denne Bues Halvtangent i P netop bliver t_1; Buens Halvtangent i det andet Endepunkt Q betegnes med q_1. Da nu h_1 (for PQ tilstrækkelig lille) er en simpel Bue i Rummet, saa vil q_1 skære Oskulationshalvplanen svarende til Punktet P af h_1 i et Punkt Q_1, og da fremdeles t_1 og q_1 ligger paa modsat Side af Fladen (t_1 er en fremadgaaende, q_1 en tilbage-

[1]) Angaaende Oskulationshalvplanen og dens Betydning se Forf.s *Darstellende Geometrie*, Leipzig 1914, S. 224.

[2]) Angaaende disse Kurver se Forf.s *Darstellende Geometrie*, S. 219—230.

gaaende Halvtangent til Kurven h_1), saa maa t_1 og Q_1 ligge paa modsat Side af Buen k_1, saaledes, at naar Q konvergerer mod P, da vil Q_1 beskrive en konveks Bue Q_1P (alt under Forudsætning af, at man betragter et tilstrækkeligt lille Omraade omkring P), som berører k_1 i P og ligger paa den konkave Side af k_1. Da nu Projektionen af h_1 paa Tangentplanen i P i Omegnen af P maa være en konveks Bue (med Projektionen af q_1 som Halvtangent), som ligger paa den konkave Side af Buen PQ_1, saa følger heraf ogsaa, at den nævnte Projektion ligger paa den konkave Side af k_1, d. e. Hovedtangentkurven h_1 ligger paa Fladen i Omegnen af P helt paa den ene Side af Kurven k_1; den ligger i de to af k_1 og k_2 begrænsede Fladedele I og II, som paa Fladen kan siges at udgøre den konkave Side af k_1.

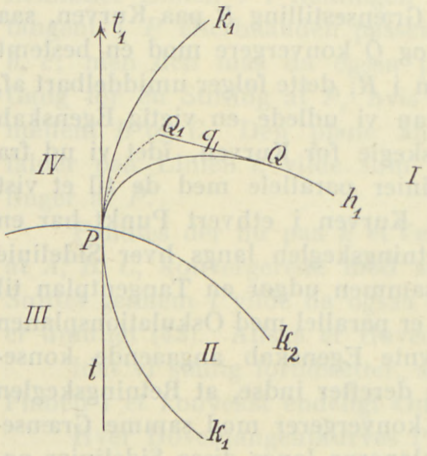


Fig. 16.

For den anden Hovedtangentkurve i P gælder naturligvis ganske lignende Betragtninger, og et Blik paa Figuren overbeviser os om, at de to Kurver har Snoning til modsat Side. Vi kan derfor betegne de to Systemer af Hovedtangentkurver som Højre- og Venstre-Kurver.

Den Enneper'ske Sætning, at Torsionen for de to Hovedtangentkurver i numerisk Værdi udtrykkes ved Kvadratroden af de to Hovedkrumningers Produkt, er efter vore Definitioner umiddelbart indlysende for E-Fladernes Vedkommende.

49. Endnu en Undersøgelse vil vi gennemføre for disse Flader: Vi betragter en omskreven Kegleflade mod Toppunkt i et Punkt P af Fladen, idet vi søger at faa Klarhed over dens Stilling til Fladen i Omegnen af P (Fig. 17). Betegnelserne er som i det foregaaende. Tangentplanen $//$ i P falder sammen med Tegneplanen. Et Normalsnit gennem P er projiceret paa Tegneplanen i PA og nedlagt i Tegneplanen i Buen PQ_1A. Denne Bue har sin Halvtangent i P gaaende gennem A, og som Følge deraf kan der fra P drages en Tangent med Røringspunkt Q mellem P og A[1]). Punktet Q er projiceret paa Tegneplanen i Q'. Efter vore Forudsætninger om Fladen er det sikkert, at der

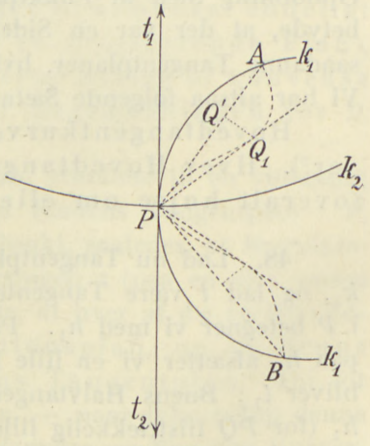


Fig. 17.

[1]) Smlgn. Forf.s Afhandling: *Contribution à la géométrie infinitésimale de la courbe réelle,* Oversigt o. d. kgl. danske Vid. Selsk. Forh. 1911, No. 5, S. 456.

ikke paa Buen PA findes mere end eet indre Punkt Q, hvis Tangent gaar gennem P, i hvert Fald naar A tages inden for en passende Bue PM af k_1; Eksistensen af 2 Punkter Q vilde nemlig medføre Eksistensen af 2 Vendepunkter, og dette er umuligt inden for en passende Omegn om P. Lader man nu A konvergere mod P, idet det gennemløber en sammenhængende Bue paa k_1, vil Linien PQ gennemløbe en omskreven Kegle med Toppunkt P, og PQ konvergerer mod samme Grænsestilling som PA, altsaa mod t_1. t_1 regnes derfor med til den omskrevne Kegle. Langs t_1 faar Keglen en bestemt Tangenthalvplan, nemlig Grænsestillingen for Halvplanen $t_1(Q)$, hvilken aabenbart konvergerer mod den Halvplan, som begrænses af t_1 og indeholder k_1.

Tager man den anden Bue PB paa k_1 i Betragtning, faar man et lignende Resultat, idet man her faar et Keglenet, som støder op til den anden Halvtangent t_2. De to Keglenet og deres Forlængelser ud over P vil nu aabenbart tilsammen udgøre et sammenhængende fuldstændigt Keglenet, med en fuldstændig Tangentplan langs Hovedtangenten (t_1, t_2), idet denne Tangentplan falder sammen med Fladens Tangentplan i P. Røringskurven for denne Kegle bestaar af 2 Buer, der støder sammen i P, og har Halvtangenterne t_1 og t_2 i dette Punkt. Buerne ligger paa modsat Side af Tangentplanen, medens de paa Fladen ligger i Rummene I og II paa samme Side af Kurven k_1.

I Nærheden af den anden Hovedtangent faas en ganske lignende Kegleflade. Disse Resultater overføres meget let paa Konturbestemmelser.

50. Hvad Klassen D, de vindskæve Flader, angaar, kan vi nøjes med et Par Ord. Den ene Række af Hovedtangentkurver bliver her Fladens retlinede Frembringere, medens den anden Række vil frembyde ganske lignende Egenskaber som i det almindelige Tilfælde, hvor Fladen er en E-Flade.

IX. Analytiske Fremstillinger af E-Flader.

51. Naar vi benytter den i det foregaaende angivne Opstilling i et retvinklet Koordinatsystem, kan E-Fladen fremstilles ved en Ligning af Formen $z = f(x, y)$, hvor de partielle Differentialkvotienter af 2. Orden, r, s, t er kontinuerte og opfylder Betingelsen $rt - s^2 < 0$. Disse Betingelser er imidlertid ikke tilstrækkelige til at udtrykke, at Fladen er en E-Flade; der kræves tillige, at enhver Hovedtangent kun har eet Punkt fælles med Fladen. Denne geometriske Betingelse lader sig imidlertid ikke udtrykke ved nogen analytisk Betingelse, som udsiger noget om Eksistensen af visse Differentialkvotienter, eller ved Relationer eller Afhængigheder mellem eksisterende Differentialkvotienter af $f(x, y)$. Den nødvendige og tilstrækkelige Betingelse er simplest udtrykt i Definitionen selv, og vi skal ikke her beskæftige os med at udtrykke den anderledes. Derimod har det Interesse at faa opstillet nogle hyppig anvendelige tilstrækkelige Betingelser for at en Flade $z = f(x, y)$, hvor

$f(x, y)$ har højere Differentialkvotienter, skal være en E-Flade, i hvert Fald inden for passende Omraader. Og med saadanne Betingelser skal vi beskæftige os i det følgende.

52. Vi antager, at $z = f(x, y)$ har bestemte, endelige Differentialkvotienter af 3. Orden, og sætter:

$$\frac{\partial^3 z}{\partial x^3} = A, \quad \frac{\partial^3 z}{\partial x^2 \partial y} = B, \quad \frac{\partial^3 z}{\partial x \partial y^2} = C, \quad \frac{\partial^3 z}{\partial y^3} = D.$$

Vi antager endvidere, at $rt - s^2 < 0$, og at de 2 Ligninger

$$r + 2sa + ta^2 = 0,$$
$$A + 3Ba + 3Ca^2 + Da^3 = 0,$$

ikke for noget Værdipar (x, y) inden for det betragtede Omraade tilfredsstilles af samme Værdi af a. Den sidste Betingelse viser os, at hver Hovedtangent er en Vendetangent, hvad man straks paa bekendt Maade aflæser ved Hjælp af den Taylor'ske Sætning. Om Vendetangenten imidlertid har andre Punkter fælles med Fladen end Røringspunktet, véd vi foreløbig ikke.

53. Projektionerne af Hovedtangentkurverne paa xy-Planen er konvekse i ethvert Punkt; dette vil kunne vises ved lignende Betragtninger, som vi tidligere har anstillet (45), men det kan ogsaa udledes af Differentialligningen

$$r + 2s\frac{dy}{dx} + t\left(\frac{dy}{dx}\right)^2 = 0 \quad (1),$$

idet man ved Differentiation af denne faar:

$$A + 3B\frac{dy}{dx} + 3C\left(\frac{dy}{dx}\right)^2 + D\left(\frac{dy}{dx}\right)^3 + 2\left(s + t\frac{dy}{dx}\right)\frac{d^2y}{dx^2} = 0 \quad (2)$$

og da nu efter vore Forudsætninger de to Ligninger

$$r + 2s\frac{dy}{dx} + t\left(\frac{dy}{dx}\right)^2 = 0,$$
$$A + 3B\frac{dy}{dx} + 3C\left(\frac{dy}{dx}\right)^2 + D\left(\frac{dy}{dx}\right)^3 = 0,$$

ikke samtidig kan være opfyldt, og da man fremdeles som Følge af Uligheden $rt - s^2 < 0$ ikke samtidig kan have

$$r + 2s\frac{dy}{dx} + t\left(\frac{dy}{dx}\right)^2 = 0$$
$$s + t\frac{dy}{dx} = 0,$$

saa ser man, at den ved (2) bestemte Værdi for $\frac{d^2y}{dx^2}$ stadig maa have samme Fortegn (Er $\frac{dy}{dx} = \infty$ indfører man den reciproke Værdi, og gennemfører den tilsvarende Betragtning). Det viser sig altsaa, at Projektionerne af Hovedtangentkurverne er overalt konvekse.

54. Vi betragter nu det til et vilkaarligt endeligt konvekst Omraade Ω i xy-Planen svarende Fladestykke. Hovedtangentkurvernes Projektioner paa xy-Planen vil da udgøre konvekse Buer, der forbinder hver 2 Punkter af Begrænsningen for Ω (Smlgn. 45). Projektionerne af Hovedtangentkurverne danner altsaa 2 Rækker af konvekse Buer, hvoraf enhver deler Ω i 2 adskilte Dele; to Buer af samme System har intet Punkt fælles; og to Buer af modsatte Systemer har højst eet Punkt fælles. En ret Linie l i xy-Planen berører højst 2 af disse Buer; man ser nemlig straks, at den ikke kan røre 2 Buer af samme System. En Plan gennem l og vinkelret paa xy-Planen skærer altsaa Fladen i en Kurve med højst 2 Vendepunkter, og denne Kurve har derfor højst 4 Punkter fælles med en ret Linie. Heraf følger da, at det betragtede Fladestykke højst har 4 Punkter fælles med en ret Linie. Desuden kan man indse, at der omkring hvert Punkt paa Fladen kan afgrænses et saadant Omraade, at man indenfor dette ikke kan finde Hovedtangenter af modsat Art, hvis Projektioner paa xy-Planen er sammenfaldende, og inden for det hertil svarende Omraade i xy-Planen vil der da ikke kunne findes nogen Fællestangent til 2 Hovedtangentkurvers Projektioner; et plant Snit i Fladestykket vinkelret paa xy-Planen har da højst eet Vendepunkt og ingen ret Linie skærer Fladestykket i mere end 3 Punkter.

Naar altsaa de her omtalte Betingelser er opfyldt, vil Fladen højst have 4 Punkter fælles med en ret Linie. Fladen er i Omegnen om hvert indre Punkt en E-Flade. Hovedtangentkurverne er simple Kurver; det ene System er Højrekurver, det andet Venstrekurver.

X. Sætningen om de 4 Krumninger.

55. Lad $y = f(x)$ være en 3 Gange differentiabel Funktion, og lad det være forudsat, at $f''(x) \gtreqless 0$, eftersom $x \gtreqless 0$, medens $f'''(0) \neq 0$. Kurven $y = f(x)$ har da i Punktet A med Abscissen $x = 0$ et Vendepunkt (Fig. 18). Der gælder da følgende **Hjælpesætning I.** Naar Tangenten i et Punkt B skærer Kurven paa ny i et Punkt C saaledes, at naar B konvergerer mod A, vil C ogsaa konvergere mod A, da vil

$$\left|\frac{AC}{AB}\right| \to 2.$$

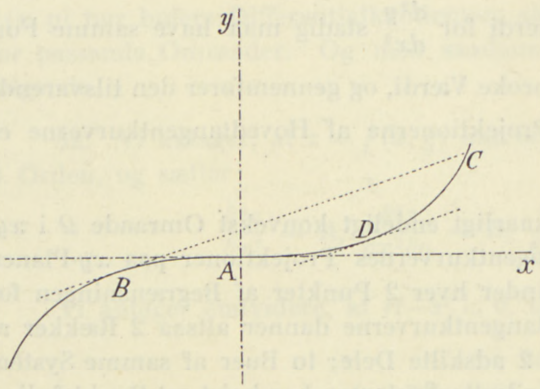


Fig. 18.

Det er her naturligvis ligegyldigt om man ved AB og AC forstaar Korder eller Buer.

For at bevise denne Sætning vil vi først indføre et Punkt D beliggende paa Buen AC, og hvis Tangent er parallel med Tangenten i B. Idet nu A, B, C, D har Abscisserne 0, x_1, x_2, x_3, har man:

$$\frac{f(x_1)-f(x_2)}{x_1-x_2} = f'(x_1) = f'(x_3),$$

altsaa

$$\frac{(f'''(0)+\alpha)\frac{x_1^3}{6} - (f'''(0)+\beta)\frac{x_2^3}{6}}{x_1-x_2} = \frac{x_1^2}{2}(f'''(0)+\gamma) = \frac{x_3^2}{2}(f'''(0)+\delta),$$

hvor α, β, γ, δ konvergerer mod Nul samtidig med x_1 og x_2.

Den sidste Ligning giver

$$\frac{x_1^2}{x_3^2} \to 1,$$

altsaa, da x_1 og x_3 har modsat Fortegn:

$$\frac{x_1}{x_3} \to -1,$$

hvoraf følger (smlg. 58), at $\left|\frac{x_1}{x_2}\right|$ til sidst er $\leqq 1$.

Dernæst faar man:

$$3x_1^2(x_1-x_2)(f'''(0)+\gamma) = (f'''(0)+\alpha)x_1^3 - (f'''(0)+\beta)x_2^3,$$

hvoraf, idet $\frac{x_1}{x_2} = \xi$

$$(\xi-1)^2(2\xi+1)f'''(0) = \alpha\xi^3 - \beta - 3\gamma\xi^2(\xi-1),$$

eller

$$\xi = -\tfrac{1}{2} + \frac{\alpha\xi^3 - \beta - 3\gamma\xi^2(\xi-1)}{2(\xi-1)^2 f'''(0)}$$

Da nu $-1 \leqq \xi < 0$, følger heraf

$$\xi \to -\tfrac{1}{2},$$

altsaa

$$\frac{x_2}{x_1} \to -2,$$

og

$$\left|\frac{AC}{AB}\right| \to 2,$$

hvilket skulde bevises.

56. I Udtrykket ovenfor kan man sætte

$$\alpha = f'''(\theta_1 x_1) - f'''(0),$$
$$\beta = f'''(\theta_2 x_2) - f'''(0),$$
$$\gamma = f'''(\theta_3 x_1) - f'''(0),$$

hvor θ_1, θ_2, θ_3 er beliggende mellem 0 og 1. Dersom nu $f'''(x)$ for $-x_2 < x < x_2$ har den numeriske Svingningsgrænse m, har man altsaa

$$|\alpha| < m,\ |\beta| < m,\ |\gamma| < m, \text{ altsaa}$$

$$|\xi + \tfrac{1}{2}| < \frac{4m}{|f'''(0)|}$$

Herved kan man nu vise følgende

Hjælpesætning II. Naar $y = f(x, \lambda)$ er en kontinuert Funktion af Værdiparret (x, λ), er 3 Gange differentiabel med Hensyn til x, $\frac{d^3y}{dx^3}$ er en kontinuert Funktion af Parret (x, λ), og naar tillige for hver Værdi af λ, Kurven $y = f(x, \lambda)$ har et Vendepunkt i Punktet A_λ med Abscissen x_λ, hvor $\frac{d^3y}{dx^3} \neq 0$, da vil 2 Punkter B_λ og C_λ af Kurven, saaledes beliggende, at Tangenten i det første gaar gennem det andet, og som samtidig konvergerer mod en fælles Grænsestilling A_{λ_0}, som er Vendepunkt paa Kurven $f(x, \lambda_0) = 0$, variere saaledes, at

$$\left|\frac{A_\lambda C_\lambda}{A_\lambda B_\lambda}\right| \to 2.$$

Man faar nemlig, med letforstaaelige Betegnelser, efter Uligheden ovenfor:

$$|\xi_\lambda + \tfrac{1}{2}| < \frac{4m_\lambda}{|f'''(x_\lambda)|},$$

og da $f'''(x, \lambda)$ er kontinuert, vil m_λ konvergere mod 0, og

$$\xi_\lambda \to -\tfrac{1}{2},$$

hvoraf ovenstaaende Sætning følger.

57. Vi kan under de samme Forudsætninger angaaende Funktionen $y = f(x)$ udlede flere lignende Sætninger:

Hjælpesætning III a. Lad Tangenten i B skære Kurven paa ny i C og lad fra B være draget en ny Tangent med Røringspunkt D (Fig. 19). Naar nu B, C, D samtidig konvergerer mod Vendepunktet A paa Kurven, har man

$$\frac{BC}{BD} \to 2.$$

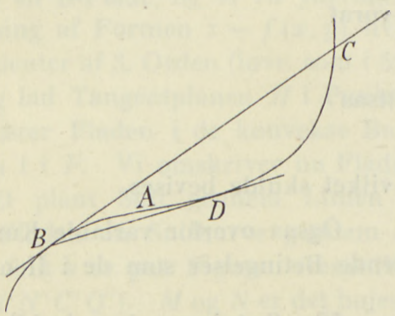


Fig. 19.

Dette følger straks af Hjælpesætning I, idet

$$\frac{BA}{BD} \to \tfrac{2}{3},$$

$$\frac{BA}{BC} \to \tfrac{1}{3},$$

altsaa

$$\frac{BC}{BD} \to 2.$$

Hjælpesætning III b. Under lignende Betingelser som nævnt i Hjælpesætning II udvides III a til variable Kurver. Den herved erholdte Sætning betegnes som III b.

58. Hjælpesætning IV. Dersom Korden AB (Fig. 20) udgaar fra Vendepunktet A, og D er det Punkt paa Buen AB, hvis Tangent er parallel med Korden, da vil, naar $B \to A$

$$\frac{AD}{AB} \to \sqrt{\tfrac{1}{3}}.$$

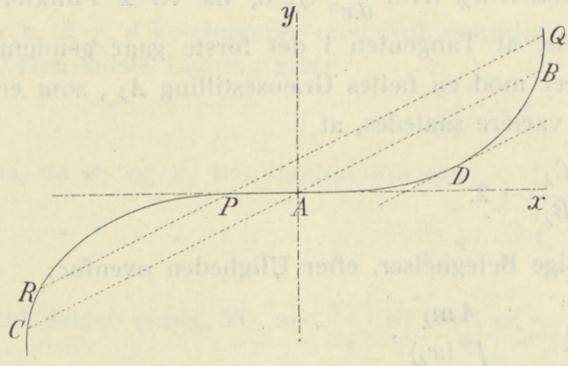


Fig. 20.

A vælges som før til Begyndelsespunkt, og B og D antages at have Abscisserne henholdsvis x_1 og x_2; man har da:

$$f'(x_2) = \frac{f(x_1)}{x_1},$$

eller, idet man anvender Taylor's Formel:

$$\frac{x_1 x_2^{\,2}}{1 \cdot 2}(f''(0) + \alpha) = \frac{x_1^{\,3}}{1 \cdot 2 \cdot 3}(f'''(0) + \beta),$$

hvoraf

$$\frac{x_2^{\,2}}{x_1^{\,2}} \to \tfrac{1}{3},$$

altsaa

$$\frac{x_2}{x_1} \to \sqrt{\tfrac{1}{3}},$$

hvilket skulde bevises.

Ogsaa overfor variable Kurver lader Sætningen sig anvende under ganske lignende Betingelser som de i II opstillede.

59. Sætningen kan imidlertid udvides til følgende

Hjælpesætning V. Dersom Kurven i Omegnen af sit Vendepunkt A skæres af en ret Linie i Punkterne P, Q, R (Fig. 20), og denne Linie

varierer saaledes, at P, Q, R konvergerer mod A, og $\frac{PQ}{RP} \to 1$, da vil det Punkt D paa Buen PQ, hvis Tangent er parallel med Linien, dele denne Bue saaledes, at

$$\frac{PD}{PQ} \to \sqrt{\tfrac{1}{3}}.$$

Man viser dette ved Hjælp af den foregaaende Sætning, idet man gennem A drager en Linie, som skærer Kurven i B og C (se Figuren), og benytter, at Buerne AP, BQ, CR er forsvindende i Forhold til AD og DB (mere bestemt udtrykt $AP : AD$ konvergerer mod Nul), hvorved Sætningen i Virkeligheden reduceres til den foregaaende.

Ogsaa paa variable Kurver $y = f(x, \lambda)$, der opfylder de i Hjælpesætning II nævnte Betingelser, kan Sætningen anvendes.

60. I de i det foregaaende fremsatte Hjælpesætninger er der stadig Tale om Tangenter parallele med visse Linier, som skærer Kurverne i Punkter, der konvergerer mod Vendepunktet. Sætningerne vil imidlertid alle vedblive at gælde, selv om man i Stedet for at tage Tangenter, som er parallele med de paagældende Linier, tager saadanne Tangenter, som skærer disse Linier i Punkter i endelig Afstand, naar blot disse Skæringspunkter konvergerer mod Grænsestillinger, der ikke falder sammen med Vendepunktet. Dobbeltforholdet $(PABC)$ mellem 3 Punkter A, B, C paa en ret Linie, hvilke alle konvergerer mod en fælles Grænsestilling, og et Punkt P, der konvergerer mod en anden Grænsestilling, vil nemlig være uafhængigt af disse Grænsestillingers indbyrdes Beliggenhed, idet $\frac{PB}{PC}$ i alle Tilfælde konvergerer mod 1, naar blot, som her forudsat, P har en Grænsestilling, der er forskellig fra den fælles Grænsestilling for B og C.

Med den her nævnte Udvidelse vil de foregaaende Hjælpesætninger have temmelig vidtgaaende Anvendelser ved almindelige Undersøgelser over Krumningsforhold paa Flader. I det følgende vil vi give et Eksempel paa en saadan Anvendelse.

61. Den Flade, vi betragter, antages at være en E-Flade, og vi vil yderligere forudsætte, at den lader sig fremstille ved en Ligning af Formen $z = f(x, y)$, hvor $f(x, y)$ har endelige og kontinuerte Differentialkvotienter af 3. Orden (iøvr. som i 52).

Lad P være et Punkt paa Fladen (Fig. 21) og lad Tangentplanen Π i Punktet være sammenfaldende med Tegneplanen; den skærer Fladen i de konvekse Buer k_1 og k_2. Den første af disse Buer har Tangenten t i P. Vi omskriver nu Fladen med en Cylinder med Frembringerretning t. Et plant Snit gennem Linien s' parallel med t og $\perp$ Tegneplanen frembringer i Fladen en Snitkurve gennem de Punkter A, B, C, hvor s' skærer k_1 og k_2. Dette Snit s er paa Figuren fremstillet i Projektion paa en Plan parallel med s $(R''A''M''B''N''C''Q'')$. M og N er det højeste og laveste Punkt paa Buerne AB og BC, og naar s' bevæger sig kontinuert mod t, vil M og N gennemløbe Røringskurven r (MPN) for den søgte omskrevne Cylinder.

Denne Røringskurve berører t i P og dens 2 Buer MP og NP (i en passende Omegn af P, hvilket stadig er forudsat ved hver enkelt af disse Undersøgelser), ligger paa hver sin Side af Tangentplanen. Halvplanerne $t(M)$ og $t(N)$, begrænsede af t og gaaende gennem henholdsvis M og N, vil i Følge tidligere Undersøgelser (29) konvergere mod den Halvplan i Tangentplanen, som begrænses af t og indeholder k_1. Sidstnævnte Halvplan er altsaa Oskulationshalvplan for r i Punktet P. Projektionen r' af r ligger inden for den konkave Side af k_1.

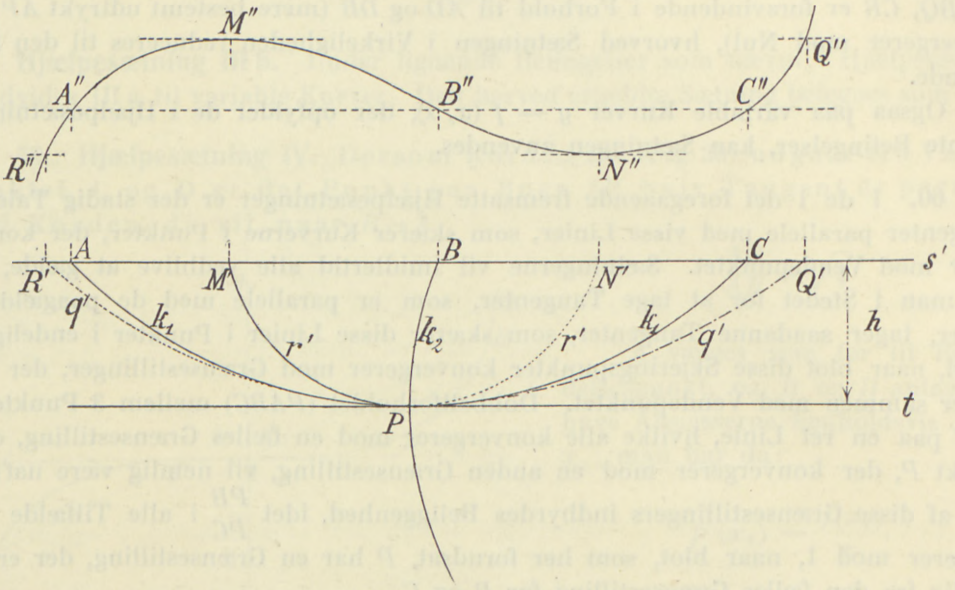


Fig. 21.

Idet vi betegner Afstanden fra s' til t med h, kan man opskrive følgende Udtryk for Krumningsradierne[1]) ρ_1 og ρ_3 til Kurverne r og k_1 i Punktet P:

$$2\rho_1 = \lim \frac{(BN')^2}{h},$$

$$2\rho_3 = \lim \frac{(BC)^2}{h},$$

altsaa

$$\frac{\rho_1}{\rho_3} = \lim \left(\frac{BN'}{BC}\right)^2$$

Men efter Hjælpesætning V vil dette straks give

$$\frac{\rho_1}{\rho_3} = \tfrac{1}{3}.$$

[1]) d. e. Radier i de oskulerende Cirkler.

Den nævnte Hjælpesætning er her anvendt paa den variable Kurve s, og efter vore Forudsætninger om Fladen, vil denne Kurve netop opfylde de Betingelser (se Hjælpesætning II), som er Grundlaget for Gyldigheden af V. Fladen fremstilles nemlig ved en Ligning $z = f(x, y)$, hvor $f(x, y)$ har kontinuerte partielle Differentialkvotienter af 3. Orden, og det er forudsat, at Udtrykkene

$$r + 2s\alpha + t\alpha^2 \text{ og } A + 3B\alpha + 3C\alpha^2 + D\alpha^3$$

ikke samtidig kan være Nul; og disse Betingelser vil vedblive at gælde, om man specielt lader x-Aksen falde paa t, Begyndelsespunktet i P og xy-Planen i Π. Og Snittet s vil da netop fremstilles ved en Ligning af Formen $z = f(x, h)$, hvor $f_x'''(x, h)$ i Omegnen af Begyndelsespunktet ikke har den nedre Grænse Nul. For det specielle Koordinatsystem har man nemlig $r = 0$, $t = 0$, saa at de to ovennævnte Udtryk reduceres til

$$2s\alpha,\ A + 3B\alpha + 3C\alpha^2 + D\alpha^3$$

og da disse ikke samtidig maa være Nul, har man $A \neq 0$, d. v. s. $f_x'''(0, 0) \neq 0$. Man ser altsaa, at Betingelserne for Anvendelsen af Hjælpesætning V virkelig er til Stede.

62. Den omskrevne Cylinderflade skærer Fladen paa ny i en Kurve q, af hvilken man paa s findes 2 Punkter Q, R ved Skæring med Tangenterne i M og N. Projektionen af q paa Tegneplanen er q'. Kurven q' (og q selv) berører ogsaa t i P (som tidligere vist) og har, som man straks ser (ligesom ved de tidligere analoge Undersøgelser), samme Oskulationshalvplan som r, nemlig Halvplanen $t(k_1)$, som begrænses af t og indeholder k_1. Krumningsradien til q' er i Punktet P aabenbart den samme som Krumningsradien til selve Kurven q[1]). Vi betegner denne Radius med ρ_4. Man har da

$$2\rho_4 = \lim \frac{(BQ')^2}{h},$$

altsaa (se ovenfor):

$$\frac{\rho_1}{\rho_4} = \lim \left(\frac{BN'}{BQ'}\right)^2 = \lim \left(\frac{B''N''}{B''Q''}\right)^2.$$

Da nu

$$\frac{B''N''}{M''B''} \to 1,$$

og

$$\frac{M''N''}{M''Q''} \to \tfrac{2}{3},$$

har man

$$\frac{M''B''}{B''Q''} \to \tfrac{1}{2}$$

altsaa

$$\frac{\rho_1}{\rho_4} = \tfrac{1}{4}.$$

[1]) Vi bruger stadig Udtrykket Krumningsradius som Betegnelse for Radien i den oskulerende Cirkel.

Naar vi nu endelig hertil føjer den bekendte Sætning af Beltrami, at Krumningsradius ρ_2 til den Hovedtangentkurve, der berører t i P, er $\frac{2}{3}$ af Krumningsradien til Kurven k_1, en Sætning, der iøvrigt overmaade let udledes af Hovedtangentkurvens Differentialligning, kan man sammenfatte alle disse Resultater i følgende **Sætning om de 4 Krumninger:**

Naar man til hver Hovedtangent t med Røringspunkt P bestemmer følgende 4 Kurver, der berører t i P og har fælles Oskulationshalvplan i dette Punkt:

1) Røringskurven for den i Retningen t omskrevne Cylinder;
2) Hovedtangentkurven;
3) Skæringskurven med Tangentplanen;
4) Skæringskurven mellem Fladen og den i Retningen t omskrevne Cylinderflade;

da vil disse 4 Kurvers Krumningsradier i P forholde sig som de paa hinanden følgende hele Tal 1 : 2 : 3 : 4.

63. Her skal til Slut tilføjes den Bemærkning, at man efter de tidligere fremsatte Betragtninger angaaende de benyttede Hjælpesætningers almindeligste Form (60), straks kan indse, at vi i Stedet for at betragte Rørings- og Skæringskurven for den omskrevne Cylinder i Retningen t ligesaa godt kunde tage Rørings- og Skæringskurven for en omskreven Kegle med Toppunkt i et vilkaarligt Punkt af t, idet man dog maa tage det Forbehold, at Toppunktet maa være forskelligt fra P. Dette Undtagelsestilfælde behandles i øvrigt let, idet man efter Hjælpesætning IIIb straks vil se, at Røringskurven for den omskrevne Kegle i dette Tilfælde vil faa halvt saa stor Krumningsradius som Tangentplanens Snit i Fladen; dette udledes ved Betragtning af Figur 17. Men i alle de øvrige Tilfælde gælder ovennævnte Sætning om de 4 Krumninger.

Endelig skal det bemærkes, at de foranstaaende Hjælpemidler vil vise sig frugtbare overfor alle Undersøgelser, hvor man har med Krumningsforhold at gøre, som angaar Rørings- og Skæringskurver for omskrevne Flader, ogsaa naar disse ikke er Kegle- eller Cylinderflader. Saaledes vil omskrevne udfoldelige Flader give ganske lignende Resultater som Kegleflader, og omskrevne vindskæve Flader vil man ogsaa kunne behandle ad denne Vej.

RECHERCHES

SUR LES

FONCTIONS DE BERNOULLI

PAR

NIELS NIELSEN

D. KGL. DANSKE VIDENSK. SELSK. SKRIFTER, 7. RÆKKE, NATURV. OG MATHEMATISK AFD. XII. 2

KØBENHAVN

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

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1914

Introduction.

Il est bien connu que JAQUES BERNOULLI [1]) a indiqué, pour la somme de puissances

$$s_m(p) = 1^m + 2^m + 3^m + \ldots + p^m, \tag{1}$$

où m et p designent des positifs entiers, une expression génerale de la forme

$$s_m(p) = \frac{p^{m+1}}{m+1} + \frac{p^m}{2} + \binom{m}{1}\frac{B_1 p^{m-1}}{2} - \binom{m}{3}\frac{B_2 p^{m-3}}{4} + \ldots, \tag{2}$$

où il faut supposer $m \geqq 2$, et où les coefficients

$$B_1\ B_2\ B_3\ B_4\ \ldots. \tag{3}$$

sont des nombres rationnels et positifs qui ne dépendent ni de m ni de p.

BERNOULLI indique aussi une méthode pour la détermination successive des coefficients B_s, savoir en posant, dans (2), $p = 1$, puis introduisant

$$m = 2,\ 3,\ 4,\ 5,\ \ldots.$$

Il saute aux yeux que cette méthode de BERNOULLI nous conduira à la fois aux deux formules récursives générales pour les B_s

$$\begin{cases} \sum_{s=0}^{s=n-1} (-1)^s \binom{2n+1}{2s+1} B_{n-s} = (-1)^n \left(\frac{1}{2} - n\right), \\ \sum_{s=0}^{s=n-1} (-1)^s \binom{2n+2}{2s+2} B_{n-s} = (-1)^{n-1} n, \end{cases} \tag{4}$$

obtenues de (2) en y posant $p = 1$ et $m = 2n$, respectivement $m = 2n+1$; c'est-à-dire que ces deux formules récursives, attribuées généralement à MOIVRE [2]), respectivement à JACOBI [3]), doivent être désignées comme les formules récursives de BERNOULLI.

Plus tard EULER [4]) et MACLAURIN [5]), en développant leur formule sommatoire, ont retrouvé les mêmes coefficients B_s. De plus, EULER [6]) a découvert que les mêmes

[1]) Ars conjectandi, p. 95—97; Bâles 1713.

[2]) Miscellanea analytica, complementum, p. 6; Londres 1730.

[3]) Journal de Crelle, t. 12, p. 265; 1834.

[4]) Commentarii Academiae Petropolitanae, t. 6, p. 68—97; 1738 (1732—33).

[5]) A treatise on fluxions; Édimbourg 1742.

[6]) Institutiones calculi differentialis, p. 539—545; Saint-Pétersbourg 1755.

nombres B_s, qu'il désigne comme les nombres de BERNOULLI, forment la partie essentielle des series de puissances obtenues pour les fonctions trigonométriques méromorphes

$$\text{(5)} \qquad \operatorname{tg} \pi x, \quad \pi \operatorname{cosec} \pi x, \quad \pi \operatorname{cot} \pi x,$$

tandis que la série de puissances qui représente

$$\text{(6)} \qquad \operatorname{séc} \pi x$$

conduira à une nouvelle suite de coefficients, savoir les positifs entiers

$$\text{(7)} \qquad E_1 \; E_2 \; E_3 \; E_4 \; \ldots,$$

désignés généralement comme les nombres d'EULER.

Or, ces belles découvertes d'EULER ont joué un rôle fatal dans la théorie des nombres de BERNOULLI, parce qu'elles introduisent des considérations transcendantes, étrangères à la définition parfaitement élémentaires des nombres B_s, savoir la formule (2) ou, ce qui est la même chose, une quelconque des deux formules récursives (4).

En effet, en s'appuyant sur les propriétés des transcendantes élémentaires (5) et (6), un grand nombre de géomètres ont trouvé, par hasard et sans introduire des points de vue généraux, beaucoup de propriétés des nombres de BERNOULLI, particulièrement un grand nombre de formules récursives, plus ou moins intéressantes, et, en suivant LAPLACE [1]), de nombreuses représentations, dites indépendantes, pour les B_n et les E_n.

Les recherches élémentaires, très belles et très profondes, de KRAMP [2]) et de A. v. ETTINGSHAUSEN [3]) ont été inaperçues jusqu'ici et c'est presque la même chose avec les recherches analogues de PUISEUX [4]) qui retrouvent, sous une autre forme, il est vrai, les résultats de KRAMP.

Or, ces recherches élémentaires ne sont que des phénomènes isolés, évidemment parce que les principes les plus simples du calcul des différences finies sont parfaitement négligés d'un point de vue scientifique, de sorte qu'ils sont occupés principalement par des calculateurs routiniers, ce qui est très regrettable pour l'Analyse.

De plus, la foule des formules récursives et des représentations dites indépendantes que l'on a trouvées pour les B_n et les E_n ne sont jamais étudiées d'un point de vue systématique; on ne semble pas avoir remarqué que ces formules conduiront immédiatement à plusieurs propriétés des nombres en question; propriétés que l'on démontre par d'autres méthodes plus compliquées.

Nous citons par exemple que les formules récursives pour les nombres E_n d'EULER donneront sans peine les deux expressions suivantes

$$\text{(8)} \qquad E_{2n} = 60\,k_n + 5\,, \quad E_{2n+1} = 60\,l_n + 1\,,$$

où les k_n et les l_n désignent des entiers non négatifs, tandis qu'une formule récursive

[1]) Histoire de l'Académie Royale des Sciences pour l'Année 1777, p. 109—110, 1780.
[2]) Hindenburg comb. analyt. Abhandlungen, t. II, p. 353—368; Leipsic 1800.
[3]) Vorlesungen über die höhere Mathematik, t. I, p. 284—285; Vienne 1827.
[5]) Journal de Mathématiques, t. 11, p. 477—488; 1846.

pour les B_n donnera immédiatement les resultats obtenus par STERN[1]) suppléés par une démonstration très simple du théorème de v. STAUDT[2]), que STERN a pris pour point de départ.

Une étude plus approfondie de telles formules donnera certainement beaucoup d'autres résultats analogues.

La littérature très étendue sur les nombres de BERNOULLI présente des difficultés considérables à celui qui souhaite de l'étudier profondement, parce quelle est sans système générale, mais liée à des sujets de caractère très différent.

De plus le *Jahrbuch über die Fortschritte der Mathematik* est, pour les nombres de BERNOULLI et d'EULER, de très mauvaise foi, comme le montrent clairement les exemples suivants:

1° Le Journal susdit[3]) ne dit rien sur les résultats nouveaux et très importants contenus dans le grand Mémoire de VAN DEN BERG[4]).

2° Le Journal ne mentionne pas un Mémoire de feu de M. SAALSCHÜTZ, quoique ce Mémoire, publié à Königsberg i. P., contient des résultats nouveaux et remarquables.

3° Il est simplement choquant, ce me semble, que le Journal[5]) en question attribue constamment à M. GLAISHER[6]) le cas le plus spécial de la congruence célèbre de KUMMER[7]).

Remarquons encore que ce dernier article attribue à SYLVESTER[8]) un théorème trouvé par v. STAUDT[9]) déjà!

Dans le Mémoire *Recherches sur les nombres de Bernoulli*[10]), que j'ai eu l'honneur de présenter à notre Académie, il y a deux ans à peu près, j'ai développé les fondements d'une théorie élémentaire et systématique des nombres de BERNOULLI et d'EULER.

Dans ce premier Mémoire je désigne par $\varphi_n(x)$ et $\psi_n(x)$ les fonctions de BERNOULLI respectivement les fonctions d'EULER, tandis que j'applique plus tard, pour les mêmes fonctions, les désignations $B_n(x)$ et $E_n(x)$; c'est-à-dire que nous avons à poser, pour tous les n,

$$\varphi_n(x) = B_n(x), \quad \psi_n(x) = E_n(x).$$

Dans une suite de Mémoires suivants, savoir

Verkürzte Rekursionsformeln für Bernoullische und Eulersche Zahlen[11]),

Recherches sur les suites régulières et les nombres de Bernoulli et d'Euler[12]),

[1]) Journal de Crelle, t. 81, p. 290—294; 1876.

[2]) De numeris Bernoullianis commentatio altera. Erlangue 1845.

[3]) Voir t. 13, 1881, p. 193.

[4]) Verslagen en mededeelingen der koninlijke Akademie Amsterdam (2), t. 16, p. 74—176; 1881.

[5]) Voir t. 30, 1899, p. 180—181; t. 31, 1900, p. 287; t. 42, 1911, p. 208.

[6]) Messenger (2), t. 29, pp. 49—63, 129—142; 1899—1900.

[7]) Journal de Crelle, t. 41, p. 368—372; 1851.

[8]) Philosophical Magazine, février 1861.

[9]) De numeris Bernoullianis commentatio altera; Erlangue 1845.

[10]) Mémoires de l'Académie Royale des Sciences et des Lettres de Danemark, 7me série, Section des Sciences, t. X, p. 283—362; 1913.

[11]) Berichte der königlich sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig, t. LXV, p. 3—26; 1913.

[12]) Annali di matematica (3), t. 22, p. 71—116; 1913.

Note sur une théorie élémentaire des nombres de Bernoulli et d'Euler[1]),
Ueber die von v. Ettingshausen entdeckten verkürzten Rekursionsformeln für die Bernoullischen Zahlen[2]),
Ueber die Verallgemeinerungen der von A. v. Ettingshausen entdeckten verkürzten Rekursionsformeln für die Bernoullischen Zahlen[3]),
Elementære Beviser for Sætninger af v. Staudt og Stern vedrørende de Bernoulliske Tal[4]).

j'ai donné des applications systématiques de ma théorie élémentaire susdite. De cette manière j'ai développé très simplement les propriétés connues des nombres B_n et E_n, souvent sous forme des généralisations très remarquables, et un nombre d'autres propriétés qui sont nouvelles.

Il est très intéressant, ce me semble, que le point essentiel de mes recherches susdites est formé par l'équation fonctionnelle

$$(9) \qquad (-1)^n f_n(-x-1) = f_n(x),$$

où $f_n(x)$ désigne un polynome du n-ième degré par rapport à x, savoir

$$(10) \qquad f_n(x) = a_0 x^n + a_1 x^{n-1} + \ldots + a_{n-1} x + a_n.$$

Dans le Mémoire *Sur le théorème de v. Staudt et de Th. Clausen relatif aux nombres de Bernoulli*[5]) j'ai donné des généralisations très remarquables des formules particulières indiquées par HERMITE[6]) et STERN[7]).

Enfin, dans le Mémoire *Recherches sur les résidus quadratiques et sur les quotients de Fermat*[8]) j'ai trouvé des formules générales, dont les deux cas les plus particuliers sont découverts par CAUCHY[9]) et par M. VORONOÏ[10]).

Dans le Mémoire que j'ai l'honneur de présenter aujourd'hui j'ai étudié les représentations dites indépendantes de fonctions de BERNOULLI et d'EULER, ce qui donnera des généralisations remarquables des formules développées par WORPITZKY[11]).

Quant au Mémoire de WORPITZKY, feu M. SAALSCHÜTZ[12]) dit à juste titre:

.... In diesem Sinne ist eine Abhandlung des Herrn Worpitzky beachtungswert, in welcher alle Ergebnisse aus dem einen Prinzip der Umformung der Bernoullischen Funktionen hervorgehen. Der materielle Gewinn der Abhandlung ist allerdings nicht in demselben Maasse bedeutsam, denn eine grössere Anzahl von Formeln

[1]) Arkiv för Mathematik, Astronomi och Fysik, t. 9, nº 24; 1914.
[2]) Monatshefte für Mathematik und Physik, t. 25, p. 152—162; 1914.
[3]) Ibid. t. 25, p. 328—336; 1914.
[4]) Nyt Tidsskrift for Matematik, t. 25; 1914.
[5]) Annali di matematica (3), t. 22, p. 249—261; 1914.
[6]) Journal de Crelle, t. 81, p. 93—95; 1876.
[7]) Ibid. t. 84, p. 267—269; 1878. Göttinger Abhandlungen, t. 23; 1878.
[8]) Annales de l'École Normale, (3) t. 31, p. 161—204; 1914.
[9]) Mémoires de l'Institut, t. 17, pp. 265—266, 442—443; 1840 (1830).
[10]) Jahrbuch über die Fortschritte der Mathematik, t. 30, p. 184; 1899.
[11]) Journal de Crelle, t. 94, p. 203—232; 1883.
[12]) Vorlesungen über die Bernoullischen Zahlen, p. 91; Berlin 1893.

ist bereits früher auf anderen Wege entwickelt oder gleichsam nur zufällig nicht aufgestellt worden, ...

En effet, la seule application que WORPITZKY a donnée des nombreuses formules qu'il a développées, est une démonstration du théorème relatif à la nature des coefficients des tangentes, savoir

$$T_n = 2^{2n-p-2}(2Q+1), \tag{11}$$

pourvu que

$$n = 2^p(2q+1); \tag{12}$$

cependant, ce théorème qui est une conséquence immédiate de deux formules d'EULER[1]) était formulé explicitement déjà par STERN[2]).

Or, les généralisations susdites conduiront à des resultats très importants; nous nous bornerons à citer ici seulement une généralisation très remarquable de la congruence célèbre de KUMMER[3]), ce qui donnera une demonstration élémentaire et rigoureuse de cette congruence, revoquée par plusieurs géomètres.

Il est remarquable, ce me semble, qu'il s'agit, dans ma démonstration, de l'expression

$$n!\left(B_{n+1}\left(-\frac{\alpha}{\gamma}\right) - B_{n+1}(0)\right) \tag{13}$$

qui joue un rôle fondamental dans mes recherches sur les résidus quadratiques et qui se présente aussi dans les recherches profondes de KUMMER[4]) sur le dernier théorème de FERMAT.

---

[1]) Institutiones calculi differentialis p. 495—496; Saint-Pétersbourg 1755. Operscula analytica, t. II, p. 273; Saint-Pétersbourg 1785.

[2]) Journal de Crelle, t. 88, p. 92; 1880.

[3]) Ibid. t. 41, p. 368—372; 1851.

[4]) Ibid. t. 40, p. 121; 1850.

Copenhague, le 16 octobre 1914.

Niels Nielsen.

PREMIÈRE PARTIE.

Formules auxiliaires.

I. Les opérations Δ et δ.

Dans ce qui suit nous avons à étudier une polynome entier quelconque, savoir

$$f(x) = a_0 x^n + a_1 x^{n-1} + \ldots + a_{n-1} x + a_n ; \tag{1}$$

posons pour abréger

$$\Delta f(x) = f(x) - f(x-1),$$
$$\delta f(x) = f(x) + f(x-1),$$

puis

$$\Delta^2 f(x) = \Delta f(x) - \Delta f(x-1),$$
$$\delta^2 f(x) = \delta f(x) + \delta f(x-1)$$

et généralement

$$\Delta^n f(x) = \Delta^{n-1} f(x) - \Delta^{n-1} f(x-1),$$
$$\delta^n f(x) = \delta^{n-1} f(x) + \delta^{n-1} f(x-1),$$

nous aurons immédiatement les expressions générales

$$\Delta^p f(x) = \sum_{s=0}^{s=p} (-1)^s \binom{p}{s} f(x-s), \tag{2}$$

$$\delta^p f(x) = \sum_{s=0}^{s=p} \binom{p}{s} f(x-s), \tag{3}$$

ou, ce qui est évidemment la même chose,

$$\Delta^p f(x) = \sum_{s=0}^{s=p} (-1)^s \binom{p}{s} \big(f(x-s) - f(x)\big), \tag{4}$$

$$\delta^p f(x) = \sum_{s=0}^{s=p} \binom{p}{s} \big(f(x-s) - (-1)^s f(x)\big). \tag{5}$$

Posons ensuite

$$\Delta^0 f(x) = \delta^0 f(x) = f(x),$$

et soit

$$\binom{p}{0} = 0,$$

même pour $p = 0$, nous aurons les formules inverses de (2) et (3)

$$(6) \qquad f(x) = \sum_{s=0}^{s=p}{}' \binom{p}{s} \Delta^{p-s} f(x-s) = \sum_{s=0}^{s=p}{}' \binom{p}{s} \Delta^{s} f(x-p+s),$$

$$(7) \qquad f(x) = \sum_{s=0}^{s=p}{}' (-1)^s \binom{p}{s} \delta^{p-s} f(x-s) = (-1)^p \sum_{s=0}^{s=p}{}' (-1)^s \binom{p}{s} \delta^{s} f(x-p+s),$$

valables pour $p \geq 0$.

Remarquons que $\Delta f(x)$ est un polynome entier du degré $n-1$ par rapport à x, il est évident que $\Delta^p f(x)$ est, pour $p < n$, un polynome entier du degré $n-p$ par rapport à x; nous aurons particulièrement

$$(8) \qquad \Delta^n f(x) = n!\, a_0,$$

ce qui donnera par conséquent

$$(9) \qquad \Delta^p f(x) = 0, \quad p > n.$$

Quant aux expressions $\delta^p f(x)$, elles sont toujours des polynomes entiers du degré n par rapport à x.

Étudions particulièrement la différence

$$(10) \qquad \Delta^p (x+p)^n = \mathfrak{A}_p^n(x),$$

nous aurons immédiatement, en vertu de (2)

$$(11) \qquad \mathfrak{A}_p^n(x) = \sum_{s=0}^{s=p}{}' (-1)^s \binom{p}{s} (x+p-s)^n,$$

tandis que les formules (8) et (9) donneront

$$(12) \qquad \mathfrak{A}_n^n(x) = n!$$

$$(13) \qquad \mathfrak{A}_p^n(x) = 0, \qquad p > n.$$

Soit particulièrement $x = 0$, nous posons pour abréger

$$(14) \qquad \mathfrak{A}_p^n = \mathfrak{A}_p^n(0) = \sum_{s=0}^{s=p-1}{}' (-1)^s \binom{p}{s} (p-s)^n,$$

ce qui donnera encore

$$(15) \qquad \mathfrak{A}_p^n(-p) = (-1)^{n+p} \mathfrak{A}_p^n.$$

Il saute aux yeux que l'on puisse donner à $\mathfrak{A}_p^n(x)$ cette autre forme plus générale que (11)

$$(16) \qquad \mathfrak{A}_p^n(x) = \sum_{s=0}^{s=m}{}' (-1)^s \binom{p}{s} (x+p-s)^n, \qquad m \geq p;$$

car, soit $m > p$, les coefficients binomiaux qui figurent au second membre de (16) s'évanouisent pour $s > p$.

Posons de même

$$(17) \qquad \delta^p (x+p)^n = A_p^n(x),$$

nous aurons, en vertu de (3),

$$A_p^n(x) = \sum_{s=0}^{s=p} \binom{p}{s} (x+p-s)^n \tag{18}$$

ou plus généralement

$$A_p^n(x) = \sum_{s=0}^{s=m} \binom{p}{s} (x+p-s), \qquad m \geq p ; \tag{19}$$

posons particulièrement

$$A_p^n = A_p^n(0) = \sum_{s=0}^{s=p-1} \binom{p}{s} (p-s)^n , \tag{20}$$

nous aurons de même

$$A_p^n(-p) = (-1)^n A_p^n. \tag{21}$$

L'analogie évidente des deux fonctions $\mathfrak{A}_p^n(x)$ et $A_p^n(x)$ puisse être poussée beaucoup plus loin, comme nous le verrons dans les recherches suivantes.

Revenons maintenant à la formule générale (6), nous aurons en posant $x+p$ à la place de x

$$f(x+p) = \sum_{s=0}^{s=p} \binom{p}{s} \Delta^s f(x+s) , \tag{22}$$

formule qui est équivalente à la suivante

$$f(x+p) = \sum_{s=0}^{s=n} \binom{p}{s} \Delta^s f(x+s). \tag{23}$$

En effet, soit $p = n$, les deux formules (22) et (23) coïncident; soit ensuite $p < n$, les derniers $n-p$ termes qui figurent au second membre de (23) disparaîtront à cause des coefficients binomiaux correspondants. Soit enfin $p > n$, les derniers $p-n$ termes qui figurent au second membre de (22) s'évanouiront à cause des différences $\Delta^s f(x+s)$, savoir pour $s > n$.

Soit maintenant m un positif entier quelconque qui satisfait à la condition $m \geq n$, la formule (23) peut être donnée sous cette autre forme, plus générale encore,

$$f(x+p) = \sum_{s=0}^{s=m} \binom{p}{s} \Delta^s f(x+s) , \qquad m \geq n. \tag{24}$$

En effet, supposons $m > n$, les derniers $m-n$ termes qui figurent aux second membre de (24) s'évanuiront à cause des différences $\Delta^s f(x+s)$, savoir pour $s > n$.

Il est évident que la formule générale (7) n'est pas susceptible à une généralisation analogue, parce que les expressions $\partial^p f(x)$ sont toujours des polynomes entiers du degré n par rapport à x, quelque soit le nombre p.

II. Sur les coefficients binomiaux.

Il est bien connu que la factorielle du rang n

$$\omega_n(x) = x(x+1)(x+2)\dots(x+n-1), \quad n \geq 1, \tag{1}$$

$$\omega_0(x) = 1 \tag{2}$$

joue, pour l'opération Δ, un rôle analogue à celui de la puissance x^n dans le calcul différentiel, parce que nous aurons

$$\Delta\omega_n(x) = n\,\omega_{n-1}(x), \quad n \geq 1. \tag{3}$$

Dans ce qui suit nous posons comme ordinairement

$$\omega_n(x) = C_n^0 x^n + C_n^1 x^{n-1} + \dots + C_n^p x^{n-p} + \dots + C_n^{n-1} x, \tag{4}$$

où les positifs entiers C_n^p sont les coefficients de factorielle du rang n, de sorte que nous aurons particulièrement

$$C_n^0 = 1, \quad C_n^{n-1} = (n-1)! \tag{5}$$

Posons plus généralement

$$\omega^n(x+\alpha) = \sum_{s=0}^{s=n} C_n^s(\alpha)\,x^{n-s}, \tag{6}$$

nous aurons particulièrement

$$C_n^0(\alpha) = 1, \quad C_n^n(\alpha) = \omega_n(\alpha) \tag{7}$$

et en vertu de (4)

$$C_n^s(0) = C_n^s, \quad 0 \leq s \leq n-1. \tag{8}$$

Considérons ensuite le coefficient binomial

$$\binom{x}{n} = \frac{x(x-1)(x-2)\dots(x-n+1)}{n!}, \quad n \geq 1, \tag{9}$$

tandis que nous posons toujours

$$\binom{x}{0} = 1, \tag{10}$$

même pour $x = 0$, nous aurons immédiatement

$$\binom{-x}{n} = (-1)^n \binom{x+n-1}{n}, \tag{11}$$

ou, ce qui est la même chose,

$$\binom{-x+n-1}{n} = (-1)^n \binom{x}{n}; \tag{12}$$

de plus, les formules (1) et (9) donneront

$$\binom{x+n-1}{n} = \frac{\omega_n(x)}{n!}; \tag{13}$$

c'est-à-dire que nous aurons, en vertu de (3),

$$\Delta\binom{x}{n} = \binom{x-1}{n-1}, \tag{14}$$

se qui donnera sans peine la formule suivante

$$\sum_{s=0}^{s=n}\binom{x-n+s-1}{s}=\binom{x}{n},\qquad n\geq 0. \tag{15}$$

Posons ensuite, dans (15), $-x-n$ à la place de x, nous aurons en vertu de (12) cette autre forme de la formule (15)

$$\sum_{s=0}^{s=n}(-1)^s\binom{x}{s}=(-1)^n\binom{x-1}{n}. \tag{16}$$

Remplaçons maintenant, dans (16), x par $x-p$, puis multiplions par

$$\binom{x}{p}$$

les deux membres de la formule ainsi obtenue, l'identité évidente

$$\binom{x}{p}\binom{x-p}{s}=\binom{x}{p+s}\binom{p+s}{s}$$

donnera immédiatement cette autre formule

$$\sum_{s=0}^{s=n}(-1)^s\binom{x}{p+s}\binom{p+s}{s}=(-1)^n\binom{x}{p}\binom{x-p-1}{n},\qquad n\geq 0. \tag{17}$$

Appliquons ensuite l'identité

$$\binom{x+n-s}{n-s}\binom{x+1}{s}=\frac{x+1}{n!}\binom{n}{s}\omega_{n-1}(x+2-s),$$

nous aurons

$$\sum_{s=0}^{s=n}(-1)^s\binom{x+n-s}{n-s}\binom{x+1}{s}=\frac{x+1}{n!}\Delta^n\omega_{n-1}(x+2),$$

ce qui donnera

$$\sum_{s=0}^{s=n}(-1)^s\binom{x+n-s}{n-s}\binom{x+1}{s}=0,\qquad n\geq 1; \tag{18}$$

car $\omega_{n-1}(x+2)$ est un polynome entier du degré $n-1$ par rapport à x.

Quant aux opérations Δ et δ, nous aurons en vertu de (14)

$$\Delta\binom{x+n}{n+1}=\binom{x+n-1}{n}, \tag{19}$$

tandis que le polynome entier $g_n(x)$, déterminé par l'équation aux différences finies

$$\delta g_n(x)=\binom{x+n-1}{n}, \tag{20}$$

se présente sous la forme

$$g_n(x)=\sum_{s=0}^{s=n}\frac{1}{2^{n-s+1}}\cdot\binom{x+s-1}{s},\qquad n\geq 0. \tag{21}$$

En effet, nous aurons

$$g_0(x) = \frac{1}{2}, \quad g_1(x) = \frac{x}{2} + \frac{1}{4},$$

de sorte que la formule (21) est certainement vraie pour $n = 0$ et $n = 1$. Soit ensuite $n \geq 1$, nous aurons tout d'abord en vertu de (21)

$$g_n(x) = \frac{1}{2} g_{n-1}(x) + \frac{1}{2}\binom{x+n-1}{n}, \tag{22}$$

ce qui donnera

$$\delta g_n(x) = \frac{1}{2}\delta g_{n-1}(x) + \frac{1}{2}\binom{x+n-1}{n} + \frac{1}{2}\binom{x+n-2}{n}. \tag{23}$$

Supposons maintenant, conformément à la formule (20),

$$\delta g_{n-1}(x) = \binom{x+n-2}{n-1},$$

puis appliquons l'identité

$$\binom{x+n-1}{n} = \binom{x+n-2}{n} + \binom{x+n-2}{n-1},$$

la formule (23) montre clairement que $g_n(x)$ satisfait à la condition (20).

Soit particulièrement $x = 0$, la formule (21) donnera

$$g_n(0) = \frac{1}{2^{n+1}}, \quad n \geq 0, \tag{24}$$

$$g_n(-1) = -\frac{1}{2^{n+1}}, \quad n \geq 1, \tag{25}$$

$$g_0(-1) = \frac{1}{2}. \tag{26}$$

Dans le paragraphe IX nous avons à développer des relations curieuses entre les fonctions $\mathfrak{A}_s^n(x)$, $C_n^s(x)$ et $g_n(x)$.

III. Développements d'un polynome entier.

Revenons maintenant à la formule (24) du paragraphe I, savoir

$$f(\beta+p) = \sum_{s=0}^{s=m}\binom{p}{s}\Delta^s f(\beta+s), \quad m \geq n, \tag{1}$$

où $f(x)$ est un polynome entier du degré n par rapport à x, savoir

$$f(x) = a_0 x^n + a_1 x^{n-1} + \ldots + a_{n-1}x + a_n, \tag{2}$$

tandis que p désigne un nombre entier non négatif; je dis, que nous aurons l'identité suivante, beaucoup plus générale

$$f(x+\beta) = \sum_{s=0}^{s=m}\binom{x}{s}\Delta^s f(\beta+s), \quad m \geq n, \tag{3}$$

où x et β sont des variables complexes.

En effet, étudions l'équation algébrique (3); elle est du degré m au plus par rapport à x. Néanmoins cette équation admet, en vertu de (1), comme racine un positif entier quelconque; c'est-à-dire que notre équation est une identité.

Remplaçons maintenant, dans (3), toutes les différences qui figurent au second membre par les expressions correspondantes tirées de la formule (2) du paragraphe I, puis ordonnons selon les valeur $f(\beta+p)$, le coefficient de cette expression deviendra, en vertu de la formule (17) du paragraphe II,

$$\sum_{r=0}^{r=m-p}(-1)^r\binom{x}{p+r}\binom{p+r}{r}=(-1)^{m-p}\binom{x}{p}\binom{x-p-1}{m-p},$$

ce qui donnera cette autre forme de la formule (3)

$$(4)\qquad f(x+\beta)=\sum_{s=0}^{s=m}(-1)^{m-s}\binom{x}{s}\binom{x-s-1}{m-s}f(\beta+s),\qquad m\geq n.$$

Cela posé, nous aurons particulièrement

$$\left(\frac{\beta}{\alpha}+x\right)^p=\sum_{s=0}^{s=m}(-1)^{m-s}\binom{x}{s}\binom{x-s-1}{m-s}\left(\frac{\beta}{\alpha}+s\right)^p,\qquad m\geq p,$$

ou, ce qui est la même chose,

$$(5)\qquad (\beta+x)^p=\sum_{s=0}^{s=m}(-1)^{m-s}\binom{\frac{x}{\alpha}}{s}\binom{\frac{x}{\alpha}-s-1}{s}(\beta+\alpha s)^p,\qquad m\geq p.$$

Posons maintenant, dans (5),

$$p=n,\ n-1,\ n-2,\ \ldots,\ 2,\ 1,\ 0,$$

puis multiplions respectivement par

$$a_0,\ a_1,\ a_2,\ \ldots,\ a_{n-2},\ a_{n-1},\ a_n$$

les équations ainsi obtenues, nous aurons, en vertu de (2),

$$(6)\qquad f(x+\beta)=\sum_{s=0}^{s=m}(-1)^{m-s}\binom{\frac{x}{\alpha}}{s}\binom{\frac{x}{\alpha}-s-1}{m-s}f(\beta+s\alpha),\qquad m\geq n.$$

Changeons encore, dans (6), le signe de α, puis appliquons l'identité (11) du paragraphe II, nous aurons le théorème suivant:

I. Désignons par $f(x)$ un polynome entier quelconque du degré n par rapport à x, par x, α et β des variables complexes, de sorte que α n'est pas égal à zéro, tandis que m est un positif entier assujetti seulement à satisfaire à la condition $m\geq n$, nous aurons toujours

$$(7)\qquad f(x+\beta)=\sum_{s=0}^{s=m}(-1)^s\binom{\frac{x}{\alpha}+s-1}{s}\binom{\frac{x}{\alpha}+m}{m-s}f(\beta-s\alpha),\qquad m\geq n.$$

Soit particulièrement $f(x) = 1$, la formule (7) donnera

$$(8) \qquad 1 = \sum_{s=0}^{s=m} (-1)^s \binom{\frac{x}{\alpha}+s-1}{s} \binom{\frac{x}{\alpha}+m}{m-s}, \qquad m \geq 0;$$

multiplions ensuite par $f(\beta)$ les deux membres de (8), puis soustrayons la formule ainsi obtenue de (7), nous aurons

$$(9) \quad f(x+\beta) - f(\beta) = \sum_{s=1}^{s=m} (-1)^s \binom{\frac{x}{\alpha}+s-1}{s} \binom{\frac{x}{\alpha}+m}{m-s} \left(f(\beta - s\alpha) - f(\beta)\right), \quad m \geq n.$$

Enfin, appliquons l'identité évidente

$$\binom{x+s-1}{s}\binom{x+m}{m-s} = \frac{x}{x+s}\binom{m}{s}\binom{x+m}{m},$$

nous aurons cette autre forme de la formule (7)

$$(10) \qquad f(x+\beta) = x\binom{\frac{x}{\alpha}+m}{m} \sum_{s=0}^{s=m} \frac{(-1)^s}{x+\alpha s}\binom{m}{s} f(\beta - s\alpha), \qquad m \geq n.$$

Dans ce qui suit nous aurons à donner des applications très intéressantes des formules que nous venons de développer. Il est évident, du reste, que ces formules ne sont autre chose que des généralisations très étendues d'un cas special de la formule d'interpolation de LAGRANGE.

IV. Développements d'une seule puissance.

Appliquons la fonction

$$(1) \qquad \mathfrak{A}_s^n(\alpha) = \Delta^s(\alpha+s)^n = \sum_{r=0}^{r=s} (-1)^r \binom{s}{r} (\alpha+s-r)^n,$$

introduite dans les formules (10) et (11) du paragraphe I, le développement général (3) du paragraphe III donnera

$$(2) \qquad (x+\alpha)^n = \sum_{s=0}^{s=m} \binom{x}{s} \mathfrak{A}_s^n(\alpha), \qquad m \geq n,$$

d'où en changeant le signe de x, puis appliquant l'identité (11) du paragraphe II

$$(3) \qquad (x-\alpha)^n = \sum_{s=0}^{s=m} (-1)^{n-s} \binom{x+s-1}{s} \mathfrak{A}_s^n(\alpha), \qquad m \geq n.$$

Posons, dans (3), $\alpha = 0$ et $m = n$, la formule particulière ainsi obtenue est appliquée déjà par FERMAT pour déterminer les sommes de puissances

$$(4) \qquad s_n(p) = 1^n + 2^n + 3^n + \ldots + p^n$$

pour des petites valeurs de n. La formule particulière en question est indiquée

par STIRLING[1]) et retrouvée par beaucoup de géomètres, par exemple KRAMP[2]), HERSCHEL[3]), CAUCHY[4]), PUISEUX[5]).

Dans nos recherches suivantes nous avons besoin d'un autre développement de la puissance x^n.

A cet effet, posons pour abréger

$$\mathfrak{B}_p^{m,n}(\alpha) = \sum_{s=0}^{s=p} (-1)^s \binom{m+1}{s} (\alpha+p-s)^n, \tag{5}$$

où m, n et p désignent des entiers non négatifs, tandis que α est une variable complexe; je dis que nous aurons l'identité suivante

$$\sum_{s=0}^{s=p} \binom{n+p-s}{p-s} \mathfrak{B}_s^{n,r}(\alpha) = (\alpha+p)^r. \tag{6}$$

En effet, introduisons dans (6), au lieu des $\mathfrak{B}_s^{n,r}(\alpha)$, les expressions correspondantes tirées de la définition (5), puis ordonnons selon les puissances $(\alpha+p-q)^r$, le coefficient de cette même puissance deviendra, en vertu de la formule (18) du paragraphe II,

$$\sum_{s=0}^{s=q} (-1)^s \binom{n+q-s}{q-s} \binom{n+1}{s} = 0, \quad q > 0.$$

Cela posé, il est très facile de démontrer le théorème suivant:

I. Soient x et α des variables complexes, tandis que m et n désignent des nombres entiers tels que $m \geq n \geq 0$, nous aurons toujours

$$(-1)^{m-n}(x-\alpha)^n = \sum_{s=0}^{s=m+1} \binom{x+s-1}{m} \mathfrak{B}_s^{m,n}(\alpha), \quad m \geq n. \tag{7}$$

En effet, étudions l'équation algébrique (7), dont le degré par rapport à x est égal à m au plus, puis posons

$$x = -p, \quad 1 \leq p \leq m+1,$$

nous retrouvons toujours la formule (6).

Dans le cas particulier $m = n$ nous posons pour abréger

$$\mathfrak{B}_p^{n,n}(\alpha) = \mathfrak{B}_p^n(\alpha), \tag{8}$$

ce qui donnera, en vertu de (5)

$$\mathfrak{B}_p^n(\alpha) = \sum_{s=0}^{s=p} (-1)^s \binom{n+1}{s} (\alpha+p-s)^n. \tag{9}$$

---

[1]) Methodus differentialis, p. 8; Londres 1730.

[2]) Hindenburg comb. analyt. Abhandlungen t. II, p. 365; Leipsic 1800.

[3]) Calculus of finite differences; Londres 1820.

[4]) Résumés analytiques, p. 34—35; Turin 1833.

[5]) Journal de Mathématiques, t. 11, p. 477—488; 1846.

Soit encore $\alpha = 0$, nous posons de plus

$$\mathfrak{B}_p^{m,n}(0) = \mathfrak{B}_p^{m,n}, \quad \mathfrak{B}_p^{n,n}(0) = \mathfrak{B}_p^n, \tag{10}$$

savoir

$$\mathfrak{B}_p^{m,n} = \sum_{s=0}^{s=p-1} (-1)^s \binom{m+1}{s} (p-s)^n, \tag{11}$$

$$\mathfrak{B}_p^n = \sum_{s=0}^{s=p-1} (-1)^s \binom{n+1}{s} (p-s)^n. \tag{12}$$

Posons dans (7), $\alpha = 0$ et $m = n$, la formule ainsi obtenue est due à WORPITZKY[1]), tandis qu'EULER[2]) a appliqué, le premier, les nombres $\mathfrak{B}_p^n$.

Introduisons maintenant, dans (7), successivement

$$x = 0, 1, 2, 3, \ldots,$$

la conclusion ordinaire de q à $q+1$ donnera l'identité remarquable

$$\mathfrak{B}_{m-p+1}^{m,n}(\alpha) = (-1)^{m-n} \mathfrak{B}_p^{m,n}(-\alpha), \quad 0 \leqq p \leqq m+1, \tag{13}$$

ou, ce qui est la même chose,

$$\mathfrak{B}_{m-p+1}^{m,n}(\alpha) = (-1)^m \sum_{s=0}^{s=p} (-1)^s \binom{m+1}{s} (\alpha - p + s)^n. \tag{14}$$

En effet, on voit immédiatement que la formule (13) est vraie pour $p = 0$ et $p = 1$; supposons ensuite qu'elle soit vraie pour

$$p = 0, 1, 2, \ldots, q-1, \tag{15}$$

puis posons dans (7) $x = q$; introduisons ensuite les expressions correspondantes aux valeurs (15) de p et tirées directement de la formule (14), puis ordonnons selon les expressions

$$(-1)^{m-n-1}(q-s-\alpha)^n,$$

le coefficient correspondant deviendra, en vertu de la formule (18) du paragraphe II,

$$\sum_{r=0}^{r=s-1} (-1)^r \binom{m+s-r}{s-r} \binom{m+1}{r} = (-1)^{s-1} \binom{m+1}{s}, \quad s \geqq 1,$$

ce qui nous conduira immédiatement au but.

Soit particulièrement $\alpha = 0$, nous aurons, en vertu de (13),

$$\mathfrak{B}_{m-p+1}^{m,n} = (-1)^{m-n} \mathfrak{B}_p^{m,n}, \quad 1 \leqq p \leqq m \tag{16}$$

et pour $m = n$

$$\mathfrak{B}_{n-p+1}^{n} = \mathfrak{B}_p^n, \quad 1 \leqq p \leqq n, \tag{17}$$

tandis que nous aurons particulièrement

$$\mathfrak{B}_{m+1}^{m,n} = \mathfrak{B}_{n+1}^{n,n} = 0, \quad n > 0. \tag{18}$$

[1]) Journal de Crelle, t. 94, p. 203—232; 1883.

[2]) Institutiones calculi differentialis, p. 487—491; Saint-Pétersbourg 1755.

DEUXIÈME PARTIE.

Sur les fonctions de Bernoulli.

V. Les fonctions $B_n(x)$ et $E_n(x)$.

Les fonctions de BERNOULLI

$$(1)\qquad \begin{cases} B_0(x) = 1, \\ B_1(x) = x + \dfrac{1}{2}, \\ B_n(x) = \dfrac{x^n}{n!} + \dfrac{1}{2}\cdot\dfrac{x^{n-1}}{(n-1)!} + \sum\limits_{s=1}^{\leq \frac{n}{2}}{}' \dfrac{(-1)^{s-1} B_s x^{n-2s}}{(2s)!\,(n-2s)!}, \end{cases}$$

où les B_r désignent les nombres de BERNOULLI, sont parfaitement déterminées à l'aide des deux équations fonctionnelles

$$(2)\qquad B_n'(x) = B_{n-1}(x),$$

$$(3)\qquad \Delta B_n(x) = B_n(x) - B_n(x-1) = \frac{x^{n-1}}{(n-1)!},$$

valables pour $n \geq 1$.

Les fonctions d'EULER

$$(4)\qquad \begin{cases} E_0(x) = \dfrac{1}{2}, \\ E_n(x) = \dfrac{1}{2}\cdot\dfrac{x^n}{n!} + \sum\limits_{s=1}^{\leq \frac{n+1}{2}}{}' \dfrac{(-1)^{s-1} T_s x^{n-2s+1}}{(2s-1)!\,(n-2s+1)!\,2^{2s}}, \end{cases}$$

où les T_n sont les coefficients des tangentes, sont déterminées par l'équation aux différences finies

$$(5)\qquad \delta E_n(x) = E_n(x) + E_n(x-1) = \frac{x^n}{n!}, \qquad n \geq 0;$$

nous aurons dans ce cas aussi

$$(6)\qquad E_n'(x) = E_{n-1}(x), \qquad n \geq 1.$$

De plus, nous trouvons les deux équations fonctionnelles

$$(7)\qquad (-1)^n B_n(-x-1) = B_n(x),$$

$$(8)\qquad (-1)^n E_n(-x-1) = E_n(x),$$

valables pour $n \geq 0$.

Dans ce qui suit nous avons à appliquer l'identité

$$(9)\qquad E_n(x) = 2^n\left(B_{n+1}\left(\frac{x}{2}\right) - B_{n+1}\left(\frac{x-1}{2}\right)\right)$$

et la formule de RAABE

$$p^{m-1}\sum_{s=1}^{s=p-1} B_m\left(\frac{x-s}{p}\right) = B_m(x),$$

ou, ce qui est la même chose,

$$p^{m-1}\sum_{s=0}^{s=p-1}\left(B_m\left(\frac{x-s}{p}\right) - B_m\left(\frac{x}{p}\right)\right) = B_m(x) - p^m B_m\left(\frac{x}{p}\right).$$

Posons $x=0$ et $m=2n$, nous aurons particulièrement

$$\sum_{s=0}^{s=p-1}\left(B_{2n}\left(-\frac{s}{p}\right) - B_{2n}(0)\right) = \frac{(-1)^n(p^{2n}-1)B_n}{(2n)!\,p^{2n-1}}, \tag{10}$$

formule qui joue un rôle fondamental dans les recherches profondes de KUMMER [1]) sur le théorème de FERMAT concernant l'équation indéterminée

$$x^n + y^n = z^n.$$

Pour ne pas interrompre le développement de nos recherches sur les représentations dites indépendantes des nombres de BERNOULLI et d'EULER, nous citons ici les valeurs numériques des fonctions $B_n(x)$ et $E_n(x)$ qui se présentent sous forme simple à l'aide des nombres B_n, T_n et E_n, savoir

$$B_0(0) = B_0(-1) = 1; \quad B_{2n}(0) = B_{2n}(-1) = \frac{(-1)^{n-1}B_n}{(2n)!}.$$

$$B_1(0) = -B_1(-1) = \frac{1}{2}; \quad B_{2n+1}(0) = B_{2n+1}(-1) = 0.$$

$$E_0(0) = E_0(-1) = \frac{1}{2}; \quad E_{2n}(0) = E_{2n}(-1) = 0.$$

$$E_{2n+1}(0) = -E_{2n+1}(-1) = \frac{(-1)^n T_{n+1}}{(2n+1)!\,2^{2n+2}}.$$

$$B_0\left(-\frac{1}{2}\right) = 1; \quad B_{2n}\left(-\frac{1}{2}\right) = \frac{(-1)^n(2^{2n}-2)B_n}{(2n)!\,2^{2n}}.$$

$$B_{2n+1}\left(-\frac{1}{2}\right) = 0.$$

$$E_0\left(-\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2}; \quad E_{2n}\left(-\frac{1}{2}\right) = \frac{(-1)^n E_n}{(2n)!\,2^{2n+1}}.$$

$$E_{2n+1}\left(-\frac{1}{2}\right) = 0.$$

$$B_{2n}\left(-\frac{1}{3}\right) = B_{2n}\left(-\frac{2}{3}\right) = \frac{1}{2}\cdot\frac{(-1)^n(3^{2n}-3)B_n}{(2n)!\,3^{2n}}.$$

$$E_{2n-1}\left(-\frac{1}{3}\right) = -E_{2n-1}\left(-\frac{2}{3}\right) = \frac{1}{2}\cdot\frac{(-1)^n(3^{2n}-3)T_n}{(2n)!\,6^{2n}},$$

[1]) Journal de Crelle, t. 40, p. 122; 1850.

$$B_{2n}\left(-\frac{1}{4}\right) = B_{2n}\left(-\frac{3}{4}\right) = \frac{(-1)^n(2^{2n}-2)B_n}{(2n)!\,2^{4n}}.$$

$$B_{2n+1}\left(-\frac{1}{4}\right) = -B_{2n+1}\left(-\frac{3}{4}\right) = \frac{(-1)^n E_n}{(2n)!\,2^{4n+2}}.$$

$$B_{2n}\left(-\frac{1}{6}\right) = B_{2n}\left(-\frac{5}{6}\right) = \frac{1}{2}\cdot\frac{(-1)^{n-1}(2^{2n}-2)(3^{2n}-3)B_n}{(2n)!\,6^{2n}}.$$

Les E_n désignent les nombres d'EULER.

VI. Les sommes $s_n(x, p)$ et $\sigma_n(x, p)$.

Il est évident que les sommes de puissances

$$(1) \qquad s_n(x, p) = \sum_{s=0}^{s=p-1} (x+s)^n, \qquad n \geq 1,$$

$$(2) \qquad s_0(x, p) = p,$$

où la dernière définition est à appliquer même dans le cas $x = 0$, sont intimément liées avec les fonctions $B_n(x)$ de BERNOULLI.

En effet, l'équation aux différences finies (3) du paragraphe V donnera immédiatement

$$(3) \qquad B_n(x+p-1) - B_n(x-1) = \frac{s_{n-1}(x, p)}{(n-1)!}, \qquad n \geq 1.$$

Changeons ensuite le signe de x, puis appliquons l'équation fonctionelle (7) du paragraphe V, nous aurons de même

$$(4) \qquad B_n(x) - B_n(x-p) = \frac{(-1)^{n-1} s_{n-1}(-x, p)}{(n-1)!}, \qquad n \geq 1;$$

posons particulièrement

$$(5) \qquad s_n(p) = 1^n + 2^n + 3^n + \ldots + p^n, \qquad s_0(p) = p,$$

$$(6) \qquad t_n(p) = 1^n + 3^n + 5^n + \ldots + (2p-1)^n, \qquad t_0(p) = p,$$

nous aurons évidemment

$$(7) \qquad s_n(p) = s_n(1, p) = (-1)^n s_n(-p, p), \qquad n \geq 0,$$

$$(8) \qquad t_n(p) = 2^n s_n\left(\frac{1}{2}, p\right), \qquad n \geq 0.$$

Quant aux fonctions d'EULER, nous avons à étudier les sommes alternées

$$(9) \qquad \sigma_n(x, p) = \sum_{s=0}^{s=p-1} (-1)^{p-s-1}(x+s)^n, \qquad n \geq 1,$$

$$(10) \qquad \sigma_0(x, p) = \frac{1-(-1)^p}{2},$$

où la dernière définition est à appliquer même pour $x = 0$.

Cela posé, nous aurons en vertu de l'équation aux différences finies (5) du paragraphe V

$$E_n(x+p-1) - (-1)^p E_n(x-1) = \frac{\sigma_n(x,p)}{n!}, \qquad n \geq 0, \tag{11}$$

d'où en changeant le signe de x, puis appliquant l'équation fonctionnelle (8) du paragraphe V,

$$E_n(x) - (-1)^p E_n(x-p) = \frac{(-1)^{n+p-1}\sigma_n(-x,p)}{n!}, \qquad n \geq 0. \tag{12}$$

Posons particulièrement

$$\sigma_n(p) = \sum_{s=0}^{s=p-1} (-1)^s (p-s)^n, \qquad \sigma_0(p) = \frac{1-(-1)^p}{2}, \tag{13}$$

nous aurons par conséquent

$$\sigma_n(p) = \sigma_n(1,p) = (-1)^{n+p-1}\sigma_n(-p,p), \qquad n \geq 0, \tag{14}$$

tandis que les définitions

$$\tau_n(p) = \sum_{s=0}^{s=p-1} (-1)^s (2p-2s-1)^n, \qquad \tau_0(p) = \frac{1-(-1)^p}{2} \tag{15}$$

donnent de même

$$\tau_n(p) = 2^n \sigma_n\left(\frac{1}{2}, p\right), \qquad n \geq 0. \tag{16}$$

Remarquons encore que les deux sommes $s_n(x,p)$ et $\sigma_n(x,p)$ sont liées par les relations

$$\sigma_n(x, 2p) = 2^n\left(s_n\left(\frac{x+1}{2}, p\right) - s_n\left(\frac{x}{2}, p\right)\right), \tag{17}$$

$$\sigma_n(x, 2p+1) = 2^n\left(s_n\left(\frac{x}{2}, p+1\right) - s_n\left(\frac{x+1}{2}, p\right)\right) \tag{18}$$

et que nous aurons de plus

$$s_n(x, p+q) - s_n(x,p) = s_n(x+p, q), \tag{19}$$

$$\sigma_n(x, p+q) - (-1)^q \sigma_n(x,p) = \sigma_n(x+p, q). \tag{20}$$

Soit ensuite d un nombre différent de zéro, nous aurons de même

$$d^n s_n\left(\frac{a}{d}, p\right) = \sum_{s=0}^{s=p-1} (a+sd)^n, \tag{21}$$

$$d^n \sigma_n\left(\frac{a}{d}, p\right) = \sum_{s=0}^{s=p-1} (-1)^{p-s-1}(a+sd)^n, \tag{22}$$

formules qui nous seront utiles dans nos recherches suivantes.

Posons maintenant, dans (3) et (11), $x = 1$, nous aurons en vertu de (7) et (14)

$$s_n(p) = n!\left(B_{n+1}(p) - B_{n+1}(0)\right), \tag{23}$$

$$\sigma_n(p) = n!\left(E_n(p) - (-1)^p E_n(0)\right), \tag{24}$$

ce qui donnera la formule, indiquée déjà par JACQUES BERNOULLI [1])

$$(25) \qquad s_n(p) = \frac{p^{n+1}}{n+1} + \frac{p}{2} + \sum_{s=1}^{\leq \frac{n}{2}} \frac{(-1)^{s-1}}{n+1} \binom{n+1}{2s} p^{n-2s+1}, \qquad n \geq 1,$$

tandis que l'expression correspondante pour $\sigma_n(p)$ qui est due à EULER [2]) dépend de la parité de p.

Quant aux deux sommes $s_n(x, p)$ et $\sigma_n(x, p)$, nous avons encore à développer une suite de formules remarquables.

A cet effet, citons tout d'abord les deux développements

$$(26) \qquad s_n(x+h, p) = \sum_{r=0}^{r=n} \binom{n}{r} s_r(x)\, h^{n-r},$$

$$(27) \qquad \sigma_n(x+h, p) = \sum_{r=0}^{r=n} \binom{n}{r} \sigma_r(x)\, h^{n-r},$$

analogues à la formule binomiale.

Posons encore dans les identités

$$\Delta^{p+1} f(x+p+1) = \sum_{r=0}^{r=p} (-1)^r \binom{p+1}{r} \big(f(x+p-r+1) - f(x)\big),$$

$$\delta^{p+1} f(x+p+1) = \sum_{r=0}^{r=p} \binom{p+1}{r} \big(f(x+p-r+1) + (-1)^{p-r} f(x)\big),$$

tirées directement des formules (2) et (3) du paragraphe I, $f(x) = B_{n+1}(x-1)$ respectivement $f(x) = E_n(x-1)$, puis appliquons les équations aux différences finies

$$\Delta B_{n+1}(x+p) = \delta E_n(x+p) = \frac{(x+p)^n}{n!},$$

nous aurons pour les fonctions

$$\mathfrak{A}_p^n(x) = \Delta^p (x+p)^n, \qquad A_p^n(x) = \delta^p (x+p)^n,$$

introduites dans le paragraphe I, ces deux développements

$$(28) \qquad \mathfrak{A}_p^n(x) = \sum_{r=0}^{r=p} (-1)^r \binom{p+1}{r} s_n(x, p-r+1),$$

$$(29) \qquad A_p^n(x) = \sum_{r=0}^{r=p} \binom{p+1}{r} \sigma_n(x, p-r+1),$$

d'où particulièrement pour $x = 0$

---

[1]) Ars conjectandi, p. 95—97; Bâle 1713.

[2]) Institutiones calculi differentialis, p. 499; Saint-Pétersbourg 1755.

$$(30) \qquad \mathfrak{A}_p^n = \sum_{r=0}^{r=p-1} (-1)^r \binom{p+1}{r} s_n(p-r),$$

$$(31) \qquad A_p^n = \sum_{r=0}^{r=p-1} \binom{p+1}{r} \sigma_n(p-r).$$

Nous aurons inversement, en vertu de (28) et (29)

$$(32) \qquad s_n(x, p+1) = \sum_{r=0}^{r=p} \binom{p+1}{r} \mathfrak{A}_{p-r}^n(x),$$

$$(33) \qquad \sigma_n(x, p+1) = \sum_{r=0}^{r=p} (-1)^r \binom{p+1}{r} A_{p-r}^n(x),$$

d'où pour $x = 0$

$$(34) \qquad s_n(p) = \sum_{r=0}^{r=p-1} \binom{p+1}{r} \mathfrak{A}_{p-r}^n,$$

$$(35) \qquad \sigma_n(p) = \sum_{r=0}^{r=p-1} (-1)^r \binom{p+1}{r} A_{p-r}^n.$$

Dans le paragraphe IX nous avons à généraliser beaucoup les formules (32) et (34).

VII. Développements de la première espèce.

Posons dans la formule générale (9) du paragraphe III

$$f(x) = B_n(x),$$

il résulte

$$(1) \quad B_n(x+\beta) - B_n(\beta) = \sum_{s=1}^{s=m} (-1)^{s-1} \binom{\frac{x}{\alpha}+s-1}{s} \binom{\frac{x}{\alpha}+m}{m-s} \left(B_n(\beta) - B_n(\beta - s\alpha)\right),$$

où il faut supposer $m \geq n$.

Soit, en premier lieu, α égal au positif entier p, nous aurons en vertu de la formule (4) du paragraphe VI

$$(2) \quad B_n(x+\beta) - B_n(\beta) = \sum_{s=1}^{s=m} (-1)^{n-s} \binom{\frac{x}{p}+s-1}{s} \binom{\frac{x}{p}+m}{m-s} \frac{s_{n-1}(-\beta, ps)}{(n-1)!};$$

on voit que le cas le plus simple de cette formule correspond à $\beta = 0$, $m = n$.

En second lieu, posons dans (1) $n+1$ à la place de n, différentions par rapport à x, puis posons $x = 0$, nous aurons en remplaçant β par $-x-1$, puis appliquant l'équation fonctionnelle (7) du paragraphe V, la formule remarquable

$$(3) \qquad \alpha B_n(x) = \sum_{q=1}^{q=m} \frac{(-1)^{q-1}}{q} \binom{m}{q} \left(B_{n+1}(x+q\alpha) - B_{n+1}(x)\right),$$

où il faut supposer par conséquent $m \geq n+1$.

Supposons de nouveau α égal au positif entier p, nous aurons en vertu de la formule (3) du paragraphe VI

$$(4) \qquad p B_n(x) = \sum_{q=1}^{q=m}{}' \frac{(-1)^{q-1}}{q} \binom{m}{q} \frac{s_n(x+1,\ pq)}{n!} ;$$

posons ensuite, dans (3), $\alpha = p+1$, puis soustrayons (4) de la formule ainsi obtenue, il résulte

$$(5) \qquad B_n(x) = \sum_{q=1}^{q=m}{}' \frac{(-1)^{q-1}}{q} \binom{m}{q} \frac{s_n(x+pq+1,\ q)}{n!} .$$

La formule la plus simple de ce genre est évidemment la suivante

$$(6) \qquad B_n(x) = \sum_{q=1}^{q=n+1}{}' \frac{(-1)^{q-1}}{q} \binom{n+1}{q} \frac{s_n(x+1,\ q)}{n!} ,$$

obtenue de (4) en y posant $p = 1$ et $m = n+1$.

Il saute aux yeux que les trois dernières formules générales nous conduiront à un très grand nombre de représentations des B_n et des E_n, si nous introduisons les valeurs particulières

$$x = 0, \quad x = -1, \quad x = -\frac{1}{2}, \quad x = -\frac{1}{3}, \quad x = -\frac{2}{3}, \quad x = -\frac{1}{4}, \quad x = -\frac{3}{4},$$

$$x = -\frac{1}{6}, \quad x = -\frac{5}{6},$$

puis appliquons les formules énumérées à la fin du paragraphe V.

Nous nous bornerons à étudier seulement le premier des cas spéciaux susdits, savoir $x = 0$. Remplaçons encore n par $2n$, nous aurons, en vertu de (4)

$$(7) \qquad p B_n = \sum_{q=1}^{q=m}{}' \frac{(-1)^{n+q}}{q} \binom{m}{q} s_{2n}(pq) ,$$

où il faut supposer $m \geq 2n+1$. La formule la plus simple de ce genre, savoir

$$(8) \qquad B_n = \sum_{q=1}^{q=2n+1}{}' \frac{(-1)^{n+q}}{q} \binom{2n+1}{q} s_{2n}(q) ,$$

est due à KRONECKER [1]).

Quant aux fonctions d'EULER, nous obtenons des résultats analogues aux précédents que nous venons de développer pour les fonctions de BERNOULLI.

En effet, posons dans (4) et (5), $n+1$ au lieu de n et

$$\frac{x}{2}, \quad \frac{x-1}{2}$$

à la place de x, puis soustrayons les deux équations ainsi obtenues, il résultent les formules suivantes

[1]) Journal de Crelle, t. 94, p. 268—269; 1883.

$$(9) \qquad p E_n(x) = \sum_{q=1}^{q=m}{}' \frac{(-1)^{q-1}}{q} \binom{m}{q} \frac{\sigma_{n+1}(x+1,\ 2pq)}{(n+1)!},$$

$$(10) \qquad E_n(x) = \sum_{q=1}^{q=m}{}' \frac{(-1)^{q-1}}{q} \binom{m}{q} \frac{\sigma_{n+1}(x+2pq+1,\ 2q)}{(n+1)!},$$

où il faut supposer par conséquent $m \geq n+1$. La formule la plus simple de ce genre deviendra évidemment

$$(11) \qquad E_n(x) = \sum_{q=1}^{q=n+1}{}' \frac{(-1)^{q-1}}{q} \binom{n+1}{q} \frac{\sigma_{n+1}(x+1,\ 2q)}{(n+1)!}.$$

Posons dans les trois dernières formules

$$x = 0, \quad x = -1, \quad x = -\frac{1}{2}, \quad x = -\frac{1}{3}, \quad x = -\frac{2}{3},$$

nous obtenons beaucoup de représentations des nombres E_n et T_n; nous nous bornerons à étudier seulement deux de ces hypothèses.

Soit d'abord $x = 0$; nous posons, dans (9), $2n-1$ à la place de n, ce qui donnera

$$(12) \qquad \frac{2np\,T_n}{2^{2n}} = \sum_{q=1}^{q=m}{}' \frac{(-1)^{n+q}}{q} \binom{m}{q} \sigma_{2n}(2pq),$$

où il faut supposer par conséquent $m \geq 2n$. La formule la plus simple de ce genre deviendra

$$(13) \qquad \frac{2n\,T_n}{2^{2n}} = \sum_{q=1}^{q=2n}{}' \frac{(-1)^{n+q}}{q} \binom{2n}{q} \sigma_{2n}(2q).$$

Quant à l'hypothèse $x = -\frac{1}{2}$, nous posons, dans (9), $2n$ à la place de n, ce qui donnera

$$(14) \qquad (2n+1)\,p E_n = \sum_{q=1}^{q=m}{}' \frac{(-1)^{n+q-1}}{q} \binom{m}{q} \tau_{2n+1}(2pq),$$

où il faut supposer par conséquent $m \geq 2n+1$. La formule la plus simple de ce genre deviendra évidemment

$$(15) \qquad (2n+1)\,E_n = \sum_{q=1}^{q=2n+1}{}' \frac{(-1)^{n+q-1}}{q} \binom{2n+1}{q} \tau_{2n+1}(2q).$$

VIII. Développements de la deuxième espèce.

Prenons maintenant pour point de départ les formules (2) et (3) du paragraphe IV, savoir

$$(1) \qquad (x+\alpha)^n = \sum_{s=0}^{s=m}{}' \binom{x}{s} \mathfrak{A}_s^n(\alpha),$$

$$(2) \qquad (x-\alpha)^n = \sum_{s=0}^{s=m}{}' (-1)^{n-s} \binom{x+s-1}{s} \mathfrak{A}_s^n(\alpha),$$

où il faut supposer $m \geq n$; je dis, que nous obtenons les deux développements suivants pour les fonctions de BERNOULLI

$$(3) \qquad n!\left(B_{n+1}(x+\alpha) - B_{n+1}(\alpha-1)\right) = \sum_{s=0}^{s=m}{}' \binom{x+1}{s+1} \mathfrak{A}_s^n(\alpha),$$

$$(4) \qquad n!\left(B_{n+1}(x-\alpha) - B_{n+1}(-\alpha)\right) = \sum_{s=0}^{s=m}{}' (-1)^{n-s} \binom{x+s}{s+1} \mathfrak{A}_s^n(\alpha).$$

En effet, l'opération Δ nous conduira de (3) et (4) aux formules (1) et (2) respectivement. Posons ensuite, dans (3) et (4), $x = 0$, la formule (4) donnera une identité évidente, tandis que nous aurons, en vertu de (3),

$$n!\left(B_{n+1}(\alpha) - B_{n+1}(\alpha-1)\right) = \mathfrak{A}_0^n(\alpha) = \alpha^n,$$

ce qui est une conséquence immédiate de l'équation aux différences finies qui figure dans la définition des fonctions de BERNOULLI, savoir la formule (3) du paragraphe V.

Quant aux applications de (3) et (4), nous posons tout d'abord $x+p$ à la place de x, où p désigne un positif entier; soustrayons ensuite les équations ainsi obtenues, nous aurons respectivement

$$(5) \qquad s_n(x+\alpha+1,\ p) = \sum_{s=0}^{s=m}{}' \left[\binom{x+p+1}{s+1} - \binom{x+1}{s+1}\right] \mathfrak{A}_s^n(\alpha),$$

$$(6) \qquad s_n(x-\alpha+1,\ p) = \sum_{s=0}^{s=m}{}' (-1)^{n-s} \left[\binom{x+p+s}{s+1} - \binom{x+s}{s+1}\right] \mathfrak{A}_s^n(\alpha),$$

ce qui donnera pour $\alpha = 0$, $m = n$

$$(7) \qquad s_n(x+1,\ p) = \sum_{s=1}^{s=n}{}' \left[\binom{x+p+1}{s+1} - \binom{x+1}{s+1}\right] \mathfrak{A}_s^n,$$

$$(8) \qquad s_n(x+1,\ p) = \sum_{s=1}^{s=n}{}' (-1)^{n-s} \left[\binom{x+p+s}{s+1} - \binom{x+s}{s+1}\right] \mathfrak{A}_s^n,$$

d'où, pour $x = 0$, les formules les plus simples de ce genre

$$(9) \qquad s_n(p) = \sum_{s=1}^{s=n} \binom{p+1}{s+1} \mathfrak{A}_s^n ,$$

$$(10) \qquad s_n(p) = \sum_{s=1}^{s=n} (-1)^{n-s} \left[\binom{p+s}{s+1} - \binom{p}{s+1} \right] \mathfrak{A}_s^n .$$

La formule (9) est démontrée dans toute sa généralité par KRAMP [1]), tandis que FERMAT a appliqué des cas particuliers de la formule en question pour déterminer les premiers des sommes $s_n(p)$. PUISEUX [2]) a développé la formule générale (7) sans connaître évidemment ni la formule de KRAMP ni la formule plus ancienne encore tirée de (1) en y posant $\alpha = 0$.

Posons encore, dans (5), $x = -\alpha$, puis introduisons x à la place de α, nous aurons la formule curieuse

$$(11) \qquad s_n(p) = \sum_{s=0}^{s=n} \left[\binom{p+1-x}{s+1} - \binom{1-x}{s+1} \right] \mathfrak{A}_s^n(x) ,$$

tandis que la formule (6) donnera, pour $x = \alpha$, le résultat analogue

$$(12) \qquad s_n(p) = \sum_{s=0}^{s=n} (-1)^{n-s} \left[\binom{x+p+s}{s+1} - \binom{x+s}{s+1} \right] \mathfrak{A}_s^n(x).$$

Quant aux fonctions de BERNOULLI, nous aurons, en vertu de (3) et (4), si nous posons $\alpha = 0$, puis remplaçons m par n

$$(13) \qquad n! \left(B_{n+1}(x) - B_{n+1}(-1) \right) = \sum_{s=1}^{s=n} \binom{x+1}{s+1} \mathfrak{A}_s^n ,$$

$$(14) \qquad n! \left(B_{n+1}(x) - B_{n+1}(0) \right) = \sum_{s=1}^{s=n} (-1)^{n-s} \binom{x+s}{s+1} \mathfrak{A}_s^n ,$$

formules qui sont dues à WORPITZSKY [3]); il est évident du reste que la formule (13) est une généralisation de la formule (9) de KRAMP. Néanmoins, la formule de WORPITZKY est une conséquence immédiate de celle de KRAMP, parce que cette dernière formule est valable pour une valeur quelconque du positif entier p.

Différentions maintenant par rapport à x les deux formules (3) et (4), il en résulte

$$(15) \qquad n! \, B_n(x+\alpha) = \sum_{s=0}^{s=n} D_x \left[\binom{x+1}{s+1} \right] \mathfrak{A}_s^n(\alpha) ,$$

$$(16) \qquad n! \, B_n(x-\alpha) = \sum_{s=0}^{s=n} (-1)^{n-s} D_x \left[\binom{x+s}{s+1} \right] \mathfrak{A}_s^n(\alpha) ;$$

[1]) Hindenburg comb. analyt. Abhandlungen, t. II, p. 365; Leipsic 1800.
[2]) Journal de Mathématiques, t. 11, p. 477—488; 1846.
[3]) Journal de Crelle, t. 94, p. 203—232; 1883.

posons ensuite $x = 0$, puis mettons x à la place de α, nous aurons

$$n!\,B_n(x) = \mathfrak{A}_0^n(x) + \sum_{s=1}^{s=n} \frac{(-1)^{s-1}}{s(s+1)}\,\mathfrak{A}_s^n(x), \tag{17}$$

$$n!\,B_n(-x) = \sum_{s=0}^{s=n} \frac{(-1)^{n-s}}{s+1}\,\mathfrak{A}_s^n(x). \tag{18}$$

Posons encore, dans (16), $x = 1$, et soit

$$\lambda_q = \frac{1}{1} + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \ldots + \frac{1}{q}, \quad q \geq 1, \tag{19}$$

nous aurons cette autre formule

$$B_n(1-x) = \sum_{s=0}^{s=n} (-1)^{n-s}\,\lambda_{s+1}\,\mathfrak{A}_s^n(x). \tag{20}$$

Posons, dans (18), $x = 0$, puis introduisons $2n$ à la place de n, il résulte la formule très connue

$$(-1)^n B_n = \sum_{s=1}^{s=2n} \frac{(-1)^{s-1}}{s+1}\,\mathfrak{A}_s^{2n}.$$

Dans ces jours mêmes M. Kaj Löchte Jensen, un de mes jeunes élèves à l'Université, m'a communiqué une autre demonstration de cette formule particulière.

De plus, M. Löchte Jensen, en prenant pour point de départ la formule en question, a donné une démonstration très simple et nouvelle, je le crois, du célèbre théorème de v. Staudt et de Th. Clausen relatif aux nombres de Bernoulli, savoir la formule (2) du paragraphe XI.

Quant aux fonctions $E_n(x)$ d'Euler, nous introduisons, dans (3) et (4), $x - \frac{1}{2}$ à la place de x, ce qui donnera, en vertu de l'équation fonctionelle (9) du paragraphe V, les développements suivants

$$\frac{n!}{2^n} E_n(2x+2\alpha) = \sum_{s=0}^{s=n} \left[\binom{x+1}{s+1} - \binom{x+\frac{1}{2}}{s+1} \right] \mathfrak{A}_s^n(\alpha), \tag{21}$$

$$\frac{n!}{2^n} E_n(2x-2\alpha) = \sum_{s=0}^{s=n} (-1)^{n-s} \left[\binom{x+s}{s+1} - \binom{x+s-\frac{1}{2}}{s+1} \right] \mathfrak{A}_s^n(\alpha); \tag{22}$$

posons ensuite $\alpha = 0$, puis remplaçons x par $\frac{x}{2}$, nous aurons des développements pour $E_n(x)$.

D'autres expressions de ce genre peuvent être obtenues par le procédé suivant:

Posons, dans (21), $x = 0$, puis remplaçons α par $\frac{x}{2}$, nous aurons

$$\frac{n!}{2^n} E_n(x) = \mathfrak{A}_s^n\left(\frac{x}{2}\right) - \sum_{s=0}^{s=n} \binom{\frac{1}{2}}{s+1} \mathfrak{A}_s^n\left(\frac{x}{2}\right), \tag{23}$$

tandis que l'hypothèse $x = -1$ donnera, si nous remplaçons encore α par $\frac{x+1}{2}$, cette autre formule de ce genre

$$\frac{n!}{2^n} E_n(x) = -\sum_{s=0}^{s=n}{}' \binom{-\frac{1}{2}}{s+1} \mathfrak{A}_s^n \left(\frac{x+1}{2}\right). \tag{24}$$

Quant à la formule (22), posons en premier lieu $x = -\frac{1}{2}$, puis remplaçons α par $\frac{x}{2}$, nous aurons, en vertu de l'équation fonctionnelle (8) du paragraphe V,

$$\frac{n!}{2^n} E_n(x) = \mathfrak{A}_s^n\left(\frac{x}{2}\right) + \sum_{s=0}^{s=n}{}' (-1)^s \binom{s-\frac{1}{2}}{s+1} \mathfrak{A}_s^n \left(\frac{x}{2}\right). \tag{25}$$

En second lieu, posons $x = 0$, puis remplaçons α par $\frac{x+1}{2}$, le même procédé donnera le résultat analogue

$$\frac{n!}{2^n} E_n(x) = \sum_{s=0}^{s=n}{}' (-1)^{s+1} \binom{s-\frac{1}{2}}{s+1} \mathfrak{A}_s^n \left(\frac{x+1}{2}\right). \tag{26}$$

Il est évident du reste que l'on puisse déduire un très grande nombre d'autres formules de ce genre; cependant nous nous bornerons aux formules précédentes, qui sont les plus simples.

Introduisons maintenant, dans les formules que nous venons de développer, les valeurs spéciales de x qui figurent dans les formules énumérées à la fin du paragraphe V, nous aurons évidemment un très grand nombre de représentations, dites indépendantes, pour les B_n, E_n et T_n.

Or, ces formules ne représentent qu'un intérêt très médiocre, parce qu'elles ne donnent aucun résultat d'un intérêt véritable pour les nombres en question; c'est pourquoi nous nous bornerons à ces indications.

On sait que WORPITZKY [1]) a developpé un grand nombre des formules de ce genre, sans connaître évidemment le grand Mémoire très-intéressant de VAN DEN BERG [2]).

IX. Développements de la troisième espèce.

Étudions maintenant la formule

$$\binom{x+\alpha+n-1}{n} = \frac{1}{n!} \cdot \sum_{s=0}^{s=n}{}' C_n^s(\alpha)\, x^{n-s}, \tag{1}$$

tirée directement des définitions (6) et (13) du paragraphe II, et la formule (3) du paragraphe IV, savoir

$$(x-\alpha)^n = \sum_{s=0}^{s=n}{}' (-1)^{n-s} \binom{x+s-1}{s} \mathfrak{A}_s^n(\alpha), \tag{2}$$

[1]) Journal de Crelle, t. 94, p. 203—232; 1883.

[2]) Verslagen en mededeelingen der koninlijke Akademie Amsterdam (2) t. 16, p. 74—176; 1881.

nous aurons immédiatement

$$(3) \qquad g_n(x+\alpha) = \sum_{s=0}^{s=n} \frac{(n-s)!}{n!} C_n^s(\alpha)\, E_{n-s}(x),$$

$$(4) \qquad n!\, E_n(x-\alpha) = \sum_{s=0}^{s=n} (-1)^{n-s} g_s(x)\, \mathfrak{A}_s^n(\alpha),$$

où $g_n(x)$ est la fonction définie et étudiée dans le paragraphe II.

En effet, l'opération δ nous conduira de (3) et (4) à (1) et (2) respectivement, et l'opération inverse de δ détermine parfaitement le polynome en question.

Il est évident que les deux formules (3) et (4) nous donnent plusieurs relations curieuses.

En premier lieu, posons dans (3) $\alpha = 0$, nous aurons

$$(5) \qquad n!\, g_n(x) = \sum_{s=0}^{s=n-1} (n-s)!\, C_n^s E_{n-s}(x),$$

tandis que l'hypothèse $x = 0$ donnera, si nous remplaçons x au lieu de α

$$(6) \qquad n!\, g_n(x) = \frac{1}{2}\omega_n(x) + \sum_{s=0}^{\leq \frac{n-1}{2}} \frac{(-1)^s}{2^{2s+2}} T_{s+1} C_n^{n-2s-1}(x),$$

d'où particulièrement pour $x = 0$

$$(7) \qquad n! = \sum_{s=0}^{\leq \frac{n-1}{2}} (-1)^s 2^{n-2s-1} C_n^{n-2s-1} T_{s+1}.$$

Soit maintenant n égal au nombre premier p, nous aurons

$$C_p^{p-2s-1} \equiv 0 \pmod p, \qquad 1 \leq s \leq \frac{p-3}{2},$$

$$C_p^{p-1} = (p-1)!, \qquad C_p^0 = 1, \qquad T_1 = 1,$$

ce qui donnera, en vertu de (7), si nous posons $p = 2n+1$

$$0 \equiv 2^{p-1}(p-1)! + (-1)^n T_{n+1} \pmod p;$$

appliquons ensuite les théorèmes de Fermat et de Wilson, il résulte finalement la congruence bien connue

$$(8) \qquad T_{n+1} \equiv (-1)^n \pmod p, \qquad p = 2n+1,$$

que nous aurons à généraliser beaucoup dans le paragraphe XIII.

En second lieu, posons dans (4) $\alpha = 0$, nous aurons

$$(9) \qquad n!\, E_n(x) = \sum_{s=1}^{s=n} (-1)^{n-s} \mathfrak{A}_s^n\, g_s(x),$$

tandis que l'hypothèse $x = -1$ donnera, en vertu des formules (21) du paragraphe II et (8) du paragraphe V,

$$(10)\qquad n!\,E_n(x) = \frac{1}{2}\mathfrak{A}_0^n(x) + \sum_{s=1}^{s=n}{}' \frac{(-1)^{s-1}}{2^{2s+1}}\mathfrak{A}_s^n(x).$$

Posons encore, dans (3), $x = -\alpha - 1$, puis appliquons l'équation fonctionnelle (8) du paragraphe V, nous aurons en mettant x à la place de α

$$(11)\qquad \frac{(-1)^{n-1}n!}{2^{n+1}} = \sum_{s=0}^{s=n}{}' (-1)^s(n-s)!\,C_n^s(x)\,E_{n-s}(x),$$

ce qui est une généralisation de la formule (7).

En troisième lieu, posons dans (4) $\alpha = x$, nous aurons ces deux autres formules curieuses

$$(12)\qquad \sum_{s=0}^{s=2n}{}' (-1)^s g_s(x)\,\mathfrak{A}_s^{2n}(x) = 0,$$

$$(13)\qquad \sum_{s=0}^{s=2n+1}{}' (-1)^s g_s(x)\,\mathfrak{A}_s^{2n+1}(x) = \frac{(-1)^n T_{n+1}}{2^{2n+2}},$$

dont la dernière donnera pour $x = 0$

$$(14)\qquad T_{n+1} = \sum_{s=1}^{s=2n+1}{}' (-1)^{n-s+1}\,2^{2n-s+1}\,\mathfrak{A}_s^{2n+1}.$$

X. Développements de la quatrième espèce.

Nous avons encore à étudier la formule (7) du paragraphe IV, savoir

$$(1)\qquad (-1)^{m-n}(x-\alpha)^n = \sum_{s=0}^{s=m+1}{}' \binom{x+s-1}{m}\mathfrak{B}_s^{m,n}(\alpha), \qquad m \geqq n,$$

formule qui nous conduira immédiatement à cette autre

$$(2)\qquad (-1)^{m-n}n!\left(B_{n+1}(x-\alpha) - B_{n+1}(-\alpha)\right) + (-1)^m\alpha^n = \sum_{s=0}^{s=m+1}{}' \binom{x+s}{m+1}\mathfrak{B}_s^{m,n}(\alpha);$$

car l'opération Δ donnera de nouveau la formule (1), et nous aurons de plus pour $x = 0$

$$(-1)^m\alpha^n = \mathfrak{B}_{m+1}^{m,n}(\alpha),$$

ce qui est une conséquence immédiate de la formule (14) du paragraphe IV, si nous posons $p = 0$.

Soit particulièrement, dans (2), $\alpha = 0$, nous aurons

$$(3)\qquad (-1)^{m-n}n!\left(B_{n+1}(x) - B_{n+1}(0)\right) = \sum_{s=1}^{s=m}{}' \binom{x+s}{m+1}\mathfrak{B}_s^{m,n},$$

formule dont le cas $m = n$ appartient à Worpitzky [1]).

[1]) Journal de Crelle, t. 94, p. 203—232; 1883.

Posons maintenant, dans la formule fondamentale (2), $x+\alpha+p$, puis $x+\alpha$ à la place de x, où p désigne un positif entier; nous aurons en soustrayant les deux formules ainsi obtenues

$$(4) \qquad (-1)^{m-n} s_n(x+1, p) = \sum_{s=0}^{s=m+1}{}' \left[\binom{x+\alpha+p+s}{m+1} - \binom{x+\alpha+s}{m+1} \right] \mathfrak{B}_s^{m,n}(\alpha),$$

ce qui donnera, pour $x=0$, la formule curieuse

$$(5) \qquad (-1)^{m-n} s_n(p) = \sum_{s=0}^{s=m+1}{}' \left[\binom{x+p+s}{m+1} - \binom{x+s}{m+1} \right] \mathfrak{B}_s^{m,n}(x),$$

d'où, pour $x=0$, $m=n$

$$(6) \qquad s_n(p) = \sum_{s=1}^{s=n}{}' \binom{p+s}{n+1} \mathfrak{B}_s^n,$$

formule qui est analogue à celle de Kramp, savoir la formule (9) du paragraphe VIII.

Différentions encore par rapport à x la formule fondamentale (2), nous aurons

$$(7) \qquad (-1)^{m-n} n!\, B_n(x-\alpha) = \sum_{s=0}^{s=m+1}{}' D_x \left[\binom{x+s}{m+1} \right] \mathfrak{B}_s^{m,n}(\alpha),$$

d'où en posant $x=-1$, puis mettant x à la place de α et appliquant l'équation fonctionnelle (7) du paragraphe V

$$(8) \qquad n!\, B_n(x) = \lambda_{m+1} \mathfrak{B}_0^{m,n}(x) + \sum_{s=0}^{s=m}{}' \frac{(-1)^s s!\,(m-s)!}{(m+1)!} \mathfrak{B}_{s+1}^{m,n}(x),$$

où nous avons posé pour abréger

$$\lambda_q = \frac{1}{1} + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \ldots + \frac{1}{q}, \qquad q \geq 1.$$

Posons encore, dans (7), $x=0$, puis remplaçons α par $x+1$, nous aurons de même la formule analogue

$$(9) \qquad n!\, B_n(x) = \lambda_{m+1} \mathfrak{B}_{m+1}^{m,n}(x+1) + \sum_{s=0}^{s=m+1}{}' \frac{(-1)^s s!\,(m-s)!}{(m+1)!} \mathfrak{B}_s^{m,n}(x+1).$$

Quant aux fonctions d'Euler, nous introduisons, dans la formule fondamentale (2), $x-\frac{1}{2}$ à la place de x; soustrayons ensuite les deux formules ainsi obtenues, l'équation fonctionnelle (9) du paragraphe V donnera immédiatement le développement cherché

$$(10) \qquad \frac{(-1)^{m-n} n!}{2^n} E_n(2x-2\alpha) = \sum_{s=0}^{s=m+1}{}' \left[\binom{x+s}{m+1} - \binom{x+s-\frac{1}{2}}{m+1} \right] \mathfrak{B}_s^{m,n}(\alpha).$$

Pour obtenir des formules simples nous posons, en premier lieu, dans (10), $x=-\frac{1}{2}$ et $\frac{x}{2}$ à la place de α, ce qui donnera

$$(11)\qquad \frac{(-1)^{m-n}n!}{2^n}E_n(x) = \sum_{s=0}^{s=m+1}\binom{s-\frac{1}{2}}{m+1}\mathfrak{B}_s^{m,n}\left(\frac{x}{2}\right);$$

posons ensuite $x=0$ et $\frac{x+1}{2}$ à la place de x, nous aurons de même

$$(12)\qquad \frac{(-1)^{m-n}n!}{2^n}E_n(x) = \mathfrak{B}_{m+1}^{m,n}\left(\frac{x+1}{2}\right) - \sum_{s=0}^{s=m+1}\binom{s-\frac{1}{2}}{m+1}\mathfrak{B}_s^{m,n}\left(\frac{x+1}{2}\right).$$

Introduisons encore, dans (10), $x=a$ et posons $2n-1$ à la place de n, nous aurons la formule curieuse

$$(13)\qquad \frac{(-1)^{m-1}}{2^{4n-1}}T_n = \sum_{s=0}^{s=m+1}\left[\binom{x+s}{m+1} - \binom{x+s-\frac{1}{2}}{m+1}\right]\mathfrak{B}_s^{m,2n-1}(x), \qquad m \geq 2n-1.$$

Remplaçons, dans les formules générales que nous venons de développer, x par les valeurs spéciales qui figurent dans les formules énumérées à la fin du paragrape V, nous trouvons un très grand nombre de représentations, dites indépendantes, pour les B_n, E_n et T_n.

On sait que Worpitzky[1]) a développé beaucoup de ces formules; cependant, les formules en question ne présentent qu'un intérêt médiocre; c'est pourquoi nous nous bornerons à citer seulement les deux formules suivantes

$$(14)\qquad B_n = \sum_{s=0}^{s=m-1}\frac{(-1)^{n-s-1}s!\,(m-s)!}{(m+1)!}\mathfrak{B}_{s+1}^{m,2n}, \qquad m \geq 2n,$$

$$(15)\qquad \frac{(-1)^m}{2^{4n-1}}T_n = \sum_{s=1}^{s=m}\binom{s-\frac{1}{2}}{m+1}\mathfrak{B}_s^{m,2n-1}, \qquad m \geq 2n-1,$$

obtenues de (8) et (13) en y posant $x=0$, puis remplaçant, dans (8), n par $2n$.

TROISIÈME PARTIE.

Applications sur la théorie des nombres.

XI. Sur le théorème de Fermat.

Soit p un nombre premier impair, tel que $p-1$ est diviseur du nombre pair $2n$, nous disons pour abréger que le nombre premier p soit du rang n.

Désignons ensuite par m un positif entier quelconque, il est évident qu'un nombre premier du rang n est du rang mn aussi; le nombre premier 3 est par conséquent d'un rang quelconque.

[1]) Journal de Crelle, t. 94, p. 203—232; 1883.

Soit, au contraire, donné le nombre pair $2n$, l'ensemble des nombres premiers du rang n

(1) $$\lambda_1\ \lambda_2\ \lambda_3 \ldots . \lambda_\nu$$

est parfaitement déterminé.

Ces définitions adoptées, le théorème de v. STAUDT [1]) et de TH. CLAUSEN [2]) donnera pour le n-ième nombre de BERNOULLI, B_n, une expression de la forme

(2) $$(-1)^n B_n = A_n + \frac{1}{2} + \frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} + \ldots . + \frac{1}{\lambda_\nu},$$

où A_n est un nombre entier.

Posons ensuite

(3) $$B_n = \frac{a_n}{2b_n},$$

où la fraction qui figure au second membre est supposée irréductible, nous aurons par conséquent, en vertu de (2),

(4) $$b_n = \lambda_1\ \lambda_2\ \lambda_3 \ldots . \lambda_\nu.$$

Dans ce qui suit nous désignons pour abréger le nombre b_n ainsi défini comme le dénominateur bernoullien du rang n.

SYLVESTER [3]) a démontré que l'expression

$$\frac{a^{2n}(a^{2n}-1)B_n}{2n}$$

est toujours un nombre entier, pourvu que a le soit, théorème que je viens de simplifier [4]).

Soit maintenant p un nombre prémier qui n'est pas du rang n, mais qui est diviseur de n, et soit p^q la puissance la plus elévée de p qui divise n; nous désignons par a une racine primitive de la congruence de FERMAT

$$x^{p-1} - 1 \equiv 0 \pmod{p}.$$

Cela posé, le produit

$$a^{2n}(a^{2n}-1)$$

ne peut pas être divisible par p, de sorte que nous aurons, en vertu de (3),

(5) $$a_n \equiv 0 \pmod{p^q}.$$

Écrivons ensuite

(6) $$\frac{B_n}{2n} = \frac{a_n}{4nb_n} = \frac{c_n}{d_n},$$

où la dernière fraction doit être irréductible, tous les nombres premiers impairs qui divisent d_n sont par conséquent du rang n.

---

[1]) Journal de Crelle, t. 21, p. 372—374; 1840.

[2]) Astronomische Nachrichten, t. 17, col. 351—352; 1840.

[3]) Philosophical Magazine, février 1861.

[4]) Recherches sur les nombres de Bernoulli p. 350 (68); 1913.

Ce théorème est dû à v. STAUDT [1]) aussi.

Il est très interessant, ce me semble, que le dénominateur bernoullien du rang n nous permet de généraliser le théorème de FERMAT, savoir la congruence

$$a(a^{p-1}-1) \equiv 0 \pmod{p}, \tag{7}$$

où p désigne un nombre premier, a un entier quelconque.

En effet, nous aurons immédiatement le théorème suivant:

I. Soient a et n des positifs entiers quelconques, tandis que b_n désigne le dénominateur bernoullien du rang n, nous aurons toujours

$$a(a^{2n}-1) \equiv 0 \pmod{b_n}. \tag{8}$$

Cela posé, nous avons à étudier une expression de la forme

$$\mathfrak{S}_n = \sum_{s=0}^{s=m} a_s a_s^n, \tag{9}$$

où m est un positif entier fixe, quel que soit n; désignons ensuite par r et μ des positifs entiers quelconques, nous aurons immédiatement, en vertu de (7),

$$\sum_{s=0}^{s=r} (-1)^s \binom{r}{s} \mathfrak{S}_{n+2s\mu} = \sum_{s=0}^{s=m} a_s a_s^n (1-a_s^{2\mu})^r, \tag{10}$$

ce qui donnera, en vertu de I, cette autre théorème, fondamental dans nos recherches suivantes:

II. Soit, dans (9), tous les a_s et les a_s des nombres entiers qui ne dépendent pas de n, et soit λ le positif entier le plus grand qui satisfait aux deux conditions

$$\lambda \leq n, \quad \lambda \leq r, \tag{11}$$

tandis que b_μ désigne le dénominateur bernoullien du rang μ, les nombres $\mathfrak{S}_n$ satisfont aux congruences

$$\sum_{s=0}^{s=r} (-1)^s \binom{r}{s} \mathfrak{S}_{n+2s\mu} \equiv 0 \pmod{b_\mu^\lambda}. \tag{12}$$

Considérons par exemple les trois nombres

$$\mathfrak{A}_q^n = \sum_{s=0}^{s=m} (-1)^s \binom{q}{s} (q-s)^n, \quad m \geq q,$$

$$A_q^n = \sum_{s=0}^{s=m} \binom{q}{s} (q-s)^n, \quad m \geq q,$$

$$\mathfrak{B}_q^{m,n} = \sum_{s=0}^{s=q-1} (-1)^s \binom{m+1}{s} (q-s)^n$$

[1]) De numeris Bernoullianis commentatio altera; Erlangue 1845.

que nous venons d'étudier et d'appliquer dans les paragraphes précédents, nous aurons par conséquent les congruences

$$\mathfrak{A}^r_{n,q} = \sum_{s=0}^{s=r} (-1)^s \binom{r}{s} \mathfrak{A}_q^{n+2s\mu} \equiv 0 \pmod{b_\mu^\lambda}, \tag{13}$$

$$A^r_{n,q} = \sum_{s=0}^{s=r} (-1)^s \binom{r}{s} A_q^{n+2s\mu} \equiv 0 \pmod{b_\mu^\lambda}, \tag{14}$$

$$C^r_{n,q} = \sum_{s=0}^{s=r} (-1)^s \binom{r}{s} \mathfrak{B}_q^{m,\, n+2s\mu} = 0 \pmod{b_\mu^\lambda}, \tag{15}$$

valables quel que soit q.

Dans ce qui suit nous avons à appliquer d'autres résultats tirés directement de l'identité (10).

En effet, soient a et b deux positifs entiers sans diviseur commun, et soit p un nombre premier du rang n, qui ne divise pas b, nous aurons

$$\frac{a}{b}\left(\left(\frac{a}{b}\right)^{2n} - 1\right) b^{2n+1} = a(a^{2n} - 1) - a(b^{2n} - 1),$$

et le second membre de cette formule est par conséquent divisible par p. Dans ce cas nous écrivons simplement

$$\frac{a}{b}\left(\left(\frac{a}{b}\right)^{2n} - 1\right) \equiv 0 \pmod{p}, \tag{16}$$

Cette définition adoptée, nous aurons, en vertu de (10), cet autre théorème:

III. Soient, dans la définition (9), tous les α_s et les a_s des fractions irréductibles, dont tous les dénominateurs sont premiers au nombre premier p du rang μ, nous aurons, avec la définition (11) du nombre λ,

$$\sum_{s=0}^{s=r} (-1)^s \binom{r}{s} \mathfrak{A}^{n+2s\mu} \equiv 0 \pmod{p^\lambda}. \tag{17}$$

Dans nos recherches suivantes nous avons à appliquer d'autres formes des congruences (12) et (17).

A cet effet, posons pour abréger

$$\alpha_{n,r} = \sum_{s=0}^{s=r} (-1)^s \binom{r}{s} \mathfrak{A}_{n+2s\mu}, \tag{18}$$

$$\beta_{n,r} = \sum_{s=0}^{s=r} (-1)^s \binom{r}{s} \omega^{2s\mu} \mathfrak{A}_{n+2s\mu}, \tag{19}$$

nous avons tout d'abord à démontrer les deux identités suivantes

$$\beta_{n,r} = \sum_{s=0}^{s=r}{}' (-1)^s \binom{r}{s} (\omega^{2\mu}-1)^s \alpha_{n+2s\mu,\, r-s}, \tag{20}$$

$$\alpha_{n,r} = \sum_{s=0}^{s=r}{}' \binom{r}{s} (\omega^{2\mu}-1)^s \beta_{n+2s\mu,\, r-s}. \tag{21}$$

Pour démontrer la formule (20) nous introduisons dans le terme sommatoire qui figure au second membre de (19)

$$\omega^{2s\mu} = \left[(\omega^{2\mu}-1)+1\right]^s = \sum_{\nu=0}^{\nu=s}{}' \binom{s}{\nu} (\omega^{2\mu}-1)^\nu ;$$

ordonnons ensuite selon les puissances $(\omega^{2\mu}-1)^\nu$, puis appliquons l'identité évidente

$$\binom{r}{s}\binom{s}{\nu} = \binom{r}{\nu}\binom{r-\nu}{s-\nu},$$

nous aurons la formule (20).

Quant à la formule inverse (21), nous multiplions le terme sommatoire qui figuré au second membre de (18) par

$$1 = \left[\omega^{2\mu} - (\omega^{2\mu}-1)\right]^s = \sum_{\nu=0}^{\nu=s}{}' (-1)^\nu \binom{s}{\nu} \omega^{2\nu(s-\nu)} (\omega^{2\mu}-1)^\nu ,$$

et le même procédé que dans le cas précédent nous conduira à la formule (21).

Cela posé, nous aurons immédiatement les deux théorèmes suivants:

IV. Supposons remplies les conditions énumerées dans le théorème II, puis supposons que ω soit un positif entier premier au dénominateur bernoullien du rang μ, les deux congruences

$$\alpha_{n,r} \equiv 0 \pmod{b_\mu^\lambda}, \tag{22}$$

$$\beta_{n,r} \equiv 0 \pmod{b_\mu^\lambda} \tag{23}$$

sont équalentes,

V. Supposons remplies les conditions exigées par la formule (17), puis désignons par ω une fraction irréductible, dont ni le numérateur ni le dénominateur n'est divisible par le nombre premier p, les deux congruences

$$\alpha_{n,r} \equiv 0 \pmod{p^\lambda}, \tag{24}$$

$$\beta_{n,r} \equiv 0 \pmod{p^\lambda} \tag{25}$$

sont équivalentes.

Dans ce qui suit nous avons besoin de quelques autres résultats tirés des congruences (12) et (17).

A cet effet, posons pour abréger

$$h_q(x) = x(x-1)\ldots(x-q+1), \quad h_0(x) = 1, \tag{26}$$

$$A_{q,r} = \sum_{s=0}^{s=r}{}' (-1)^r \binom{r}{s} h_q(n+2s\mu)\, \mathfrak{S}_{n+2s\mu}, \tag{27}$$

les identités évidentes

$$(n+2r\mu-q)\binom{r}{s}h_q(n+2s\mu) - 2r\mu\binom{r-1}{s}h_q(n+2s\mu) = \binom{r}{s}h_{q+1}(n+2s\mu),$$

où il faut supposer $0 \leq s \leq r-1$, et

$$(n+2r\mu-q)\,h_q(n+2r\mu) = h_{q+1}(n+2r\mu),$$

donnent, quel que soit q, pour les $A_{q,r}$ la formule récursive

$$(28) \qquad (n+2r\mu-q)A_{q,r} - 2r\mu A_{q,r-1} = A_{q+1,r}.$$

Cela posé, la conclusion ordinaire de q à $q+1$ donnera, en vertu de (12) et (17), la congruence plus générale

$$(29) \qquad \sum_{s=0}^{s=r}(-1)^s\binom{r}{s}\binom{n+2s\mu}{q}\mathfrak{S}_{n+2s\mu} \equiv 0 \pmod{p^{\lambda-q}},$$

où p désigne un nombre premier du rang μ, et où il faut supposer à la fois $q<\lambda$ et $q<p$.

XII. Applications sur les fonctions de Bernoulli.

Pour donner une application intéressante des theorèmes généraux que nous venons de démontrer, nous prenons pour point de départ une quelconque des deux formules (14) du paragraphe VIII ou (3) du paragraphe X, savoir

$$(1) \qquad n!\left(B_{n+1}(x) - B_{n+1}(0)\right) = \sum_{s=1}^{s=m}(-1)^{n-s}\binom{x+s}{s+1}\mathfrak{A}_s^n, \qquad m \geq n.$$

$$(2) \qquad n!\left(B_{n+1}(x) - B_{n+1}(0)\right) = (-1)^{m-n}\cdot\sum_{s=1}^{s=m}\binom{x+s}{m+1}\mathfrak{B}_s^{m,n}, \qquad m \geq n,$$

qui correspond à

$$(3) \qquad x = -\frac{\alpha}{\gamma},$$

où α et γ désignent des positifs entiers sans diviseur commun.

Désignons tout d'abord par r un positif entier quelconque, puis posons

$$(4) \qquad \binom{\pm\frac{\alpha}{\gamma}}{r} = \pm\frac{A}{B},$$

où la fraction qui figure au second membre doit être irreductible; je dis, que le dénominateur B ne peut contenir d'autres facteurs premiers que ceux qui divisent γ.

En effet, nous aurons en vertu de (4),

$$(5) \qquad \pm\frac{A}{B} = \frac{\pm\alpha(\pm\alpha-\gamma)(\pm\alpha-2\gamma)\ldots(\pm\alpha-(r-1)\gamma)}{r!\,\gamma^r};$$

soit ensuite p un nombre premier égal à r au plus, qui ne divise pas γ, tandis que p^q est une puissance de p qui divise $r!$; nous posons

$$r = ap^q + b, \quad a \geq 1, \quad 0 \leq b \leq p^q - 1.$$

Cela posé, il est évident que la factorielle $r!$ contient précisément, comme facteurs, les a multiples suivants de p^q:

$$p^q,\ 2p^q,\ 3p^q,\ \ldots,\ ap^q.$$

Étudions maintenant l'équation indéterminé du premier degré

$$-\gamma x \pm a = p^q y,$$

elle admet des solutions entières de x et y, parce que γ et p^q sont sans diviseur commun. Soit x_1 la valeur de x qui satisfait à la condition

$$0 \leq x_1 \leq p^q - 1,$$

une valeur quelconque de x se présente sous la forme

$$x = x_1 + sp^q,$$

où s désigne un nombre entier; c'est-à-dire que le numérateur de la fraction qui figure au second membre de (5) contient précisément comme facteurs les a multiples suivants de p^q:

$$\pm a - \gamma(x_1 + sp^q), \quad 0 \leq s \leq a - 1.$$

Ces résultats obtenus, il est évident que la puissance p^q disparaîtra dans la fraction irréductible, de sorte que B ne peut contenir d'autres facteurs premiers que ceux qui divisent γ.

Cela posé, nous aurons le théorème suivant:

I. Désignons par α et γ deux positifs entiers sans diviseur commun, par p un nombre premier du rang μ, qui ne divise pas γ, et par n et r des positifs entiers quelconques, les nombres rationnels

$$\mathfrak{S}_n = n!\left(B_{n+1}\left(-\frac{\alpha}{\gamma}\right) - B_{n+1}(0)\right) \tag{6}$$

satisfont aux congruences

$$\sum_{s=0}^{s=r} (-1)^s \binom{r}{s} \mathfrak{S}_{n+2s\mu} \equiv 0 \pmod{p^\lambda}, \tag{7}$$

où λ est le plus grand positif entier qui satisfait aux deux conditions

$$\lambda \leq r, \quad \lambda \leq n. \tag{8}$$

En effet, prenons par exemple pour point de départ la formule (1), nous aurons une expression de la forme

$$\mathfrak{S}_n = \sum_{s=1}^{s=m} k_s(\alpha, \gamma)\, \mathfrak{A}_s^n, \quad m \geq n. \tag{9}$$

où les $k_s(\alpha, \gamma)$ désignent des fractions irréductibles, dont les dénominateurs ne contiennent d'autres facteurs premiers que ceux qui divisent γ.

Posons ensuite, comme dans la formule (13) du paragraphe XI,

$$\mathfrak{A}^r_{n,s} = \sum_{\nu=0}^{\nu=r} (-1)^\nu \binom{r}{\nu} \mathfrak{A}_s^{n+2\nu\mu} \equiv 0 \pmod{p^\lambda},$$

nous aurons, en vertu de (9),

$$\sum_{s=0}^{s=r} (-1)^s \binom{r}{s} \mathfrak{B}_{n+2s\mu} = \sum_{s=1}^{s=m} k_s(\alpha, \gamma)\, \mathfrak{A}^r_{n,s}, \tag{10}$$

où le positif entier quelconque m est à déterminer de sorte que

$$m \geq n + 2r\mu,$$

ce qui donnera immédiatement la formule (7).

Posons maintenant, dans (6) et (9), $\frac{\alpha}{2}$ puis $\frac{\alpha+\gamma}{2}$ à la place de α, puis soustrayons les deux équations ainsi obtenues, nous aurons

$$n!\, E_n\left(-\frac{\alpha}{\gamma}\right) = \sum_{s=1}^{s=m} l_s(\alpha, \gamma)\, \mathfrak{A}_s^n, \quad m \geq n, \tag{11}$$

où les $l_s(\alpha, \gamma)$ sont des fractions irreductibles, dont les dénominateurs ne contiennent que de tels facteurs premiers qui divisent 2γ.

Cela posé, nous aurons le théorème suivant, analogue à I:

II. Supposons remplies les conditions indiquées dans le théorème I, les nombres rationnels

$$\mathfrak{B}'_n = n!\, E_n\left(-\frac{\alpha}{\gamma}\right) \tag{12}$$

satisfont aux congruences

$$\sum_{s=0}^{s=r} (-1)^s \binom{r}{s} \mathfrak{B}'_{n+2s\mu} \equiv 0 \pmod{p^\lambda}. \tag{13}$$

Il est digne de remarque, ce me semble, que l'expression (6), savoir

$$\mathfrak{B}_n = n!\left(B_{n+1}\left(-\frac{\alpha}{\gamma}\right) - B_{n+1}(0)\right),$$

joue un rôle fondamental dans mes recherches sur les résidus quadratiques.

En effet, soit $p = 2n+1$ un nombre premier impair, et soit a un entier tel que $1 \leq a \leq p-1$; je désigne par $R(a)$ et $I(a)$ les nombres des résidus respectivement des non-résidus de p, qui se trouvent parmi les nombres

$$1, 2, 3, \ldots, a.$$

Ces définitions adoptées, j'ai trouvé

$$R(a) - I(a) \equiv n!\left[B_{n+1}\left(-\frac{\alpha}{\gamma}\right) - B_{n+1}(0)\right] = \mathfrak{B}_n \pmod{p}, \tag{14}$$

où il faut supposer

$$\gamma a + \alpha = p, \quad 1 \leqq \alpha \leqq a-1; \tag{15}$$

c'est-à-dire que la formule (9) donnera une représentation indépendante de la différence

$$R(a) - I(a).$$

De plus, soient $R_{a,b}$ et $I_{a,b}$ les nombres des résidus respectivement des non-résidus de p, qui se trouvent parmi les termes de la série arithmétique

$$b,\ b+a,\ b+2a,\ \ldots,\ b+qa,$$

où il faut admettre

$$b+qa < p, \quad 1 \leqq b \leqq a,$$

j'ai trouvé de même

$$R_{a,b} - I_{a,b} \equiv n!\, a^n \left[B_{n+1}\left(-\frac{c}{a}\right) - B_{n+1}\left(-\frac{a-b}{a}\right)\right] \pmod{p}, \tag{16}$$

où il faut supposer

$$b+aq+c = p, \quad 0 \leqq c \leqq a-1.$$

Cela posé, il est évident que

$$R_{a,b} - I_{a,b}$$

n'est autre chose que la différence de deux expressions $\mathfrak{S}_n$, multipliée par a^n.

XIII. Sur les nombres E_n et T_n.

Il est évident que les deux théorèmes généraux démontrés dans le paragraphe précédent, combinés avec les formules numériques énoncées à la fin du paragraphe V, nous conduiront à plusieurs cas particuliers très intéressants.

En premier lieu, posons dans la formule (7) du paragraphe XII

$$\alpha = 1, \quad \gamma = 2$$

et introduisons $2n-1$ à la place de n, nous aurons

$$\mathfrak{S}_{2n-1} = \frac{(-1)^n T_n}{2^{4n}},$$

ce qui donnera, en vertu du théorème IV du paragraphe XI,

$$\sum_{s=0}^{s=r} (-1)^s \binom{r}{s} T_{n+s\mu} \equiv 0 \pmod{b_\mu{}^\lambda}, \tag{1}$$

où b_μ désigne le dénominateur bernoullien du rang μ, tandis que λ est à déterminer comme le positif entier le plus grand qui satisfait aux deux conditions

$$\lambda \leqq 2n-1, \quad \lambda \leqq r. \tag{2}$$

Remplaçons, dans (1), le module b_μ par le nombre $p = 2\mu+1$, supposé premier, la congruence ainsi obtenue est due à STERN [1]).

[1]) Journal de Crelle, t. 88, p. 91; 1880.

En second lieu, posons dans la même formule générale

$$a = 1, \quad \gamma = 4,$$

puis posons $2n$ à la place de n, nous aurons

$$\mathfrak{S}_{2n} = \frac{(-1)^n E_n}{2^{4n+2}},$$

ce qui donnera, en vertu du théorème IV du paragraphe XI,

$$(3) \qquad \sum_{s=0}^{s=r} (-1)^{s+s\mu} \binom{r}{s} E_{n+s\mu} \equiv 0 \pmod{b_\mu{}^\lambda},$$

où il faut supposer à la fois

$$(4) \qquad \lambda \leq 2n, \quad \lambda \leq r.$$

Remplaçons, dans (3), le module b^μ par le nombre $p = 2\mu + 1$, supposé premier, la congruence ainsi obtenue est due à KUMMER [1]).

Appliquons maintenant la congruence (29) du paragraphe XI, nous aurons, en vertu de (1) et (3),

$$(5) \qquad \sum_{s=0}^{s=r} (-1)^{s+s\mu} \binom{r}{s} \binom{n+s\mu}{q} T_{n+s\mu} \equiv 0 \pmod{p^{\lambda-q}},$$

$$(6) \qquad \sum_{s=0}^{s=r} (-1)^{s+s\mu} \binom{r}{s} \binom{n+s\mu}{q} E_{n+s\mu} \equiv 0 \pmod{p^{\lambda-q}},$$

où p désigne un nombre premier du rang μ, et où il faut supposer $q < \lambda$ et $q < p$.

Soit encore, dans (1) et (3), $r = 1$, nous aurons particulièrement

$$(7) \qquad E_{n+\mu} \equiv (-1)^\mu E_n \pmod{b_\mu},$$

$$(8) \qquad T_{n+\mu} \equiv (-1)^\mu T_n \pmod{b_\mu},$$

d'où pour $n = 1$.

$$(9) \qquad T_{\mu+1} \equiv E_{\mu+1} \equiv (-1)^\mu \pmod{b_\mu}.$$

La dernière congruence qui correspond au nombre $T_{\mu+1}$ est due à feu M. SAALSCHÜTZ [2]).

Remarquons en passant que les deux formules très connues

$$2^{2n+1}\sigma_{2n}(m) = (2m+1)^{2n} + \sum_{s=1}^{s=n} (-1)^s \binom{2n}{2s} E_s (2m+1)^{2n-2s},$$

$$2^{2n+2}\sigma_{2n+1}(m) = (2m+1)^{2n+1} + \sum_{s=1}^{s=n} (-1)^s \binom{2n+1}{2s} T_s (2m+1)^{2n-2s+1} - (-1)^{m+n} T_{n+1},$$

où m et n désignent des positifs entiers quelconques, nous conduiront sans peine aux deux congruences (1) et (4).

---

[1]) Journal de Crelle, t. 41, p. 372; 1851.

[2]) Vorlesungen über die Bernoullischen Zahlen, p. 165; Berlin 1893.

En effet, nous aurons immédiatement

$$2^{2n+1}\sigma_{2n}(m) \equiv (-1)^n E_n \pmod{2m+1}, \tag{10}$$

$$2^{2n+2}\sigma_{2n+1}(m) \equiv (-1)^{m+n-1} T_{n+1} \pmod{2m+1}, \tag{11}$$

ce qui nous conduira au but, si nous posons

$$2m+1 = b_\mu^\lambda.$$

Nous avons encore à appliquer la congruence (10) pour déduire une propriété nouvelle de nombres d'Euler.

A cet effet, posons conformément à la formule (10) du paragraphe VI

$$1-(-1)^m = 2\sigma_0(m) = 2\cdot\sum_{s=1}^{s=m}(-1)^{m-s},$$

nous aurons, en vertu de (10),

$$1-(-1)^m-(-1)^n E_n \equiv 2\cdot\sum_{s=1}^{s=m}(-1)^{m-s}\left(1-(2s)^{2n}\right) \pmod{2m+1}. \tag{12}$$

Cela posé, divisons en deux parties l'ensemble des nombres premiers du rang n

$$\lambda_1\ \lambda_2\ \lambda_3\ \ldots\ \lambda_\nu,$$

savoir

$$\lambda_1'\ \lambda_2'\ \lambda_3'\ \ldots\ \lambda_\sigma',$$
$$\lambda_1''\ \lambda_2''\ \lambda_3''\ \ldots\ \lambda_\tau'',$$

où nous avons toujours

$$\lambda_s' = 4a+1, \quad 1 \leq s \leq \sigma,$$
$$\lambda_s'' = 4a+3, \quad 1 \leq s \leq \tau;$$

c'est-à-dire que nous aurons $\sigma+\tau=\nu$.

Posons ensuite pour abréger

$$\begin{cases} k_n = \lambda_1'\ \lambda_2'\ \lambda_3'\ \ldots\ \lambda_\sigma', \\ l_n = \lambda_1''\ \lambda_2''\ \lambda_3''\ \ldots\ \lambda_\tau'', \end{cases} \tag{13}$$

nous aurons par conséquent

$$k_n l_n = b_n, \tag{14}$$

où b_n désigne le dénominateur bernoullien du rang n.

Introduisons, dans (12),

$$2m+1 = b_n; \tag{15}$$

désignons ensuite par p un nombre premier du rang n, et posons

$$b_n = p\cdot q, \tag{16}$$

nous aurons évidemment

$$m = \frac{b_n-1}{2} = p\cdot\frac{q-1}{2}+\frac{p-1}{2};$$

c'est-à-dire que l'ensemble

$$1, 2, 3, \ldots, m$$

contient précisément les multiples suivants de p:

$$p, 2p, 3p, \ldots, \frac{q-1}{2}p.$$

Cela posé, nous aurons en vertu de (12)

$$1-(-1)^m-(-1)^n E_n \equiv 2 \cdot \sum_{s=1}^{s=\frac{q-1}{2}} (-1)^{m-s} \pmod{p},$$

ou, ce qui est la même chose

$$1-(-1)^m-(-1)^n E_n \equiv (-1)^{m-1} 2 \cdot \sigma_0\left(\frac{q-1}{2}\right) \pmod{p}. \tag{17}$$

Soit maintenant, en premier lieu,

$$b_n = 4a+1, \quad m = 2a,$$

les deux nombres p et q seront en même temps de la forme $4r+1$ ou $4r+3$; c'est-à-dire que nous aurons

$$\sigma_0\left(\frac{p-1}{2}\right) = \sigma_0\left(\frac{q-1}{2}\right),$$

ce qui donnera, en vertu de (17),

$$\begin{cases} E_n \equiv 0 \pmod{p}, & p = 4r+1, \\ E_n \equiv (-1)^n 2 \pmod{p}, & p = 4r+3. \end{cases} \tag{18}$$

Soit maintenant, en second lieu,

$$b_n = 4a+3, \quad m = 2a+1,$$

les deux nombres $p+2$ et q seront en même temps de la forme $4r+1$ ou $4r+3$, ce qui donnera en vertu de (17)

$$2-(-1)^n E_n \equiv 2\sigma_0\left(\frac{p+1}{2}\right) \pmod{p};$$

c'est-à-dire que les deux congruences (18) sont valables dans ce cas aussi.

Cela posé, nous avons démontré le théorème suivant, nouveau je le crois:

I. Soient k_n et l_n les deux facteurs complémentaires du dénominateur bernoullien du rang n, définis par les expressions (13), les nombres d'Euler satisfont aux congruences

$$E_n \equiv 0 \pmod{k_n}, \tag{19}$$

$$E_n \equiv (-1)^n 2 \pmod{l_n}. \tag{20}$$

Soit particulièrement $p = 2n+1$ un nombre premier, nous aurons pour n pair, savoir $n = 2m$,

$$E_{2m} \equiv 0 \pmod{p}, \quad p = 4m+1, \tag{21}$$

tandis que l'hypothèse $n = 2m+1$ donnera

$$E_{2m+1} \equiv -2 \pmod{p}, \quad p = 4m+3. \tag{22}$$

Ces deux congruences spéciales sont indiquées par M. Ely [1]).

Il saute aux yeux que notre méthode générale est en défaut quand il s'agit de déterminer les exposants K et K' dans les congruences

$$(23) \qquad \sum_{s=0}^{s=r} (-1)^{s+s\mu} \binom{r}{s} T_{n+s\mu} \equiv 0 \pmod{2^K},$$

$$(24) \qquad \sum_{s=0}^{s=r} (-1)^{s+s\mu} \binom{r}{s} E_{n+s\mu} \equiv 0 \pmod{2^{K'}}.$$

Appliquons la formule très connue

$$T_{2m+1} = 2^{4m}(2q_m+1), \qquad m \geq 0,$$

où $q_m \geq 0$ désigne un nombre entier, nous aurons toujours, quels que soient r et μ,

$$(25) \qquad \sum_{s=0}^{s=r} (-1)^{s} \binom{r}{s} T_{2n+2s\mu+1} \equiv 0 \pmod{2^{4n}};$$

soit particulièrement $\mu = 1$, nous aurons en vertu de la congruence (1), et en remarquant que le nombre premier 5 est du rang 2,

$$(26) \qquad \sum_{s=0}^{s=r} (-1)^{s} \binom{r}{s} T_{2n+2s+1} \equiv 0 \pmod{10^{\lambda}},$$

où il faut supposer à la fois $\lambda \leq r \leq 4n$.

Stern [2]) a essayé, le premier, à déterminer les exposants K et K' qui figurent dans les congruences (23) et (24) qui correspondent à $\mu = 2$; cependant, il applique des series divergentes, et il est très curieux, ce me semble, que cette ancienne méthode à conduit, dans ce cas, à des résultats parfaitement faux.

Feu M. Saalschütz [3]) a observé que le résultat susdit de Stern rélatif aux coefficients des tangentes est inexact. Néanmoins, M. P. Bachmann [4]), dans sons beau Livre sur la théorie des nombres, donne le développement de Stern, sans des reservations quelconques. Il me ne semble pas sûr que M. Bachmann [5]) a détourné les difficultés en question, dans sa Note récente.

De plus, il est une conséquence immédiate des recherches récentes de MM. Frobenius [6]) et Haussner [7]), que le résultat de Stern relatif aux nombres d'Euler est faux aussi.

---

[1]) American Journal of Mathematics, t, 5, p. 341; 1880.
[2]) Journal de Crelle, t. 79, p. 67—98; 1875.
[3]) Vorlesungen über die Bernoullischen Zahlen, p. 164; Berlin 1893.
[4]) Niedere Zahlentheorie, t. II, p. 40; Leipsic 1910.
[5]) Grunert Archiv (3), t. 16, p. 363—365; 1910.
[6]) Berliner Berichte, 1910, p. 809—847.
[7]) Berichte der königlich sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften, t. 62, p. 386—418; 1910.

XIV. Sur la congruence de Kummer.

Introduisons maintenant, dans la formule fondamentale (7) du paragraphe XII, $2n-1$ à la place de n, puis posons successivement

$$\alpha = 0, 1, 2, 3, \ldots, \gamma-1,$$

nous aurons, en ajoutant toutes les congruences ainsi obtenues, et en appliquant ensuite la formule de KUMMER, savoir

$$\sum_{s=0}^{s=\gamma-1}\left(B_{2n}\left(-\frac{s}{\gamma}\right)-B_{2n}(0)\right)=\frac{(-1)^n(\gamma^{2n}-1)B_n}{(2n)!\,\gamma^{2n+1}},$$

citée comme la formule (10) du paragraphe V,

$$(1)\qquad \sum_{s=0}^{s=r}(-1)^{s+s\mu}\binom{r}{s}\frac{(\gamma^{2n+2s\mu}-1)B_{n+s\mu}}{(2n+2s\mu)\gamma^{2n+2s\mu-1}}\equiv 0 \pmod{p^\lambda},$$

où il faut supposer à la fois

$$(2)\qquad \lambda \leq 2n-1, \quad \lambda \leq r,$$

tandis que p est un nombre premier du rang μ, qui ne divise pas le positif entier γ.

Appliquons maintenant le théorème IV du paragraphe XI, la congruence (1) se transforme dans celle-ci

$$(3)\qquad \sum_{s=0}^{s=r}(-1)^{s+s\mu}\binom{r}{s}\frac{(\gamma^{2n+2s\mu}-1)B_{n+s\mu}}{2n+2s\mu}\equiv 0 \pmod{p^\lambda}.$$

Posons pour abréger

$$(4)\qquad \alpha_{n,r}=\sum_{s=0}^{s=r}(-1)^{s+s\mu}\binom{r}{s}\frac{B_{n+s\mu}}{2n+2s\mu},$$

tandis que $\delta_{n,r}$ désigne le premier membre de (3), la formule (20) du paragraphe XI donnera l'identité

$$(5)\qquad \delta_{n,r}=(\gamma^{2n}-1)\alpha_{n,r}+\gamma^{2n}\cdot\sum_{s=1}^{s=r}(-1)^{s\mu}\binom{r}{s}(\gamma^{2\mu}-1)^s\alpha_{n+s\mu,\,r-s}.$$

Supposons ensuite que le nombre premier p du rang μ ne soit pas du rang n aussi, et désignons par γ une racine primitive de la congruence de FERMAT

$$x^{p-1}-1\equiv 0 \pmod{p},$$

la différence $\gamma^{2n}-1$ qui figure au second membre de (5), comme coefficient de $\alpha_{n,r}$ ne peut jamais être divisible par p.

De plus, soit conformément à la formule (6) du paragraphe XI

$$(6)\qquad \frac{B_{n+s\mu}}{2n+2s\mu}=\frac{a_{n+s\mu}}{d_{n+s\mu}},$$

où la fraction qui figure au second membre est supposée irréductible, nous savons, en vertu du théorème de v. STAUDT mentionné dans le paragraphe XI, que le dénominateur $d_{n+s\mu}$ ne peut jamais être divibible par p.

Cela posé, introduisons dans (5) successivement

$$r = 1, 2, 3, 4, \ldots,$$

la conclusion ordinaire de r à $r+1$ donnera immédiatement la congruence

$$(7) \qquad \sum_{s=0}^{s=r}{}' (-1)^{s+s\mu} \binom{r}{s} \frac{B_{n+s\mu}}{2n+2s\mu} \equiv 0 \pmod{p^{\lambda}},$$

où il faut supposer à la fois

$$(8) \qquad \lambda \leq 2n-1, \quad \lambda \leq r;$$

le cas particulier $p = 2\mu+1$ est précisément la congruence de KUMMER [1]).

Appliquons maintenant la formule (29) du paragraphe XI, nous aurons, avec la définition (8) de l'exposant λ,

$$(9) \qquad \sum_{s=0}^{s=r}{}' (-1)^{s+s\mu} \binom{r}{s} B_{n+s\mu} \equiv 0 \pmod{p^{\lambda-1}}$$

et plus généralement

$$(10) \qquad \sum_{s=0}^{s=r}{}' (-1)^{s+s\mu} \binom{r}{s} \binom{n+s\mu}{q} B_{n+s\mu} \equiv 0 \pmod{p^{\lambda-q-1}},$$

où il faut supposer à la fois $q < \lambda-1$ et $q < p$; ces deux dernières formules semblent être nouvelles. Il est évident que la congruence (9) est analogue aux congruences (1) et (3) du paragraphe XIII pour les T_n et les E_n.

Posons particulièrement, dans (7), $p = 2\mu+1$, $r = 1$, nous aurons

$$n B_{n+\mu} = (-1)^{\mu}(n+\mu) B_n \pmod{p},$$

ou, ce qui est la même chose,

$$(11) \qquad 2n B_{n+\mu} \equiv (-1)^{\mu}(2n-1) B_n \pmod{p};$$

soit ensuite $\mu = 2m+1$, savoir $p = 4m+3$, nous aurons, en posant dans (11), $n = m+1$, la congruence intéressante

$$(12) \qquad B_{3m+2} \equiv B_{m+1} \pmod{p}, \quad p = 4m+3.$$

Revenons maintenant à la formule générale (7); nous avons supposé que le nombre premier p du rang μ ne soit pas du rang n aussi. Or, cette condition suffisante n'est pas nécessaire pour l'existence d'une congruence de la forme (7); mais l'exposant λ de p n'est naturellement pas déterminé par les conditions (8).

En effet, prenons pour point de départ la somme de puissances

$$s_{2n}(a) = 1^{2n} + 2^{2n} + 3^{2n} + \ldots + a^{2n},$$

nous aurons

$$\sum_{\nu=0}^{\nu=r}{}' (-1)^{\nu} \binom{r}{\nu} s_{2n+2\nu\mu}(a) = \sum_{s=1}^{s=a}{}' s^{2n}(1-s^{2\mu})^{r};$$

[1]) Journal de Crelle, t. 41, p. 368—372; 1851.

soit ensuite p un nombre premier du rang μ, et soit encore $a \leq p-1$, nous aurons par conséquent, quel que soit le positif entier n,

$$(13) \qquad \sum_{\nu=0}^{\nu=r} (-1)^{\nu} \binom{r}{\nu} s_{2n+2\nu\mu}(a) \equiv 0 \pmod{p^r}.$$

Or, nous aurons, en vertu de la formule (25) du paragraphe VI,

$$s_{2m}(p-1) = \frac{p^{2m+1}}{2m+1} - \frac{p^{2m}}{2} + \sum_{s=1}^{s=m} \frac{(-1)^{s-1}}{2m-2s+1} \binom{2m}{2s} B_s p^{2m-2s+1},$$

ce qui nous conduira à la congruence

$$(14) \qquad s_{2m}(p-1) \equiv (-1)^{m-1} B_m p \pmod{p^2},$$

où il faut supposer $p \geq 5$, $m \geq 1$.

En effet, nous aurons toujours

$$\frac{B_r p^q}{q} \equiv 0 \pmod{p^2},$$

pourvu que $p \geq 5$, $q \geq 3$. Il est évident que le cas le plus désavantageux est celui où p est du rang r et où q est en même temps divisible par p. Soit p^α la puissance la plus élevée de p qui divise q, le dénominateur de la fraction

$$\frac{B_r}{q},$$

considérée comme étant irréductible, est dans ce cas divisible précisément par $p^{\alpha+1}$. Nous avons par conséquent à démontrer que

$$q-3 \geq \alpha.$$

Or, nous aurons évidemment

$$q \geq p^\alpha = \big(1+(p-1)\big)^\alpha \geq 1+\alpha(p-1),$$

ce qui donnera pour $p \geq 5$, $\alpha \geq 1$

$$q-3 \geq 4\alpha-2 \geq 2\alpha > \alpha.$$

Cela posé, nous aurons en vertu de (13) et (14), pourvu que $r \geq 2$,

$$(15) \qquad \sum_{s=0}^{s=r} (-1)^{s+s\mu} \binom{r}{s} B_{n+s\mu} \equiv 0 \pmod{p}.$$

Supposons maintenant, dans (13), $n = 0$, nous avons

$$s_0(p-1) = p-1,$$

ce qui donnera, en vertu de (14),

$$(16) \qquad 1-\frac{1}{p} \equiv \sum_{s=1}^{s=r} (-1)^{s+s\mu} \binom{r}{s} B_{s\mu} \pmod{p}.$$

Il est évident que le terme

$$\frac{1}{p}$$

disparaîtra dans les formules (15) et (16)

Je n'ai pas réussi à démontrer que le premier terme de (15) est divisible par une puissance plus élevée de p.

Il est très intéressant, ce me semble, que les congruences que nous venons de démontrer jouent un rôle important dans la théorie des résidus quadratiques et des quotients de FERMAT.

XV. Remarques historiques et critiques.

Il est bien connu que l'on a fait des objections graves contre la démonstration que KUMMER a donneé pour son cas particulier de la congruence (7) du paragraphe XIV.

En effet, on a reproché à l'illustre géomètre allemand qu'il a appliqué des séries infinies d'une façon illégitime.

Or, le point de départ de KUMMER est une série infinie de la forme

$$f(x) = \sum_{n=0}^{n=\infty} a_n (e^{\alpha x} - e^{\beta x}), \qquad \alpha \neq \beta, \tag{1}$$

série qu'il faut transformer dans une série de puissances, savoir

$$f(x) = A_0 + A_1 x + A_2 x^2 + \ldots + A_n x^n + \ldots \tag{2}$$

Supposons maintenant que la série de puissances $\Sigma a_n x^n$ ait un rayon de convergence plus grand que zéro, il existe par conséquent un nombre positif ρ, tel que la série (1) est uniformément convergente pour $|x| \leq \rho$; car la fonction continue

$$(e^{\alpha x} - e^{\beta x})^n$$

a, dans $x = 0$, un zéro précisément de l'ordre n.

Appliquons ensuite l'identité

$$(e^{\alpha x} - e^{\beta x})^n = \sum_{s=0}^{s=n} (-1)^s \binom{n}{s} e^{(n-s)\alpha x + s\beta x},$$

puis posons pour abréger

$$\mathfrak{A}_n^r(\alpha, \beta) = \sum_{s=0}^{s=n} (-1)^s \binom{n}{s} \big((n-s)\alpha + s\beta\big)^r, \tag{3}$$

nous avons par conséquent

$$\mathfrak{A}_n^r(\alpha, \beta) = 0, \qquad r < n, \tag{4}$$

ce qui donnera

$$(e^{\alpha x} - e^{\beta x})^n = \sum_{r=n}^{r=\infty} \frac{\mathfrak{A}_n^r(\alpha, \beta)}{r!} x^r.$$

Cela posé, un théorème très connu de WEIERSTRASS montre clairement qu'une série de puissances de la forme (2) existe; et nous aurons de plus

$$n!\,A_n = \sum_{s=0}^{s=n} a_s\,\mathfrak{A}_s^n(\alpha,\beta)\,; \tag{5}$$

c'est-à-dire que les séries qui figurent dans la démonstration de KUMMER sont des séries finies; cependant, l'illustre géomètre ne mentionne pas ce fait fondamental.

De cette manière KUMMER indique, par des exemples, le cas particulier correspondant à $p = 2\mu + 1$ de notre formule (5) du paragraphe XIV; mais il ne mentionne pas la propriété de la fraction irréductible

$$\frac{B_{n+s\mu}}{2n+2s\mu} = \frac{c_{n+s\mu}}{d_{n+s\mu}},$$

savoir que le dénominateur $d_{n+s\mu}$ ne peut jamais être divisible par le nombre premier p, ce qui est essentiel dans la démonstration.

J'ignore si KUMMER a connu le théorème susdit de v. STAUDT, découvert en 1845; c'est-à-dire six ans avant la publication de la Note de KUMMER.

Table des matières.

Pages

Introduction 55 (3)

PREMIÈRE PARTIE.

Formules auxiliaires.

I. Les opérations Δ et δ 60 (8)

II. Sur les coefficients binomiaux 63 (11)

III. Développements d'un polynome entier 65 (13)

IV. Développements d'une seule puissance 67 (15)

DEUXIÈME PARTIE.

Sur les fonctions de Bernoulli.

V. Les fonctions $B_n(x)$ et $E_n(x)$ 70 (18)

VI. Les sommes $s_n(x, p)$ et $\sigma_n(x, p)$ 72 (20)

VII. Développements de la première espèce 75 (23)

VIII. Développements de la deuxième espèce 77 (25)

IX. Développements de la troisième espèce 81 (29)

X. Développements de la quatrième espèce 83 (31)

TROISIÈME PARTIE.

Applications sur la théorie des nombres.

XI. Sur le théorème de Fermat 85 (33)

XII. Applications sur les fonctions de Bernoulli 90 (38)

XIII. Sur les nombres E_n et T_n 93 (41)

XIV. Sur la congruence de Kummer 98 (46)

XV. Remarques historiques et critiques 101 (49)

OM

OLE RØMERS OPDAGELSE AF LYSETS TØVEN

AF

KIRSTINE MEYER
f. BJERRUM

MED 1 FACSIMILE
AVEC UN RÉSUMÉ EN FRANÇAIS

D. KGL. DANSKE VIDENSK. SELSK. SKRIFTER, 7. RÆKKE, NATURV. OG MATHEMATISK AFD. XII. 3

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1915

OM

OLE RØMERS OPDAGELSE AF LYSETS TØVEN

AF

KIRSTINE MEYER
I. KØBENHAVN

KØBENHAVN
GYLDENDALSKE BOGHANDEL, NORDISK FORLAG
1913

Anledningen til dette Arbejdes Fremkomst er et Fund i Sommeren 1913 paa Universitetsbibliotheket af et Manuskript, et Folioark (se Bilag), skrevet med Ole Rømers Haand og indeholdende Tabeller over Tidspunkter for Formørkelser af Jupitermaanerne 1668—1677. Da nu Observationer af 1ste Jupitermaanes Formørkelser var Grundlaget for Ole Rømers Opdagelse af, at Lyset bruger Tid til at forplante sig gennem Rummet, laa den Tanke nær at undersøge, om der her muligvis forelaa en Del af det Materiale, hvorpaa Opdagelsen er bygget, og som hidtil ikke har været kendt. Rømer har paatænkt Offentliggørelse af sit Materiale, men her som saa ofte i hans Liv er Beslutningen om Offentliggørelse af hans Arbejde ikke bleven realiseret; at en saadan Offentliggørelse af hans Arbejde har været paatænkt, ses af et Brev fra Rømer til Huygens[1]) $^{30}/_{12}$ 1677 i en Korrespondance om Lyshastighed, hvor Rømer omtaler, at han i meget høj Grad ønsker en Permission fra sit Arbejde paa Observatoriet for at besøge Huygens i Holland, og han tilføjer: „det vilde sikkert være overordentlig nyttigt for mig at conferere med Dig om mit Arbejde, før jeg gør det færdigt til Trykning." Permissionen har han ikke faaet, og Trykningen har ikke fundet Sted. Resultatet er derfor blevet, at Ole Rømer vel har faaet Æren for at have opdaget „Lysets Tøven" og første Gang maalt Lysets Hastighed, men Observationsgrundlaget for Opdagelsen har været forsvundet.

Jeg har nu, vejledet af Tallene paa det fundne Manuskript, af Rømers Ytringer i Breve til Huygens og af tilfældige og spredte Ytringer af samtidige Iagttagere forsøgt at rekonstruere, hvorledes Rømers betydningsfulde Resultat har været underbygget, og skal i det følgende gøre Rede for Resultatet af Undersøgelsen. Tillige har jeg omtalt Anledningen til Opdagelsen, dens teoretiske og praktiske Forudsætninger og dens nærmeste Følger.

I Aaret 1666 stiftedes det franske „Académie Royale des Sciences". En af de Opgaver, der stilledes dette Akademi, var at forbedre de geografiske Kort; disse var meget mangelfulde og særlig var Længdeangivelserne daarlige og derved Kortenes Udstrækning i Øst—Vest; særlig galt var det med Angivelserne for Landene udenfor Europa. I „Adversaria" har Ole Rømer[2]) en lille Redegørelse for disse Fejls Størrelse

[1]) Chr. Huygens: Œuvres complètes Tome, VIII. La Haye 1899, S. 54, Brev No. 2114.
[2]) Adversaria. Kbhvn. 1910. S. 228. f. 129a.

hos „Sansonius[1]) og paa Globerne". Han anfører bl. a., at Længdeforskellen mellem Macao (i Kina ved Kantonbugten) og Mexico paa Kortene er angivet 28 1/2° for lille, mens Forskellen mellem Ormus (ved Indløbet til den persiske Havbugt) og Goa (i Forindien) er angivet 13° større end de forbedrede Maalinger giver; de store Fejl kan ikke undre, naar man hører, at Beliggenheden af Steder som de her nævnte oftest var angivne ved Hjælp af Rejsetiden fra det ene til det andet[2]). Rømer bemærker, at paa Grund af disse Fejl er Søvejen over Stillehavet langs den 20de Breddegrad paa Kortene angivet 400 tyske Mil kortere end den i Virkeligheden er, og han tilføjer: „Hvad om Hollænderne — eller snarere Portugisere eller Spaniere — med Vilje har indført denne Fejl eller har forsømt at rette den en Gang indførte for at skræmme Europa fra Verdenshandelen."

Huygens havde Aar 1657 løst den Opgave at konstruere et langt bedre Ur end de hidtil brugte, nemlig det første Pendulur, og havde dermed givet Længdebestemmelserne det nødvendige nøjagtige Maaleapparat, som kunde tjene som Basis for Udarbejdelsen af en Metode til disse Bestemmelser. Det gjaldt da om at finde et Himmelfænomen, der kunde iagttages samtidig fra saadanne Steder, hvis Længdeforskel skulde bestemmes, og som helst nogenlunde hyppig kunde iagttages. Et saadant Fænomen fandt man i Formørkelserne af de 4 Jupitermaaner, som Galilæi havde opdaget, da han som den første rettede en Kikkert mod Himlen; han havde gjort opmærksom paa deres Anvendelighed til Længdebestemmelser, men Tanken var ikke bleven realiseret; for at dette kunde ske, maatte man have Tavler over deres Bevægelser, hvorved deres Stillinger kunde forudberegnes, og dermed de Tidspunkter omtrentlig kendes, der var egnede til Iagttagelse af Formørkelserne. Galilæi bebudede, at han vilde forbedre Iagttagelsesmaterialet over Maanerne, og udarbejde saadanne Tavler, men de blev ikke udgivne i hans Levetid, og efter hans Død gik hans Observationsmateriale tabt. Arbejdet blev da taget op af Cassini i Bologna og udgivet 1668[3]), umiddelbart før han som Medlem af det franske Akademi tog Ophold i Paris. Cassini bemærker senere[2]) selv, at Arbejdet var at betragte som et første Hjælpemiddel ved Observation af Maanerne, og det skulde efterfølges af udførligere og nøjagtigere Tavler, men han har foretrukket at offentliggøre den ufuldkomne Form strax fremfor at vente paa de nøjagtigere Iagttagelser, da det var ham magtpaaliggende at give Stødet til, at Astronomerne beskæftigede sig med Observation af disse Maaner. Han haabede nemlig, at det derved kunde blive almindeligt at bruge dem ved Længdebestemmelser, hvad han mente dem særlig egnede til.

Det franske Akademis Metode til Længdebestemmelse blev da: Samtidig Iagttagelse af Tidspunktet for en Jupitermaanes Formørkelse i Paris og paa det Sted,

[1]) Sanson (Nicolas) 1600—1667, Geograf, udgiver mange Kort. Sanson (Guillaume), Geograf, udgiver Geografi med Kort, Paris 1681. Nye Udgaver med nye Kort, 1690—1705—1714, i Kvart og Folio.

[2]) Cassini: Les Hypothèses et les Tables des Satellites de Jupiter. Reformées sur de nouvelles observations. Paris 1693.

[3]) Ephemerides Bononienses Mediceorum Syderum ex Hypothesibus & Tabulis Io. Dom. Cassini. Bononiæ 1668. (Jupitermaanerne kaldtes „de mediceiske Stjerner.")

hvis Længde skulde findes. Først blev Methoden prøvet i Evropa og dernæst, da man fandt den tilfredsstillende, ogsaa i Landene udenfor Evropa.

De første Observationer i Paris[1]) af Jupitermaanernes Formørkelser blev foretagne af Picard i Oktober 1668; han angav, at en Formørkelse af 1ste Maane indtraf 1668 $^{22}/_{10}$ $10^h\ 41^m\ 33^s$. Denne Formørkelse er opført i Rømers Fortegnelse over Formørkelserne, men med Tilføjelsen: „bør udelukkes efter alles Mening." R. har altsaa ikke stolet paa den. Cassini synes derimod at gøre dette[1]).

I 1671 blev Picard af Akademiet sendt til Uranienborg for at bestemme dens geografiske Beliggenhed med større Nøjagtighed, end det hidtil var sket, en Bestemmelse, der havde stor Interesse, da de bedste astronomiske Tavler i Datiden byggede paa Tycho Brahes Observationer, der var henførte til Uranienborgs Meridian. At en Nybestemmelse var i høj Grad paakrævet, ses af den store Forskel i Angivelse af Længdeforskellen Paris—Uranienborg, som fandtes hos ansete Astronomer[2]):

Keppler	40^m
Longomontanus	$49^m\ 20^s$
M. Bouillaud	$48^m\ 0^s$
Riccioli	$45^m\ 36^s$.

Picard kom til København $^{24}/_8$ 1671 og til Uranienborg $^6/_9$ samme Aar. Han bestemte da Uranienborgs Længde ved en Række Observationer af 1ste Jupitermaanes Formørkelser, der tillige iagttoges af Cassini i Paris. De Observationer, der benyttedes til Længdeforskels Bestemmelse, var[3]): (I betyder Immersioner, E Emersioner)

			h m s				h m s		
1671	Uranienborg	$^{25}/_{10}$	6 57 20	Morgen	I;	Paris	6 15 0;	Længdeforskel:	m s 42 20
1672	„	$^4/_1$	1 24 45	„	E;	„	0 42 36;	„	42 9
„	København	$^{14}/_3$	10 34 10	Aften	E;				
„	Uranienborg	„	10 34 39	„	E;	„	9 52 22;	„	42 17
„	København	$^{29}/_3$	2 27 12	Morgen	E;	„	1 45 39;	„	42 2
	Uranienborg		2 27 41						
„	København	$^6/_4$	10 53 2	Aften	E;	„	10 11 23;	„	42 8
	Uranienborg		10 53 31						

Heraf angives Længdeforskellen til $42^m\ 10^s$, og Overensstemmelsen mellem de maalte Værdier er jo god i Sammenligning med den store Forskel mellem de hidtil angivne Værdier. Cassini havde d. $^{14}/_8$ 1671 offentliggjort[4]) en Forudsigelse af, naar Jupitermaanernes Ind- og Udtræden af Jupiterskyggen („Immersio" og „Emersio") skulde ses fra Uranienborg i de sidste Maaneder af Aaret 1671; en af hans Forudsigelser

[1]) Mém. de l'Acad. d. Sc. 1666—1699. Tome 8. Paris 1730. S. 495.

[2]) Voyage d'Uranibourg ou Observations Astronomiques faites en Dannemarck par Monsieur Picard, Paris 1680. S. 28.

[3]) l. c. S. 27.

[4]) Philosophical Transactions, Nr. 34, S. 2238. 1671.

angaar en af de Formørkelser, hvis iagttagne Tidspunkt er opført i ovenstaaende Tabel:

Cassini, beregnet $^{25}/_{10}$ ..... $6^h\ 41^m$ I,
Picard, iagttaget „ ..... $6^h\ 57^m\ 20^s$ I.

Den store Forskel kan ikke forklares ved en Benyttelse af en af de fejlagtige Opgivelser af Længdeforskel, men maa skyldes mangelfuldt Kendskab til Maanens Omløbstid eller Usikkerhed i det til Grund for Beregningen liggende iagttagne Formørkelsestidspunkt.

I København fik Picard Ole Rømer til Assistent, og som bekendt er, førte han i Sommeren 1672 Rømer med til Paris, hvor denne blev Medlem af Akademiet og ansat ved Observatoriet, som Ludvig den 14de havde bygget til Akademiets Brug. Allerede paa Uranienborg har da Rømer assisteret ved Iagttagelse af Jupitermaanernes Formørkelser, og da Kendskabet til deres Bevægelser øjensynlig lod en hel Del tilbage at ønske, har han i de følgende Aar gjort systematiske Iagttagelser over Formørkelsernes Rækkefølge. Det betydningsfulde Hovedresultat af disse Observationer offentliggjordes som et Referat under Titlen:

Démonstration touchant le mouvement de la lumière trouvé
par M. Rœmer

i Journal des Sçavans 1676, P. 233 [1]).

Afhandlingen er ganske kort. Den beretter, at Rømer ved Iagttagelse af Formørkelser af Jupiters første Drabant gennem 8 Aar har set, at Omløbstiden for denne beregnet ved Iagttagelse af en Række „Immersioner" altid var kortere end Omløbstiden beregnet af en tilsvarende Række „Emersioner" ganske uafhængig af Jupiters Stilling i dens Bane. Da nu Emersionerne altid iagttages, naar Jorden fjerner sig fra Jupiter, Immersionerne, naar Jorden nærmer sig Jupiter, førtes Rømer til at forklare Fænomenet ved at tillægge Lyset en Hastighed; han mente af Iagttagelser gennem flere Aar at kunne slutte, at den var saa stor, at Lyset brugte ca. 22^m om at gennemløbe det dobbelte af Afstanden Jord—Sol. Afhandlingen slutter med at sige [2]), at Nødvendigheden af denne nye Rettelse paa Grund af Lysets Tøven „er nylig bleven bekræftet ved Emersionen af 1ste Maane, observeret i Paris sidste 9de Novbr. 1676 Kl. $5^h\ 35^m\ 45^s$ om Aftenen 10^m senere, end man havde kunnet vente den, naar man beregnede den af dem, som var blevne observerede i August Maaned, da Jorden var meget nærmere Jupiter, hvad M. Rœmer havde forudsagt Akademiet fra Begyndelsen af September; men for at fjerne enhver Tvivl om, at denne Ulighed er foraarsaget ved Lysets Tøven, beviser han, at den ikke kan stamme fra nogen Excentricitet eller nogen anden af de Grunde, som man i Almindelighed anfører for at forklare Maanens og andre Planeters Uregelmæssigheder. Skønt han er overbevist om, at 1ste Maanes Bane er excentrisk, og at desuden dens Omdrejninger er hurtigere eller langsommere, eftersom Jupiter nærmer sig til eller fjerner sig fra

[1]) Oversat i Phil. Trans. $^{25}/_6$ 1677, Nr. 136 og optrykt i Mém. de l'Acad. des Sciences 1666—1699, Tome X, S. 575. Paris 1730.

[2]) Mém. de l'Acad. des Sciences 1666—1669, Tome X, S. 577. Paris 1730.

Solen, ja endog at Omdrejningerne af denne første Drabant er ulige, saa forhindrer dog disse tre sidste Aarsager til Ulighed aldeles ikke, at den første[1]) er aabenbar."

Der findes altsaa i denne Beretning ikke anført noget af det Observationsmateriale, hvorpaa Rømer har bygget sine Slutninger; kun den ene Observation $^{9}/_{11}$ 1676, der har tjent som Exempel paa hans Slutningers Rigtighed, er anført. Der findes imidlertid nogle Udtalelser fra Rømers Haand om dette Materiale i en Brevvexling med Huygens, skrevet i 1677, som først er offentliggjort 1899[2]). Brevvexlingen er af betydelig Interesse. Den begynder med et Brev fra Huygens til Rømer, skrevet i Amsterdam d. $^{16}/_{9}$ 1677. H. skriver, at han med største Interesse i „Philosophical Transactions" har læst en Beretning om Rømers „inventum" angaaende Lysets Hastighed og dens utrolige Størrelse og beder om at faa nærmere Oplysninger. Dette Brev modtager Rømer 12 Dage efter og besvarer det strax; foruden en Beretning om de Indvendinger, som i Akademiet er blevne gjorte mod hans Hypotese samt hans Imødegaaelse af disse, giver Rømer den Oplysning, at han har samlet og undersøgt de Observationer af 1ste Jupitermaanes Formørkelser, som Picard har udført alene eller sammen med Rømer siden 1668 (se Bemærkningerne til Bilaget), og at det er ialt over 70; af disse har han sammenlignet og sammenstillet følgende Intervaller:

Jorden	fjerner sig	fra	Jupiter	Marts 1671—Maj 1671.		I
„	nærmer „	til	„	Oktbr. 1671—Febr. 1672.	Immersioner iagttages.	II
„	fjerner „	fra	„	Marts 1672—Juni 1672.	Emersioner „	III
„	nærmer „	til	„	Novbr. 1672—Marts 1673.	Immersioner „	IV
„	fjerner „	fra	„	April 1673—Aug. 1673.	Emersioner „	V
„	„ „	„	„	Juli 1675—Oktbr. 1675.	„ „	VI
„	nærmer „	til	„	Maj 1676—Juni 1676.	Immersioner „	VII
„	fjerner „	fra	„	Aug. 1676—Novbr. 1676.	Emersioner „	VIII
„	nærmer „	til	„	Juni 1677—Juli 1677.	Immersioner „	IX

Han meddeler nu, at Undersøgelse af disse Intervaller har vist, at den Tid, i hvilken et vist Antal Emersioner iagttages, i alle Tilfælde er større end Tidsrummet for det samme Antal Immersioner, samt at Maanens Omløbstid, beregnet som Middelværdi af et større Antal Emersioner, altid er større end Middelomløbstiden, mens den, beregnet af Immersioner, altid er mindre. Han gør opmærksom paa, at Intervallerne ved disse Beregninger maa vælges temmelig lange, thi i de korte gør dels Fejl i Observationerne dels Fejl paa Grund af Luftens Uro de smaa Differenser umærkelige.

Det er nu interessant at se, at de Observationer for 1ste Jupitermaane, der findes opførte paa det fundne Folioark, netop angaar de Intervaller, der er anførte

[1]) Referentens Mening er, at „den første" Aarsag er Lysets Tøven.

[2]) Chr. Huygens: Œuvres complètes, Tome 8. La Haye 1899. S. 30 o. fl.

i Brevet til Huygens; der er anført 67 Observationer[1]), hvoraf de 51 indenfor ovennævnte Intervaller.

Hvis nu virkelig de fundne Tabeller giver Rømers Materiale, maa man paa Grundlag af dem kunne vise:

I. De citerede Udtalelser om Omløbstidens Variation med Immersions- og Emersionsperioderne maa bekræftes ved Tabellens Tal.

II. Formørkelsen d. $^{9}/_{11}$ 1676 skal, beregnet ud fra de i Tabellen anførte Tidspunkter for Formørkelser i August 1676, forventes at indtræffe

$$\text{ca. } 5^{h}\ 25^{m}\ 45^{s},$$

der ligger 10^{m} forud for det Tidspunkt, da den virkelig iagttoges.

III. Ud fra de angivne Data for Formørkelser i 1671—72—73 skal man kunne finde, at Lyset bruger 22^{m} til at gennemløbe Jordbanediametren. I det ovenfor citerede Brev til Huygens fortæller Rømer nemlig, at det er Iagttagelserne fra disse Aar, han har lagt til Grund ved Beregningen af dette Tal, dels fordi han havde forholdsvis mange Iagttagelser indenfor disse Aar, og dels fordi Jupiters Bevægelse, da denne 1672 var i Aphel, var ensartet og med liden Variation i Afstand fra Solen.

For at kunne undersøge alt dette maa man imidlertid allerførst gøre sig klart, om Tabellens Tidsangivelser er i sand Soltid eller i Middeltid.

I det 17de Aarhundrede var det almindeligst at bruge sand Soltid ved de tabellariske Angivelser af Observationsresultater, og det er ogsaa Tilfældet her. At det er Rømers Sædvane, ses af et Brev til Huygens d. $^{11}/_{12}$ 1677[2]). Rømer meddeler deri, at det er lykkedes ham at faa en ny Bekræftelse paa sin Teori om, at Lyset bruger Tid til sin Udbredelse. Han beretter, at der d. $^{12}/_{9}$ Kl. $8^{h}\ 6^{m}$ blev iagttaget en Plet paa Jupiters Overflade, og at denne Plet har holdt sig. Rotationstiden for Jupiter var bestemt tidligere af Cassini netop ved Iagttagelse af en Plet paa Jupiters Overflade, og Rømer beregner da, at efter 110 Rotationer af Jupiter skulde man vente d. $^{8}/_{12}$ at se Pletten midt paa Jupiterskiven Kl. $5^{h}\ 38^{m}$, mens han og Cassini først iagttog den $5^{h}\ 49^{m}$, fordi Jorden havde fjernet sig $1^{1}/_{4}$ Jordbaneradius fra Jupiter. De to observerede Tidspunkter er øjensynlig angivne i Soltid, thi da han vil finde den Tid, der er forløben mellem de to Observationer, retter han ved Hjælp af Tidsæqvationen for Soldagenes ulige Længde og beregner saaledes det forløbne Tidsrum i Middeldøgn. Ved denne Rettelse og andre Korrektioner af det observerede Klokkeslet d. $^{8}/_{12}$ faas, at Forsinkelsen, der skyldes Lysets Tøven, er 14^{m}.

Spørgsmaalet bliver dernæst: Hvilke Tidsæqvationstavler har Rømer brugt? I de forskellige astronomiske Tavler, der stod til Raadighed for ham, findes forskellige indbyrdes afvigende Tidsæqvationstavler, i Almindelighed ordnede saaledes, at Sollængden er Argument. Et Kriterium for, hvilken Tavle han har brugt 1677, har man i det af ham selv beregnede Tilfælde, der ovenfor citeredes efter Huygens Breve,

[1]) Af disse 67 Observationer er 2 ufuldstændige, og nogle giver Iagttagelse af en Maanes Gang forbi Jupiters Skive.

[2]) Huygens: Œuvres, Tome 8. S. 50.

hvor han anfører, at Rettelsen $^{11}/_{9}$—$^{8}/_{12}$ paa Grund af Dagenes ulige Længde er $\div 3^m$. Denne Rettelse passer med Tidsæqvationstavlen, som offentliggjordes af Cassini 1693 [1]), men ikke med de andre gængse Tavler. Efter Cassini har man

$$\left.\begin{array}{lll} ^{12}/_{9}\ 8^h\ 6^m & \text{Tidsæqv.} & \div 4^m 21^s \\ ^{8}/_{12}\ 5^h 49^m & \text{„} & \div 7^m 25^s \end{array}\right\} \text{Rettelse } \div 3^m 4^s.$$

At Cassinis Tavler passer, er ogsaa naturligt, selv om de endnu paa dette Tidspunkt ikke var trykte. Rømer og Cassini arbejdede i disse Aar sammen paa Akademiets Observatorium og har vel der benyttet de samme Tavler, forbedrede i Forhold til de foreliggende ved deres egne Observationer.

Der findes paa selve det fundne Folioark et Kriterium for, at Tabellernes Tal for Formørkelserne er de observerede Soltider, og at Cassinis Tidsækvationstavler kan bruges. Paa 4de Side af Folioarket (F_4) findes en Del Regninger uden Text. De fleste af Regningerne har til Formaal at finde en Middelomløbstid for 1ste Jupitermaane. Det gøres ved at vælge to Observationer, hvorimellem der ligger et Antal Døgn omtrentlig svarende til Jupiters synodiske Omløbstid, og ved Division med Formørkelsernes Antal i dette Tidsrum at finde en Middelværdi af Maanens Omløbstid, uafhængig af Lysets Hastighed, da Tidsrummet omfatter baade en Immersions- og en Emersionsperiode. Regningerne er førte lidt anderledes end her beskrevet, men Resultatet er det angivne.

Af de anførte 6 Formørkelsesdatoer, der begynder og ender de 3 benyttede Perioder, falder 4 sammen med Datoer i Tabellen paa F_1 over 1ste Jupitermaanes Formørkelser, observerede fra Paris, men Klokkeslettene er ikke de samme. De Klokkeslet, der regnes med, maa være Middeltid, da de er benyttede til at beregne et Antal af ligestore Døgn i et vist Tidsrum. Retter jeg nu de her benyttede Klokkeslet ved Hjælp af Cassinis Tidsæqvationstavler til sand Soltid, viser det sig, at de 4 anførte Formørkelsesklokkeslet har en konstant Differens fra Pariserklokkeslettene for de samme Datoer:

$^{3}/_{1}$ 1672	$13^h\ 4^m\ 20^s$	Middeltid
Tidsæqvation.....	$5^m\ 36^s$	subtraheres
$^{3}/_{1}$	$12^h\ 58^m\ 44^s$	Soltid
obs. Paris $^{3}/_{1}$.....	$12^h\ 42^m\ 36^s$	
	$16^m\ 08^s$	
$^{4}/_{2}$ 1673	$18^h\ 2^m\ 10^s$	Middeltid
Tidsækvation.....	$14^m\ 46^s$	subtraheres
$^{4}/_{2}$	$17^h\ 47^m\ 24^s$	Soltid
obs. Paris $^{4}/_{2}$.....	$17^h\ 31^m\ 10^s$	
	$16^m\ 10^s$	

[1]) Recueil d'observations faites en plusieurs voyages par ordre de la Majesté ... Avec divers traités astronomiques. Paris 1693. Findes i Mém. de l'Acad. des Sciences, Tome VIII (1666—99). Paris 1730. S. 436 o. fl.

$^{9}/_{11}$ 1676	$5^h\ 36^m\ 15^s$	Middeltid
Tidsæqvation	$15^m\ 42^s$	adderes
$^{9}/_{11}$	$5^h\ 51^m\ 57^s$	Soltid
obs. Paris $^{9}/_{11}$	$5^h\ 35^m\ 45^s$	
	$16^m\ 12^s$	
$^{4}/_{5}$ 1671	$9^h\ 54^m\ 0^s$	Middeltid
Tidsæqvation	$3^m\ 43^s$	adderes
$^{4}/_{5}$	$9^h\ 57^m\ 43^s$	Soltid
obs. Paris $^{4}/_{5}$	$9^h\ 41^m\ 30^s$	
	$16^m\ 13^s$	

Denne konstante Differens betyder, at Formørkelsesklokkeslettene, der her benyttes, er observerede fra et Sted, der ligger ca. $16^m\ 11^s$ østlig for Paris.

Den fundne Overensstemmelse, der bringer Mening i Tallene, tyder desuden paa, at de gjorte Antagelser er rigtige. Jeg vil da i det følgende gaa ud fra, at Tabellens Tal er angivne i sand Soltid, og at Rettelserne til Middeltid er foretagne ved Cassinis Tidsæqvationstavler i hvert Fald for de Beregninger, som er udførte i Aarene 1676—1677; dette kan netop antages at være Tilfældet ved Beregningerne paa F_4, som ovenfor omtales, der øjensynlig er anstillede for at undersøge, om Middelomløbstiden er foranderlig. I Beretningen om Lysets Tøven i Journal des Sçavans 1676, der er Referat af Rømers Meddelelse i Akademiet, fremhæves der, at Omløbstiden er noget foranderlig; den samme Ytring fremsætter Rømer flere Gange i Breve til Huygens i 1677, og Sagen spiller en betydelig Rolle for ham som Middel til at forklare de indbyrdes noget afvigende Værdier for Lyshastigheden, som disse Aars Iagttagelser giver ham. Det er da rimeligt, at Regninger, der viser dette Forholds Existens, er udførte paa en Tid, da det spillede en betydelig Rolle i hans Tanker.

Idet nu Spørgsmaalene om Tidsangivelserne og Rettelsen fra Soltid til Middeltid hermed er besvarede, skal det undersøges, hvorvidt Rømers Udtalelser om Omløbstidens Variation med Emersions- og Immersionsperioderne bekræftes ved de fundne Observationer. Resultaterne af Undersøgelsen ses af følgende Tabel, der indeholder Beregninger for de af Rømer i 1677 nævnte 8 Perioder.

Beregning af Omløbstid for 1ste Jupitermaane paa Grundlag af Formørkelsestabellen paa F_1.

I. Marts 1671—Maj 1671. E.

Observerede Formørkelser:

$^{19}/_{3}$ $9^h\ 1^m\ 44^s$;	$^{4}/_{5}$ $9^h\ 41^m\ 30^s$;	Soltid
$+\ 8^m\ 2^s$;	$\div\ 3^m\ 57^s$;	Tidsækv.
$^{19}/_{3}$ $9^h\ 9^m\ 46^s$;	$^{4}/_{5}$ $9^h\ 37^m\ 53^s$;	Middeltid

$$= 26\ (\ 1^d\ 18^h\ 28^m\ 47^s) \left\{ \begin{matrix} 46^d\ 0^h\ 28^m\ 7^s \\ \end{matrix} \right\} \text{Tidsmellemrum}$$

Tabellen giver:

d	h	m	s	
26 Omløb; Middelomløbstid 1	18	28	47.	E.

II. Oktbr. 1671—Febr. 1672. I.

Observerede Formørkelser:

$^{24}/_{10}$ $18^h\,15^m\,0^s$; $^{20}/_{2}$ $7^h\,20^m\,26^s$; Soltid

$\div$ $15^m\,46^s$; $+$ $14^m\,20^s$; Tidsæqv.

$^{24}/_{10}$ $17^h\,59^m\,14^s$; $^{20}/_{2}$ $7^h\,34^m\,46^s$; Middeltid

$118^d\,13^h\,35^m\,32^s$ } Tidsmellemrum
$= 67\ (1^d\,18^h\,28^m\,18^s)$ }

Tabellen giver: d h m s

67 Omløb; Middelomløbstid 1 18 28 18. I.

III. Marts 1672—Juni 1672. E.

Observerede Formørkelser:

$^{7}/_{3}$ $7^h\,58^m\,45^s$; $^{29}/_{4}$ $10^h\,30^m\,6^s$; Soltid

$+$ $11^m\,18^s$; $\div$ $3^m\,6^s$; Tidsæqv.

$^{7}/_{3}$ $8^h\ 9^m\,43^s$; $^{29}/_{4}$ $10^h\,27^m\,0^s$; Middeltid

$53^d\ 2^h\,17^m\,17^s$ } Tidsmellemrum
$= 30\ (1^d\,18^h\,28^m\,35^s)$ }

30 Omløb; Middelomløbstid 1 18 28 35. E.

IV. Novbr. 1672—Marts 1673. I.

Observerede Formørkelser:

$^{24}/_{11}$ $5^h\,37^m\ 5^s$; $^{24}/_{3}$ $12^h\,24^m\,30^s$; Soltid

$\div$ $12^m\,25^s$; $+$ $6^m\,26^s$; Tidsæqv.

$^{24}/_{11}$ $5^h\,24^m\,40^s$; $^{24}/_{3}$ $12^h\,30^m\,56^s$; Middeltid

$120^d\ 7^h\ 6^m\,16^s$ } Tidsmellemrum
$= 68\ (1^d\,18^h\,27^m\,27^s)$ }

68 Omløb; Middelomløbstid 1 18 27 27. I.

V. April 1673—August 1673. E.

Observerede Formørkelser:

$^{18}/_{4}$ $9^h\,22^m\ 0^s$; $^{4}/_{8}$ $8^h\,30^m\,41^s$; Soltid

$\div$ 50^s; $+$ $5^m\,24^s$; Tidsæqv.

$^{18}/_{4}$ $9^h\,21^m\,10^s$; $^{4}/_{8}$ $8^h\,36^m\ 5^s$; Middeltid

$107^d\,23^h\,14^m\,55^s$ } Tidsmellemrum
$= 61\ (1^d\,18^h\,28^m\,46^s)$ }

61 Omløb; Middelomløbstid 1 18 28 46. E.

VI. Juli 1675—Oktbr. 1675. E.

Observerede Formørkelser:

$^{20}/_{7}$ $8^h\,22^m\,42^s$; $^{29}/_{10}$ $6^h\ 7^m\,22^s$; Soltid

$+$ $5^m\,35^s$; $\div$ $16^m\ 5^s$; Tidsæqv.

$^{20}/_{7}$ $8^h\,28^m\,17^s$; $^{29}/_{10}$ $5^h\,51^m\,17^s$; Middeltid

$100^d\,21^h\,23^m$ } Tidsmellemrum
$= 57\ (1^d\,18^h\,28^m\,48^s)$ }

57 Omløb; Middelomløbstid 1 18 28 48. E.

VII. Maj 1676—Juni 1676. I.

Observerede Formørkelser.

$^{12}/_{5}$	$14^h\,29^m\,42^s$;	$^{13}/_{6}$	$10^h\,56^m\,11^s$;	Soltid
÷	$4^m\,9^s$;	÷	44^s;	Tidsæqv.
$^{12}/_{5}$	$14^h\,25^m\,33^s$;	$^{13}/_{6}$	$10^h\,55^m\,27^s$;	Middeltid

$31^d\,20^h\,29^m\,54^s$
$= 18\ (1^d\,18^h\,28^m\,20^s)$ } Tidsmellemrum

Tabellen giver:
d h m s
18 Omløb; Middelomløbstid 1 18 28 20. I.

VIII. August 1676—Novbr. 1676. E.

Observerede Formørkelser:

$^{7}/_{8}$	$9^h\,49^m\,50^s$;	$^{9}/_{11}$	$5^h\,35^m\,45^s$;	Soltid
+	$4^m\,58^s$;	÷	$15^m\,41^s$;	Tidsæqv.
$^{7}/_{8}$	$9^h\,54^m\,48^s$;	$^{9}/_{11}$	$5^h\,20^m\,4^s$;	Middeltid

$93^d\,19^h\,25^m\,16^s$
$= 53\ (1^d\,18^h\,28^m\,47^s)$ } Tidsmellemrum

53 Omløb; Middelomløbstid 1 18 28 47. E.

IX. Juni 1677—Juli 1677. I.

Observerede Formørkelser.

$^{9}/_{6}$	$12^h\,23^m\,24^s$;	$^{25}/_{7}$	$12^h\,37^m\,10^s$;	Soltid
÷	$1^m\,28^s$;	+	$5^m\,46^s$;	Tidsæqv.
$^{9}/_{6}$	$12^h\,21^m\,56^s$;	$^{25}/_{7}$	$12^h\,42^m\,56^s$;	Middeltid

$46^d\,0^h\,21^m$
$= 26\ (1^d\,18^h\,28^m\,30^s)$ } Tidsmellemrum

26 Omløb; Middelomløbstid 1 18 28 30. I.

Denne Tabel er, som dens højre Halvdel viser, i fuld Overensstemmelse med Rømers Udsagn i Brevet til Huygens d. $^{28}/_{9}$ 1677, at Middelomløbstiden for 1ste Jupitermaane beregnet af en Række Emersioner altid findes større end ud fra en Række Immersioner, og hermed er da Grundlaget fundet for det Existensbevis for Lyshastigheden, som han har uddraget af de 8 Aars Observationer, og man kan da slutte, at det er en Del af disse, der her er optegnede.

Det næste Spørgsmaal bliver nu: Kan man ud fra Augustobservationerne i 1676 forudberegne Tidspunktet for 9de November-Formørkelsen til at blive $5^h\,25^m\,45^s$, som af Rømer angivet i Begyndelsen af September samme Aar.

I Tabellen er der opført 3 iagttagne Formørkelser for August Maaned: $^{7}/_{8}$—$^{14}/_{8}$ og $^{23}/_{8}$; da Rømer først meddeler Akademiet sit Resultat i Begyndelsen af September, er det vel rimeligt at mene, at den sidste Observation har været anvendt. For ud fra denne med Rømer at kunne forudberegne November-Formørkelsen maa man vide, hvilken Middelværdi af Omløbstiden for Maanen han har benyttet. Som tidligere omtalt har Bestemmelsen af denne voldt ham Vanskelighed; han har erkendt, at denne Omløbstid er foranderlig efter Jupiters Stilling til Solen, men desuden ogsaa af andre ubekendte Aarsager. De tidligere omtalte Beregninger paa F_4 til Bestem-

melse af Middelomløbstiden indenfor et synodisk Omløb for Jupiter giver for de to Perioder, der ligger forud for 1676:

1671 $^{4}/_{5}$ Kl. $9^h\,54^m\,0^s$ til **1672** $^{22}/_{5}$ Kl. $10^h\,58^m\,46^s$
Forløben Tid: 384 Døgn $1^h\,4^m\,46^s$ [1]) = **217 (1 18 28 30).**

1672 $^{3}/_{1}$ Kl. $13^h\,4^m\,20^s$ til **1673** $^{4}/_{2}$ Kl. $18^h\ 2^m\,10^s$
Forløben Tid: 398 Døgn $4^h\,57^m\,50^s$ = **225 (1 18 28 31).**

Paa samme Maade faar man for Perioderne i 1673—1674:

1673 $^{2}/_{5}$ Kl. $13^h\,9^m\,16^s$ til **1674** $^{6}/_{6}$ Kl. $12^h\,32^m\,41^s$
Forløben Tid: 399 D. $23^h\,23^m\,25^s$ = **226 (1 18 28 31).**

1673 $^{11}/_{5}$ Kl. $9^h\,13^m\,32^s$ til **1674** $^{15}/_{6}$ Kl. $8^h\,55^m\,55^s$
Forløben Tid: 399 D. $23^h\,42^m\,23^s$ = **226 (1 18 28 36).**

For Perioden 1674—1675 faas:

1674 $^{15}/_{6}$ Kl. $8^h\,55^m\,55^s$ til **1675** $^{20}/_{7}$ Kl. $8^h\,28^m\,17^s$
Forløben Tid: 399 D. $23^h\,32^m\,22^s$ = **226 (1 18 28 33).**

Heraf ses altsaa, at man maa regne med følgende Middelomløbstider for 1ste Jupitermaane:

	D.	h	m	s
1671—1672:	1	18	28	30
1672—1673:	1	18	28	31
1673—1674:	1	18	28	33 (Middeltal af de to Bestemmelser)
1674—1675:	1	18	28	33.

Disse Tal viser, at Omløbstiden har været stigende fra 1671—1675, mens Jupiter har nærmet sig Solen; er der nogen Aarsagsforbindelse til denne Afstandsforandring, skulde man vente Stigningen yderligere fortsat i de følgende Aar. Vender vi os nu til Aaret 1676, ses det, at hvis man ud fra Formørkelsesobservationen d. $^{23}/_{8}$ forudberegner Formørkelsen d. $^{9}/_{11}$, vil man faa den opgivne Forsinkelse ca. 10^m, hvis man benytter Omløbstiden 1 18 28 34:

		Dag i Aaret		h	m	s	
	1676 $^{23}/_{8}$	Nr. 236		8	13	„	Middeltid
44 Omløb à 1 18 28 34 =			77 D.	20	51	56	
		Nr. 314		5	9	56	Middeltid
			+	15	41		Tidsæqvation
	1676 $^{9}/_{11}$	Nr. 314		5	25	37	Soltid,

der ligger, som forlangt i Beretningen af 1676, ca. 10^m ($10^m\,9^s$) forud for det iagttagne Tidspunkt 5 35 45. Hvorfra Rømer har denne Middelomløbstid, 1 18 28 34, kan ikke ses. Beregner man den for Perioden:

[1]) Paa F_4 staar ved R.'s Fejlskrift 45^s.

1675 $^{20}/_{7}$ Kl. $8^h\,28^m\,17^s$ til 1676 $^{23}/_{8}$ Kl. $8^h\,13^m\,00^s$,

der indeholder:

399 D. $23^h\,44^m\,43^s$,

og som ligger umiddelbart op til det betragtede Tidsinterval, faas 1 18 28 36. Der er nu to Muligheder. Enten har Rømer haft en tidligere Beregning for Middelomløbstiden for Maanen i 1675—76, som sammen med denne giver en Middelværdi 1 18 28 34 paa lignende Maade som det fandtes af nærliggende Observationspar i 1673—74, eller han har foretaget Forudberegningen med Værdien 1 18 28 36, der giver ca. 9^m Forsinkelse i Stedet for ca. 10^m. I saa Fald maa man forudsætte, at Angivelsen i Beretningen 1676 blot er et rundt Tal for Forsinkelsen, hvilket efter Beretningens summariske Karakter ikke er helt usandsynligt.

Disse Undersøgelser af Middelomløbstiden viser i hvert Fald, at for at finde en Værdi af denne Størrelse, der kan bruges til at forudberegne Maanens Formørkelser uden Hensyn til „Lysets Tøven", maa man for at komme i Overensstemmelse med Rømers Regninger finde den indenfor synodiske Omløb for Jupiter nær op til det Tidsrum, for hvilket Beregningen skal foretages, da den ikke er konstant, og der ingen Lovmæssighed er funden for dens Variation.

Vi gaar dernæst over til at undersøge, om man, med Rømer, ud af de opgivne Observationer af 1ste Maanes Formørkelser i Aarene 1671—72—73 kan beregne, at den Tid, som Lyset bruger om at gennemløbe Jordbanens Diameter, er ca. 22^m. Vi har i det foregaaende gjort Rede for, hvorledes han maa antages at have beregnet Forsinkelsen i Formørkelserne under en Emersionsperiode og Fremskyndelsen under Immersionsperioden og mangler nu for at kunne løse den stillede Opgave at finde den under E- eller I-perioden stedfindende Forandring i Afstand mellem Jorden og Jupiter.

Følgende Spørgsmaal rejser sig da: Hvilke astronomiske Tavler har han benyttet til at bestemme de to Kloders indbyrdes Stillinger, hvilken Beregningsmaade har han anvendt for at finde dem, og hvilken Nøjagtighed har han krævet i Afstandsangivelsen?

Det er paa Forhaand sandsynligt, at han har brugt de rudolphinske Tavler, da det af „Adversaria" fremgaar, at han endnu saa sent som i 1707 ved Beregning af en Merkurpassage lægger disse Tavler til Grund og sammenholder det Resultat, han faar ud fra dem, med det Resultat, som han faar ved Hjælp af la Hires, der udkom 1702, mens han slet ikke benytter andre Tavler, som der i denne Sammenhæng kunde være Grund til at benytte[1]). I 1657 udkom der i Paris en bekvem Udgave af de rudolphinske Tavler ved Morinus. Denne Udgave[2]) har jeg benyttet; den er som Kepplers henført til Uranienborgs Meridian.

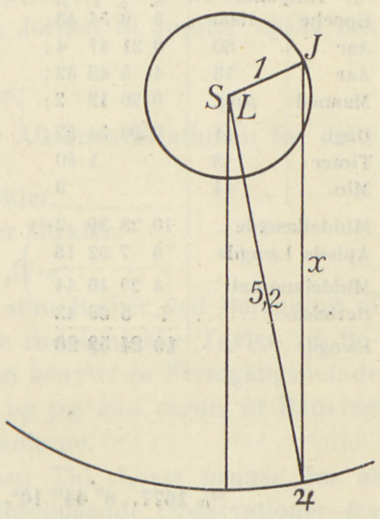
Jeg antager dernæst, at jeg kommer hans Beregningsmaade nærmest ved at følge de samtidige Tabellers Anvisninger, tilmed da deres Fremgangsmaade stemmer

[1]) van Briesbroeck et A. Tiberghien: Adversaria d'Ole Rømer, S. 261, Anm. Vidensk. Selsk. Overs. 1913, Nr. 4.

[2]) Tabulæ Rudolphinæ ad Meridianum Uraniburgæ a Joanne Baptista Morino redactæ. Paris 1657.

overens med en af dem, Rømer anvender ved Beregningen af Merkurs Stilling til Jorden og Solen i 1706—1707.

Jeg foretager da med dette Grundlag først en tilnærmet Bestemmelse af Afstanden Jorden—Jupiter, idet jeg antager, at de to Planeters Baner er Cirkler, der ligger i samme Plan og har Radierne henholdsvis 1 og 5,2, og beregner den søgte Afstand af en Trekant med Vinkelspidser i Sol—Jord—Jupiter (Fig.), i hvilken Trekant den ene Vinkel L, der er Forskellen mellem Jordens og Jupiters heliocentriske Længde, kan beregnes. Hvorvidt man ved denne Fremgangsmaade faar Værdier for den søgte Afstand, der i Nøjagtighed passer med Rømers, kan der faas et Kriterium for. I et tidligere omtalt Brev til Huygens af $^{11}/_{12}$ 1677 skriver Rømer om to nye Bekræftelser paa sin Antagelse om en Hastighed for Lyset, og han nævner der to bestemte Tidspunkter, mellem hvilke han angiver, at Jorden har fjærnet sig $1^1/_4$ Jordbaneradius (r) fra Jupiter. Jeg vil da ved ovennævnte Fremgangsmaade beregne denne Afstandsforandring og se, om den stemmer med Rømers Angivelse. De angivne Tidspunkter er:



$^{12}/_9$ 1677	$8^h\ 6^m$	og $^8/_{12}$ 1677	$5^h\ 49^m$	sand Soltid, Paris
$\div$	4^m	$\div$	$7^m\ 20^s$	Tidsækvation
	$8^h\ 2^m$		$5^h\ 41^m\ 40^s$	Middeltid, Paris
$+$	$42^m\ 10^s$	$+$	$42^m\ 10^s$	Uranienborgs østl. L. efter Picard.
$^{12}/_9$ 1677	$8^h\ 44^m\ 10^s$	og $^8/_{12}$ 1677	$6^h\ 23^m\ 50^s$	Middeltid, Uranienborg.

Jordens og Jupiters Stillinger paa disse Tidspunkter bestemmes paa følgende Maade: Jupiters Længde er givet paa „Epochen“ d. $^1/_1$ 1600 e. Chr. ved Middag, samt dens Middelbevægelse for Aar, Maaneder, Dage, Timer og Minutter i Tabelform; dens Aphels Længde paa Epochen samt dets Bevægelse. Man finder da Middellængden for begge paa det givne Tidspunkt; derved beregnes Middelanomalien, og med denne som Argument findes, hvilken Rettelse der skal tilføjes paa Middellængden for at faa den sande Længde. Analoge Regninger gennemføres for Solen; dennes Længde + 6 Tegn giver Jordens sande Længde, og Længdeforskellen mellem Jorden og Jupiter giver Afstanden mellem de to Kloder.

Det ses af Beregningerne (S. 120) for de her betragtede to Tidspunkter, at Afstanden mellem Jorden og Jupiter i det givne Tidsmellemrum forandres meget nær i Overensstemmelse med Rømers Angivelse, $1^1/_4$ Jordbaneradius, idet Beregningerne giver 1,22 Jordbaneradius for den søgte Størrelse. Hvis jeg gennemfører Beregningerne, idet Hensyn tages til Jordens og Jupiters varierende Afstande fra Solen, og regner med de Værdier for disse Afstande, som efter de rudolphinske Tavler svarer til de fundne Stillinger i Banerne, faas 1,21 Jordbaneradius for Afstandsforandringen.

Jupiters Længde

$^{12}/_{9}$ **1677. $8^h\,44^m\,10^s$.**

Tidspunkt		S.	°	′	″		Aphel S.	°	′	″
Epoche	1600	5	9	54	43	;	6	6	52	0
Aar ...	60	0	21	47	4	;	0	0	47	11
Aar ...	16	4	5	48	32	;	0	0	12	35
Maaned	Aug.	0	20	12	2	;				32
Døgn ..	11	0	00	54	52	;	6	7	52	18
Timer .	8			1	40					
Min....	44				9					
Middellængde ...		10	28	39	2	←				
Aphels Længde ..		6	7	52	18					
Middelanomali ..		4	20	46	44					
Rettelse.....		÷	3	39	42					
Længde.....		**10**	**24**	**59**	**20**					

$^{8}/_{12}$ **1677. $6^h\,23^m\,50^s$.**

Tidspunkt		S.	°	′	″		Aphel S.	°	′	″
Epoche	1600	5	9	54	43	;	6	6	52	0
Aar ...	60	0	21	47	4	;	0	0	47	11
Aar ...	16	4	5	48	32	;	0	0	12	35
Maaned	Novbr.	0	27	45	55	;				44
Døgn ..	7			34	55	;	6	7	52	30
Timer .	6			1	15					
Min....	24				5					
Middellængde ..		11	5	52	29	←				
Aphels Længde ..		6	7	52	30					
Middelanomali ..		4	27	59	59					
Rettelse.....		÷	3	4	59					
Længde.....		**11**	**2**	**47**	**30**					

Solens Længde

$^{12}/_{9}$ **1677. $8^h\,44^m\,10^s$.**

Tidspunkt		S.	°	′	″		Apogæum S.	°	′	″
Epoche	1600	9	11	4	0	;	3	5	44	6
Aar ...	60	0	0	27	12	;	0	1	1	38
Aar ...	16	0	0	7	15	;	0	0	16	26
Maaned	Aug.	7	29	30	44	;				43
Døgn ..	11	0	10	50	32	;	3	7	2	53
Timer .	8			19	43					
Min....	44			1	48					
Sek....	10				0					
Middellængde ...		5	22	21	14	←				
Apog.'s Længde ..		3	7	2	53					
Middelanomali ..		2	15	18	21					
Rettelse.....		÷	1	59						
Længde.....		**5**	**20**	**22**	**14**					

$^{8}/_{12}$ **1677. $6^h\,23^m\,50^s$.**

Tidspunkt		S.	°	′	″		Apogæum S.	°	′	″
Epoche	1600	9	11	4	0	;	3	5	44	6
Aar ...	60	0	0	27	12	;	0	1	1	38
Aar ...	16	0	0	7	15	;	0	0	16	26
Maaned	Novbr.	10	29	12	22	;				57
Døgn ..	7			6	53	58	;	3	7	3	7
Timer .	6				14	47					
Min....	23					56					
Sek....	50					2					
Middellængde ...		8	18	0	32	←				
Apog.'s Længde ..		3	7	3	7					
Middelanomali ..		5	10	57	25					
Rettelse.....		÷		41	13					
Længde.....		**8**	**17**	**19**	**19**					

S.	°	′	″	
11	20	22	14	Jordens Længde
10	24	59	20	Jupiters Længde
25	**22**	**54**		Længdeforskel Jorden—Jupiter

$x = \sqrt{5{,}2^2 + 1^2 \div 2 \cdot 5{,}2 \cdot \cos 25°\,22'\,54''} = 4{,}318$

giver Afstanden Jorden—Jupiter d. $^{12}/_{9}$.

S.	°	′	″	
14	17	19	19	Jordens Længde
11	2	47	30	Jupiters Længde
3	**14**	**31**	**49**	Længdeforskel Jorden—Jupiter

$y = \sqrt{5{,}2^2 + 1^2 \div 2 \cdot 5{,}2 \cdot \cos 104°\,31'\,49''} = 5{,}536$

giver Afstanden Jorden—Jupiter d. $^{8}/_{12}$.

$y - x = 1{,}22.$

Denne Forskel er i den givne Sammenhæng ligegyldig, da den kun svarer til nogle faa Sekunders Forskel i Formørkelsernes Forsinkelse — en Nøjagtighed, som Rømer slet ikke kunde regne med paa Grund af Usikkerheden i Maanens Middelomløbstid. At han heller ikke har tillagt den nogen Betydning fremgaar af, at han i en Skrivelse til det franske Akademi[1]), hvori han omtaler de Bekræftelser, som hans Teori om Lysets Tøven har faaet i 1677, siger, at Afstanden fra Jorden til Jupiter ogsaa har forandret sig $1^1/_4$ Jordbaneradius i Tiden:

$$^{11}/_9\ 1677\ 9^h\,55^m \text{ til } {}^{6}/_{12}\ 5^h\,4^m.$$

Gennemføres nu Beregninger som ovenfor til at finde Afstandsvariationen for dette Interval, faas:

1,20 r, hvis Banerne regnes for Cirkler,
1,18 r, „ „ ikke regnes for Cirkler,

d. e. han identificerer $1{,}22 \cdot r$ og $1{,}20 \cdot r$ eller $1{,}21 \cdot r$ og $1{,}18 \cdot r$.

Heraf slutter jeg da: for at naa samme Resultat som Rømer ved Beregning af Afstanden mellem Jorden og Jupiter kan jeg bruge de rudolphinske Tavler til Bestemmelse af de to Planeters indbyrdes Stilling; jeg kan benytte en Fremgangsmaade som ovenfor anvendt til at bestemme deres Længder, og jeg kan regne, at Banerne er Cirkler i samme Plan med Forholdet 5,2 mellem Radierne.

Jeg vender mig da til den Opgave at finde den Tid, Lyset bruger om at gennemløbe Jordbanens Diameter ved Hjælp af de foreliggende Observationer fra Aarene 1671—72—73.

I Tiden efter d. $^{24}/_{10}$ 1671 er der anført en Række iagttagne Immersioner, af hvilke den sidste d. $^{20}/_{2}$ 1672; ved denne sidste og den nærmest foregaaende staar der, at Iagttagelsen var tvivlsom, jeg vælger da at bruge Iagttagelsen d. $^{12}/_{1}$ 1672.

$^{24}/_{10}$ 1671 Kl.	$18^h\,15^m$	Soltid til	$^{12}/_{1}$ 1672 Kl. $8^h\,59^m\,22^s$ Soltid
	$\div\ 15^m\,45^s$	Tidsæqvation	$+\ 9^m\,23^s$
Dag i Aaret: 297 Kl.	$17^h\,59^m\,15^s$	1671 Middeltid	Dag i Aaret: 12 Kl. $9^h\ 8^m\,45^s + 365$
			$\div\ 297\quad 17^h\,59^m\,15^s$
			Forløben Tid: 79 D. $15^h\ 9^m\,30^s$

I Tiden 1671—1672 er Middelomløbstiden beregnet at være:

1 D. $18^h\ 28^m\,30^s$ (Se S. 117). Antal af Omløb er 45.
45 (1 D. $18^h\ 28^m\,30^s$) = 79 D. $15^h\ 22^m\,30^s$.

Altsaa er Formørkelsen (Immersionen) d. $^{12}/_{1}$ 1671 indtruffet 13^m før det beregnede Tidspunkt. I den Tid, der er forløben mellem de to Formørkelser, er Afstanden mellem Jorden og Jupiter formindsket med 1,21 r (se S. 122), og man faar da, at den Tid, Lyset har brugt til at gennemløbe r, er

$$\frac{13^m}{1{,}21} = 10^m\,45^s.$$

[1]) Offentliggjort første Gang i Huyghens: Œuvres, Tome VIII, S. 56 (1899).

Afstandsforandring Jorden—Jupiter $^{24}/_{10}$ 1671—$^{12}/_{1}$ 1672.

I. Solens Længde.

$^{24}/_{10}$ 1671. $18^h\,41^m\,25^s$, Uranienborgs Tid.

Tidspunkt		S.	°	′	″	Apogæum S.	°	′	″
Epoche	1600	9	11	4	0;	3	5	44	6
Aar ...	60	0	0	27	12;	0	1	1	38
Aar ...	10	11	29	34	58;	0	0	10	16
Maaned	Septbr.	8	29	4	54;				46
Døgn ..	23	0	22	40	12;				4
Timer .	18			44	21;				
Min....	41			1	44;				
Sek....	25				1;				
Middellængde ...		7	3	37	19	3	6	56	50
Apogæums L. ...		3	6	56	50				
Middelanomali ..		3	26	40	29				
Rettelse		÷	1	51	41				
Solens Længde ..		7	1	45	38				
Jordens Længde.		1	1	45	38				

$^{12}/_{1}$ 1672. $9^h\,50^m\,55^s$, Uranienborgs Tid.

Tidspunkt		S.	°	′	″	Apogæum S.	°	′	″
Epoche	1600	9	11	4	0	3	5	44	6
Aar ...	60	0	0	27	12	0	1	1	38
Aar ...	11	11	29	20	38	0	0	11	18
Døgn ..	11	0	10	50	32				2
Timer .	9		0	22	11				
Min....	50			2	3				
Sek....	55				2				
Middellængde ...		9	22	6	38	3	6	57	4
Apogæums L ...		3	6	57	4				
Middelanomali ..		6	15	9	34				
Rettelse		+	33	2					
Solens Længde ..		9	22	39	40				
Jordens Længde.		15	22	39	40 =				
		3	22	39	40				

II. Jupiters Længde.

$^{24}/_{10}$ 1671. $18^h\,41^m\,25^s$, Uranienborgs Tid.

Tidspunkt		S.	°	′	″	Aphel S.	°	′	″
Epoche	1600	5	9	54	43	6	6	52	0
Aar ...	60	0	21	47	4	0	0	47	11
Aar ...	10	10	3	35	20	0	0	7	52
Maaned	Septbr.	0	22	41	40				35
Døgn ..	23		1	54	43				3
Timer .	18			3	44				
Min....	41				8				
Middellængde ...		16	29	57	22	6	7	47	41
Aphels Længde ..		6	7	47	41				
Middelanomali ..		10	22	9	41				
Rettelse		+	3	13	58				
Jupiters Længde		5	3	11	20				
Jordens Længde.		1	1	45	38				
Længdeforskel Jorden—Jupiter		4	1	25	42				
		=	121	25	42				

$^{12}/_{1}$ 1672. $9^h\,50^m\,55^s$, Uranienborgs Tid.

Tidspunkt		S.	°	′	″	Aphel S.	°	′	″
Epoche	1600	5	9	54	43	6	6	52	0
Aar ..	60	0	21	47	4	0	0	47	11
Aar ...	11	11	3	55	53	0	0	8	39
Døgn ..	11	0	0	54	52				1
Timer .	9			1	52				
Min....	51				10				
Middellængde ...		17	6	34	34	6	7	47	51
Aphels Længde .		6	7	47	51				
Middelanomali ..		10	28	46	43				
Rettelse		+	2	44	17				
Jupiters Længde		5	9	18	51				
Jordens Længde.		3	22	39	40				
Længdeforskel Jorden—Jupiter		1	16	39	11				
		=	46	39	11				

$x = \sqrt{5{,}2^2 + 1 - 10{,}4 \cos 121° 25' 42''} = 5{,}785$ $\quad y = \sqrt{5{,}2^2 + 1 - 10{,}4 \cos 46° 39' 11''} = 4{,}572$

$x - y = \mathbf{1{,}21}$ = Forandring i Afstand Jorden—Jupiter.

For Aaret 1673 er der opført mange iagttagne Formørkelser. Vi benytter Emersionsperioden:

$^{18}/_{4}$ 1673 Kl. $9^h\ 22^m\ 0^s$ til $^{4}/_{8}$ 1673 Kl. $8^h\ 30^m\ 41^s$ Soltid
$\div\ 50^s$ Tidsækvation $+\ 5^m\ 24^s$
$^{18}/_{4}$ 1673 Kl. $9^h\ 21^m\ 10^s$ Middeltid $^{4}/_{8}$ 1673 Kl. $8^h\ 36^m\ 5^s$

Tidsmellemrum: 107 Døgn $23^h\ 14^m\ 55^s$; Antal af Omløb 61.
Middelomløbstid 1673 er 1 D. $18^h\ 28^m\ 31^s$; 61 (1 18 28 31)
$= 107$ Døgn $22^h\ 59^m\ 31^s$.

Formørkelsen $^{4}/_{8}$ er altsaa indtruffet med en Forsinkelse af $15^m\ 24^s$. Den samtidige Forøgelse i Afstand Jorden—Jupiter er $1{,}38 \cdot r$ (se S. 124). Den Tid, Lyset bruger om at gennemløbe Jordradien, er da

$$\frac{15^m\ 24^s}{1{,}38} = 11^m\ 9^s.$$

Ser vi endelig paa Immersionsperioden:

$^{4}/_{2}$ 1673 Kl. $17^h\ 31^m\ 10^s$ til $^{24}/_{3}$ 1673 Kl. $12^h\ 24^m\ 30^s$,

faas, at den sidste Formørkelse indtræffer $4^m\ 56^s$ før det beregnede Tidspunkt, og da samtidig Afstanden Jord—Jupiter formindskes med $0{,}43\ r$ (se S. 125), faas, at Lyset bruger $11^m\ 28^s$ til at gennemløbe r. Dette Resultat er dog mere usikkert end de to første, da Intervallet er for kort — kun 27 Omløb. I hvert Fald viser disse Exempler, hvorledes Rømer af sine Observationer har kunnet finde Tallet 11^m for den Tid, Lyset bruger om at gennemløbe Jordradien.

Hvorledes de af Rømer selv fundne Tal har svinget omkring de 11^m, kan man muligvis se paa F_4. Ud for de to synodiske Omløbsperioder, han der behandler, nemlig

$^{4}/_{5}$ 1671—$^{22}/_{5}$ 1672 og $^{3}/_{1}$ 1672—$^{4}/_{2}$ 1673,

staar der skrevet nogle smaa Tal, der ligger nær over og under 11, og paa hvert Sted er deres Middeltal fundet. Ud for den første Periode staar der $\frac{10\ 9}{11\ 11}$, ud for den anden $\frac{10\ 29}{12\ \ 2}$. Jeg antager, at muligvis de 4 Tal: 10 9 11 11 samt 10 29 og 12 2 betyder den Tid, Lyset bruger til at gennemløbe r, funden ved Iagttagelse af Forsinkelse eller Fremskyndelse af Formørkelserne indenfor de to Perioder af Emersioner og Immersioner, som hver af de store Perioder omslutter, det ses, at Middelværdien af Tallene er omtrent 11^m, men at Afvigelsen mellem Tallene indbyrdes er stor. Udfor Perioden $^{9}/_{11}$ 1676—$^{21}/_{12}$ 1677 staar der lignende smaa Tal som de ovenfor omtalte, nemlig $\frac{5\ \ 0}{3\ 26}$. Er disse Tal af lignende Betydning som de andre, skulde hvert af dem give den Tid, Lyset bruger om at gennemløbe $^{1}/_{2}\ r$ (saaledes som jeg

$\frac{21\ 10}{10\ 25}$[1]
$\frac{11\ 15}{4\ 13}$

[1]) Utvivlsomt Skrivefejl for 10 40.

Afstandsforandring Jorden—Jupiter $^{18}/_{4}$ 1673—$^{4}/_{8}$ 1673.

I. Solens Længde.

$^{18}/_{4}$ 1673. $10^{h}\ 3^{m}\ 20^{s}$, Uranienborgs Tid.

Tidspunkt		S.	°	′	″	Apogæum S.	°	′	″
Epoche	1600	9	11	4	0	3	5	44	6
Aar ...	60	0	0	27	12	0	1	1	38
Aar ...	12	0	0	5	26	0	0	12	20
Maaned	Marts	2	28	42	30				15
Døgn .	17	0	16	45	22				3
Timer .	10			24	38				
Min....	3				8				
Middellængde ...		12	27	29	16	3	6	58	22
Apog.'s Længde .		3	6	58	22				
Middelanomali ..		9	20	30	54				
Rettelse .. .		+	1	55	4				
Solens Længde ..		0	29	24	20				
Jordens Længde.		**6**	**29**	**24**	**20**				

$^{4}/_{8}$ 1673. $9^{h}\ 18^{m}\ 15^{s}$, Uranienborgs Tid.

Tidspunkt		S.	°	′	″	Apogæum S.	°	′	″
Epoche	1600	9	11	4	0	3	5	44	6
Aar . .	60	0	0	27	12	0	1	1	38
Aar ...	12	0	0	5	26	0	0	12	20
Maaned	Juli	6	28	57	26				36
Døgn .	3		2	57	25				
Timer .	9			22	11				
Min....	18^{15}				45				
Middellængde ...		4	13	54	25	3	6	58	40
Apog.'s Længde .		3	6	58	40				
Middelanomali ..		1	6	55	45				
Rettelse.....		÷	1	12	58				
Solens Længde ..		4	12	41	27				
Jordens Længde .		**10**	**12**	**41**	**27**				

II. Jupiters Længde.

$^{18}/_{4}$ 1673. $10^{h}\ 3^{m}\ 20^{s}$, Uranienborgs Tid.

Tidspunkt		S.	°	′	″	Aphel S.	°	′	″
Epoche	1600	5	9	54	43	6	6	52	0
Aar ...	60	0	21	47	4	0	0	47	11
Aar ...	12	0	4	21	24	0	0	9	26
Maaned	Marts	0	7	28	54				11
Døgn ..	17		1	24	47				1
Timer .	10			2	5				
Min....	3				0				
Middellængde ...		6	14	58	57	6	7	48	49
Aphels Længde .		6	7	48	49				
Middelanomali ..			7	10	8				
Rettelse			÷	39	2				
Jupiters Længde		6	14	19	55				
Jordens Længde.		6	29	24	20				
Længdeforskel ..		**15**	**4**	**25**					

$^{4}/_{8}$ 1673. $9^{h}\ 18^{m}\ 15^{s}$, Uranienborgs Tid.

Tidspunkt		S.	°	′	″	Aphel S.	°	′	″
Epoche	1600								
Aar ...	60	6	6	3	11	6	7	48	37
Aar ...	12								
Maaned	Juli	0	17	37	24				27
Døgn ..	3			14	58				
Timer .	9			1	52				
Min. ..	18^{15}				4				
Middellængde ...		6	23	57	29	6	7	49	4
Aphels Længde ..		6	7	49	4				
Middelanomali ..			16	8	25				
Rettelse		÷	1	27	1				
Jupiters Længde		6	22	30	28				
Jordens Længde.		10	12	41	27				
Længdeforskel ..		**3**	**20**	**10**	**59**	=	**110**	**10**	**59**

$x = \sqrt{5{,}2^2 + 1 - 10{,}4 \cdot \cos 15°\ 4'\ 25''} = 4{,}213$
= Afstand Jorden–Jupiter $^{18}/_{4}$ 1673.

$y = \sqrt{5{,}2^2 + 1 - 10{,}4 \cos 110°\ 10'\ 59''} = 5{,}624$
= Afstand fra Jorden–Jupiter $^{4}/_{8}$ 1673.

$$x - y = 1{,}38.$$

Afstandsforandring Jorden—Jupiter $^{4}/_{2}$ 1673—$^{24}/_{3}$ 1673.

I. Solens Længde.

$^{4}/_{2}$ 1673. $18^{h}\ 28^{m}\ 5^{s}$, Uranienborgs Tid.

Tidspunkt		S.	°	′	″	Apogæum S.	°	′	″
Aar . . .	1672	9	11	36	38	3	6	58	4
Maaned	Januar	1	0	33	18				5
Døgn . .	3	0	2	57	25				
Timer .	18			44	21				
Min. . . .	28			1	9				
Middellængde . . .		10	15	52	51 ←	3	6	58	9
Apog.'s Længde .		3	6	58	9				
Middelanomali . .		7	8	54	42				
Rettelse		+	1	19	11				
Solens Længde . .		**10**	**17**	**12**	**2**				
Jordens Længde		**4**	**17**	**12**	**2**				

$^{24}/_{3}$ 1673. $13^{h}\ 12^{m}\ 46^{s}$, Uranienborgs Tid.

Tidspunkt		S.	°	′	″	Apogæum S.	°	′	″
Aar . . .	1672	9	11	36	38	3	6	58	04
Maaned	Februar	1	28	9	11				10
Døgn . .	23	0	22	40	12				4
Timer .	13			32	2				
Min. . . .	12^{46}				32				
Middellængde . . .		12	2	58	35 ←	3	6	58	18
Apog 's Længde .		3	6	58	18				
Middelanomali . .		8	26	0	17				
Rettelse		+	2	3	38				
Solens Længde . .		0	5	2	13				
Jordens Længde		**6**	**5**	**2**	**13**				

II. Jupiters Længde-Afstandsbestemmelse.

$^{4}/_{2}$ 1673. $18^{h}\ 28^{m}\ 5^{s}$, Uranienborgs Tid.

	S.	°	′	″
Jupiters Længde	6	8	49	56
Jordens Længde	4	17	12	2
Længdeforskel Jorden—Jupiter .	1	21	37	54
	= 51	37	54	

$x = \sqrt{5{,}2^{2} + 1 - 10{,}4 \cos 51° 37' 54''} = 4{,}645$

$^{24}/_{3}$ 1673. $13^{h}\ 12^{m}\ 46^{s}$, Uranienborgs Tid.

	S.	°	′	″
Jupiters Længde	6	12	25	44
Jordens Længde	6	5	2	13
Længdeforskel Jorden—Jupiter .	7	23	31	

$y = \sqrt{5{,}2^{2} + 1 - 10{,}4 \cos 7° 23' 31''} = 4{,}211$

$$x - y = \mathbf{0{,}43}$$

Forskel i Afstand Jorden—Jupiter.

i den korte Immersionsperiode i 1673 fandt Tiden $4^m\ 56^s$ til at gennemløbe 0,43 *r*), og i saa Fald viser det fundne Middeltal, at blandt de Værdier, som Rømer har fundet for Lysets Tid til at gennemløbe *r*, er ogsaa den rigtige — ca. 8^m. Da de benyttede Perioder har været korte, har dette Resultat vel syntes ham for usikkert. — Der er ogsaa andre og sikrere Tegn paa, at Rømer har en betydelig Usikkerhed i det fundne Tal for Lysets Forplantningstid. I 1677 i de to omtalte Breve til Huygens og i Beretningen til Akademiet meddeler han, at han ved Iagttagelse af en Plet paa Jupiters Overflade har fundet, at Lyset bruger 14^m til at gennemløbe $1^1/_4$ *r*, og at han ved Iagttagelse af en Formørkelse i December af Jupitermaanen har fundet, at det bruger 12^m for den samme Vejstrækning, hvilket giver henholdsvis $11^1/_4{}^m$ og $9^3/_5{}^m$ for Tiden til at gennemløbe *r*, og han betragter begge Resultater som en Bekræftelse paa sin Teoris Hovedpunkt: at Lyset bruger Tid til sin Udbredelse, idet han bemærker, at Usikkerheden i Kendskabet til Omløbstiden gør en nøjagtig Bestemmelse af Forplantelsestiden umulig.

Det mærkeligste ved denne Sag er imidlertid den Formørkelsesperiode, som omtales i Rømers offentliggjorte Beretning 1676. Formørkelsen d. $^9/_{11}$ 1676 iagttoges efter Beretningens Angivelse 10^m senere end beregnet ud fra Augustformørkelser samme Aar. Vi har fundet denne Forsinkelse ved at gaa ud fra Formørkelsen den $^{23}/_8$ (se S. 117). Beregner man nu Forandringen i Afstanden Jorden—Jupiter mellem $^{23}/_8$ og $^9/_{11}$ 1676, er den 1,14 *r* (se Side 127), hvilket giver en Forplantelsestid for Lyset af ca. $8^1/_2{}^m$ til Jordbaneradien. Mærkeligt er det dog, at det ikke med et Ord berøres, at der er en stor Uoverensstemmelse mellem det Tal, man saaledes vil finde for Forplantelsestiden ud fra selve den Formørkelse, der anføres som et Kriterium for, at Teorien om en Forplantelsestid for Lyset er rigtig, og den Værdi, der i samme Beretning anføres, som fundet ud fra Iagttagelser i 1671—72—73.

Der er imidlertid en Mulighed for, at den Værdi for Forplantelsestiden, der kan findes ved Hjælp af de i Beretningen af 1676 omtalte Formørkelser, har faaet historisk Betydning. I Newtons Optik[1]) staar der, at Rømer har fundet, at Lyset bruger Tid til sin Udbredelse, og at denne Tid er 8^m til at gennemløbe Jordradien. Rømer noterer i „Adversaria“ efter et Referat af Newtons Værk i „Nouvelles de la république des lettres“ Maj 1706, at denne tilskriver ham Opdagelsen af „Lysets Tøven“, men at Newton sætter Tiden til at gennemløbe Afstanden Jorden—Solen til 8^m. Da Rømer noterer dette, maa Tallet have gjort Indtryk paa ham; han har da sandsynligvis ikke set det fremsat fra anden Side, og da det eneste Talmateriale til dets Bestemmelse, der var offentliggjort, er Beretningen af 1676, er det muligt, at Newton har beregnet det ud fra de deri fundne Opgivelser og har foretrukket dette Tal for det Tal, Rømer angiver som fundet ud fra Iagttagelser i 1671—1673, som han ikke nærmere oplyser noget om. Gennem Newtons berømte Værk er da Tallet 8^m gaaet over i Literaturen.

Spørger man dernæst om den nærmeste Følge af Rømers Opdagelse, er Svaret

[1]) „Opticks“, London 1704, latinsk Oversættelse 1706, Liber II, Prop. XI.

I. Solens Længde.

$^{23}/_{8}$ 1676. $8^{h}\ 13^{m}$, Middeltid Paris
$42^{m}\ 10^{s}$, Uranienborgs Længde

$^{23}/_{8}$ 1676. $8^{h}\ 55^{m}\ 10^{s}$, Uranienborgs Tid.

Tidspunkt		S.	°	′	″	Apogæum S.	°	′	″
Epoche	1600	9	11	4	0	3	5	44	6
Aar ...	60	0	0	27	12	0	1	1	38
Aar ...	15	11	29	22	27	0	0	15	25
Maaned	Juli	6	28	57	26			0	36
Døgn ..	22	0	21	41	3				3
Timer .	8	0	0	19	43				
Min....	55			2	16				
Sek....	10								
Middellængde ...		5	1	54	7 ←	3	7	1	48
Apog.'s Længde..		3	7	1	48				
Middelanomali ..		1	24	52	19				
Rettelse.....		÷	1	39	54				
Sand Længde....		5	0	14	13				
Jordens Længde.		11	0	14	13				
Jupiters Længde.		9	21	14	3				
Længdeforskel Jorden—Jupiter		1	9	0	10				

$^{9}/_{11}$ 1676. $5^{h}\ 20^{m}\ 4^{s}$, Middeltid Paris
$42^{m}\ 10^{s}$, Uranienborgs Længde

$^{9}/_{11}$ 1676. $6^{h}\ 2^{m}\ 14^{s}$, Uranienborgs Tid.

Tidspunkt		S.	°	′	″	Apogæum S.	°	′	″
Epoche	1600	9	11	4	0	3	5	44	6
Aar ...	60	0	0	27	12	0	1	1	38
Aar ...	15	11	29	22	27	0	0	15	25
Maaned	Oktbr.	9	29	38	12				52
Døgn ..	8	0	7	53	7				
Timer .	6	0	0	14	47				
Min....	2				5				
Sek....	14								
Middellængde ...		7	18	39	50 ←	3	7	2	1
Apog.'s Længde..		3	7	2	1				
Middelanomali ..		4	11	37	49				
Rettelse.....		÷	1	33	57				
Sand Længde....		7	17	5	53				
Jordens Længde.		13	17	5	53				
Jupiters Længde.		9	27	55	42				
Længdeforskel Jorden—Jupiter		3	19	10	11				

$x = \sqrt{5{,}2^2 + 1 - 2 \cdot 5{,}2 \cos 39° 10'} = 4{,}467$
giver Afstanden Jorden—Jupiter $^{23}/_{8}$.

$y = \sqrt{5{,}2^2 + 1 - 2 \cdot 5{,}2 \cos 109° 10' 11''} = 5{,}609$
giver Afstanden Jorden—Jupiter $^{9}/_{11}$.

$$y - x = 1{,}14$$
giver Forandring i Afstanden Jorden—Jupiter.

II. Jupiters Længde.

$^{28}/_{3}$ 1676. $8^{h}\ 55^{m}\ 10^{s}$, Uranienborgs Tid.

Tidspunkt		S.	°	′	″	Aphel S.	°	′	″
Epoche	1600	5	9	54	43	6	6	52	0
Aar ...	60	0	21	47	4	0	0	47	11
Aar ...	15	3	5	23	1	0	0	11	47
Maaned	Juli	0	17	37	2				427
Døgn ..	22		1	49	43				4
Timer .	8			1	40				
Min ...	55				11				
Middellængde ...		9	26	33	46 ←	6	7	51	29
Aphels Længde..		6	7	51	29				
Middelanomali ..		3	18	42	17				
Rettelse		÷	5	19	43				
Jupiters Længde		**9**	**21**	**14**	**3**				

$^{9}/_{11}$ 1676. $6^{h}\ 2^{m}\ 14^{s}$, Uranienborgs Tid.

Tidspunkt		S.	°	′	″	Aphel S.	°	′	″
Epoche	1600	5	9	54	43	6	6	52	0
Aar ...	60	0	21	47	4	0	0	47	11
Aar ...	15	3	5	23	1	0	0	11	47
Maaned	Oktbr.	0	25	16	17				)
Døgn ..	8	0	0	39	54				40
Timer .	6	0	0	1	15				)
Min....	2				0				
Middellængde ...		10	3	2	14 ←	6	7	51	38
Aphels Længde..		6	7	51	38				
Middelanomali ..		3	25	10	36				
Rettelse		÷	5	7	32				
Jupiters Længde		**9**	**27**	**55**	**42**				

let at give. Den blev den umiddelbare Forudsætning for Fremsættelsen af de to frugtbringende Lysteorier, Huygens og Newtons. Før Rømers Opdagelse herskede Descartes Anskuelse, at Lyset fra Himmellegemerne forplanter sig instantant; denne Antagelse maa bortryddes, før baade Newtons og Huygens Teorier kan fremsættes. For Huygens Teori er Forbindelsen med Rømers Opdagelse direkte paaviselig. I 1677 falder Huygens Brevvexling med Rømer om Lyshastigheden, i 1678 fremsætter han sin Bølgeteori for Lyset i Akademiet, og da han i 1680 udgiver sin „Traité de la lumière avec un discours de la pesanteur", hvori Teorien udformes, begynder han den med at sige, at Betingelsen for, at han kunde fremsætte sin Teori, var, at Lyset maatte bruge Tid til sin Udbredelse, og denne Forudsætnings Rigtighed fik han bevist gennem „l'ingénieuse démonstration de Mr. Rømer"[1]). Hvor interesseret Rømer har været i Huygens teoretiske Arbejder ses af et Brev fra ham til Huygens[2]) dateret $^{30}/_{12}$ 1677, der er mere personligt end hans andre Breve. Han skriver deri[3]): „Allerførst venter jeg noget fra Dig angaaende Forklaring af Brydning. Jeg haaber, at hele Udstraalingens Hemmelighed derved kan blive afsløret. Hvor det vilde være udmærket! Om hint Naturens Mirakel kunde forklares ad simpel mekanisk Vej! Derefter vilde vi paa sikkert Grundlag kunne efterforske hele Verdensbygningens Indretning, som jeg vil tro kan forstaas helt (saavidt som menneskelig Forstand kan trænge igennem), naar vi har faaet Indsigt i Lysets og Vægtens Natur. For paa anden Maade at udtrykke min Sindsstemning overfor dette Haab, saa er det for mig det samme som det, med hvilket Kemikerne eftertragte og efterstræbe deres Sten. — Jeg ønsker intet mere end at være sammen med Dig og personligt, bekvemmere end gennem Breve, lære dine Tanker at kende, for at jeg med dem som Norm saavel kan ordne, hvad jeg har observeret, eller hvad jeg har tænkt over, som indrette nye Forsøg til yderligere Fuldkommengørelse af Filosofien."

Rømers Samarbejde med Huygens kom imidlertid ikke i Stand; hans Arbejde kom ikke til at udrette noget for Videnskabens Teori ud over det Grundlag, hans Opdagelse af Lyshastigheden gav den; hans Kræfter blev beslaglagt til mere praktiske og praktisk videnskabelige Arbejder baade i Frankrig og efter et Par Aars Forløb i hans Fædreland.

I det Brev til Huygens, der ovenfor er citeret, er det, at Rømer udtaler Ønsket om at forelægge det Materiale, hvorpaa han bygger sin Teori, for Huygens inden dets Udgivelse; som tidligere nævnt er det aldrig kommet frem. Jeg haaber nu, at jeg i det foregaaende har godtgjort, at i hvert Fald en Del af det findes paa det fundne Folioark, og at have gjort Rede for, hvorledes Rømer har benyttet det til at udlede sin epokegørende Opdagelse.

[1]) Traité de la lumière, edidit W. Burckhardt, Lipsiae, S. 8.
[2]) Œuvres, T. VIII, S. 53.

6. min. 12 34 42
15 h. 8 56 15.

Observ. primi Journalium parisijs.

1668. excluso debet omnium sitterarij

		H	′	″	
Oct. 22	—	10	41	33	Immersio in umbr. ♃

1669.

		H	′	″	
No. 26	—	5	26	46	Imm

1671.

		H	′	″	
Martij 19	—	9	1	44	Emersio ♃ umbra
Apr. 27	—	7	42	30	Em.
Maij 4	—	9	41	30	Emers.
Oct. 18		4			
Oct. 24	—	18	15	0	Imm
Oct. 12		12			

1672.

		H	′	″	
Jan. 3	—	12	42	36	Imm.
Jan. 10	—	14	32	14	Imm.
Jan. 12	—	8	59	22	Imm.
Feb. 11		10	57	6	Imm. dub.
Feb. 20		7	20	26	Imm. dub.
Mart. 7		7	58	25	Emers.
Mar. 14		9	52	30	Emer.
Mar. 23		6	18	14	Emer.
Mar. 28		13	45	30	Emer.
Mar. 30		8	14	46	Emer.
Apr. 6		10	11	22	Emer.
Apr. 13		12	8	8	Emer.
Apr. 22		8	34	28	Emer.
Apr. 29		10	30	6	Emer.
Nov. 28		5	37	5	Imm.

1673.

		H	′	″	
Feb. 4	—	17	31	10	Imm.
Feb. 6		12	0	0	Imm.
Feb. 13		13	53	20	Imm.
Feb. 27		17	40	10	Imm.
Mar. 1		12	9	1	Imm.
Mar. 15		16	0	48	Imm.
Mar. 17		10	28	16	Imm.
Mar. 24		12	24	30	Imm.

1673.

		H	′	″	
Apr. 18	—	9	22	0	Emersio
Apr. 25		11	18	5	Emers.
Maij 2		13	12	40	Emers.
Maij 11	—	9	17	39	Emer.
Maij 18		11	32	44	Emers.
Aug. 4	—	8	30	41	Emers
Decem. 17.		6	39	14	Imm.

Maij 23. 1674 8 47 48
Jun 30 H 10 ′ 49 ″ 12 45 44
Jul. 31 — 9 19 2 Emers.

1675.

		H	′	″	
Jul. 20	—	8	22	42	Emers
Julij 27		10	17	31	Emers.
Oct. 29	—	6	7	22	Emers.

1676 (29.)

		H	′	″	
Maij 12		14	49	42	Imm.
Jun. 13		10	56	11	Imm.
Aug. 7		9	49	50	Emers.
Aug. 14		11	45	55	Emers.
Aug. 23		8	11	13	Emers.
Nov. 9		5	45	35	Em.

1677.

		H	′	″	
Junij 9	—	12	23	24	Imm.
Junij 16		14	16	14	Imm.
Jul. 9		14	21	54	Imm.
Jul. 19	—	10	47	0	Exitus e facie
Jul 25		12	37	10	Imm.
Aug. 26		11	31	50	Emers
Sept. 11		9	54	30	Emers.
Sep. 18		8	41	0	Contactus prim
		8	46	0	Solus Latebat
		11	51	46	Emers.
Sept. 19		8	14	0	Contactus facie
		8	18	30	Solus subiens
No. 5.		6	59	0	Emers

1678.

		H	′	″	
Jan. 6.		5	25	47	Emers

Uranib. et. paruſc. Diff mens. 42′ 10″
Uranib et Hafn. — — 30
Hafnia et Pariſ. 41. 40.

1674.
Jun. 3. H. 10 8 0
emerſi Lemn.

1674.
Junii 2.
H 10 46. emerſio III.

1674
Maj. 21 H 14 13.
Lunatus

Secundi Jovial.

1671.

No. 18	H 18 25′ 22″	Imm. in Umb.	
Dec. 13	15 20 10	Imm. Dub.	
	1672.		
Feb. 22	H 16 42′ 38″	Imm.	
Mar. 29	8 29 31	Emer.	
Apr. 5.	11 5 31	Emer.	
Apr. 30.	8 10 43	Emer.	
	1673.		
Feb. 15.	H 15 21′ 55″	Imm.	
Mar. 5.	9 53 18	Imm.	
Maij 8	11 58 55	Emer.	
Junij 9	11 30 53	Emer.	
	1675		
Jul. 6	H 11 0′ 16″	Emer.	
Sept 1	7 58 39	Emer.	
	1676.		
Aug. 7	H 12 18′ 3″	Emer.	
Sept 11	7 32 20	Emer	
	1677.		
Sept. 18	H 7 1′ 0″	Ingreſſ. in faciem	
	10 1 0	Exitus	

Tertij Jovial.

1668.

No. 12	H 10 40′ 0″	Imm. in Umb.	
Nov. 20	14 38 30	Imm.	
	1671.		
Apr. 27	H 8 28′ 30″	Emer.	
maij 4	8 54 0	Imm.	
	1672.		
Martij 7	H 14 38′ 55″	Emer.	
	1673.		
maij 4	H 8 34′ 20″	Em.	
maij 11	10 16 37	Imm.	
	1675.		
maij 19.	H 11 26′ 44″	Imm.	
	1677.		
Jul. 8.	H 14 41′ 26″	Imm.	
Jul. 19.	10. 16. 0.	Umbra in media	
	11. 0. 0	prim. contactus	
	11. 4. 0	appulſus centri	
Sept. 18.	H 10 28′ 15″	Emer.	

Obser. Quarti.

1673.

Martij 20. H 17. 0'. 0''. ☉

coniunctio superior

1677.

Junij 25. H 15. 25'. 20'' Em. di bucl.

Observationes maculae in medio disci ♄.

1675

Jul. 6. H 11. 29'. 0.

1677

Sept. 12. H 8. 7'. 0''.

Sept. 14. 9 46. 0.

Dec. 27. 6. 3. 0.

70. Nov. 9. 5 30 15.
77 Dec: 21 7 30 0.
12 1 53 45
365
30
407 1 54

71. Mai 4. 9 54 0 10 9
72 Maj 22 10 5846 11 11
21 20
10. 25.
18 1. 4. 45
366
384 1 4 45.

Rev. 13. 23 0 12 30
46 0 25 0
92 0 50 0
184 1. 40. 0
368 3 20 0
391 3 32 30
15 22 17 30
Tab. 407 1 50 0
obs. 407 1 54.

am. 5. 0
.3 26
4. 13.

1 23. 0 10 34
11 46 0 21 8
4 92 0 42 16
8 184 1 24 32
16. 368 2 49 4
15 22 18
384. 1. 7. pr. 34. 1. 5.
tab.
obs:

1672. Ia. 3. 13 4 20
73 Feb. 4 18 2 10
31
361 4. 57. 50.
366
398 4 57 50.

10 29.
12 2
11 15.

23 0 10 24
46 0 20 48
92 0 41 36
184 1 23 12
368 2 46 24
391 2 56 48
15 22 54 30

11 13 28 14
42 10
11 12. 46.

18 5 10 20 25 6 57 30
42 10 42 10
17 16 28 10 26 6 15 20

Bemærkninger til det foranstaaende Facsimile af Rømers Optegnelser.

Anm. til F_1.

Observationerne maa antages udførte af Picard eller Rømer (se Afh. S. 111).

1668 $^{22}/_{10}$ er observeret af Picard i Paris (se Afh. S. 109).

1671 $^{18}/_{10}$ er ufuldstændig; paa F_4 er Tidspunktet beregnet ud fra en Observation paa Uranienborg til at være: $4^h\ 28'\ 10''$.

1671 $^{11}/_{12}$ er ufuldstændig; paa F_4 er Tidspunktet beregnet ud fra en Observation paa Uranienborg til at være: $12^h\ 46'$.

Observationerne $^{18}/_{10}$ 1671 — $^{29}/_4$ 1672 maa være foretagne paa Uranienborg eller i København, da Picard kom til Kbhvn. d. $^{24}/_8$ 1671 og blev der og paa Uranienborg til Sommeren 1672. Observationerne er af Rømer henførte til Paris' Meridian ved Subtraktion af Længdeforskellen Paris—Uranienborg eller Paris—København; F_2 viser, at Rømer sætter den første til $42'\ 10''$, den sidste til $41'\ 40''$, idet han sætter Længdeforskellen København—Uranienborg til $30''$. Picard har regnet med $29''$, hvilket ses af Formørkelsesopgivelser i hans «Voyage d'Uranibourg» (se Afh. S. 109). Picard opgiver 3 Formørkelsesobservationer fra Uranienborg og København i dette Tidsrum.

$^{14}/_3$ har Rømers Tabel $9^h\ 52'\ 30''$, beregnet ud fra Observationen i København
$10^h\ 34'\ 10''$ ved Subtraktion af $41'\ 40''$.

$^{14}/_3$ har Cassini fundet $9^h\ 52'\ 22''$ i Paris.

$^{28}/_3$ har Rømers Tabel $13^h\ 45'\ 30''$, beregnet ud fra Obs. paa Uranienborg
$14^h\ 27'\ 41''$ ved Subtraktion af $42'\ 10''$. ($30''$ burde være $31''$).

$^{28}/_3$ har Cassini fundet $13^h\ 45'\ 39''$ i Paris.

$^6/_4$ har Rømers Tabel $10^h\ 11'\ 22''$, beregnet ud fra Obs. i København
$10^h\ 53'\ 2''$ ved Subtraktion af $41'\ 40''$.

$^6/_4$ har Cassini fundet $10^h\ 11'\ 23''$ i Paris.

1672 Novbr. 28 skal sikkert være 24.

1674. Observationerne er føjet ind i Tabellen senere end de andre Tal. $^6/_6$ og $^{15}/_6$ er derved glemt og tilføjet i Hjørnet ved Overskriften med en Henvisning.

1676. 9 Novbr. er overstreget. Observationen er forkert indført; den gav $5^h\ 35'\ 45''$ (se Afh. S. 110).

1677 $^{19}/_7$ angiver ikke en Formørkelse, men det Tidspunkt, da Maanen træder ud fra Jupiterskiven.

1677 $^{18}/_9$ angiver, naar Maanen træder ind bag Jupiterskiven.
» $^{19}/_9$ » » » ses at berøre »

Anm. til F_2.

Længdeforskel København—Uranienborg, se Anm. ovenfor.

De tre Formørkelsesangivelser hører til paa F_3 ved NB.

Anm. til F_4.

Regningerne paa nederste Halvdel er Forsøg paa at finde Antallet af Omløb (Revolutioner — Rev.) med en Middelomløbstid for 1ste Jupitermaane i 3 Perioder 76—77, 71—72, 72—73; de 3 angivne Tidsrum mellem to Formørkelser indeholder hver omtrent et synodisk Omløb for Jupiter.

76—77 regnes med 221 Omløb à 1 Døgn $18^h\ 28'\ 39''$
$+\ 9$ » » 1 » $18^h\ 28'\ 37''$.

Det beregnede Tidsrum bliver kortere end det observerede; den benyttede Middelomløbstid er da lidt for kort.

71—72 regnes med 208 Omløb à 1 D. $18^h\ 28'\ 30''$
$+\ 9$ » à 1 » $18^h\ 28'\ 39''$.

Det beregnede Tidsrum bliver længere end det observerede; den benyttede Middelomløbstid er da lidt for lang.

72—73 regnes med 221 Omløb à 1 D. $18^h\ 28'\ 29{,}5''$
$+\ 4$ » à 1 » $18^h\ 28'\ 40''$.

Det beregnede Tidsrum bliver kortere end det observerede; den benyttede Middelomløbstid er da lidt for kort.

Der findes nogle uvæsentlige Skrivefejl.

De nederste, omvendte Linier indeholder Beregninger af Formørkelser i Paris ud fra observerede Formørkelser paa Uranienborg (se Anm. til F_1).

Rettelser.

S. 112 L. 26 fr. o. 110 læs 210
S. 113 L. 1 fr. o. $^{11}/_9$ læs $^{12}/_9$
S. 123 L. 10 og L. 19 fr. o. Jordradien læs Jordbaneradien

Remarques relatives à la feuille insérée ci-contre, qui est un fac-similé des notes de Rœmer.

Remarques relatives à F_1.

Les observations inscrites à la première page (F_1) de la feuille (F) ont sans doute été faites par Picard ou par Rœmer (voir plus loin p. 136).

Celle de 1668, oct. 22, a été faite par Picard i Paris (voir la p. 135).

Celle de 1671, oct. 18, est incomplète: à la quatrième page (F_4), l'heure est fixée à $4^h28'10''$ d'après une observation faite à Uranibourg.

L'observation de 1671, déc. 11, est incomplète; sur F_4 l'heure est fixée à $12^h46'$ d'après une observation faite à Uranibourg.

Les observations comprises entre 1671 oct. 18, et 1672 avril 29, ont dû être effectuées à Uranibourg ou à Copenhague. En effet, Picard arriva à Copenhague le 24 août 1671 et resta en Danemark jusqu'en été 1672, séjournant tantôt à Copenhague, tantôt à Uranibourg. Les observations ont été rapportées par Rœmer au méridien de Paris, en retranchant, soit la différence de longitude: Paris—Uranibourg, soit celle de Paris—Copenhague; il résulte des notes inscrites sur F_2 que Rœmer évalue à $42'10''$ la première de ces différences, et à $41'40''$ la dernière, en estimant à $30''$ la différence de longitude Copenhague—Uranibourg. Picard de son côté l'estime à $29''$; c'est ce qui ressort des heures d'éclipses relevées dans son *Voyage d'Uranibourg* (voir la p. 109). Picard donne en tout 3 observations d'éclipses faites à Uranibourg et à Copenhague pendant l'espace de temps en question.

Pour 1672 mars 14, la table de Rœmer donne l'heure: $9^h52'30''$ d'après une obs. faite à Copenhague, soit $10^h34'10''$, en retranchant $41'40''$.

Pour 1672 mars 14, Cassini a obtenu l'heure: $9^h52'22''$, à Paris.

Pour 1672 mars 28, la table de Rœmer donne l'heure: $13^h45'30''$ d'après une obs. faite à Uranibourg, soit $14^h27'41''$ en retranchant $42'11''$.

Pour 1672 mars 28, Cassini a obtenu l'heure: $13^h45'39''$ à Paris.

Pour 1672 avril 6, la table de Rœmer donne l'heure: $10^h11'22''$ d'après une obs. faite à Copenhague, soit $10^h53'2''$ en retranchant $41'40''$.

Pour 1672 avril 6, Cassini a obtenu l'heure: $10^h11'23''$ à Paris.

1672 nov. 28; lisez: 24.

1674, les observations ont été ajoutées après coup, à l'exception toutefois de deux qui, oubliées d'abord, ont été inscrites en haut et à gauche avec un renvoi.

1676, l'observation du 9 novembre a été raturée; l'heure portée est erronée; c'est $5^h35'45''$ qu'il faut lire (voir la p. 135).

1677 juil. 19, l'heure relevée n'est pas celle d'une éclipse; elle indique le moment où le satellite sort du disque de Jupiter.

1677 sept. 18, l'heure relevée est le moment où le satellite disparaît derrière le disque de Jupiter.

1677 sept. 19, l'heure est celle du contact entre Jupiter et le satellite.

Remarques relatives à F_2.

Pour la différence de longitude Copenhague—Uranibourg, voir les remarques ayant trait à F_1.

Les trois heures d'éclipses se rapportent à F_3 où leur place est marquée par un NB.

Remarque relatives à F_4.

Les calculs qui remplissent la moitié inférieure de la page ont pour objet d'obtenir, à l'aide d'une hypothétique durée moyenne de révolution du premier satellite de Jupiter, les nombres de révolutions connus pour les 3 périodes 76—77, 71—72, 72—73; les 3 intervalles choisis entre deux éclipses observées représentent à peu près la durée d'une révolution synodique de Jupiter.

La période 76—77 est calculée dans l'hypothèse de 221 révolutions de 1j 18h 28′ 39″
\+ 9 „ de 1j 18h 28′ 37″

L'espace de temps calculé est inférieur à celui obtenu par les observations; donc, la durée moyenne de révolution a été choisie trop petite.

La période 71—72 est calculée dans l'hypothèse de 208 révolutions de 1j 18h 28′ 30″
\+ 9 „ de 1j 18h 28′ 39″

L'espace de temps calculé dépasse celui fourni par les observations; donc, la durée moyenne de révolution a été choisie trop élevée.

La période 72—73 est calculée dans l'hypothèse de 221 révolutions de 1j 18h 28′ 29,5″
\+ 4 „ de 1j 18h 28′ 40″

L'espace de temps calculé est inférieur à celui fourni par les observations; donc, la durée moyenne de révolution a été choisie trop petite.

Par-ci par-là, un *lapsus calami* sans importance.

Les lignes renversées, au bas de la page, contiennent des calculs ayant trait à des éclipses observables à Paris et basés sur des éclipses observées à Uranibourg (voir les remarques relatives à F_1).

Sur la découverte par Ole Rœmer du „retardement de la lumière".

Par

KIRSTINE MEYER,
née BJERRUM.

En été 1913, on a mis au jour à la Bibliothèque de l'Université de Copenhague une feuille in-folio manuscrite dont l'écriture était celle d'Ole Rœmer et où avaient été dressées des tables d'observations contenant les heures d'éclipse des satellites de Jupiter observées pendant les années 1668—1677. Comme on le sait, ce sont les éclipses du premier satellite de Jupiter qui ont donné lieu à la découverte par Ole Rœmer du temps que met la lumière à se propager à travers l'espace; j'ai donc été naturellement amenée à me demander si, par hasard, je me trouvais là en présence d'une partie des matériaux qui avaient servi de fondement à la découverte et qui étaient restés inconnus. Ces matériaux, Rœmer se proposait de les faire paraître, mais, comme il lui arrivait souvent, ses intentions de publication n'ont pas été réalisées. Qu'ils les ait eues, c'est ce qui ressort d'une de ses lettres à Huygens[1]), datée du 30 décembre 1677 et qui fait partie de leur correspondance relative à la vitesse de la lumière. Rœmer y exprime le désir d'obtenir un congé qui lui permettrait de quitter ses travaux à l'Observatoire de Paris et de venir voir Huygens en Hollande; il ajoute: „il me serait certainement très utile de vous consulter sur mon travail avant de le mettre sous presse." Ce congé n'a pas été accordé à Rœmer, l'ouvrage projeté ne fut jamais publié. Jusqu'à ce jour, tout le monde a su qu'Ole Rœmer avait découvert le „retardement" de la lumière et mesuré le premier sa vitesse de propagation; mais les observations sur lesquelles se basait sa découverte avaient disparu.

La trouvaille du manuscrit Rœmérien (voir le fac-similé inséré entre les pages 128 et 129) m'a donné envie de tâcher de reconstruire, avec les chiffres fournis par cette feuille volante et avec des remarques faites par Rœmer dans ses lettres à Huygens aussi bien qu'avec d'autres que j'ai trouvées éparses dans les auteurs contemporains, les bases de l'importante découverte de Rœmer. Les lignes qui suivent contiennent le résultat de mes recherches à ce sujet et, en outre, quelques remarques sur les circonstances qui ont dû provoquer la découverte, sur les données théoriques et pratiques qui la conditionnaient et sur ses conséquences immédiates.

En 1666, l'Académie Royale des Sciences fut fondée. Parmi les tâches dévolues à la savante Compagnie était le dressage de cartes géographiques moins défectueuses que celles déjà existantes où les longitudes et, partant, les distances est—ouest étaient particulièrement, incorrectes, — c'était surtout le cas pour les pays situés en dehors de l'Europe. Ole Rœmer

[1]) Voir Chr. Huygens: *Œuvres complètes*. La Haye, 1899. Tome VIII, p. 54. Lettre nº 2114.

donne dans ses *Adversaria*[1]) un aperçu des fautes relevées par lui „dans Sansonius[2]) et sur les globes." Il y signale entre autres choses que, sur les cartes, la différence en longitude entre Macao (en Chine, sur la baie de Canton) et Mexico est trop petite de $28^1/_2°$ tandis que celle qui séparerait, toujours d'après les cartes, Ormus, au détroit du golf Persique, de Goa (Inde) dépasse de 13° la distance qui résulte des mesures corrigées. Pour s'expliquer la grandeur des écarts on n'a qu'à considérer que généralement la position des villes situées sur les grandes routes est-ouest était calculée d'après le temps qu'on mettait à se transporter de l'une à l'autre; Rœmer observe que grâce à ces écarts le chemin maritime qui traverse le Pacifique le long du 20e parallèle se trouve sur les cartes raccourci de 400 milles allemands; il ajoute: „On dirait que les Hollandais, ou plutôt les Espagnols ou les Portugais, aient fait exprès d'introduire cette faute, ou du moins qu'une fois la faute commise ils se soient dispensés de la corriger afin de détourner l'Europe du commerce mondial."

En 1657, Huygens était parvenu à construire une horloge très supérieure à tout ce qu'on avait connu jusqu'alors: son *horloge à pendule* représentait enfin un appareil mesureur susceptible de servir de base à une méthode pour effectuer les déterminations de longitude. Il s'agissait maintenant de trouver un phénomène céleste pouvant être observé simultanément des lieux dont la longitude devait être déterminée, et se prêtant à des observations assez fréquentes. Un tel phénomène, les astronomes le trouvaient tout indiqué dans les éclipses des quatre satellites de Jupiter, découverts par Galilée quand il dirigea le premier une lunette vers le ciel. Galilée avait fait observer que ces satellites devaient être particulièrement utilisables dans les déterminations de longitude, mais son idée n'avait pas été réalisée faute de Tables relatives aux mouvements des quatre satellites et qui auraient permis de prévoir leurs positions et connaître ainsi approximativement les moments favorables à l'observation des éclipses. Galilée annonçait qu'il se proposait de corriger les matériaux d'observations des satellites en question. Il élabora en effet des Tables, qui toutefois ne furent pas publiées de son vivant, et après sa mort ses matériaux d'observations n'ont pas été conservés. Le travail fut repris par Cassini, à Bologne, qui publia ses résultats en 1668[3]), immédiatement avant d'aller s'établir à Paris où il avait été élu membre de l'Académie des Sciences. Dans un ouvrage postérieur, Cassini dit lui-même[4]) que cette première publication doit être considérée comme un auxiliaire provisoire dans l'observation des satellites et qu'elle sera suivie par des Tables plus complètes et de plus grande précision; il dit en outre que s'il a préféré donner son travail sous cette forme imparfaite plutôt que d'attendre, pour la publier, de disposer d'observations plus exactes, c'est qu'il désirait vivement engager les astronomes à s'occuper de l'observation de ces satellites. Il entendait donner ainsi la première impulsion à leur emploi dans la détermination des longitudes, auquel usage il les considérait comme très appropriés.

La méthode adoptée par l'Académie des Sciences fut donc: observation simultanée, à Paris et au lieu dont il s'agissait de déterminer la longitude, de l'éclipse d'un satellite de Jupiter. Cette méthode fut expérimentée d'abord en Europe et ensuite, quand les résultats avaient été reconnus comme satisfaisants, hors de l'Europe.

Les premières observations, entreprises à Paris[5]), des éclipses des satellites jupitériens,

[1]) Ole Rœmer, *Adversaria*. Copenhague 1910. P. 228, f. 129a.

[2]) Sanson (Nicolas) 1600—1667, géographe, a publié plusieurs cartes. Sanson (Guillaume), géographe, a publié une Géographie accompagnée de cartes. Paris 1681. Nouvelles éditions, in-quarto et in-folio, avec des cartes nouvelles, 1690—1705—1714.

[3]) Ephemerides Bononienses Mediceorum Syderum ex Hypothesibus & Tabulis Io. Dom. Cassini. Bononiæ 1668. (On appliquait aux satellites de Jupiter le nom d'*astres médicéens.*)

[4]) Cassini: Les Hypothèses et les Tables des Satellites de Jupiter. Reformées sur de nouvelles observations. Paris 1693.

[5]) Mém. de l'Acad. d. Sc. 1666—1699, tome VIII. Paris 1730, p. 495.

furent effectuées par Picard en octobre 1668. D'après lui, une éclipse du premier satellite aurait eu lieu à la date 1668 octobre 22j 10h 41m 33s. Cette éclipse figure parmi celles enregistrées par Rœmer, mais avec cette mention: „*excludi debet omnium suffragio.*" Rœmer n'a donc pas regardé l'heure indiquée comme exacte. Cassini, au contraire, paraît en tenir compte[1]).

En 1671, l'Académie envoya Picard à Uranibourg dont il avait mission de déterminer la position géographique avec plus de précision qu'on n'avait pu le faire jusqu'alors. Cette détermination était d'un grand intérêt, les meilleures Tables astronomiques de l'époque étant basées sur les observations de Tycho Brahe qui se rapportaient toutes au méridien d'Uranibourg. Que le besoin se soit fait sentir d'une nouvelle détermination c'est ce qui ressort des écarts considérables qu'offraient les longitudes Paris—Uranibourg données par des astronomes de marque[2]):

Kepler	40m
Longomontanus	49m 20s
Bouillaud	48m 0s
Riccioli	45m 36s.

Picard arriva à Copenhague le 24 août 1671 et à Uranibourg le 6 septembre de la même année. Il y détermina la différence en longitude d'Uranibourg et de Paris au moyen d'une série d'observations des éclipses du premier satellite de Jupiter qu'observait en même temps Cassini à Paris (résultat: 42m 10s). L'accord des valeurs obtenues est bon si l'on considère les écarts de celles antérieurement établies[3]).

A Copenhague, Picard eut pour assistant Ole Rœmer. On sait que l'été suivant il l'emmena à Paris, où Rœmer fut reçu membre de l'Académie des Sciences et attaché à l'observatoire que Louis XIV avait fait construire et mis à la disposition de l'Académie. Rœmer a donc dû assister à l'observation des satellites jupitériens à Uranibourg, et comme la connaissance de leurs mouvements laissait évidemment beaucoup à désirer, il a fait, pendant les années qui suivirent, des observations systématiques de la succession des éclipses. L'important résultat de ses recherches a été rapporté dans une Note publiée dans le Journal des Scavans, 1676 p. 233[4]); sous le titre de

Démonstration touchant le mouvement de la lumière trouvé par M. Rœmer.

Le compte rendu est très succinct. On y relate que des observations faites depuis 8 ans des éclipses du premier satellite de Jupiter ont permis à M. Rœmer de constater que la durée de révolution du dit satellite était toujours plus courte quand on la calculait d'après une série d'immersions que lorsque les calculs se basaient sur une suite d'émersions, et cela indépendamment de l'endroit où Jupiter avait été rencontré dans son orbite. Or, les émersions s'observant toujours pendant que la Terre s'éloigne de Jupiter, et les immersions, au contraire, lorsqu'elle s'en rapproche, Rœmer avait été amené à voir dans le phénomène observé une preuve que la lumière demande du temps pour traverser l'espace. D'après ses observations poursuivies pendant plusieurs années il se croyait fondé à évaluer à 22m le temps employé par la lumière à parcourir une distance double de celle qui sépare la Terre du Soleil. On termine[5]) en disant que: „la nécessité de cette nouvelle équation du retardement de la lumière ... a été confirmée nouvellement par l'émersion du premier Satellite observée à Paris le 9 Novembre dernier à 5 heures 35 minutes 45 secondes du soir, 10 minutes plus tard qu'on ne l'eut dû attendre,

---

[1]) Mém. de l'Acad. d. Sc. 1666—1699. Paris 1730. Tome VIII, p. 495.

[2]) Voyage d'Uranibourg ou Observations Astronomiques faites en Dannemarck par Monsieur Picard, Paris 1680, p. 28.

[3]) Voir la page 5 du texte danois.

[4]) La Note, dont on trouvera une traduction dans les Philosophical Transactions du 25 juin 1677, nº 136, a été réimprimée dans les Mém. de l'Acad. des Sciences 1666—1699, tome X, p. 575. 1730.

[5]) Mém. de l'Acad. des Sciences 1666—1669, tome X, p. 577. Paris 1730.

en la déduisant de celles qui avoient été observées au mois d'Aoust, lorsque la Terre étoit beaucoup plus proche de Jupiter, ce que M. Romer (*sic*) avoit prédit à l'Académie dès le commencement de Septembre; mais pour ôter tout lieu de douter que cette inégalité soit causée par le retardement de la lumière, il démontre qu'elle ne peut venir d'aucune excentricité, ou autre cause de celles qu'on apporte ordinairement pour expliquer les irrégularitez de la Lune & des autres Planetes. Bien que néantmoins il se soit apperçû que le premier Satellite de Jupiter étoit excentrique, & que d'ailleurs ses révolutions étoient avancées ou retardées à mesure que Jupiter s'approchoit ou s'éloignoit du Soleil, & même que les révolutions du premier mobile étoient inégales, sans toutesfois que ces trois dernieres causes d'inégalité empêchent que la premiere ne soit manifeste[1]).“

Ce rapport ne contient donc rien des matériaux d'observations sur lesquels se fondaient les conclusions de Rœmer; la seule observation dont il soit fait mention est celle du 9 nov. 1676 qui a été alléguée à l'appui de sa théorie. Mais dans une correspondance de Rœmer et de Huygens datant de 1677 et publiée en 1899[2]), quelques remarques de Rœmer relatives à ces matériaux nous ont été conservées. Cette correspondance est d'un intérêt considérable. Elle s'ouvre par une lettre de Huygens à Rœmer, datée d'Amsterdam, le 16 septembre 1677. Huygens y dit qu'il a lu avec le plus grand intérêt le rapport donné par les Philosophical Transactions de l'*inventum* de Rœmer concernant la vitesse incroyable de la lumière et il demande des informations plus détaillées. A cette lettre, reçue 12 jours plus tard, Rœmer répond aussitôt. Après avoir rendu compte des objections faites à l'Académie contre son hypothèse, il les réfute et fait savoir à Huygens qu'il a recueilli et étudié de plus près les observations d'éclipses du premier satellite jupitérien qui avaient été faites par Picard, seul ou en collaboration avec Rœmer, depuis 1668 (voir les remarques relatives au facsimilé de la feuille in-folio), et dont il y a en tout plus de 70. Dans ces observations il a relevé et comparé entre eux les intervalles suivants:

La Terre s'éloigne de Jupiter		Mars 1671—Mai 1671.		I
„ s'approche	„	Oct. 1671—Fevr. 1672.	Immersions observées.	II
„ s'éloigne	„	Mars 1672—Juin 1672.	Émersions „	III
„ s'approche	„	Nov. 1672—Mars 1673.	Immersions „	IV
„ s'éloigne	„	Avril 1673—Août 1673.	Émersions „	V
„ „	„	Juil. 1675—Oct. 1675.	„ „	VI
„ s'approche	„	Mai 1676—Juin 1676.	Immersions „	VII
„ s'éloigne	„	Août 1676—Nov. 1676.	Émersions „	VIII
„ s'approche	„	Juin 1677—Juil. 1677.	Immersions „	IX

Rœmer expose que l'examen de ces intervalles a donné pour résultat que la durée globale d'un certain nombre d'émersions observées dépasse *toujours* celle d'un nombre égal d'immersions, et aussi, que la durée moyenne de la révolution du satellite, calculée d'après un assez grand nombre d'émersions, dépasse toujours la durée moyenne des révolutions observées tandis qu'une moyenne déduite des immersions lui est toujours inférieure. Il fait remarquer que les intervalles employés dans ces calculs doivent avoir une certaine étendue sans quoi les erreurs d'observation et celles qui sont dues aux perturbations de l'atmosphère empêcheraient l'établissement des petites différences.

Notons que les observations du premier satellite qui ont été relevées sur la feuille in-folio récemment découverte, et que nous désignerons par F, se rapportent pour la plupart aux intervalles indiqués par Rœmer dans sa lettre à Huygens: sur 67 observations citées[3]) il y en a 51 qui tombent dans ces intervalles, dont nous venons de donner la liste.

[1]) Par la „première cause“ le rapporteur entend le retardement de la lumière.

[2]) Chr. Huygens: Œuvres complètes, tome VIII. La Haye 1899, p. 30 sqq.

[3]) Sur 67 observations, 2 sont incomplètes; d'autres sont relatives à la marche du satellite à travers le disque de Jupiter.

Supposé maintenant que les tables nouvellement mises au jour sont bien les matériaux employés par Rœmer, nous devons être à même de montrer:

1° Que les remarques déjà citées sur la variation de la durée de révolution suivant les périodes d'immersions et d'émersions se trouvent confirmées par les chiffres contenus dans les tables;

2° Qu'en se basant sur les observations d'éclipses enregistrées pour le mois d'août 1676, on doit s'attendre à voir se produire l'éclipse du 9 novembre 1676 à

$5^h\,25^m\,45^s$ environ,

10 minutes avant l'heure où elle fut en réalité observée;

3° Que les éclipses observées en 1671—1672—1673 fournissent des données permettant de conclure que la lumière met 22 minutes à parcourir le diamètre de l'orbite terrestre. — Dans sa lettre à Huygens, dont nous venons de parler, Rœmer raconte en effet que pour l'établissement de cette valeur de 22^m il avait choisi de préférence les observations faites pendant les trois années en question, d'abord parce qu'il avait à sa disposition un assez grand nombre d'observations datant de cette période et aussi parce qu'en 1672, pendant son passage à l'aphélie, Jupiter n'offrait que peu de variation dans son mouvement et dans sa distance au Soleil.

Avant d'entreprendre la vérification de ces trois points, nous devons reconnaître si les heures d'observation portées sur la table sont données en temps vrai ou en temps moyen.

Au XVIIe siècle, les moments d'observation étaient généralement consignés dans les Tables en temps solaire vrai, et tel est aussi le cas pour la table qui nous occupe. Au surplus, il ressort d'une lettre de Rœmer à Huygens, en date du 11 décembre 1677[1]), qu'il avait l'habitude de les noter ainsi. Rœmer y annonce qu'il a vu de nouveau se vérifier son hypothèse selon laquelle la lumière demanderait du temps pour se propager. Il relate que le 12 septembre, à $8^h\,6^m$, une tache fut observée sur la surface de Jupiter et que cette tache s'y est maintenue. Alors, la durée de rotation de Jupiter ayant déjà été établie par Cassini, à l'aide d'une autre tache jupitérienne, Rœmer a calculé qu'après 210 rotations de la planète on devait s'attendre à retrouver la tache au centre du disque de Jupiter le 8 décembre à $5^h\,38^m$, au lieu que lui et Cassini ne l'y ont observée qu'à $5^h\,49^m$, parce que, entre temps, la Terre s'était éloignée de Jupiter de $1^1/_4$ rayon de l'orbite terrestre. Ici, les deux heures d'observation sont exprimées en temps solaire vrai; la preuve, c'est que pour trouver le temps écoulé entre les deux observations, Rœmer fait usage de l'équation de temps, à l'aide de laquelle il arrive à calculer, en jours moyens, l'intervalle considéré. — A l'aide de cette correction et d'autres encore, apportées à l'heure observée le 8 décembre, Rœmer trouve que le retard dû à l'accroissement de la distance, est de 14 minutes.

La question se pose ensuite de savoir quelles sont les tables d'équations de temps dont s'est servi Rœmer. La plupart de celles qui se trouvent contenues dans les Tables astronomiques que Rœmer avait à sa disposition, ont pour argument la longitude du Soleil, mais présentent d'ailleurs entre elles des divergences notables. Un moyen d'établir quelle a été la Table employée par Rœmer en 1677, nous est fourni par les calculs qui se rattachent à la lettre dont nous venons de parler et où il est dit que la correction nécessitée par la longueur inégale des jours est de $\div 3^m$ pour la période septembre 12—décembre 8. Cette remarque est en accord avec la Table d'équations de temps publiée par Cassini en 1693[2]) et, chose remarquable, elle ne s'applique à aucune des autres Tables qui étaient d'usage courant à cette époque. D'après Cassini on a:

[1]) Huygens, Œuvres, t. VIII, p. 50.

[2]) Recueil d'observations faites en plusieurs voyages par ordre de Sa Majesté ... Avec divers traités astronomiques. Paris 1693. Voir Mém. de l'Acad. des Sciences (1666—1699). Paris 1730. Tome VIII, p. 436 sqq.

Septembre 12j 8h 6m équ. de temps = ÷ 4m 21s
Décembre 8j 5h 49m „ = ÷ 7m 25s
} correction = : 3m 4s.

Cette conformité avec les Tables encore inédites de Cassini n'a rien qui puisse nous étonner. A l'époque qui nous occupe, Rœmer et Cassini travaillaient ensemble à l'Observatoire de l'Académie où ils ont sans doute employé les mêmes Tables, corrigées à mesure, cela va sans dire, par les deux astronomes et représentant ainsi un état avancé parmi Tables d'alors.

La feuille F vient apporter des preuves que les chiffres de la table d'éclipses représentent les heures solaires observées et que les Tables d'équations de Cassini ont pu être celles employées par Rœmer. A la quatrième page de cette feuille (F_4), se trouvent plusieurs calculs non accompagnés de texte. La plupart de ces calculs ont pour objet de trouver une durée moyenne de révolution du premier satellite de Jupiter. A cet effet, on a choisi deux observations séparées par un nombre de jours qui correspond à peu près à la durée de la révolution synodique de Jupiter et, en divisant par le nombre des éclipses ayant eu lieu pendant ce temps, on essaye de trouver une valeur moyenne de la durée de révolution du satellite, valeur qui ne dépendrait pas de la vitesse de la lumière, puisque l'espace de temps choisi comprend une période d'immersions et une période d'émersions. Les calculs ne suivent pas tout à fait l'ordre dans lequel je les résume, mais le but final est bien celui que je viens d'indiquer.

Sur 6 dates qui ouvrent et terminent les trois périodes d'éclipses employées, il y en a 4 qui coïncident avec des dates d'éclipses observées à Paris et contenues dans la table de la première page (F_1); mais, contrairement à ce qu'on devait attendre, les heures relevées ne sont pas les mêmes. Les heures consignées sont sans doute données en temps moyen, puisqu'on s'en est servi pour calculer un nombre de jours de longueur égale compris dans l'espace de temps considéré. Et si maintenant on emploie des Tables d'équations du temps de Cassini pour convertir ces heures en heures solaires vraies, on verra que les quatre heures d'éclipses inscrites sur la table présentent avec celles relevées aux mêmes dates à Paris une différence constante de 16m 11s environ (voir la page 9 du texte danois), ce qui revient à dire que les heures d'éclipses en question ont été observées dans un lieu situé à 16m 11s à l'est de Paris.

Cette explication qui rend compte de l'écart des heures notées semble en outre militer en faveur des hypothèses ci-dessus émises. Dans ce qui suit, j'admettrai donc que les heures de la table sont des heures solaires vraies et que les conversions en temps moyen ont été effectuées à l'aide des Tables d'équations de temps de Cassini, ou du moins que tel est le cas pour les conversions faites pendant les années 1676—1677; or c'est précisément à ces années-là qu'il faut probablement rapporter les calculs de la quatrième page (F_4) dont il a été question plus haut et qui ont évidemment été faits dans le but de reconnaître si la durée moyenne de la révolution est variable. Le rapport sur le retardement de la lumière qui a été publié dans le Journal des Scavans, 1676, et qui résume la communication faite par Rœmer à l'Académie des Sciences, insiste sur ce fait que la durée de révolution présente une certaine variation, et cette remarque a été faite à plusieurs reprises par Rœmer dans ses lettres à Huygens datant de 1677. Rœmer attache à cette circonstance une assez grande importance, y voyant l'explication possible des valeurs assez divergentes que lui avaient fournies les observations des dernières années concernant la vitesse de la lumière. Il est donc très naturel que des calculs tendant à montrer l'existence de ce phénomène aient été exécutés à une époque où ce problème occupait beaucoup les pensées de Rœmer.

Après avoir répondu aux questions relatives aux valeurs horaires de la table et à la conversion des heures solaires vraies en heures solaires moyennes, nous allons examiner si les remarques faites par Rœmer sur le rapport supposé entre la variation de la durée de révolution et les périodes d'émersions ou d'immersions, se trouvent confirmées par les observations inscrites sur la feuille F. Le tableau qui suit (voir les pages 10 sqq. du texte danois) fournit la réponse en donnant les résultats de calculs que j'ai effectués en me basant sur les 8 périodes indiquées par Rœmer.

Durée moyenne de la révolution du premier satellite de Jupiter, déduite de la table d'éclipses de F_1.

		j	h	m	s	
I	Mars 1671—Mai 1671	1.	18.	28.	47.	Émersions
II	Oct. 1671—Févr. 1672	1.	18.	28.	18.	Immersions
III	Mars 1672—Juin 1672	1.	18.	28.	35.	Émersions
IV	Nov. 1672—Mars 1673	1.	18.	27.	27.	Immersions
V	Avril 1673—Août 1673	1.	18.	28.	46.	Émersions
VI	Juil. 1675—Oct. 1675	1.	18.	28.	48.	„
VII	Mai 1676—Juin 1676	1.	18.	28.	20.	Immersions
VIII	Août 1676—Nov. 1676	1.	18.	28.	47.	Émersions
IX	Juin 1677—Juil. 1677	1.	18.	28.	30.	Immersions

Ce tableau est en parfaite conformité avec cette remarque de Rœmer, dans sa lettre à Huygens datée du 28 septembre 1677, selon laquelle la durée moyenne de révolution du premier satellite de Jupiter, calculée d'après une série d'émersions, sera toujours trouvée plus considérable que celle qu'on pourrait baser sur une suite d'immersions, — remarque qui constitue le fondement de sa démonstration touchant la vitesse de la lumière, déduite de 8 années d'observations; il est donc permis de croire que nous nous trouvons ici en présence d'une partie de ces observations.

Ensuite nous allons chercher si, avec les observations données par Rœmer pour le mois d'août 1676, l'éclipse du 9 novembre se laisse fixer à $5^h\,25^m\,45^s$, heure prédite par Rœmer au début de septembre de la même année.

La table contient 3 éclipses observées les 7, 14 et 23 août et, Rœmer n'ayant fait sa communication qu'au commencement du mois de septembre, on a peut-être quelque droit de penser que c'est cette dernière observation qui a servi de base aux calculs de Rœmer. Cela posé, nous devons, pour nous mettre en état de prédire, avec Rœmer, l'éclipse de novembre, connaître la durée moyenne de révolution dont il s'est servi. Comme nous l'avons dit plus haut, la détermination de cette valeur lui a paru difficile. Rœmer se rendait compte que la durée de révolution variait avec la position occupée par Jupiter par rapport au Soleil, et qu'il devait y avoir en outre des causes inconnues à cette variation. Les calculs ci-dessus mentionnés que nous trouvons à la quatrième page (F_4) de la feuille volante et qui ont trait à la détermination de la durée moyenne de révolution à l'intérieur d'une révolution synodique de Jupiter, donnent, pour les deux périodes antérieures à 1676[1]):

	j	h	m	s	
1671—1672:	1.	18.	28.	30	
1672—1673:	1.	18.	28.	31	

De même, on aurait:

1673—1674:	1.	18.	28.	33	(moyenne de deux déterminations)
1674—1675:	1.	18.	28.	33	

Ces valeurs nous montrent que la durée de révolution est allée en augmentant depuis 1671 jusqu'en 1675, pendant que Jupiter s'approchait du Soleil. A supposer maintenant qu'il existe entre les deux faits une relation causale, on doit s'attendre à voir continuer l'augmentation au cours des années qui suivirent. Et, en effet, si nous considérons l'année 1676, nous constatons que lorsqu'on calcule d'avance l'éclipse du 9 novembre, en partant de celle observée le 23 août de la même année et en évaluant à $1^j\,18^h\,28^m\,34^s$ la durée de révolution, on obtient le retard indiqué par Rœmer, soit 10^m environ:

[1]) Voir à la page 13 du texte danois.

	Jour de l'année	h	m	s	
	1676 Août 23, nº 236	8.	13.	0	en temps moyen
44 révolutions de 1j 18h 28m 34s =		77j 20.	51.	56	
	nº 314	5.	9.	56	en temps moyen
		+ 15.	41		équ. de temps
	1676 Nov. 9, nº 314	5.	25.	37	(temps vrai);

l'heure obtenue, on le voit, est en avance sur l'heure observée (5h 35m 45s) d'environ 10 minutes (10m 9s), comme le veut le Rapport de 1676. Quant à la durée moyenne de révolution, estimée par Rœmer à 1j 18h 28m 34s, on ne voit pas comment elle a été trouvée. En la calculant pour la période

1675 Juil. 20j 8h 28m 17s — 1676 Août 23j 8h 13m 0s

qui contient:

399j 23h 44m 43s

et qui est immédiatement voisine de l'intervalle qui nous intéresse ici, on aurait: 1j 18h 28m 36s. De deux choses l'une: ou Rœmer avait déjà calculé à une occasion antérieure, la durée moyenne de la révolution du satellite pour 1675–76, et cette valeur donnait, combinée avec celle que je viens d'indiquer, la moyenne 1j 18h 28m 34s, de même que nous avons combiné, pour 1673—74, les résultats de calculs relatifs à deux périodes synodiques voisines (voir la p. 13 du texte danois), — ou bien il a employé dans ses calculs la grandeur 1j 18h 28m 36s, qui donne un retard d'à peu près 9 minutes, et non pas celui (de 10 minutes environ) qu'il annonce. Dans cette dernière hypothèse, la valeur attribuée au retard dans le Rapport de 1676 ne serait qu'un nombre rond, et, à en juger par le caractère assez sommaire du compte rendu, cette possibilité n'est pas tout à fait exclue.

Quoi qu'il en soit, il ressort de notre recherche relative à la durée moyenne de révolution que pour trouver une valeur de cette grandeur, susceptible d'avoir été employée par Rœmer en vue de calculer d'avance, et sans tenir compte du retardement de la lumière, les heures des éclipses du satellite, il faudrait la chercher à l'intérieur de revolutions synodiques de Jupiter pas trop distantes de la période pour laquelle il s'agit de la déterminer, pour cette raison que la moyenne en question n'est pas constante et qu'on n'avait pas pu établir les lois qui régissent ses variations.

Nous allons maintenant examiner s'il est possible de conclure avec Rœmer, c'est-à-dire en nous basant sur les éclipses observées par lui en 1671, 1672 et 1673, à un espace de temps d'environ 22m qu'emploierait la lumière à parcourir le diamètre de l'orbite terrestre.

Nous avons expliqué plus haut comment Rœmer à dû s'y prendre, selon toute probabilité, pour calculer le retard des éclipses pendant une période d'émersions et, d'autre part, leur avance pendant les périodes d'immersions; il nous reste donc, pour résoudre le problème que nous nous sommes posé, de déterminer la variation que subit la distance de la Terre à Jupiter pendant les périodes d'émersions ou d'immersions.

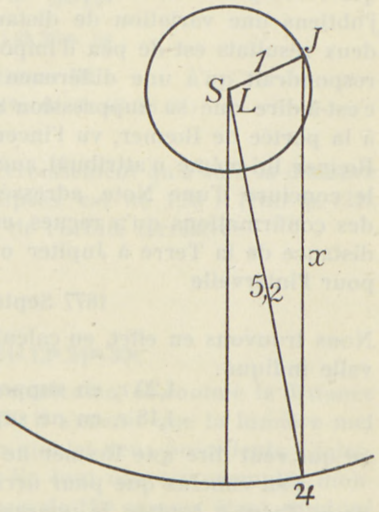
Pour y arriver, nous devons répondre aux trois questions suivantes: Quelles sont les Tables astronomiques employées par Rœmer pour la détermination des positions relatives des deux astres; de quelle méthode s'est-il servi pour les calculer; et avec quelle approximation donnait-il les distances?

A priori, il paraît vraisemblable que Rœmer s'est servi des Tables Rodolphiennes: ses *Adversaria* nous apprennent que plusieurs années plus tard, en 1707, pour calculer un passage de Mercure sur le Soleil, c'est ces Tables qu'il a prises comme base de ses calculs, comparant ensuite le résultat ainsi obtenu avec celui que lui fournissaient les Tables de La Hire, publiées

en 1702, et laissant de côté d'autres Tables qui méritaient cependant d'être prises en considération [1]).

En 1657, une édition, d'usage commode, des Tables Rodolphiennes avait été publiée par les soins de Morin. C'est de cette édition-là [2]) que je me suis servie; comme celle de Kepler, elle se rapporte au méridien d'Uranibourg.

Pour ce qui est de la méthode adoptée par Rœmer dans ses calculs, j'ai pensé que je ferais bien de suivre les indications qui peuvent être tirées des Tables d'alors, d'autant plus que leur procédé est identique à l'une de celles employées par Rœmer pour calculer, en 1706—1707, la position de Mercure par rapport à la Terre et par rapport au Soleil.



J'entreprends donc d'abord, en me basant sur ces données, une détermination approximative de la distance de la Terre à Jupiter; j'admets que les orbites des deux planètes soient des cercles situés dans un même plan et ayant les rayons 1 et 5,2, respectivement, et je trouve la distance en question à l'aide d'un triangle dont les sommets sont le Soleil, la Terre et Jupiter (voir la figure ci-contre) et dont par conséquent un angle L peut être calculé comme étant la différence entre les longitudes héliocentriques de la Terre et de Jupiter. Que les valeurs de la distance ainsi obtenues soient d'une approximation voisine de celle des calculs de Rœmer, nous pouvons le vérifier. Dans sa lettre à Huygens, datée du 11 décembre 1677, Rœmer lui parle de deux observations qui sont venues confirmer son hypothèse du retardement de la lumière, et il indique deux dates entre lesquelles il énonce que la Terre s'est éloignée de Jupiter de $1^1/_4$ rayon (r) de l'orbite terrestre. Nous allons donc nous servir du procédé ci-dessus indiqué pour calculer cet accroissement de distance et nous assurer que le résultat ainsi obtenu s'accorde avec celui trouvé par Rœmer. Les dates relevées par Rœmer sont les suivantes:

1677 Septembre 12j 8h 6m	et 1677 Décembre 8j 5h 49m	Temps vrai de Paris
÷ 4m	÷ 7m 20s	Équ. du temps
8h 2m	5h 41m 40s	Temps moyen de Paris
+ 42m 10s	+ 42m 10s	Longitude Est d'Uranibourg d'après Picard
1677 Septembre 12j 8h 44m 10s	et 1677 Décembre 8j 6h 23m 50s	Temps moyen d'Uranibourg.

Les positions respectives de la Terre et de Jupiter à ces dates se déterminent ainsi: la longitude de Jupiter nous est connue pour l'époque du 1 janvier 1600 apr. J.-C. à midi; ses moyens mouvements se trouvent également notés pour les ans, les mois, les jours, les heures et les minutes, dans les Tables, où l'on trouve en outre la longitude de son aphélie à l'époque, et le mouvement de son aphélie. Avec ces données on obtient la longitude moyenne à l'heure donnée; et à l'aide de la valeur obtenue on calcule l'anomalie moyenne qui, prise pour argument, permet de déterminer la correction qu'il faut ajouter à la longitude moyenne pour

[1]) Voir G. van Briesbroeck et A. Tiberghien, Études sur les Notes astronomiques contenues dans les *Adversaria* d'Ole Rœmer, p. 261, note. Bulletin de l'Académie Royale des Sciences et des Lettres de Danemark. 1913. No 4.

[2]) Tabulæ Rudolphinæ, ad Meridianum Uraniburgæ, a Joanne Baptista Morino redactæ. Paris 1657.

trouver la longitude vraie. Des calculs analogues sont effectués pour le Soleil; la longitude du Soleil, plus 6 Signes, donne la longitude vraie de la Terre, et la différence des longitudes de la Terre et de Jupiter fournit la distance entre les deux planètes.

D'après mes calculs relatifs aux deux dates en question (p. 120), la distance de la Terre au Soleil aurait subi dans l'intervalle considéré un accroissement de 1,22 rayon d'orbite terrestre, accroissement très voisin de celui indiqué par Rœmer, qui était, nous venons de le dire, de $1^1/_4$ rayon d'orbite terrestre. Si je fais les calculs en tenant compte des distances variables de la Terre et de Jupiter au Soleil, et en introduisant les valeurs de ces distances qui correspondraient, d'après les Tables Rodolphiennes aux positions trouvées sur les orbites, j'obtiens une variation de distance égale à 1,21 rayon d'orbite terrestre. L'écart entre les deux résultats est de peu d'importance dans l'ordre d'idées qui nous intéresse ici; il ne correspondrait qu'à une différence de quelques secondes dans le retard de l'éclipse observée, c'est-à-dire que sa suppression supposerait une précision des déterminations qui n'était pas à la portée de Rœmer, vu l'incertitude de la durée moyenne de révolution du satellite. Que Rœmer lui-même n'attribuât aucune importance à un écart de cette grandeur, nous pouvons le conclure d'une Note, adressée par lui à l'Académie des Sciences[1]), où il dit, en parlant des confirmations qu'a reçues, en 1677, sa théorie sur le retardement de la lumière, que la distance de la Terre à Jupiter offre également une variation de $1^1/_4$ rayon d'orbite terrestre pour l'intervalle

1677 Septembre 11^j 9^h 55^m — Décembre 6^j 5^h 4^m.

Nous trouvons en effet, en calculant comme plus haut la variation de la distance dans l'intervalle indiqué:

1,20 r, en supposant que les orbites sont des cercles,
1,18 r, en ne supposant pas que les orbites sont des cercles,

ce qui veut dire que Rœmer ne distingue pas $1{,}22 \cdot r$ de $1{,}20 \cdot r$ ni $1{,}21 \cdot r$ de $1{,}18 \cdot r$.

J'en conclus que pour arriver au même résultat que Rœmer en calculant la distance de la Terre à Jupiter, je pourrai me servir des Tables Rodolphiennes dans la détermination des positions relatives des deux planètes; que je pourrai faire usage du procédé ci-dessus indiqué pour en déterminer les longitudes; et que je pourrai avoir recours à cette hypothèse que leurs orbites sont des cercles situés dans un même plan et que le rapport de leurs rayons est égal à 5,2.

Je vais donc entreprendre de trouver le temps qu'emploie la lumière à parcourir le diamètre de l'orbite terrestre, en me servant pour cela des observations que possédait Rœmer pour les années 1671—1672—1673.

A partir du 24 octobre 1671 il y a d'abord une série d'immersions observées dont la dernière est celle du 20 février 1672. Cette observation et celle qui la précède immédiatement ayant été caractérisées par Rœmer, dans une remarque marginale, comme douteuses, je préfère employer celle du 12 janvier 1672.

1671 Octobre 24^j 18^h 15^m	Temps solaire	— 1672 Janvier 12^j 8^h 59^m 22^s	Temps solaire
÷ 15^m 45^s	Équ. de temps	+ 9^m 23^s	
(1671) 297^j 17^h 59^m 15^s	Temps moyen	(1672) 12^j 9^h 8^m 45^s + 365	
		÷ 297^j 17^h 59^m 15^s	
		Intervalle **79^j 15^h 9^m 30^s**	

Pour la période 1671—1672 la durée moyenne de révolution a été calculée comme suit:

1^j 18^h 28^m 30^s (voir p. 139). Les révolutions ont été au nombre de 45.
45 (1^j 18^h 28^m 30^s) = **79^j 15^h 22^m 30^s**.

[1]) Cette Note à été publiée pour la première fois dans Huygens: Œuvres, Tome VIII, p. 56 (1899).

Donc, l'éclipse (immersion) du 12 janvier 1671 a eu lieu 13 minutes avant l'heure calculée. Pendant l'intervalle qui sépare les deux éclipses, la distance Terre—Jupiter a diminué de 1,21 r (voir p. 122), d'où il résulte que le temps employé par la lumière à parcourir r est égal à

$$\frac{13^m}{1{,}21} = 10^m\,45^s.$$

Pour l'année 1673 un grand nombre d'observations ont été notées. Nous allons nous occuper d'abord de la période d'émersions qui va de

1673 Avril 18j 9h 22m 0s		à 1673 Août 4j 8h 30m 41s	Temps solaire
	÷ 50s Équ. de temps		+ 5m 24s
1673 Avril 18j 9h 21m 10s	Temps moyen	1673 Août 4j 8h 36m 5s	

Intervalle: **107j 23h 14m 55s**; nombre de révolutions: 61.
Durée moyenne de révol. en 1673: 1j 18h 28m 31s; 61 (1. 18. 28. 31)
$= 107^j\ 22^h\ 59^m\ 31^s$.

L'observation de l'éclipse a donc été en retard de **15m 24s**. L'accroissement qu'a subi la distance Terre—Jupiter pendant l'intervalle qui sépare les deux éclipses, est de 1,38 r (voir p. 124). D'où le temps employé par la lumière à parcourir le rayon de l'orbite terrestre:

$$\frac{15^m\,24^s}{1{,}38} = 11^m\,9^s.$$

En considérant enfin la période d'immersions

1673 Février 4j 17h 31m 10s — 1673 Mars 24j 12h 24m 30s,

nous voyons que la dernière éclipse a lieu 4m 56s avant l'heure calculée, et comme la distance Terre—Jupiter diminue en même temps de 0,43 r (voir p. 125), il s'ensuit que la lumière met **11m 28s** à parcourir r. Cependant, ce résultat est moins certain que les deux précédents, l'intervalle étant relativement court, de 27 révolutions seulement. En tout cas, ces exemples montrent comment Rœmer a pu tirer de ses observations le temps de 11m comme étant employé par la lumière à parcourir le rayon de l'orbite terrestre.

Il se pourrait bien d'ailleurs que les valeurs originelles, trouvées par Rœmer lui-même, nous aient été conservées à la page 4 (F_4) de la feuille in-folio, où nous lisons, en regard des deux révolutions synodiques y considérées, à savoir:

1671 Mai 4—1672 Mai 22 et 1672 Janv. 3—1673 Févr. 4,

quelques petits chiffres voisins de 11; aux deux endroits, la moyenne de ces chiffres a été trouvée. En face de la première période on lit: $\begin{matrix}10\ 9\\11\ 11\\21\ 10\\10\ 25\end{matrix}$ [1]) et à hauteur de la seconde: $\begin{matrix}10\ 29\\12\ \ 2\\11\ 15\end{matrix}$. Je regarde comme probable que les quatre chiffres: 10 9, 11 11 et 10 29, 12 2 représentent le temps mis pas la lumière à parcourir r, temps trouvé par Rœmer par l'observation du retard ou de l'avance des éclipses à l'intérieur des deux périodes d'émersions et d'immersions comprises dans chacune des grandes périodes. La moyenne de ces chiffres est bien 11 environ, mais ils présentent entre eux des écarts assez considérables. En regard de la période 1676 Nov. 9 —1677 Déc. 21, on lit quelques petits chiffres pareils à ceux dont je viens de parler, ce sont: $\begin{matrix}5\ \ 0\\3\ 26\\4\ 13\end{matrix}$. En interprétant ces chiffres dans un sens analogue, on pourrait y voir des valeurs du temps employé par la lumière à parcourir $^1/_2\ r$ (voir plus haut où je trouvais, en me basant sur la plus courte des périodes d'immersions de 1673, qu'il lui fallait 4m 56s pour parcourir 0,43 r); dans cette hypothèse, la moyenne établie montrerait que parmi les valeurs trouvées

[1]) C'est sans doute 10 40 qu'il faut lire.

par Rœmer pour le temps qu'il faut à la lumière pour traverser la distance r, se trouve la vraie, qui est de 8^m environ. Si Rœmer n'a pas osé s'arrêter à ce résultat, c'est probablement que les périodes considérées étaient relativement courtes. D'autres indices, et plus convaincants ceux-là, semblent montrer une oscillation considérable des résultats obtenus par Rœmer au cours de ses calculs relatifs à la vitesse de la lumière. En 1677, il annonce, dans ses deux lettres à Huygens, dont il a été question plus haut, et dans sa Note présentée à l'Académie des Sciences, que ses observations d'une tache sur la surface de Jupiter lui ont permis de conclure que la lumière demande 14^m pour parcourir $1^1/_4\ r$ et que, d'après une observation qu'il a faite en décembre du satellite de Jupiter, le même trajet demanderait 12^m, ce qui donnerait, pour le parcours r, les espaces de temps respectifs de $11^1/_4$ et de $9^3/_5$ minutes, et Rœmer voit dans les deux résultats des vérifications du point capital de sa théorie selon lequel la lumière demande du temps pour se propager; il ajoute que l'incertitude dans laquelle nous sommes au sujet de la durée de révolution ne permet pas une détermination exacte du temps de transmission.

Ce qui me paraît surtout curieux à cet égard c'est la période d'éclipses mentionnée par Rœmer dans sa communication à l'Académie, en 1676. D'après le rapport de cette communication, l'éclipse aurait été observée 10 minutes plus tard que ne le prédisaient les calculs basés sur des éclipses du mois d'août de la même année. Et ce retard est bien celui que nous avons trouvé en partant de l'éclipse du 23 août (voir p. 140). Or, si l'on entreprend de calculer l'accroissement qu'a subi la distance Terre—Jupiter entre le 23 août et le 9 novembre 1676, on aura $1{,}14\ r$, ce qui donne un temps de transmission de la lumière de $8^1/_2$ minutes environ par rayon d'orbite terrestre. Il y a donc un assez grand écart entre, d'un côté, le chiffre résultant de l'éclipse invoquée à l'appui de la théorie de Rœmer et, d'autre part, la valeur donnée dans le même Rapport comme déduite des observations faites en 1671—1672—1673; on se demande pourquoi Rœmer a passé sous silence cet écart considérable.

Il est d'ailleurs très possible que les éclipses mentionnées dans le Rapport de 1676 et la valeur du temps de transmission de la lumière qui en résulte, aient joué un rôle dans l'histoire de la science. Dans l'Optique de Newton[1]), nous lisons que Rœmer a reconnu qu'il faut du temps à la lumière pour se propager et que ce temps est de 8 minutes par rayon d'orbite terrestre. Rœmer de son côté note dans ses *Adversaria*[2]) que, d'après un compte rendu de l'ouvrage de Newton, dans les Nouvelles de la République des Lettres, mai 1706, celui-ci lui attribue la découverte du retardement de la lumière (*mora luminis*), tout en évaluant à 8 minutes le temps employé à parcourir la distance Terre—Soleil. Il faut donc que Rœmer ait été frappé par ce chiffre que, probablement, il n'avait pas vu proposer par ailleurs, et comme les matériaux pour sa détermination contenus dans le Rapport de 1676, étaient les seuls publiés jusqu'alors, il se peut que Newton ait déduit de ces données la valeur qu'il indique et qu'il a dû préférer au chiffre tiré par Rœmer, sans informations plus précises, d'observations datant de 1671—1673. De l'ouvrage célèbre de Newton, la valeur de 8^m aurait ensuite passé dans la littérature.

Que si l'on tâche de se rendre compte des conséquences immédiates qu'a eues la découverte de Rœmer, la réponse est vite trouvée. Cette découverte a suscité deux théories fécondes de la lumière: celle de Huygens et celle de Newton. Avant Rœmer, l'opinion qui domine est celle de Descartes, suivant laquelle la lumière des astres aurait une propagation instantanée. Cette conception devait être écartée avant que les théories de Huygens et de Newton pussent naître; en ce qui concerne la première de ces deux hypothèses, nous sommes même en mesure de constater le rapport de liaison qui la rattache à la découverte de Rœmer. La

---

[1]) Opticks, London 1704, traduction latine 1706, Liber II, Prop. XI.

[2]) *Adversaria Rœmeri*, p. 4.

correspondance des deux savants au sujet de la vitesse de la lumière eut lieu en 1677; en 1678, Huygens soumet à l'Académie sa théorie sur les ondes lumineuses et, lorsqu'en 1680 il publie son *Traité de la lumière avec un discours de la pesanteur* où sa théorie se trouve développée, il commence par dire que cette théorie est fondée sur l'hypothèse que la lumière demande du temps pour se propager et que cette hypothèse vient d'être vérifiée par „l'ingénieuse démonstration de M. Rœmer."[1])

L'intérêt que prenait Rœmer aux travaux théoriques de Huygens apparaît dans une lettre adressée par lui à Huygens, à la date du 30 décembre 1677, et présentant un caractère plus personnel que les autres lettres de Rœmer qui nous aient été conservées. Il y écrit: „J'attends avec impatience quelque chose de votre main touchant l'explication de la réfraction. J'espère, en effet, que par là tout le mystère du rayonnement se trouvera révélé. Quelle admirable chose, si ce miracle de la nature pouvait être ramené à la simplicité mécanique. Alors nous pourrions, en toute sécurité, étudier la constitution de tout cet édifice du monde que nous arriverons sans doute à comprendre — pour autant du moins qu'il est en l'esprit humain — quand nous aurons compris la nature de la lumière et de la pesanteur. Si je devais exprimer mes sentiments au sujet de cet espoir, je dirais qu'il est pour moi ce qu'est au yeux des chimistes cette pierre qui fait l'objet de tous leurs vœux et de toutes leurs aspirations. — Il n'y a rien que je désire autant que de vous voir et d'apprendre de vive voix, mieux que par les lettres, vos pensées, afin de régler sur elles non seulement ce que j'ai observé ou médité jusqu'ici, mais aussi les nouvelles expériences que je pourrai entreprendre en vue du perfectionnement ultérieur de la philosophie."

Cette collaboration avec Huygens, que rêvait Rœmer, ne fût pas réalisée; sur la base jetée par sa découverte de la vitesse de la lumière il ne lui fut pas donné de faire progresser ultérieurement la théorie de la science; ses riches facultés furent engagées dans des travaux d'ordre plus pratique, en France d'abord, et, quelques années plus tard, dans sa patrie.

La lettre à Huygens d'où nous avons tiré les lignes ci-dessus citées est la même où Rœmer exprime le désir de soumettre à son savant ami, avant leur publication, les matériaux sur lesquels il fonde sa théorie. Ces matériaux, nous l'avons déjà dit, n'ont pas été imprimés; qu'ils se trouvent contenus, en partie du moins, dans la feuille in-folio qui vient d'être mise au jour, c'est ce que les lignes qui précèdent ont eu pour but de démontrer. J'espère avoir rendu compte en outre de la manière dont Rœmer s'est servi de ces données pour en déduire la découverte qui devait faire époque dans l'histoire de la science.

[1]) Traité de la lumière, edidit W. Burckhardt, Lipsiae, p. 8.

STUDIER

OVER

KROMIRHODANIDER

AF

NIELS BJERRUM

AVEC UN RÉSUMÉ EN FRANÇAIS

D. KGL. DANSKE VIDENSK. SELSK. SKRIFTER. 7. RÆKKE, NATURVIDENSK. OG MATHEM. AFD. XII. 4

KØBENHAVN

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

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1915

STUDIER

OVER

KROMIRHODANIDER

AF

NIELS BJERRUM

FORTALE.

I et tidligere Arbejde, offentliggjort i det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter, har jeg undersøgt en Række Kromiforbindelser med komplex bundet Klor. Klorets komplexe Forbindelser med Krom er imidlertid lidet bestandige og indeholder gennemgaaende kun et eller to Kloratomer. Som Fortsættelse af denne Undersøgelse forekom det mig derfor at være af Interesse at studere Kromets Forhold overfor en Syrerest, hvormed det danner mere bestandige og mere afvexlende sammensatte Komplexer. Jeg valgte at undersøge Kromirhodaniderne, fordi Rhodangruppens Engyldighed og dens i analytisk Henseende behagelige Egenskaber syntes mig at frembyde gode Betingelser for at vinde en nogenlunde fuldstændig Indsigt i Forholdene. De fleste tidligere Arbejder over stærkt komplexe Kromiforbindelser har handlet om Sulfatet og Acetatet og har end ikke givet Antydninger til en fuldstændig Løsning af Problemerne.

Som det vil blive udviklet i denne Afhandling, er det lykkedes at paavise Existensen af sex forskellige Rhodanokromikomplexer, at isolere de fire af disse og at finde Metoder til analytisk Bestemmelse af alle sex. Endvidere er det blevet undersøgt, hvormeget af de forskellige Komplexer der dannes i rhodanholdige Kromisaltopløsninger, og hvor hurtig Komplexdannelsen finder Sted. Gennem disse Undersøgelser er der for første Gang givet en udførlig og med de nødvendige Talkonstanter ledsaget Beskrivelse af den kemiske Ligevægt i en stærk komplex Saltopløsning og derigennem af Komplexaffiniteten.

Det er sikkert, at Undersøgelserne paa forskellige Punkter kunde være ønsket uddybede; men da det opsamlede Materiale allerede er temmelig stort, og da det forekommer mig at give et godt og ret ligelig udarbejdet Billede af Rhodanokromikomplexernes Forhold, har jeg ønsket at publicere de vundne Resultater allerede nu.

De mange Talangivelser i Afhandlingen maa ikke betragtes under Synspunktet exakte Konstantbestemmelser. Det er blot forsøgt overalt, saavidt det kunde gøres uden altfor meget Arbejde, at erstatte de sædvanlige ubestemte, kvalitative Beskri-

velser af Forbindelsernes Holdbarhed, Opløselighed, Fordelingskoefficient o. s. v. med lidt bestemtere kvantitative Angivelser i den fysiske Kemis Sprog.

Dette Arbejde er udført paa Universitetets kemiske Laboratorium, hvis Bestyrer Hr. Prof. Dr. E. Biilmann bedes modtage min bedste Tak for den store Elskværdighed, med hvilken han har stillet alt fornødent til min Raadighed. Under Udførelsen har jeg en Tid haft interesseret og god Hjælp af Hr. stud. mag. Hirschfeld-Hansen.

København, Oktober 1914.

I. Ældre Undersøgelser.

Om Kromirhodanider foreligger hidtil ikke mange Undersøgelser; men det fremgaar dog med Sikkerhed af de udførte Arbejder, at Krom og Rhodan danner særdeles bestandige Komplexer.

Hexarhodanokromiater. ROESLER[1]) har allerede i 1867 konstateret, at Kaliumrhodanid og Kromalun i nogenlunde koncentrerede vandige Opløsninger langsomt reagerer med hinanden, idet Farven meget langsomt forandres fra violet til vinrød. Indvirkningen gaar hurtigere ved Opvarmning, og af en Blanding, der havde været ophedet i to Timer til henimod Kogning, isolerede ROESLER et Dobbeltsalt,

$$K_3CrRh_6, 4H_2O.$$

Han fremstillede ogsaa andre Dobbeltsalte af samme Type, i hvilke Kalium var erstattet med Natrium, Ammonium, Baryum, Sølv. Disse Dobbeltsalte er letopløselige i Vand undtagen Sølvsaltet, der end ikke paavirkes af Ammoniakvand. I vandig Opløsning er de ret bestandige. ROESLER fandt saaledes, at Kaliumsaltet i Kulden ikke fældedes af Natriumhydroxyd. Ammoniak fældede først ved længere Tids Kogning, og Natriumkarbonat og Ammoniumsulfid frembragte selv ved Kogning intet Bundfald. Med Ferriklorid og Saltsyre gav Saltet i Kulden ikke Rhodanreaktion; men ved Kogning blev Opløsningen blodrød.

MAGNANINI[2]) har senere underkastet Kalium- og Natriumsaltene en fysisk-kemisk Undersøgelse. Ved Bestemmelser af Saltenes Ledningsevne og Frysepunktssænkning paaviste han, at disse Salte var komplexe Salte, som var elektrolytisk dissocierede efter Skemaet:

$$K_3 \mid CrRh_6.$$

Det er altsaa Salte, som vi efter Nutidens Navnebrug bør kalde Hexarhodanokromiater.

Lignende Undersøgelser blev samtidig anstillet af SPERANSKY[3]). Hans Undersøgelser af friske Opløsninger af Kaliumsaltet bekræfter ROESLERS og MAGNANINIS

---

[1]) J. ROESLER: Lieb. Ann. **141**, 185—197 (1867).

[2]) G. MAGNANINI: Gazz. chim. ital. **25**, II, 373 (1895).

[3]) A. SPERANSKY: Prot. d. chem. Abteil. d. Moskauer Naturforscher Ges. 42. Sitzung. Ref.: Zeitschr. f. anorg. Chem., **9**, 328 (1895). — Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., **28**, I, 329 (1896). Ref.: Jahresber. 1896, 37 og Zeitschr. f. anorg. Chem. **18**, 388 (1898).

Resultater. Men han paaviser endvidere, at Saltopløsningerne ved Henstand, navnlig i Sollys, lidt efter lidt sønderdeles til Kaliumrhodanid og Kromirhodanid. Naar Opløsningen var meget fortyndet, blev denne Spaltning efterhaanden fuldstændig.

Siden Magnaninis og Speranskys Arbejder er Kromets Dobbeltrhodanider lejlighedsvis blevet undersøgt af Cioci[1]), Rosenheim og Cohn[2]), Sand og Maas[3]). Men ved disse Undersøgelser har Kromirhodaniderne ikke været Hovedobjektet, og der er ved dem ikke bragt noget væsentlig nyt for Dagen.

Rosenheim og Cohn har forsøgt at fremstille Dobbeltrhodanider med et andet Forhold mellem Krom og Rhodan end 1 til 6, men uden Held. Der foreligger i den ældre Litteratur Beskrivelse af en saadan Forbindelse, idet Roesler[4]) ved at dekantere et rødt Blysalt med Sammensætningen

$$Pb_3(CrRh_6)_2, Pb(OH)_2, 8H_2O$$

med koldt Vand, saalænge Bly gik i Opløsning, fik dannet et gult Salt med Sammensætningen:

$$PbCrRh_5, 2Pb(OH)_2, 2^1/_2H_2O.$$

Efter Saltets gule Farve at dømme har Roesler dog næppe her haft et egentlig Pentarhodanokromiat i Hænde.

Trirhodanokrom. Kromirhodanid er i Følge Clasen[5]) et mørkegraat, glasagtig amorft, henflydende Stof, som vindes ved at opløse frisk fældet Kromihydroxyd i en vandig Opløsning af Rhodanbrinte og indtørre over koncentreret Svovlsyre. Efter Clasens Rhodanbestemmelse skulde det saaledes vundne Stof være vandfrit, hvilket dog næppe kan forholde sig rigtigt. Alle Clasens Bestræbelser for at fremstille en krystallinsk Modifikation af Rhodanidet førte ikke til noget positivt Resultat. Roesler[6]) har ved Indtørring af en vandig Opløsning af Hexarhodanokromiatsyren vundet vandholdigt Kromirhodanid. Ved Indtørringen maa der altsaa være bortgaaet Rhodanbrinte. Roesler beskriver sit Kromirhodanid som en gummiagtig, grøn, henflydende Masse. Endelig har Speransky[7]) af Kromisulfat og Baryumrhodanid fremstillet en Kromirhodanidopløsning. Ved Extraktion af denne med Æter, Afdestillation af Æteren og Tørring ved 100—110° vandt han en grøn amorf Masse, der gav en rød Opløsning i Vand. Opløsningen tog desto længere Tid, jo højere Tørringstemperaturen havde været. Og den dannede røde Opløsning viste en meget lille Ledningsevne ($\mu = 6{,}75$—$14{,}16$) og normal Frysepunktssænkning og fældedes ikke af Ammoniak, Ammoniumsulfid eller Sølvnitrat. Heraf sluttede Speransky, at Stoffet var udissocieret Kromirhodanid. Det bør altsaa efter Nutidens Navnebrug kaldes Trirhodanokrom. Ved

[1]) A. Cioci: Zeitschr. f. anorg. Chem. **19**, 314 (1899).
[2]) A. Rosenheim og R. Cohn: Zeitschr. f. anorg. Chem. **27**, 293 (1901).
[3]) J. Sand og Johanna Maas: Ber. d. deutsch. chem. Ges. **41**, 3367 (1908).
[4]) l. c.
[5]) W. L. Clasen: Journ. f. prakt. Chem. **96**, 349 (1865).
[6]) l. c.
[7]) l. c.

Henstand i vandig Opløsning spaltedes Trirhodanokromet ifølge SPERANSKY hydrolytisk, hvorved Kromets grønne Farve og Reaktionsevne igen optraadte, og Frysepunktssænkningen og Ledningsevnen voksede.

Som det fremgaar af den foregaaende Oversigt, har vort Kendskab til Kromirhodanidernes Forhold hidtil været ret indskrænket. Vi vidste, at Kromiionen og Rhodanionen i koncentreret Opløsning efterhaanden forbandt sig med hinanden til en komplex Hexarhodanokromiation, og at denne Hexarhodanokromiation i fortyndet Opløsning ved Lysets Indvirkning langsomt spaltedes igen. Men om disse Processers Forløb vidste man næsten intet. Og dog knytter der sig betydelig Interesse til dem. Der er nemlig Grund til at antage, at Komplexdannelsen ikke forløber i et Sæt — polymolekylære Processer er jo sjældne — men over Mellemprodukter med et stadig voksende Antal Rhodangrupper. Da Kromiionen indeholder 6 Molekyler Konstitutionsvand, og der i Følge WERNERS Anskuelser for hver Rhodangruppe, som optages, bør udtræde et Molekyle Vand, kan man med en vis Ret vente, at Komplexdannelsen foregaar efter følgende Skema:

$$Craq_6^{+++} \rightarrow Craq_5Rh^{++} \rightarrow Craq_4Rh_2^{+} \rightarrow Craq_3Rh_3 \rightarrow Craq_2Rh_4^{-} \rightarrow CraqRh_5^{--} \rightarrow CrRh_6^{---},$$

og ved at give Pilene den modsatte Retning faas antagelig Skemaet for Spaltningen af den komplexe Hexarhodanokromiation. Vi kender for Kromikloridets Vedkommende en analog Overgangsrække:

$$Craq_4Cl_2^{+} \rightarrow Craq_5Cl^{++} \rightarrow Craq_6^{+++};$$

men da de Kloroforbindelser, som indeholder mere end to Kloratomer komplex bundet til Krom, spaltes øjeblikkelig ved Opløsning i Vand, har man ikke her Mulighed for at studere Overgangsrækken i saa vid en Udstrækning som ved Rhodanidet. Paavisningen og om muligt Isoleringen af alle Mellemprodukterne ved Hexarhodanokromiatkomplexets Dannelse var den ene Opgave, som jeg satte mig ved det foreliggende Arbejde.

Men ikke mindre Betydning forekom det mig at have, om det kunde lykkes at bestemme de kemiske Ligevægtstilstande, som i Opløsning indstiller sig mellem alle disse Rhodanokromiatkomplexer. De Konstanter, ved hvis Hjælp det er muligt at sammenfatte Resultatet af saadanne Ligevægtsmaalinger, er det eneste korrekte Maal for vedkommende Ioners Evne til at danne komplexe Forbindelser indbyrdes. Man vil næppe opdage de Love og Regelmæssigheder, som gælder for Ionernes Evne til at indgaa komplexe Forbindelser, forinden man besidder en Række kvantitative Affinitetsbestemmelser af denne Art. Holdbarheden af de komplexe Forbindelser, som man ofte kan være tilbøjelig at benytte til Bedømmelse af Komplexaffiniteten, er ikke det rette Maal for denne, fordi Holdbarheden ofte kun beror paa, at Sønderdelingen af Forbindelsen foregaar meget

langsomt (Urbains „robuste“ Komplexer)[1]). Det er naturligvis ogsaa en Fremtidsopgave at finde de Love, som gælder for de komplexe Forbindelsers Holdbarhed (deres Robusthed). Men denne Opgave vil rimeligvis være væsentlig vanskeligere at løse. Her som overalt, hvor man har med kemiske Reaktionshastigheder at gøre, er Forholdene saa indviklede, at der sikkert er langt igen, inden man har vundet Klarhed.

I det følgende vil først de forskellige Rhodanokromikomplexers Fremstilling, Sammensætning og Egenskaber blive beskrevet. Derpaa vil de analytiske Metoder til deres Paavisning og Bestemmelse blive udviklet, og endelig vil Ligevægtsforholdene ved deres Dannelse og Sønderdeling (Komplexaffiniteten) blive gennemgaaet.

I Slutningen af Afhandlingen gives en Oversigt over de vundne Resultater.

II. De komplexe Kromirhodaniders Fremstilling, Sammensætning og Egenskaber.

1. Indledning.

Naar man blander Opløsninger af Kahlbaums krystallinske Krominitrat med Rhodanidopløsninger, saa antager Opløsningerne strax en langt kraftigere rødlig Farve. Jeg troede derfor først, at Dannelsen af komplex bundet Rhodan gik for sig med betydelig Hastighed, og prøvede at maale denne Hastighed ved elektriske Ledningsevnebestemmelser, idet saadanne Maalinger er godt egnede til at følge en hurtig forløbende Proces, ved hvilken der forsvinder Ioner, og Ledningsevnen følgelig bliver mindre. En Opløsning, der var lavet ved Sammenblanding af Krominitratopløsning og Kaliumrhodanidopløsning, viste imidlertid en elektrisk Ledningsevne, som ikke forandredes maalelig i Løbet af en Times Tid, og som laa meget nær ved den Værdi, som kunde beregnes af Komponenternes Ledningsevner.

For en Blanding af 1 Mol Krominitrat og 3 Mol Kaliumrhodanid i 100 Liter (0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + 3KRh]$) fandtes en samlet molær Ledningsevne:

$$\mu = 691{,}8,$$

For Krominitrat i 0,01 molær Opløsning bestemtes den molære Ledningsevne til:

$$\mu = 322{,}5,$$

og for Kaliumrhodanid i 0,06 molær Opløsning til:

$$\mu = 122{,}7,$$

alt ved 25,7° C i reciproke Ohm.

[1]) G. Urbain og A. Sénéchal: Introduction à la chimie des complexes. Paris 1913. S. 34.

Af disse Ledningsevner for Enkeltsaltene beregnes Blandingens Ledningsevne til:

$$\mu = 322{,}5 + 3 \times 122{,}7 = 690{,}6,$$

i Overensstemmelse med den fundne Værdi 691,8.

Disse Ledningsevnemaalinger viser, at Kromiionen og Rhodanionen ikke i nogen større Udstrækning kan have indgaaet komplex Forbindelse. Og ved nøjere Undersøgelse af Farveændringen ved Sammenblandingen konstateredes det ogsaa, at denne skyldtes et ringe Jernindhold i Krominitratet. Ved Udtrækning med Æter kunde man bringe Kromiionens blaaviolette Farve frem igen, idet alt Jernet gik over i Æteren som Rhodanid, uden at nogetsomhelst Krom blev fjernet.

Ved Henstand i længere Tid finder imidlertid i Opløsninger, der indeholder Kromiion og Rhodaniion, en Komplexdannelse Sted, som viser sig ved en Formindskelse af den elektriske Ledningsevne, og ved at Opløsningen forandrer Farve og bliver mere rødviolet.

For en Opløsning af 1 Mol Krominitrat og 6 Mol Ammoniumrhodanid i 100 Liter (0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + 6NH_4Rh]$) fandtes ved 25° følgende Ledningsevner:

Tabel 1.

Den molære Ledningsevne af $Cr(NO_3)_3 + 6NH_4Rh$.
0,01 molær Opløsning. 25°.

Opl.'s Alder	μ	komplex *Rh* pr. *Cr*
straks	973	
4 Dage	925	0,46
8 Dage	888	0,85
13 Dage	853	1,20
48 Dage	830	1,43

Af Formindskelsen i Ledningsevne kan bestemmes, hvormeget Rhodan der er blevet komplex bundet; men da man ikke let nøjagtig kan skaffe sig at vide, hvormeget Ledningsevnen formindskes for hver Rhodangruppe, der bliver bundet, kan Bestemmelsen ikke udføres med nogen stor Nøjagtighed. Jeg har tidligere fundet, at i 0,01 molær $[CrCl_3 + NaCl]$ er den molære Ledningsevne 118 mindre for hvert Kloratom, der bindes[1]). Nu leder Rhodanionen noget daarligere end Klorionen — under de foreliggende Omstændigheder antagelig ca. 8 mindre — og desuden er Ækvivalentkoncentrationen af Elektrolyter i det foreliggende Tilfælde større. Man kan derfor regne med en Formindskelse paa ca. 100 for hver bunden Rhodangruppe og faar derved de i Tabellens sidste Kolonne angivne Tal for Antallet af bundne Rhodangrupper pr. Kromatom. —

Rhodanokromikomplexerne er saa bestandige, at deres Rhodan ikke fældes ud af Sølvnitrat eller giver rød Farve med Ferrisalte. Man kan derfor bestemme Mængden af det resterende ionogene Rhodan i Blandingen ved Titrering med Sølvnitrat efter

[1]) Kgl. Danske Vid. Selsk. Skr. (7) 4, 49 (1906).

VOLHARDS[1]) Metode eller kolorimetrisk ved at sammenligne Opløsningens Farve efter Fortynding og Tilsætning af Ferrisalt med Farven af Standartprøver, som indeholder bekendte Mængder ionogent Rhodan.

Tabel 2 giver en Oversigt over det Antal Rhodangrupper, der gennemsnitlig bindes til et Kromatom, naar man opheder et Par Dage til 50°, indtil den kemiske Ligevægt er indtraadt. Da Bestemmelsen af den kemiske Ligevægtstilstand ved 50° i denne Afhandlings IV. Afsnit vil blive udførlig behandlet, vil vi her ikke beskrive de Titreringsforsøg, som ligger til Grund for Tabellens Tal.

TABEL 2.

Komplex bundet Rhodan i Ligevægtstilstanden ved 50°.

Opløsningens Sammensætning	Komplex bundet Rhodan
0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + KRh]$	0,58 *Rh* pr. *Cr*
0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + 2KRh]$	0,93 - —
0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + 3KRh]$	1,15 - —
0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + 4KRh]$	1,29 - —
0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + 6KRh]$	1,58 - —
0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + 10KRh]$	1,95 - —
0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + 20KRh]$	2,40 - —
0,05 m $CrRh_3 + 0{,}5$ m KRh	3,13 - —
0,5 m K_3CrRh_6	4,07 - —
0,5 m $K_3CrRh_6 + 1{,}5$ m KRh	5,03 - —

Man ser af Tabellen, hvorledes det Antal Rhodangrupper, som gennemsnitlig er bundet til et Kromatom, stiger med voxende Rhodankoncentration fra en Værdi af langt under 1 lige til op over 5. —

Ved 100° naas den kemiske Ligevægt mellem Kromi- og Rhodanionerne allerede efter ca. 15 til 30 Minutters Forløb. Derimod tager Processen ved almindelig Temperatur en Tid, der maa maales i Aar. Disse Angivelser gælder dog kun for fortyndede Opløsninger (0,01—1 molære). I meget stærke Opløsninger gaar Komplexdannelsen selv ved almindelig Temperatur ret hurtig for sig. Naar man saaledes tørrer en Kromirhodanidopløsning, der er vundet af Hexaquokromisulfat og Baryumrhodanid, ind i en Vakuumexsikkator, saa tager Bindingen af Rhodanionen Fart, naar Opløsningen er bleven henimod 2 molær, og i Løbet af tre Dage kan man vinde en indtørret Rest, som ikke giver Rhodanreaktion med Ferrinitrat. Dette Forhold gør det umuligt at vinde det letopløselige Hexaquokromirhodanid i fast Form.

[1]) Da de rhodanrige Anioner med 4, 5 og 6 Rhodangrupper ligesom den fri Rhodanion fældes af Sølvnitrat i Form af uopløselige Sølvsalte med henholdsvis 1, 2 og 3 Sølvatomer, titreres disse Ioner med som henholdsvis 1, 2 og 3 Rhodanioner, og det umiddelbare Titreringsresultat maa derfor, naar de er til Stede, korrigeres for deres Nærværelse. (Se Afsnit III).

De dannede komplexe Kromirhodanider er af forskellig Natur. Man kan ved deres Forhold overfor Æter adskille dem i to Grupper. Naar Opløsningen gøres sur og udtrækkes med Æter, gaar i Almindelighed en større eller mindre Del af Rhodanokromikomplexerne over i Æteren, men efter et Par Udtrækninger naar man til et Punkt, hvor der ikke udtrækkes mere med Æter, uagtet der endnu findes komplex bundet Rhodan tilbage i Opløsningen. Adskillelsen mellem de to Slags Komplexer kan udføres ganske skarpt. Vi vil begynde med at omtale de Forbindelser, som ikke kan udrystes med Æter af sur Vædske. De har vist sig at bestaa af Monorhodanopentaquokromisalte og Dirhodanotetraquokromisalte.

2. Monorhodanopentaquokromisalte og Dirhodanotetraquokromisalte.

Naar man vil fastslaa, hvilket Rhodanokromikomplex der findes i de med Æter fuldstændig extraherede sure Opløsninger, maa man bestemme, hvormange Ækvivalenter komplex bundet Rhodan der findes i Opløsningerne for hvert komplex bundet Kromatom.

Bestemmelsen af komplex Rhodan udførtes ved først at titrere det ionogene Rhodan efter VOLHARD, derpaa frigøre det komplex bundne Rhodan ved Overmætning og svag Opvarmning med Natriumhydroxyd og efter at have syret med Salpetersyre paany titrere med Sølvnitrat. Forbruget ved den sidste Titrering giver Mængden af komplex bundet Rhodan. Brugbarheden af denne Metode beror paa, at Rhodanokromikomplexer og navnlig de, som ikke extraheres med Æter af sur Opløsning, spaltes meget hurtig af Hydroxylioner. At Frigørelsen af Rhodanet har været fuldstændig, sluttedes dels af, at man stedse fik den samlede Rhodanmængde rigtig bestemt, og dels af, at man ikke fik mere Rhodanion frigjort, selv om man kogte med Natriumhydroxyd, ved hvilken Behandling alt Kromet blev udskilt som Kromihydroxyd. — Medens de tilstedeværende Rhodanokromikomplexer saaledes i alkalisk Opløsning er meget ubestandige, er de i sure Opløsninger saa bestandige, at de ikke spaltes maalelig i den korte Tid, som medgaar til Extraktionen og Analysen. Dette fremgaar af følgende Forsøg:

En 0,0218 molær Kromiopløsning, der var 0,1 normal svovlsur, og som var extraheret med Æter, gav ved Titrering straks og den følgende Dag følgende Resultater:

	Strax	Næste Dag
mol. Konc. af ionogent Rhodan.....	0,0091	0,0097
„ „ „ komplex Rhodan	0,0374	0,0371

Bestemmelsen af komplex Krom udførtes ved fra det samlede Kromindhold at trække det ionogene Krom, det vil sige det Krom, der findes i Form af den blaaviolette Hexaquokromiion. Jeg har tidligere til Bestemmelse af Hexaquokrom uddannet og benyttet to Metoder. Efter den første Metode udfældedes Hexaquokromet som Klorid ved Tilledning af luftformig Klorbrinte[1]) og efter den anden

[1]) Kgl. Danske Vid. Selsk. Skr. (7) **4**, 79 (1906).

som Sulfat med Svovlsyre og Alkohol[1]). Disse Metoder tillader imidlertid kun Bestemmelser i nogenlunde koncentrerede Opløsninger, fordi de udfældede Forbindelser ikke er ganske uopløselige. Det har imidlertid vist sig, at man ved en Modifikation af Sulfatfældningen kan vinde en fortræffelig Metode, der kan bruges selv i 0,01 molære Kromopløsninger. Naar man nemlig blot sørger for, at der i Opløsningen er Kaliumsulfat tilstede, udfældes Hexaquokromet kvantitativt som Kalialun ved Tilsætning af Vinaand. Angaaende Metodens Enkeltheder henvises til Afsnit III, 8.

I Tabel 3 er samlet en Række Analyser af Opløsninger, der i sur Tilstand er blevet fuldstændig udtrukne ved Æter[2]).

TABEL 3.

Analyser af sure, æterextraherede Opløsninger.

Nr.	Millimolære Koncentrationer af:				komplex *Rh*/komplex *Cr*
	samlet Krom	alunfældeligt Krom	komplex Krom	komplex Rhodan	
1	9,9	3,6	6,3	5,8	0,92
2	9,8	1,6	8,2	9,0	1,10
3	9,7	0,7	9,0	10,9	1,21
4	9,5	0,4	9,1	11,7	1,29
5	8,9	0,3	8,6	12,4	1,44
6	7,7	0,1	7,6	12,3	1,62
7	5,7	0	5,7	9,7	1,70
8	13,4	0	13,4	24,7	1,84

Naar man ser bort fra den første Analyse, viser de øvrige, at der findes mellem 1 og 2 komplexe Rhodangrupper for hvert komplex Kromatom. Man føres herved til at antage, at disse Opløsninger indeholder Blandinger af Monorhodanokromiion og Dirhodanokromiion. At Salte af disse Ioner er uopløselige i Æter, stemmer ganske med, hvad man kunde vente; thi dissocierede Salte plejer ikke at være opløselige i Æter.

Om Tilstedeværelsen af komplex Krom i Form af skjult basiske Salte. Aarsagen til, at der i den første Analyse er fundet et Forhold mellem det komplexe Rhodan og Krom, der er mindre end 1, kan med god Grund søges i, at der i denne Opløsning findes betydelige Mængder af skjult basisk Krom. I min Disputats er paavist, at der ved Opvarmning af opløste Hexaquokromisalte (Klorid og Nitrat) dannes skjult basiske Kromiforbindelser i betydelig Mængde, idet samtidig Syre frigøres. Nu er der netop i Nr. 1 en betydelig Mængde alunfældeligt Krom, det

[1]) Studier over basiske Kromiforbindelser. Disputats. Kbhvn. 1908. S. 96.

[2]) Opløsningerne er vundne af de Opløsninger, hvis fuldstændige Analyse er meddelt i Tabel 18 og 19.

vil sige Hexaquokrom, tilstede, og følgelig maa der være dannet skjult basisk Krom i forholdsvis stor Mængde i denne Opløsning. En Del af det komplexe Krom er altsaa ikke Rhodanokrom, men skjult basisk Krom, og derved bliver det sandsynligt, at Rhodanokromikomplexerne ogsaa i denne Opløsning indeholder mellem 1 og 2 Rhodangrupper pr. Kromatom. Vi vil senere i denne Afhandling komme tilbage til Dannelsen af skjult basisk Krom i opvarmede Kromsaltopløsninger.

Monorhodano- og Dirhodanokomplexernes Sammensætning og Egenskaber. Det er ikke lykkedes at finde en Syrerest, som med Monorhodanokromi- eller Dirhodanokromiionen danner et tungt opløseligt Salt, og det har i det hele taget ikke været muligt at fremstille Salte af disse Ioner i fast Form eller at finde en Metode til deres Adskillelse. Men det er naturligvis muligt indirekte at beregne Mængderne af dem i en Opløsning ved at bestemme det samlede Indhold af Krom og Rhodan, som findes i Form af disse Forbindelser.

Da det ikke er lykkedes at fremstille Monorhodano- eller Dirhodanokromisalte i fast Form, har det heller ikke været muligt at bestemme disse Ioners Indhold af Konstitutionsvand ved kemisk Analyse. Men der kan næppe være Tvivl om, at Monorhodanokomplexet indeholder 5 Molekyler Vand og Dirhodanokomplexet 4 Molekyler Vand, thi til den Antagelse føres man ved Analogislutninger fra andre Kromikomplexer, i hvilke Kromets Koordinationstal altid er 6. De korrekte Formler og Navne for disse Komplexer bliver derfor:

$Craq_5Rh^{++}$	$Craq_4Rh_2^{+}$
Monorhodanopentaquokromiion	Dirhodanotetraquokromiion.

Monorhodano- og Dirhodanokromisaltenes Farve er rødviolet og minder i Tone om Farven af Hexarhodanokromiationen; Farven er dog væsentlig svagere og lidt mindre rød end denne Ions Farve.

Hastighederne ved Dirhodano- og især Monorhodanokromikomplexets Dannelse og Spaltning. I sure Opløsninger er Mono- og Dirhodanokomplexerne ved almindelig Temperatur ret bestandige og sønderdeles kun ubetydelig fra Dag til Dag. Derimod spalter de som tidligere omtalt øjeblikkelig deres Rhodan fra i alkalisk Opløsning. Denne Ubestandighed i alkalisk Vædske, der genfindes hos andre Acidokromikomplexer, kan forklares ved Ubestandigheden af de under disse Omstændigheder dannede basiske Forbindelser:

$$Craq_4OHRh^{+},$$
$$Craq_3(OH)_2Rh,$$
$$Craq_3OHRh_2\ ^{1}).$$

Af Tabel 1 (S. 9) kan sluttes, at der dannes 46 % Monorhodanokrom i Løbet af 4 Døgn i 0,01 molær $[Cr(NO_3)_3 + 6NH_4Rh]$ ved 25°, naar man gør den naturlige Antagelse, at der i denne Tid endnu ikke er dannet noget videre af rhodanrigere

[1]) Sml. Kgl. Danske Vid. Selsk. Skr. (7) 4, 71—73 (1906).

Komplexer. Hvis $[CrRh]$, $[Cr]$ og $[Rh]$ betegner de molære Koncentrationer af henholdsvis Monorhodanokomplexet, det rhodanfri Krom og det ionogene Rhodan, og k_{CrRh} er Hastighedskonstanten for Monorhodanokomplexets Dannelse, saa gælder:

$$\frac{d[CrRh]}{dt} = k_{CrRh} \cdot [Cr] \cdot [Rh].$$

Rhodanionkoncentrationen $[Rh]$ varierer i de 4 Dage kun fra 0,060 til 0,056. Hvis vi for $[Rh]$ i ovenstaaende Ligning indsætter Middelværdien 0,058, faas ved Integration:

$$k_{CrRh} = -\frac{\log(1-0{,}46)}{0{,}4343 \cdot 4 \cdot 1440 \cdot 0{,}058} = 0{,}0018. \quad \text{(Tidsenhed Minut.)}$$

Hastighedskonstanten for Monorhodanokomplexets Dannelse ved 25° er altsaa 0,0018[1]).

Forholdet mellem en Forbindelses Dannelseskonstant og dens Spaltningskonstant er som bekendt lig Ligevægtskonstanten ved Forbindelsens Dannelse. Ved 50° er Ligevægtskonstanten for Monorhodanokomplexets Dannelse lig 328 (se Afsnit IV, 4). Hvis vi antager, at den har samme Værdi ved 25°, hvad der rimeligvis ikke er langt fra Sandheden (se Afsnit IV, 5), faas Hastighedskonstanten for Monorhodanokromikomplexets Spaltning ved 25° at være lig 0,0000054 Heraf kan beregnes, at ved 25° spaltes i Løbet af 1 Døgn $0{,}0000054 \cdot 60 \cdot 24 \cdot 100 = 0{,}8\,\%$ af Monorhodanokromikomplexet.

Der er ogsaa udført en Bestemmelse af Hastigheden for Monorhodanokomplexets Dannelse ved 50°. En jernfri Opløsning af Krominitrat og Kaliumrhodanid, der var 0,00985 molær Krom og 0,0093 molær Rhodan, ophededes til 50°, og deri bestemtes ved Titrering med Sølvnitrat til forskellige Tider det komplex bundne Rhodan. Tabel 4 gengiver de derved vundne Resultater:

Tabel 4.

Rhodanets Komplexbinding i 0,00985 m $Cr(NO_3)_3 + 0{,}0093$ m KRh ved 50°.

Tid	Millimolære Koncentrationer af: komplex Rhodan	ionogent Rhodan	k_{CrRh}
0 Min.	0,06[2])	9,24	0,13
35 —	0,44	8,88	0,14
115 —	1,29	7,97	0,12
255 —	2,32	6,82	0,14
455 —	3,53	5,73	(0,09)
785 —	4,46	4,84	
1605 —	5,30	4,04	
2 Døgn	5,48	3,90	
		Middel:	0,13

[1]) Nogle senere udførte Forsøg, som jeg ikke skal komme nærmere ind paa, synes at vise, at i koncentrerede Opløsninger er Konstanten mindre.

[2]) Dannet i Opløsningen, inden den blev ophedet til 50°.

Af disse Analyseresultater kan de i sidste Kolonne af Tabel 4 opførte Hastighedskonstanter beregnes. Beregningen er udført efter Formlen for en ensidig forløbende dimolekylær Proces:

$$k_{CrRh} = \frac{1}{(b-a)\,0{,}4343} \cdot \frac{\log(b-x_1) - \log(a-x_1) + \log(a-x_2) - \log(b-x_1)}{t_2 - t_1}.$$

Her er a Begyndelseskoncentrationen af Krom = 0,00985, b er Begyndelseskoncentrationen af Rhodan = 0,0093 og x_1 og x_2 er Koncentrationen af Monorhodanokromikomplexet til Tiderne t_1 og t_2. Denne Formel kan naturligvis ikke bruges i Nærheden af Ligevægtstilstanden, hvor den reciproke Proces ogsaa forløber med betydelig Hastighed, Derved forklares den lave Værdi, der er fundet for Tiden fra 455 til 785 Minutter. Middeltallet af de andre Værdier er 0,13. Da Ligevægtskonstanten ved 50° er 328, bliver Spaltningshastigheden for Monorhodanokomplexet ved 50° lig 0,00040.

3. Trirhodanotriaquokrom.

Det ligger nær at antage, at de Kromforbindelser, som kan udrystes med Æter, indeholder Komplexer med tre eller flere Rhodangrupper bundet til hvert Kromatom, og at de bestaar af det udissocierede Trirhodanokrom samt Syrer af Tetra-, Penta- og Hexarhodanokromiationerne. Denne Antagelse er blevet bekræftet ved Forsøg.

Det har ikke voldt Vanskelighed at faa skilt det udissocierede, neutrale Trirhodanokrom fra de sure Forbindelser, idet man kan benytte det Forhold, at Trirhodanokromets Fordelingskoefficient mellem Vand og Æter er uafhængig af den vandige Opløsnings Surhedsgrad, medens de komplexe Syrer kun gaar over i Æter, naar den vandige Opløsning er sur, og desto fuldstændigere, jo mere Brintion der er i Opløsningen.

Isolering af Trirhodanokrom i opløst Tilstand. Man fremstiller sig først et Raaprodukt ved at indtørre en Opløsning af Hexaquokromirhodanid i Vakuumexsikkator over Kalciumklorid. En Hexaquokromi-rhodanidopløsning fremstilledes ved at fælde Hexaquokromi-sulfatopløsning[1]) (26 g i 25 cm³ Vand) med den ækvivalente Mængde Baryumrhodanid (32 g i 30 cm³ Vand) og fraskille det udfældede Baryumsulfat ved Centrifugering. Ved Indtørring bliver Kromirhodanidopløsningen rødere og rødere, Rhodanionens Reaktion med Ferrisalte forsvinder efterhaanden mere og mere og falder tilsidst ganske bort. Ved videre Indtørring antager Opløsningen sirupagtig Konsistens, og efter kortere eller længere Tids Forløb, sikrest ved Podning, begynder der at udskille sig ganske smaa, utydelige, røde Krystaller, hvorefter det hele ret hurtig stivner til en stenhaard, mørkrød, stærkt hygroskopisk Masse, som kan pulveriseres.

Dette fuldstændig indtørrede Raaprodukt indeholder ca. 60—70 % af sit Krom i Form af Trirhodanokrom. (Se Side 17). 1 g deraf opløstes i 5 cm³ Vand og udrystedes

[1]) Hexaquokromi-sulfat, $(Craq_6)_2(SO_4)_3, 6H_2O$, faas lettest af en Opløsning af Kahlbaums Krominitrat ved at tilsætte Svovlsyre og fælde med Vinaand. Ved Omfældning faas det fuldkommen nitratfrit. Derimod indeholder det stadig det Jern, som fandtes i Krominitratet.

med 40 cm^3 Æter; derved gik næsten al Trirhodanokromet over i Æteren sammen med lidt Tetrarhodanokromiatsyre. Denne Syre gaar, om end kun i mindre Grad, over i Æteren, fordi den vandige Opløsning af Indtørringsresten paa Grund af Hydrolyse er svagt sur. For at fjærne Syren vadskedes Æterlaget 5 Gange med 5 cm^3 0,5 molær Natriumacetat og 2 Gange med 5 cm^3 Vand. Efter denne Behandling viste Æteren sig at indeholde det rene Trirhodanokromikomplex, idet Forholdet *Rh*:*Cr* blev fundet at være 3,02.

5 cm^3 Æteropløsning brugte 13,99 cm^3 $\frac{1}{20}$ n Thiosulfat (Krombestemmelse) og 7,05 cm^3 $\frac{1}{10}$ n Sølvnitrat (Rhodanbestemmelse).

10 cm^3 af Æteropløsningen sattes til 10 cm^3 Ledningsevnevand ($\varkappa = 1{,}2 \cdot 10^{-6}$), og Æteren afdestilleredes i Vakuum ved almindelig Temperatur. Derved vandtes en 0,047 molær Opløsning, hvis specifike Ledningsevne ved 14° fandtes at være $64 \cdot 10^{-6}$, stigende til $76 \cdot 10^{-6}$ i Løbet af 6 Timer. Naar 10 cm^3 Æter og 10 cm^3 Vand behandledes paa samme Maade, fik Vandet en Ledningsevne paa $1{,}4 \cdot 10^{-6}$. Af dette Forsøg beregnes den molære Ledningsevne for Trirhodanokromet til 1,36 ved 14°. Denne lille Værdi viser, at vi har at gøre med et Komplex, som ikke er elektrolytisk dissocieret. Dette stemmer med, at Opløsningen ikke giver Rhodanreaktion med Ferrisalte.

I et andet Forsøg opløstes 0,35 g indtørret Raaprodukt i 7,5 cm^3 Vand og udrystedes 3 Gange med 5 cm^3 Æter. De benyttede 15 cm^3 Æter rystedes 5 Gange med 7 cm^3 Vand og endelig tilsattes 25 cm^3 Vand, og Æteren blæstes af med en Luftstrøm. Den saaledes vundne vandige Opløsning viste sig ligeledes at indeholde udissocieret Trirhodanokrom, idet Forholdet *Rh*:*Cr* bestemtes til 3,00, og den molære Ledningsevne kun var 0,61 ved 9° i 0,015 molær Opløsning.

10 cm^3 brugte 4,50 cm^3 0,1 n Sølvnitrat (Rhodanbestemmelse) og 4,50 cm^3 0,1 n Thiosulfat (Krombestemmelse). Og den specifike Ledningsevne bestemtes 12 Minuter efter Fremstilling af Opløsningen til $9{,}14 \cdot 10^{-6}$ ved 9° stigende til $11{,}0 \cdot 10^{-6}$ i Løbet af $1^1/_2$ Time.

En Forbindelse, som ved 9° i 0,015 molær Opløsning besidder en molær Ledningsevne paa 0,61, maa være meget lidt dissocieret. Under tilsvarende Omstændigheder besidder andre trivalente, normalt dissocierede Elektrolyter molære Ledningsevner paa 250—300. Det er ikke usandsynligt, at Trirhodanotriaquokromet selv i fuldstændig ren Tilstand besidder en vis lille Ledningsevne paa Grund af, at det er en Smule hydrolytisk spaltet efter Ligningen:

$$Rh_3Cr(H_2O)_3 = Rh_3Cr(H_2O)_2\overline{OH} + \overset{+}{H}.$$

Werner har fornylig hos et komplex Kromioxalat paavist en Spaltning af denne Art.

Det er naturligvis ikke tilladeligt at forklare den forhaandenværende, lille Ledningsevne ved, at en lille Smule Rhodanion er fraspaltet; thi Opløsningen giver ikke Rhodanionreaktion med Ferrisalt.

Som allerede nævnt i Indledningen har SPERANSKY paavist, at Kromirhodanid er lidet dissocieret, idet han for dette Stof fandt molære Ledningsevner varierende mellem 6,75 og 14,16. Disse Tal viser, at hans Stof meget langt fra har været rent Trirhodanotriaquokrom.

Det krystalliserede Trirhodanotriaquokrom. Da Kromatomet ifølge de WERNER'ske Anskuelser besidder Koordinationstallet 6, maa Trirhodanokromikomplexet indeholde 3 Molekyler Konstitutionsvand. For at kunne konstatere, om dette virkelig er Tilfældet, har det sin store Interesse at fremstille denne Forbindelse i fast, krystalliseret Form. Der blev anvendt et betydeligt Arbejde paa at opnaa dette og naaedes ogsaa et, omend ikke helt godt, saa dog brugbart Resultat.

Som allerede omtalt stivner en Opløsning af Kromirhodanid utydelig krystallinsk, naar den indtørres. Et saadan indtørret, stenhaardt Præparat blev pulveriseret og derefter igen tørret 3 Dage over Kalciumklorid. Herefter viste det sig at besidde Sammensætningen $CrRh_3$, $3{,}2\,H_2O$ (0,2535 g brugte 26,8 cm^3 0,1 n Thiosulfat). Dette maa imidlertid ikke forlede en til at tro, at man her har at gøre med et nogenlunde rent Præparat af Trirhodanotriaquokrom, thi en Opløsning af Stoffet i Vand viste sig at besidde en ret betydelig Ledningsevne og indeholdt baade Krom, som slet ikke kunde extraheres med Æter (Mono- og Dirhodanokrom) og Krom, som kun kunde extraheres af sur Opløsning (Tetra- og Pentarhodanokromiat)[1]).

Den molære Ledningsevne i 0,00813 molær Opløsning ved 19° var $\mu = 9{,}5$. Og i to forskellige Præparater fandtes 21 %, henholdsvis 14 % af Kromet i en Form, som slet ikke kunde extraheres ved Æter, og 16, henholdsvis 17 % Krom, som kun kunde extraheres af sur Opløsning. Disse analytiske Resultater er dog ret usikre, idet den benyttede Arbejdsmaade var mere præparativ end analytisk.

Det blev derfor forsøgt at vinde et renere Præparat ved at indtørre ufuldstændig og slynge Moderluden fra de dannede Krystaller ved Centrifugering.

Af en Portion, der i Løbet af 8 Dage var indtørret og efter Podning delvis var krystalliseret, og som besad en Sammensætning $CrRh_3$, $5{,}6\,H_2O$, centrifugeredes 8,3 g. Det viste sig at være nødvendigt at centrifugere ret længe for at befri Krystallerne saa meget fra Moderluden, at de saa tørre ud, hvilket naturligvis skyldes Moderludens sirupagtige Konsistens og Krystallernes ringe Størrelse. Der vandtes 4,6 g Krystaller og 3,7 g Moderlud. Men baade Analyse og Ledningsevnebestemmelser viste, at man ikke havde vundet et rent Trirhodanotriaquokrom endnu, om man end havde opnaaet en vis Rensning:

	Krystaller	Moderlud
Sammensætning ifølge *Cr*-Bestemmelse	$CrRh_3$, $4{,}4\,H_2O$	$CrRh_3$, $7\,H_2O$
Molær Ledningsevne ved 0°	3,87 i 0,1 m. Opl.	7,18 i 0,0307 m. Opl.

[1]) Det har i denne Sammenhæng sin Interesse at bemærke, at alle Dobbeltsalte, bestaaende af Kationerne $Craq_6^{+++}$, $CrRhaq_5^{++}$, $CrRh_2aq_4^{+}$ sammen med Anionerne $CrRh_4aq_2^{-}$, $CrRh_5aq^{--}$, $CrRh_6^{---}$, besidder den empiriske Formel $CrRh_3aq_3$.

Efter Henstand over Kalciumklorid i to Døgn var Krystallernes Sammensætning i Følge Krombestemmelse $CrRh_3$, 3,6 H_2O og den molære Ledningsevne ved 0° i 0,1 molær Opløsning 2,96.

Disse Forsøg viser, at det maa være meget vanskeligt at fremstille det krystallinske Trirhodanokrom rent. Men man tør dog uden at være for dristig af de anstillede Forsøg drage den Slutning, at Trirhodanokromet kan krystallisere og virkelig besidder de tre Molekyler Vand fast bundet, som det maa have, for at Kromets Koordinationstal i Forbindelsen kan blive 6. Man kan derfor med god Ret kalde Forbindelsen for Trirhodanotriaquokrom.

Trirhodanotriaquokromets Egenskaber og Holdbarhed. Medens en Opløsning af Trirhodanokrom i Vand besidder en rødlig Farve, der minder om Farven af det faste, krystallinske Stof, har Opløsningen i Æter et grønligt Skær. Dette tyder paa, at Stoffet har reageret med Æteren. Denne Reaktion medfører imidlertid ikke nogen Fraspaltning af komplex bundet Rhodan, idet Forbindelsen tværtimod er særlig bestandig i Æter. Det blev saaledes iagttaget, at der i en 0,008 molær Opløsning i fugtig Æter spaltedes mindre end 1 % af Rhodanet fra i Løbet af 24 Timer ved almindelig Temperatur. (Kolorimetrisk Bestemmelse). Dette svarer til, at Hastighedskonstanten k er $< 0{,}000007$.

I vandig Opløsning er Forbindelsen lidt mere ubestandig. Saaledes fandtes kolorimetrisk, at ca. 3 % Rhodan ioniseredes i et Døgn ved almindelig Temperatur i 0,008 molær Opløsning ($k = 0{,}00002$). I Nærværelse af Sølvsalt gaar Processen ikke væsentlig hurtigere for sig; med en 0,004 molær vandig Opløsning giver Sølvnitrat intet Bundfald strax og kun svag Uklarhed i Løbet af 1 Døgn.

Medens fortyndede Syrer ikke synes at forandre Trirhodanokromets Bestandighed, sønderdeles dette Stof hurtig i alkalisk Vædske. En kortvarig Overmætning med Natriumhydroxyd ved almindelig Temperatur er i Stand til at sønderdele det kvantitativt, og alene det, at Brintionkoncentrationen trykkes tilbage ved Tilsætning af Natriumacetat, fremskynder i høj Grad Fraspaltningen af Rhodanioner, som følgende Tabel viser.

Tabel 5.

Fraspaltning af Rhodanion fra Trirhodanotriaquokrom i 0,008 molær Opløsning i 2 % Natriumacetat (0,25 m.) ved almindelig Temperatur.

Tid	1/2 Time	3/2 Timer	3 Timer	1 Døgn
fraspaltet Rh^-	9 %	26 %	50 %	100 %
k	0,0032	0,0034	0,0039	

k i Middel = 0,0035

Fraspaltningen fulgtes kolorimetrisk ved Hjælp af den Farve, som Prøver af Opløsningen antog ved Tilsætning af Ferrinitrat; og den angives i Procent af hele den tilstedeværende Rhodanmængde. I Tabellens sidste Linie er beregnet de til Omdannelsesprocenterne svarende Hastighedskonstanter (k). Idet der ved deres Beregning er benyttet Tabellens Procenttal, er der stiltiende gjort den Antagelse, at

alle tre Rhodangrupper fraspaltes samtidig, det vil sige, at Dirhodano- og Monorhodanokomplexerne i Opløsningen er meget ubestandigere end Trirhodanokromet. Gangen i de beregnede Værdier kan tyde paa, at denne Antagelse ikke er helt tilladelig.

Naar man vil forklare Hydroxylionens Indvirkning paa Trirhodanokromets Sønderdeling, maa man antage, at den bevirker Dannelsen af ubestandige basiske Hydroxoforbindelser som:

$$Craq_3Rh_3 + \overline{OH} = Craq_2Rh_3OH^{--} + H_2O$$

$$Craq_3Rh_3 + 2\overline{OH} = CraqRh_3(OH)_2^{---} + 2H_2O$$

$$Craq_3Rh_3 + 3\overline{OH} = CrRh_3(OH)_3^{---} + 3H_2O.$$

Den mulige Existens af Forbindelser af denne Art er allerede berørt Side 16.

Trirhodanotriaquokromets Fordeling mellem Æter og Vand. I Løbet af dette Arbejdes Udførelse er der gjort en Del Bestemmelser af Trirhodanokromets Fordelingskoefficient mellem Æter og Vand, da Æterextraktioner er benyttede ved Fremstillingen af Forbindelsen og ved den kvantitative Adskillelse af Rhodanokromikomplexerne fra hverandre. Det har derved vist sig, at Fordelingskoefficienten for forskellige Præparater ikke er helt den samme.

Saaledes besad et Trirhodanokrompræparat, der var vundet af indtørret Kromirhodanid, en Fordelingskoefficient paa 3,6.

$$K = \frac{C_{CrRh_3} \text{ i Æter}}{C_{CrRh_3} \text{ i Vand}} = 3{,}6.$$

Stoffet var skilt fra andre Rhodanokromikomplexer ved en systematisk gennemført Fraktionering ved Fordeling mellem Æter og Vand (Skema II, Afsnit III, 7), ved hvilken der kun var mistet meget lidt af det tilstedeværende Trirhodanokrom.

23 cm³ af Præparatet, opløst i Æter, rystedes med 25 cm³ Vand[1]; til det vandige Lag brugtes 3,11 cm³ $\frac{1}{20}$ n Thiosulfat (Krombestemmelse). Derpaa rystedes igen med 25 cm³ Vand, og dette vandige Lag brugte 2,40 cm³ $\frac{1}{20}$ n Thiosulfat, medens der tilbage i Æteren var Krom, svarende til 7,90 cm³ Thiosulfat. Heraf beregnes:

$$K = \frac{10{,}30}{3{,}11} \cdot \frac{25}{23} = 3{,}60; \quad K = \frac{7{,}90}{2{,}40} \cdot \frac{25}{23} = 3{,}58.$$

Praktisk talt samme Fordelingskoefficient, nemlig $K = 3{,}77$, fandtes for et Præparat, der var vundet af en 0,072 molær 4 Aar gammel Opløsning af Kromirhodanid ved en lignende „kvantitativ" Fraktionering.

Æterlaget paa 40 cm³ brugte 6,26 cm³ $\frac{1}{20}$ n Thiosulfat og
Vandlaget paa 40 cm³ brugte 1,66 cm³ $\frac{1}{20}$ n Thiosulfat.

[1]) Som ved alle kvantitativt gennemførte Udrystninger i dette Arbejde benyttedes ætermættet Vand og vandmættet Æter.

Et 3. Præparat blev isoleret af en Opløsning af Kromirhodanid og Kaliumrhodanid (0,05 m $CrRh_3$ + 0,5 m KRh), som havde henstaaet ved 50° i tre Dage. Ogsaa her benyttedes kvantitativ Fraktionering. For dette Præparat fandtes Fordelingskoefficienten overfor en Blanding af Eddikesyre og Natriumacetat at være 2,8 og overfor Vand 3,3.

50 cm³ Æterlag rystedes 4 Gange med 15 cm³ af en Blanding af lige Rumfang 0,1 molær Eddikesyre og 0,1 molær Natriumacetat og derpaa 2 Gange med Vand. Ved Analyser af de forskellige Lag vandtes følgende Resultater:

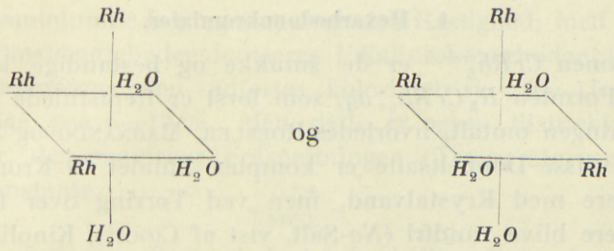
	$\frac{1}{20}$ n Thiosulfat	K	
1. Acetatblanding	0,90 cm³	2,65	2,8
2. —	0,76 —	2,85	
3. —	0,67 —	2,93	
4. —	0,61 —	2,91	
1. vandige Lag	0,49 —	3,32	3,3
2. —	0,46 —	3,24	
Æterlaget	1,70 —		

Allerede disse Præparater har givet Fordelingskoefficienter, hvis indbyrdes Afvigelser næppe kan forklares ved Forsøgsfejl; men endnu betydeligere Afvigelser viste et Præparat, som var vundet af en Indtørringsrest fra en Kromirhodanidopløsning ved Æterfraktioneringer, ved hvilke meget af Trirhodanoforbindelsen — og naturligvis fortrinsvis det i Æter tungest opløselige — var blevet tilbage i de vandige Lag sammen med de Rhodanokromikomplexer, for hvilke det blev renset. Med dette Præparat fandtes overfor Vand Fordelingskoefficienterne 4,14 og 4,69 og overfor 0,1 normal Saltsyre 4,68.

10 cm³ æterisk Opløsning af dette Præparat blev rystet først med 10 cm³ Vand, derpaa med 10 cm³ 0,1 normal Saltsyre og tilsidst igen med 10 cm³ Vand, og ved Titreringer fandtes de følgende Resultater:

	$\frac{1}{20}$ n Thiosulfat	K
1. vandige Lag. ..	5,42 cm³	4,14
0,1 m HCl	3,95 —	4,68
2. vandige Lag	3,25 —	4,69
Æterlaget	15,22 —	

Om Existensen af to isomere Former af Trirhodanotriaquokrom. Disse, lige fra 3,3 til 4,7, varierende Værdier af Fordelingskoefficienten kan tyde paa, at de fremstillede Trirhodanokrompræparater i Virkeligheden er Blandinger af to isomere Forbindelser. Efter Werner's stereokemiske Teori for Kromikomplexernes Bygning skal der netop existere to stereoisomere Forbindelser med Trirhodanotriaquokromets Sammensætning, svarende til de to følgende Figurer:



Det maa ventes, at Blandinger af Rhodanokromikomplexer, der er i kemisk Ligevægt, vil indeholde begge Former. Hvis nu disse Former besidder forskellige Fordelingskoefficienter, har man heri en Aarsag til de iagttagne Variationer i Fordelingskoefficienten. Spørgsmaalet fortjener nøjere Undersøgelse.

Trirhodanotriaquokromets Additionsforbindelse med Æter. Trirhodanokrom danner med Æter en Forbindelse, som det dog ikke er lykkedes at vinde i krystallinsk Form. Denne Forbindelses Existens fremgaar af følgende foreløbige Forsøg.

2,6 g Kromirhodanid med Sammensætning $CrRh_3$, $3{,}2H_2O$, som var vundet ved Indtørring af en Hexaquokromirhodanidopløsning (se Side 17), rystedes med 5 g vandfri Æter. Derved udvikledes saa megen Varme, at Æteren kom i Kog. 5,1 g Vædske dekanteredes over i en Digel og inddampedes i en Exsikkator med Kalciumklorid, idet Æterdampene sugedes væk med en Vandluftpumpe. Derved vandtes en grøn Sirup, som aldeles ikke lugtede af Æter. Efter nogle Dages Forløb anbragtes den grønne Sirup i et Reagensglas og rystedes med Vand. Derved fremkom igen Æterlugt, og man kunde af Vandet afdestillere ca. $^2/_3$ cm^3 Æter. Denne Mængde svarer omtrent til, at der har været bundet 3 Molekyler Æter pr. Kromatom.

Vi har nu tilbage at omtale de Rhodanokromikomplexer, som kun udrystes med Æter, naar den vandige Opløsning er gjort sur. Fordelingen af disse Forbindelser mellem Æter og Vand afhænger af Brintionkoncentrationen. Dette viser, at de Stoffer, som gaar over i Æter, maa være frie Syrer, hvis Salte er uopløselige i Æter. Som det vil blive vist, drejer det sig om Forbindelser, der indeholder Tetra-, Penta- og Hexarhodanokromikomplexer. Men Komplexer med denne Sammensætning, som er dannede ved Forening af Kromiion Cr^{+++} og Rhodanion Rh^-, maa jo netop ogsaa være negative Ioner:

$$CrRh_4^{---},\ CrRh_5^{--},\ CrRh_6^{---}.$$

Man kan kalde Saltene af disse Ioner for henholdsvis Tetra-, Penta- og Hexarhodanokromiater.

Af disse Forbindelser er Hexarhodanokromiaterne de lettest tilgængelige. Vi vil begynde med at omtale dem.

4. Hexarhodanokromiater.

Saltene af Ionen $CrRh_6^{---}$ er de smukke og bestandige komplexe Dobbeltrhodanider med Formlen R_3CrRh_6, aq, som først er fremstillede af Roesler. Det er allerede i Indledningen omtalt, hvorledes Roesler, Magnanini og Speransky har vist, at al Rhodanet i disse Dobbeltsalte er komplex bundet til Kromet. Saltene synes alle at krystallisere med Krystalvand, men ved Tørring over Kalciumklorid eller Svovlsyre kan flere blive vandfri (*Na*-Salt, vist af Cioci[1]), Kinolinsalt, se denne Afhandling II, 4). De indeholder altsaa ikke Konstitutionsvand.

Til de i det følgende beskrevne Undersøgelser blev anvendt Kaliumsaltet, $K_3CrRh_6, 4H_2O$, som fremstilledes efter Roeslers Opskrift af Kaliumkromialun og Kaliumrhodanid og rensedes ved Omkrystallisation.

Farve. Hexarhodanokromiaterne har baade i fast Form og i Opløsning en meget stærk rød Farve med et violet Skær. En Opløsning af et Hexaquokromisalt, som skal besidde samme Farvestyrke som en Hexarhodanokromiatopløsning, maa indeholde ca. 10 Gange saa meget Krom. Dette kan ses af Tabel 6, i hvilken de molære Extinktionskoefficienter for disse to Ioner er sammenstillede. Hexaquoionens Extinktionskoefficient er tidligere blevet bestemt[2]), og Hexarhodanokromiationens Extinktionskoefficient blev ved denne Lejlighed bestemt paa samme Maade.

Tabel 6.

Molære Extinktionskoefficienter ved $18° \pm 2°$

λ	0,05 m K_3CrRh_6	$Craq_6^{+++}$
730 ± 30	1,38	—
666 ± 19	9,2	2,12
626 ± 15	51,3	7,07
591 ± 12	121,2	12,35
564 ± 11	149,2	12,96
539 ± 9	119,4	9,75
519 ± 8	78,8	6,55
486 ± 6	33,6	3,26
462 ± 8	48,9	4,34
440 ± 14	95,8	8,81

Men selv om Hexarhodanokromiaterne saaledes maa siges at være meget stærkt farvede, er deres Farve dog kun svag i Sammenligning med Farven af den ækvivalente Mængde Ferrirhodanid.

Bestandighed i vandige og alkoholiske Opløsninger. Medens Hexarhodanokromiaterne i fast Form synes at være ubegrænset holdbare, er de i Opløsning, som allerede Speransky har bemærket, ret ubestandige, idet det komplexe Rhodan efterhaanden fraspaltes som Ion. Denne Proces er i høj Grad lysfølsom.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **19**, 314 (1899).
[2]) Bjerrum: Zeitschr. f. anorg. Chem. **63**, 146 (1909).

I Tabel 7 er samlet mine Iagttagelser over den Hastighed, med hvilken Rhodanet under forskellige Omstændigheder ioniseres i Kaliumhexarhodanokromiat. Bestemmelserne af Rhodanionmængden udførtes kolorimetrisk. (Se Afsnit III, 4). De er derfor kun nøjagtige paa 5—10 %. Men dette er ogsaa tilstrækkeligt, da dog de forskellige Faktorer, der paavirker Fraspaltningen (Temperatur og Lysstyrke) ikke har været holdt konstante.

TABEL 7.

Hexarhodanokromiationens Bestandighed i forskellige Opløsninger, angivet ved Antallet af ioniserede Rhodangrupper pr. Kromatom. Temp. 16°—18°.

Tid	Mørke				Spredt Dagslys i Nærheden af Vindu. Oktober					
	0,1 m	0,001 m			0,1 m		0,001 m			
	H_2O	H_2O	0,1 n HCl	0,01 n $NaOH$	H_2O	Alkohol	H_2O	0,1 n HCl	1 n HCl	Alkohol
1 Time . .	. .	. .	. .	0,25	0,12	. .	0,32	0,32	. .	0,65
2 Timer .	. .	. .	. .	0,50	. .	. .	. .	. .	. .	. .
5 „ .	0,14	0,12	0,10	0,95	0,32	0,40	1,4	1,4	1,4	1,5
12 „ .	0,32	0,32	0,28	. .	. .	. .	. .	. .	. .	. .
1 Døgn . .	0,56	0,64	0,52	2,8	0,84	. .	2,1	1,8	. .	. .
2 „ . .	0,80	1,04	0,76	4,5	1,2	. .	2,3	2,0	2,2	. .
3 „ . .	. .	1,56	1,12	. .	1,8	. .	3,4	. .	. .	. .
6 „ . .	1,92	1,64	1,44	. .	. .	. .	3,5	3,4	. .	. .
20 „ . .	2,4	3,6	2,0	6	. .	. .	. .	. .	. .	. .
5 Mndr. .	. .	4,4	. .	. .	. .	1,7	. .	. .	. .	3.7

Man ser af Tabellen, at i Mørke fraspaltes Rhodanet omtrent lige hurtig, hvad enten Opløsningen er neutral eller sur, og hvad enten den er 0,1 molær eller 0,001 molær m. H. t. Kromforbindelsen. I 5 Timer fraspaltes 0,12 Rhodanioner pr. Kromatom Hvis Fraspaltningen antages at være foregaaet efter Ligningen:

$$Cr\,Rh_6^{---} = Cr\,Rh_5^{--} + Rh^-,$$

betyder denne Angivelse, at ca. 12 % af Hexarhodanokromiatet spaltes i Løbet af 5 Timer. I 0,01 n Natriumhydroxyd spaltes i samme Tid ca. 8 Gange saa meget Rhodan fra.

Lysets Indflydelse paa Processens Hastighed er meget betydelig. I 0,001 molær Opløsning fandtes saaledes, at Processen i spredt Dagslys gik ca. 10 Gange saa hurtig som i Mørke. I 0,1 molær Opløsning var Lysets Indflydelse væsentlig mindre, sikkert fordi Opløsningen absorberede det virksomme Lys meget stærkt, saa at de yderste Lag beskyttede de indre mod Lysets Indvirkning.

I Alkohol gaar Fraspaltningen i Begyndelsen ret nær lige saa hurtig som i Vand, en Kende hurtigere; men Processen synes i Alkohol at gøre Holdt ved en langt mindre Fraspaltning end i Vand.

Hastighedskonstanter for Hexarhodanokromiationens Sønderdeling. Vi vil antage, at det første halve Ækvivalent Rhodan, der ioniseres i neutrale eller sure Opløsninger, udelukkende stammer fra Processen:

$$CrRh_6^{---} \rightarrow CrRh_5^{--} + Rh^-,$$

hvad der er meget plausibelt og bekræftes ved Undersøgelser over Pentarhodanokromiationens Bestandighed, hvorefter denne Ion i sure eller neutrale Opløsninger er over 3 Gange saa bestandig som Hexarhodanokromiationen. Ud fra denne Antagelse kan man af Begyndelseshastighederne for Hexarhodanokromiationens Sønderdeling beregne Hastighedskonstanten for denne Ions Fraspaltning af sin første Rhodangruppe. Formlen, som er bleven benyttet ved Beregningen af Konstanten, er den, som svarer til et Forløb af 1. Orden:

$$k = -\frac{\log (1-a)}{0{,}4343 \cdot t}.$$

Her er a Antallet af ioniserede Rhodangrupper pr. Kromatom, og t er Tiden i Minutter. Tabel 8 giver de efter denne Formel beregnede Enkeltværdier samt deres Middelværdier under de forskellige Omstændigheder, for hvilke Fraspaltningen er maalt.

I alkaliske Opløsninger forløber Processen rimeligvis efter Ligningen:

$$CrRh_6^{---} + 3\,OH^- = Cr(OH)_3 + 6\,Rh^-.$$

Thi de andre Rhodanokomplexer er i alkalisk Opløsning langt mindre bestandige end Hexarhodanokromiationen, og kan derfor ikke være dannede i nogen større Mængde ved Sønderdelingen. I 0,01 n Natriumhydroxyd er Hastighedskonstanten for Hexarhodanokromiationens Sønderdeling derfor beregnet efter Formlen:

$$k = -\frac{\log (1-\frac{a}{6})}{0{,}4343 \cdot t}.$$

Denne Formel er benyttet til Beregning af Konstanten endogsaa af Maalingen, hvor 4,5 Ækvivalenter Rhodan er fraspaltet, og har givet tilstrækkelig ens Værdier for hele Forløbet, hvilket viser dens Berettigelse.

Det er interessant at se, at de efter denne Formel beregnede Konstanter ikke er meget større end de Konstanter, der er beregnede for Sønderdelingen i sure Opløsninger. Hexarhodanokromiationens Bestandighed i Mørke er altsaa i Virkeligheden i ret høj Grad uafhængig af, om Opløsningen er sur, neutral eller alkalisk. Alle andre Rhodanokromikomplexer er derimod alkalifølsomme, og den store Indflydelse, som Hydroxylionen i Følge Tabel 7 besidder ved Hexarhodanokromiaternes Sønderdeling hidrører hovedsagelig fra, at det Produkt, som dannes ved Fraspaltning af den første Rhodangruppe, i sur eller neutral Opløsning er ret bestandigt, men i alkalisk Opløsning yderst ubestandigt.

Tabel 8.

Hastighedskonstanter for Hexarhodanokromiationens Sønderdeling ved 16°—18°.

I Mørke		Middeltal	I spredt Dagslys		Middeltal
0,1 m Opl. i Vand	0,00050	0,00050	0,1 m Opl. i Vand	0,0021	0,0017
— — —	0,00053		— — —	0,0013	
0,001 m Opl. i Vand	0,00043		0,1 m Opl. i Alkohol . . .	0,0017	0,0017
— — —	0,00053		0,001 m Opl. i Vand	0,0064	0,0064
0,001 m Opl. i 0,1 n *HCl* . . .	0,00035	0,00041	0,001 m Opl. i 0,1 n *HCl* .	0,0064	
— — — . . .	0,00046				
0,001 m Opl. i 0,01 n *NaOH*	0,00071	0,00060			
— — — —	0,00072				
— — — —	0,00065				
— — — —	0,00044				
— — — —	0,00048				

Dette Forhold, at Hexakomplexet i Modsætning til de øvrige Komplexer ikke spaltes væsentlig hurtigere i alkalisk Opløsning end i sur Opløsning, er en smuk Bekræftelse paa Teorien om, at Hydroxylioner virker fremskyndende paa Spaltningen ved at fremme Dannelsen af basiske Hydroxoforbindelser i Opløsningen (Side 13 og 19); thi Hexarhodanokromiatkomplexet er det eneste af Komplexerne, af hvilket der ikke kan afledes basiske Hydroxoforbindelser. Der findes jo ingen Vandmolekyler i Komplexet, som kan ombyttes eller rettere omdannes til Hydroxyl. Da Kromets Koordinationstal er 6, er der ikke Plads omkring Kromatomet til en eneste Hydroxylgruppe foruden de 6 Rhodanradikaler.

Forhold overfor Æter. Medens Hexarhodanokromiatforbindelserne i vandig og alkoholisk Opløsning viser en ret stor Holdbarhed, spaltes de i æterisk Opløsning saa hurtig, at det er vanskeligt at bestemme Reaktionshastigheden.

Forsøgene over Sønderdelingen i æterisk Opløsning vanskeliggøres ved et ganske mærkeligt Fænomen, som optræder, naar man udryster en stærkt sur Opløsning af Kaliumhexarhodanokromiat med Æter. Der danner sig da tre Lag. Underst en vandig Opløsning, øverst en fortyndet æterisk Opløsning og i Midten et lille, stærkt farvet Lag, som bestaar af en koncentreret Opløsning af Hexarhodanokromiatsyren i Æter. Naar man arbejder ved lav Temperatur og skynder sig, kan man faa skilt næsten alt Krom ud i Midterlaget.

Til Karakterisering af Forholdene kan tjene følgende Forsøg:

0,6 g K_3CrRh_6, $4H_2O$ opløstes i 10 cm³ 1 n Saltsyre, afkøledes til 0° og rystedes med 10 cm³ Æter. Derved dannedes tre Lag. Et næsten ufarvet Æterlag, et vandigt Lag med tydelig om end svag rød Farve og endelig et uigennemsigtigt, rødt, æterisk Midterlag, som indeholdt næsten alt Kromet og vejede 2 g.

For at der skal dannes et Midterlag, maa den vandige Opløsning besidde en vis Surhedsgrad, der er desto højere, jo mindre Hexarhodanokromiat der er tilstede.

Med 0,3 g K_3CrRh_6, $4H_2O$ i 10 cm³ Saltsyre og 10 cm³ Æter faar man intet Midterlag ved Anvendelse af 0,5 n Saltsyre, men allerede med 1 n Saltsyre er Midterlaget saa stort, at ca. 3/4 af Kromet findes deri.

Med 0,13 g K_3CrRh_6, $4H_2O$ i 10 cm³ 1,5 n Svovlsyre og 10 cm³ Æter faas intet Midterlag, men med 0,4 g K_3CrRh_6, $4H_2O$ i 10 cm³ 1,5 n Svovlsyre og 10 cm³ Æter faas allerede et betydeligt Midterlag (som forsvinder i Løbet af 5 Minutter ved Rystning).

En lignende Dannelse af 3 Lag som den her iagttagne finder som bekendt Sted ved Rystning af Fosforwolframsyre eller Silikowolframsyre i vandig Opløsning med Æter.

Faseloven udsiger, at naar et Stof ved Rystning med Æter og Vand danner tre Lag, saa er de tre Lags indre Sammensætning uafhængig af Blandingsforholdet mellem de tre Komponenter, altsaa af om vi ryster med meget eller lidt Æter og Vand; thi et System med 3 Komponenter og 3 Faser har ved en bestemt Temperatur og et bestemt Tryk konstante Faser. Der er imidlertid to Aarsager, som bevirker, at vi i de foran beskrevne Forsøg maa vente mere komplicerede Forhold. For det første indeholder det vandige Lag foruden Hexarhodanokromiatsyre og Æter ogsaa andre Stoffer (Saltsyre, Svovlsyre, Kaliumsalte). Systemet nærmer sig derfor kun til at forholde sig som et System med 3 Komponenter, og de fremmede Stoffer i Vandet vil bevirke, at navnlig det vandige Lags Sammensætning vil variere; men de vil næppe bevirke, at Sammensætningen af de øvrige Lag vil svinge stærkt. For det andet sønderdeles Hexarhodanokromiatsyren hurtig i æterisk Opløsning, og derfor vil man i hvert Fald kun i allerførste Øjeblik kunne prøve Rigtigheden af Faselovens Udsagn.

Der kan vel næppe være Tvivl om, at vi ved Dannelsen af de tre Lag har med et Fænomen at gøre, som staar i Forbindelse med Evnen hos de komplexe Kromirhodanider til at danne Forbindelser med Æter.

Holdbarheden i de æteriske Lag. Hexarhodanokromiatsyren bliver ikke mindre bestandig i vandig Opløsning, selv om Opløsningen mættes med Æter. Det fandtes saaledes, at en Opløsning af Kaliumhexarhodanokromiat i 1 n Saltsyre, der var mættet med Æter, ikke sønderdeltes væsentlig hurtigere end uden Æteren. Derimod maa den komplexe Syre være meget ubestandig i de æteriske Lag; thi Midterlaget forsvinder altid i Løbet af faa Minutter ved Rystning ved almindelig Temperatur, hvilket kun kan forklares ved Hexarhodanokromiatsyrens Sønderdeling.

Følgende Forsøg viser mere direkte Hexarhodanokromiatsyrens Ubestandighed i æterisk Opløsning:

0,6 g K_3CrRh_6, $4H_2O$ rystedes i spredt Dagslys med 2 cm³ 4 n Svovlsyre og 50 cm³ Æter. Derved dannedes 3 Lag. Det vandige Lag var farveløst, og Midterlaget forsvandt hurtig. Efter 10 Minutters Forløb var 1,3 Rhodangrupper pr. Kromatom fraspaltet og fandtes i Æterlaget; og næste Dag var 1,8 Rhodangrupper fraspaltet (kolorimetriske Bestemmelser).

0,6 g K_3CrRh_6, $4H_2O$, opløst i 2 cm³ 4 n Svovlsyre og 25 cm³ Æter i spredt Dagslys, gav følgende Fraspaltningshastighed:

Tid i Minutter.....	1	5	10	15	120
Rh fraspaltet pr. *Cr*....	0,5	1,5	1,8	1,8	2,2

I disse Forsøg har Fraspaltningen kunnet foregaa baade i det fortyndede og i det koncentrerede Æterlag, men Kromet har dog den meste Tid været i det fortyndede Lag. Jeg vil derfor anføre et utvetydigt Forsøg til Paavisning af Ubestandigheden i det stærkt farvede, koncentrerede Lag:

0,6 g K_3CrRh_6, $4H_2O$ opløstes i 4 cm³ 1 n Svovlsyre, og dertil sattes Æter draabevis, indtil det vandige Lag var blevet farveløst. Der var da endnu ikke dannet andet Æterlag end det koncentrerede, stærkt farvede; men desuagtet var efter nogle Minutters Forløb 1,8 Rhodangruppe fraspaltet.

Dette Forsøg viser, at det er ganske haabløst at tænke paa at fremstille Hexarhodanokromiatsyren ved at fraskille og indtørre Midterlaget. Rimeligvis er Komplexet i det stærkt farvede Midterlag mere ubestandigt end i det øverste, svagt farvede Æterlag.

Fordelingskoefficient. Jeg har søgt at bestemme Hexarhodanokromiatkomplexets Fordelingskoefficient mellem Æter og Vand ved at arbejde meget hurtig. Fordelingen maa i meget høj Grad afhænge af Brintionkoncentrationen i den vandige Opløsning. I Æteren findes nemlig den udissocierede Syre, medens Syren i Vandet er dissocieret i sine Ioner. Ifølge Massevirkningsloven maa derfor (ved fuldstændig Dissociation i den vandige Opløsning) gælde:

$$\frac{a}{b} \cdot \frac{1}{C_H{}^3} = K.$$

Her er a den molære Koncentration af Hexarhodanokomplexet i Æter og b den tilsvarende Koncentration i Vandet.

Ved Udrystning af en 0,05 molær Opløsning af Kaliumhexarhodanokromiat i Saltsyre af forskellige Styrker med lige Rumfang Æter fandtes for Forholdet a/b følgende Resultater:

	a/b	Tid, forløben inden Lagenes Adskillelse
0,1 n *HCl*.....	< 0,001	2 Min.
0,5 n *HCl*.....	0,04	1 —
1,0 n *HCl*.....	1,00	3 —

I det sidste Forsøg med 0,1 n Saltsyre var der udskilt et Midterlag. Værdien a/b bestemtes af Kromets Koncentration i øverste Æterlag og underste vandige Lag.

Disse Forsøg viser i Overensstemmelse med de teoretiske Overvejelser, at Surhedsgraden har en ganske kolossal Indflydelse paa Fordelingen. En kvantitativ Overensstemmelse med den teoretiske Formel tør ikke forventes. Dels maa Forsøgene være forvanskede paa Grund af Hexarhodanokromiatsyrens Ubestandighed i Æter, og dels er der ikke i Formlen taget Hensyn til den ufuldstændige Dissociation. Fordelingskoefficienten ligger antagelig i Nærheden af 0,3.

Karakterisering og Paavisning i Form af uopløselige Salte. Hexarhodanokromiationen danner med flere Metaller uopløselige Salte. Roesler omtaler,

at Sølvnitrat, Merkuriklorid, Merkuronitrat og Blyacetat giver Bundfald i en Opløsning af Kaliumhexarhodanokromiat. Men disse Bundfald er alle amorfe og lidet karakteristiske og egner sig ikke til Analyse af Blandinger af Tetra-, Penta- og Hexarhodanokromiater. Derimod har jeg i Pyridin- og Kinolinsaltene fundet nogle karakteristiske uopløselige Salte, der er udmærket egnede til dette Formaal.

Pyridinhexarhodanokromiat. $(C_5H_6N)_3CrRh_6$, H_2O. Naar man til en frisk Opløsning af Kaliumhexarhodanokromiat sætter et Overskud af Pyridinklorid, udfældes et smukt rødviolet Salt i Form af ganske smaa, flade Naale. Og naar man sørger for, at Opløsningen er f. Ex. 0,01 n saltsur, foregaar Udfældningen saa fuldstændig, at Opløsningen bliver farveløs.

De følgende Angivelser giver et Overblik over dette Salts Opløselighed:

10 cm³ 0,001 m K_3CrRh_6 (svagt saltsur) bliver uklar med 0,7 cm³ 1 n $C_5H_6N \cdot Cl$,
men ikke med 0,6 — —

10 cm³ 0,0006 m K_3CrRh_6 (svagt saltsur) bliver uklar med 1,1 cm³ 1 n $C_5H_6N \cdot Cl$,
men ikke med 1,0 — —

10 cm³ 0,0001 m K_3CrRh_6 (svagt saltsur) bliver ikke uklar med 2,0 cm³ 1 n $C_5H_6N \cdot Cl$.

Naar man regner med fuldstændig elektrolytisk Dissociation, faar Opløselighedsproduktet efter de to første Bestemmelser Værdierne $0{,}23 \cdot 10^{-6}$ og $0{,}5 \cdot 10^{-6}$, som ikke stemmer godt overens. Det maa imidlertid erindres, at Opløselighedsproduktet for et kvarternært Salt voxer med 4. Potens af Koncentrationen og derfor kan blive meget unøjagtig bestemt ved Forsøgene.

Ved Tilsætning af faa Draaber Vand forsvandt de fremkomne Uklarheder strax igen. Saltet viser altsaa ikke Overmætningsfænomener med Hensyn til den i disse Forsøg udfældede Fase. Men denne Fase er vistnok en instabil, lettere opløselig Form af Saltet. I hvert Fald er senere fundet, at ved Vaskning af det udfældede krystallinske Pyridinsalt med en svagt svovlsur, 0,1 normal Pyridinsaltopløsning indeholder Vaskevandet saa lidt Rhodan, at det svarer til en 0,00006 molær Opløsning af Hexarhodanokomplexet, hvilket er ca. 10 Gange mindre, end man skulde vente efter ovenstaaende Forsøg Nr. 2.

Analyse. Et Præparat, der var fældet af Kaliumhexarhodanokromiat med Pyridinklorid og derpaa vasket med Vand og lufttørret et Døgn, analyseredes med følgende Resultat:

	Ber. $(C_5H_6N)_3CrRh_6$, H_2O	Fundet
Rh	52,9 %	53,0 %
C_5H_5N	36,0 -	36,7 -

0,3200 g brugte 29,04 cm³ 0,1 n Sølvnitrat, og 0,4306 g gav ved Kogning med Natriumhydroxyd et pyridinholdigt Destillat, som brugte 20,0 cm³ 0,1 n Saltsyre ved Titrering med Methylorange som Indikator til den Farvetone, som Pyridinklorid ved en lignende Koncentation giver Indikatoren i en Standardprøve. Pyridinbestemmelsen passer ikke godt; men den benyttede Titrering af Pyridinet kan heller ikke ventes at give nogen stor Nøjagtighed.

Kinolinhexarhodanokromiat. $(C_9H_8N)_3CrRh_6$, H_2O. Dette Salt er langt tungere opløseligt end Pyridinforbindelsen. Det fældes derfor i endnu langt mindre Krystaller, hvis man ikke fælder langsomt og med meget fortyndede Opløsninger. Men iøvrigt ligner Krystallerne af de to Salte hinanden. Det er lidt mere blaaligt end Pyridinsaltet.

Til Bestemmelse af Saltets Uopløselighed anstilledes nogle Forsøg over, hvormeget Kinolinklorid man maatte sætte til meget fortyndede, svagt saltsure Opløsninger af Kaliumhexarhodanokromiat for at frembringe en Uklarhed.

100 cm³	0,0001 m	K_3CrRh_6	fordrede	0,2 cm³	1 n Kinolinsulfat
—	0,00005 m	—	—	0,3 —	—
—	0,00002 m	—	—	0,6 —	—
—	0,00001 m	—	—	0,7 —	—

Heraf ses, at man i en Kinolinsaltopløsning har et meget fintmærkende Reagens til Paavisning af Hexarhodanokromiationen.

Opløselighedsprodukterne, som kan beregnes af disse Forsøg, varierer meget stærkt, idet de er:

$$0{,}8 \cdot 10^{-12},$$

$$1{,}3 \cdot 10^{-12},$$

$$4{,}3 \cdot 10^{-12},$$

$$3{,}4 \cdot 10^{-12},$$

Som Gennemsnitsværdi kan man regne med $2 \cdot 10^{-12}$.

Analyse. Kinolinsaltet indeholder et Molekyle Vand, som det let afgiver over Kalciumklorid.

Et finkrystallinsk, lufttørret Præparat gav følgende Analyseresultater:

	Ber. $(C_9H_8N)_3CrRh_6$, H_2O	Fundet
Cr	6,45 %	6,41 %
Rh	43,05 -	43,16 -
H_2O	2,20 -	2,27 -

0,9976 g tabte over Kalciumklorid i Løbet af en Dag 0,0214 g og i Løbet af 24 Dage ialt 0,0226 g. Ved Henstand i Værelset i et Kvarterstid optoges igen 0,0017 g, men derefter optoges ikke mere i 6 Timer. Nu afvejedes en Prøve paa 0,2312 g, og hertil brugtes 17,61 cm³ 0,1 n Sølvnitrat (Rhodanbestemmelse) og 17,44 cm³ 0,05 n Thiosulfat (Krombestemmelse).

Den analytiske Anvendelse af Kinolin- og Pyridinsaltene til Paavisning og Bestemmelse af Hexarhodanokromiatkomplexet vil senere blive nærmere omtalt.

Ogsaa med Alkaloider som Kinin og Stryknin danner Hexarhodanokromiationen uopløselige Salte, men disse fældes amorft og lidet karakteristisk.

5. Pentarhodanoaquokromiater.

Pentarhodanokromiatkomplexet var det mig længe umuligt at isolere, uagtet det snart blev klart, at der i koncentrerede Kromirhodanidopløsninger ved Opvarmning dannes betydelige Mængder deraf. Men efter en Del forgæves Anstrængelser lykkedes det endelig at isolere dette Komplex ved at benytte, at Kinolin dermed danner et smukt krystalliserende, tungt opløseligt Salt. En Analyse af Kinolinsaltet viste, at det indeholdt et Molekyle Konstitutionsvand og altsaa var et Pentarhodanoaquokromiat.

Fremstilling af Kinolinpentarhodanoaquokromiat. En 0,5 molær Opløsning af Kaliumhexarhodanokromiat, som desuden var 1,5 molær m. H. t. Kaliumrhodanid (0,5 m K_3CrRh_6 + 1,5 m KRh), ophededes i to Dage til 50°. Herved indstillede der sig en kemisk Ligevægt mellem de tilstedeværende Rhodanokromikomplexer. Efter Afkøling fældedes Opløsningen med Kinolinsulfat, hvorved fremkom et Bundfald, som under Mikroskopet viste sig at bestaa af to Slags Krystaller, en hel Del smaa, der kunde minde om Kinolinhexarhodanokromiat, blandede med nogle større, smukt uddannede, kompakte Krystaller. Ved Analyse viste Bundfaldet sig at indeholde 5,45 Rhodangrupper pr. Kromatom. Da det i Følge andre Undersøgelser var bekendt, at Tetrarhodanokromiater ikke fældes af Kinolinsalte ved de anvendte Koncentrationer, kunde Bundfaldet med god Grund antages for at bestaa af Kinolinsaltene af Pentarhodano- og Hexarhodanokromiatkomplexerne, og følgelig maatte det indeholde 0,45 Dele af sit Krom som Hexa- og 0,55 Dele af sit Krom som Penta-Forbindelse. Ialt skulde herefter 39 % af det i Opløsningen tilstedeværende Krom være udfældet som Pentarhodanokromiat og 32 % som Hexarhodanokromiat.

Paa Grundlag af dette Forsøg konstrueredes følgende Fremstillingsmaade for Kinolinpentarhodanokromiatet, ved hvilken jeg gik ud fra, at dette Salt først fældedes bagefter det yderst tungtopløselige Hexarhodanokromiat.

2,95 g Kaliumhexarhodanokromiat og 1,45 g Kaliumrhodanid opløstes i Vand til 10 cm³ (0,5 m K_3CrRh_6 + 1,5 m KRh) og opvarmedes i to Dage til 50°. Efter Afkøling fortyndedes med 150 cm³ Vand og 10 cm³ fortyndet Svovlsyre (ca. 4 n) og fældedes med 5,5 cm³ 1 normal Kinolinsulfat. Af denne Mængde Kinolinsulfat kunde al det tilstedeværende Hexarhodanokromiat og desuden lidt Pentarhodanokromiat udfældes. Efter det foregaaende Forsøg skulde nemlig det tilstedeværende Hexarhodanokromiat svare til 4,8 cm³. Under Mikroskopet viste det først udfældede Salt sig at være den kendte Hexaforbindelse i ren Tilstand, medens det mod Slutningen fældede var mere storkrystallinsk og mere blaaligt. Efter at det udskilte var frafiltreret, fældedes paa ny med 10 cm³ 1 normal Kinolinsulfat. Fældningen foretoges ved langsom Tildrypning under Omrøring, og derved vandtes et blaaviolet, smukt Krystalsand, som under Mikroskopet viste sig at være ganske homogent og at bestaa af smaa, veludviklede, skarptkantede Krystalkorn. Efter at være vasket frit for Rhodanion lufttørredes Bundfaldet. Udbyttet var i lufttørret Tilstand 0,98 Gram. Hvis alle 39 % Pentarhodanokromiat i Blandingen var blevet udvundet, skulde der have været 1,21 Gram.

Ved Analyse viste det paa denne Maade fremstillede Salt sig at besidde Formlen $(C_9H_8N)_2\,CrRh_5, 2H_2O$. Af de to Vandmolekyler bortgik det ene ved Tørring over Kalciumklorid, medens det andet end ikke bortgik ved Tørring over Svovlsyre. Stoffet maa derfor opfattes som Kinolinsaltet af en Pentarhodanoaquokromiation, der krystalliserer med et Molekyle Krystalvand. At Pentarhodanokromiationen indeholder netop et Molekyle Konstitutionsvand er i Overensstemmelse med, at Kromatomets Koordinationstal er 6.

	Beregnet efter $(C_9H_8N)_2\,CrRh_5, 2\,H_2O$	Fundet I	Fundet II
Cr	8,15 %	8,12 %	
Rh	45,44 -	45,24 -	
$1\,H_2O$	2,82 -	2,02 -	2,95 %

I. 0,2028 g tabte ved Tørring over Kalciumklorid i 3 Dage 0,0041 g; ved derpaa følgende Tørring over koncentreret Svovlsyre i Vakuum en Dag tabtes intet. Efter Dekomposition med Ammoniak brugtes 15,82 cm³ 0,1 n Sølvnitrat og 18,98 cm³ 0,05 n Thiosulfat.

II. 0,4650 g tabte i Løbet af to Dage over Kalciumklorid 0,0137 g. Ved Henstand i Værelseluft viste det afvandede Salt sig meget hygroskopisk og tiltog hurtig i Vægt.

Det første Præparat af Kinolinpentarhodanoaquokromiat, som jeg havde i Hænde, var iøvrigt fremstillet ad anden Vej. Som Led i en Række Bestræbelser for at vinde et Tetrarhodanokromiat var der af Hexaquokromisulfat, Kinolinsulfat og Baryumrhodanid fremstillet en Opløsning med Bruttosammensætningen $(C_9H_8N)\,CrRh_4$; denne Opløsning indtørredes i Vakuum over Kalciumklorid. Derved udskiltes i den sirupagtige Indtørringsrest et krystallinsk Bundfald, som indeholdt mere end 4 Rhodangrupper pr. Kromatom. Det var vanskeligt at skille fra Moderluden og blev oprindelig ikke undersøgt nøjere. Men efter at have vundet Kendskab til Kinolinpentarhodanokromiatets kvalitative Egenskaber var det let at konstatere, at Stoffet hovedsagelig bestod af denne Forbindelse.

Der blev samtidig anstillet et Forsøg med Pyridin istedenfor Kinolin. Ogsaa det herved vundne krystallinske Bundfald viste sig ikke at være en Tetra-Forbindelse, idet det indeholdt 5,05 Rhodangrupper pr. Kromatom. Det har været Pyridinpentarhodanoaquokromiat i uren Tilstand.

Kinolinsaltets Opløselighed i Vand. For at faa en Forestilling om Saltets Opløselighed rystedes det med Vand, med 0,1 normal Saltsyre og med en svag Kinolinsulfatopløsning, og i de derved vundne Opløsninger bestemtes den ringe Mængde opløst Salt ved kolorimetriske Rhodanbestemmelser.

10 cm³ Vand, der i en halv Snes Minutter var rystet med 0,06 Gram Kinolinpentarhodanoaquokromiat, var 0,00006 molær m. H. t. ionogent Rhodan og 0,004 molær m. H. t. ionogent + komplex Rhodan. 10 cm³ 0,1 normal Saltsyre behandlet paa samme Maade var 0,0002 molær m. H. t. ionogent Rhodan og 0,004 molær m. H. t.

ionogent + komplex Rhodan. Og en Opløsning, der var 0,25 normal svovlsur og 0,004 normal Kinolinsulfat (0,25 n $^1/_2 H_2SO_4$ + 0,004 n $^1/_2 (C_9H_8N)_2SO_4$), blev ved lignende Behandling 0,00007 molær m. H. t. ionogent Rhodan og 0,0012 molær m. H. t. ionogent + komplex Rhodan. Hvis vi antager, at de fri Rhodanioner stammer fra en Spaltning efter Processen,

$$CrRh_5^{--} = CrRh_4^{-} + Rh^{-}$$

kan man af disse Angivelser beregne følgende molære Koncentrationer:

	$C_9H_8N^+$	$CrRh_4^-$	$CrRh_5^{--}$	L
I Vand	0,0016	0,00006	0,00074	$1{,}9 \cdot 10^{-9}$
I 0,1 n HCl	0,0016	0,0002	0,0006	$1{,}5 \cdot 10^{-9}$
I 0,25 n $^1/_2 H_2SO_4$ + 0,004 n $^1/_2 (C_9H_8N)_2SO_4$	0,004	0,00007	0,00017	$2{,}7 \cdot 10^{-9}$.

De Værdier, som af disse Forsøg beregnes for Opløselighedsproduktet,

$$L = C^2_{C_9H_8N^+} C_{CrRh_5^{--}},$$

staar opført i sidste Kolonne. Disse Værdier varierer ganske vist betydelig, men viser dog, at Opløselighedsproduktet er:

$$L = \text{ca. } 2 \cdot 10^{-9}.$$

Alle de tre Opløsninger er i 5 cm tykt Lag tydelig farvede og fældes af Kinolinsulfat. Derimod gaar der i en 0,02 normal Opløsning af Kinolinsulfat, som er 0,25 normal svovlsur, saa lidt i Opløsning, at der ikke kan ses Farve selv i tykke Lag, og Opløsningen fældes ikke af 1 normal Kinolinsulfat.

I Vinaand er Kinolinsaltet lettere opløseligt. Derimod er det uopløseligt i Æter. Ved Opvarmning med Ammoniakvand spaltes det ret hurtig under Udskillelse af Kromihydroxyd.

Fremstilling af en Opløsning af Pentarhodanoaquokromiationen. For at lære Pentarhodanoaquokromiationens Egenskaber nærmere at kende gjaldt det nu om at fremstille en Opløsning af den ved Hjælp af Kinolinsaltet. Paa Grund af at Kinolin er en svag Base og opløselig i Æter, søgte jeg først at opløse Kinolinsaltet ved at ryste det med fortyndet Natriumhydroxyd og Æter. Derved gik det ogsaa i Opløsning; men i Opløsningen var der dannet en betydelig Mængde fri Rhodanion, inden man kunde naa at faa standset Pentaforbindelsens Sønderdeling ved Overmætning med Syre.

For at undgaa at gøre Opløsningen alkalisk prøvedes det istedetfor Natriumhydroxyd at anvende syrebindende Stoffer, som ikke trykker Brintionkoncentrationen saa langt ned.

0,062 g Kinolinsalt rystedes med 1 cm^3 0,2 molær surt Natriumkarbonat, og Blandingen blev tre Gange udtrukken med 10 cm^3 Æter. Derved vandtes en klar, rød Vædske, hvis kolorimetrisk bestemte Rhodanionkoncentration viste, at 2 % af Rhodanet var blevet ioniseret. Selv Bikarbonatopløsning virker altsaa dekomponerende, og da Arbejde i Mørke og med kulsyremættet Bikarbonatopløsning ikke forbedrede

Resultatet, blev Anvendelsen deraf opgivet. Derimod naaedes Formaalet ved at benytte en Blanding af Natriumacetat og Eddikesyre som syrebindende Middel.

0,124 Gram Kinolinsalt (tørret over Kalciumklorid) rystedes i en Skilletragt ved ganske svagt kunstigt Lys med 6 cm^3 Acetatblanding (20 cm^3 0,1 n Eddikesyre + 80 cm^3 0,1 n Natriumacetat) og 50 cm^3 Æter. Derved opløstes det paa enkelte Fnug nær. Opløsningen vaskedes derpaa med 50 cm^3 Æter, der tilsattes 0,8 cm^3 0,1 normal Saltsyre og fortyndedes op til 20 cm^3 med Vand. Hele Behandlingen udførtes paa 10 Minutter. Den kolorimetriske Bestemmelse af Rhodanionkoncentrationen i denne Opløsning viste, at denne var yderst lille. Højst 0,12 % af hele Rhodanmængden kunde være ioniseret, hvilket svarer til, at højst 0,6 % af Pentarhodanokromiatet kunde være blevet sønderdelt.

Pentarhodanoaquokromiationens Egenskaber i Opløsning. En vandig Pentarhodanokromiatopløsning er rødviolet, og dens Farve minder meget om en Hexarhodanokromiatopløsnings. Opløst i Æter besidder den fri Syre en mere grønlig violet Farve, navnlig i fortyndede Opløsninger. Og ved Henstand bliver den æteriske Opløsning snart rent grøn, svarende til at Syren i dette Opløsningsmiddel hurtig spaltes til Tetrarhodanokromiatsyre.

En svagt sur 0,01 molær Opløsning af Natriumpentarhodanoaquokromiat fældes ikke af 1 normal Pyridinklorid. Derimod fældes den krystallinsk af Kinolinsalte. Ved hurtig Fældning uden Gnidning med en Spatel faas dog først Oliedraaber, der imidlertid snart krystalliserer. Opløsningen giver amorfe, fnuggede Bundfald med selv svage Opløsninger af Kinin-, Cinkonin-, Kinidin- og Strykninsalte. Sølvnitrat fælder strax et amorft Sølvsalt, der er hvidt med rødligt Skær, og som strax omdannes, naar det overhældes med fortyndet Ammoniakvand, i Modsætning til Sølvhexarhodanokromiat, der i Følge Roesler ikke paavirkes af Ammoniakvand.

Pentarhodanoaquokromiationens Bestandighed i Opløsning. Med den vundne Opløsning anstilledes en Række Forsøg over Pentarhodanoaquokromiationens Bestandighed.

De Opløsninger, hvis Sønderdeling undersøgtes, var følgende:

1) Den direkte fremstillede Opløsning, hvis Sammensætning var:

0,01 m $Na_2[CrRh_5H_2O]$
0,03 m CH_3COOH
0,04 m $NaCl$.

Brintionkoncentrationen i denne Opløsning, som er 0,03 molær eddikesur, kan regnes at være: $C_H = \sqrt{C \cdot K} = \sqrt{0{,}03 \cdot 0{,}18 \cdot 10^{-4}} = 0{,}73 \cdot 10^{-3}$,

idet K = Eddikesyrens Dissociationskonstant = $0{,}18 \cdot 10^{-4}$.

2) En Opløsning:

0,005 m $Na_2[CrRh_5H_2O]$
0,015 m CH_3COOH
0,015 m $NaCH_3COO$
0,02 m $NaCl$,

som vandtes ved Tilsætning af 0,6 cm³ 0,1 molær Natriumacetat og 1,4 cm³ Vand til 2 cm³ af 1).

Brintionkoncentrationen i denne Opløsning maa omtrent være lig Eddikesyrens Dissociationskonstant:

$$C_H = 0{,}18 \cdot 10^{-4}.$$

3) En Opløsning, der var:

0,005 m $Na_2[CrRh_5H_2O]$
0,015 m $NaCH_3COO$
0,02 m $NaCl$
0,035 m $NaHCO_3$

Den vandtes ved Tilsætning af 1 cm³ 0,2 molær surt Natriumkarbonat og 1 cm³ Vand til 2 cm³ af 1).

Brintionkoncentrationen i denne Opløsning kan ikke nøjagtig angives, da den afhænger af, hvormeget fri Kulsyre der er i Opløsningen. I en Opløsning af surt Natriumkarbonat er Brintionkoncentrationen ca. $4 \cdot 10^{-9}$. Paa Grund af Kulsyren, der er frigjort ved Karbonattilsætningen, er den antagelig lidt større i den foreliggende Opløsning:

$$C_H = \text{ca. } 10^{-8}.$$

4) En Opløsning, der vandtes ved Tilsætning af 1 cm³ af 1) til 10 cm³ Ferrinitratopløsning, der var ca. 0,1 n salpetersur:

$$C_H = \text{ca. } 10^{-1}.$$

5) En æterisk Opløsning, som vandtes ved at ryste 1 cm³ af 1) med 1 cm³ 1 normal Svovlsyre og 5 cm³ Æter. Derved maa ca. 90% Pentarhodanoaquokromiat være gaaet over i Æteren (se Side 36).

Resultaterne af Undersøgelserne over disse Opløsningers Bestandighed er samlede i Tabel 9.

TABEL 9.

Fraspaltning af Rhodanion fra Pentarhodanoaquokromiat ved 16°—18°.

Opløsning 1 i Mørke $C_H = 0{,}73 \cdot 10^{-3}$		Opløsning 2 i Mørke $C_H = 0{,}18 \cdot 10^{-4}$		Opløsning 3 i Mørke $C_H = \text{ca. } 10^{-8}$		Opløsning 4 i spredt Dagslys $C_H = \text{ca. } 10^{-1}$		Opløsning 5 i Mørke æterisk	
Tid	*Rh* pr. *Cr*	Tid	*Rh* pr. *Cr*	Tid	*Rh* pr. *Cr*	Tid	*Rh* pr. *Cr*	Tid	*Rh* pr. *Cr*
strax	< 0,006	2 Timer	0,04	2 Min.	0,06	20 Min.	0,05	7 Min.	0,3
2 Timer	0,02	2 Døgn	0,48	10 —	0,9	1 Time	0,1	20 —	0,8
6 —	0,05	4 —	1,0	16 —	1,0	2 —	0,2	1 Time	0,9
4 Døgn	0,48			30 —	1,4	5 —	0,5	4 —	1,2
7 —	0,7								
17 —	1,6								

Alle Bestemmelserne af det ioniserede Rhodan udførtes kolorimetrisk.

Hastighedskonstanter for Pentarhodanoaquokromiationens Sønderdeling. Hvis man antager, at det første halve Ækvivalent Rhodan, som ioniseres, udelukkende stammer fra Processen,

$$CrRh_5^{---} = CrRh_4^{--} + Rh^-,$$

kan man paa lignende Maade, som det S. 24 blev gjort for Hexarhodanokromiationens Vedkommende, beregne Hastighedskonstanter for Pentarhodanoaquokromiationens Sønderdeling. Tabel 10 giver de derved vundne Tal.

Tabel 10.

Hastighedskonstanter for Pentarhodanoaquokromiationens Sønderdeling ved 16°—18°.

Opløsning Nr.	1	2	3	4	5
C_H	$0.73 \cdot 10^{-3}$	$0{,}18 \cdot 10^{-4}$	ca. 10^{-8}	ca. 10^{-1}	Æteropløsning
Belysning	Mørke	Mørke	Mørke	Spredt Dagslys	Mørke
Hastighedskonstanter	0,00017	0,00034	0,006	0,0026	0,005
	0,00014	0,00023	0,020	0,0018	
	0,00011		0,014	0,0019	
			0,011		
Afrundet Middelværdi	0,00014	0,0003	0,013	0,002	0,005

Kun ved Beregningen af Processen i Bikarbonatopløsningen er benyttet en anden Antagelse. I denne alkalisk reagerende Opløsning er Processen sikkert ikke standset ved Tetrarhodanokromiat, men man maa snarere regne med, at alt Rhodanet i det spaltede Pentarhodanokromiat er blevet ioniseret. Under denne Antagelse bliver Spaltningsgraden 5 Gange mindre end de i Tabel 9 anførte Tal. De i Tabel 10 for Opløsning 3 beregnede Konstanter er beregnede ud af denne Antagelse, og der er beregnet Konstanter ogsaa af de Bestemmelser, hvor mere end 0,5 Rhodanradikaler er fraspaltet pr. Kromatom.

Det fremgaar af Forsøgene, at Pentarhodanoaquokromiationen i sure Opløsninger i Mørke er ret bestandig. Naar Opløsningens Brintionkoncentration er ca. 0,001, varer det i Mørke fire Dage, inden Halvdelen er spaltet. Men naar Brintionkoncentrationen bliver lavere, gaar Spaltningen hurtigere, og naar Vædsken faar alkalisk Reaktion meget hurtigere.

Hvis det spaltede Pentarhodanokromiat i Virkeligheden ikke strax mister alle sine 5 Rhodanradikaler i Bikarbonatopløsningen, er Konstantens virkelige Værdi i denne Opløsning større end Tabellens, men allerede Tabellens Værdier er ca. 100 Gange større i denne svagt alkaliske Opløsning end i den svagt sure Opløsning; dette viser, at Pentarhodanokromiationen i Modsætning til Hexarhodanokromiationen er langt mindre bestandig i alkalisk Vædske end i sur Vædske.

Spredt Dagslys gør i sure Opløsninger Spaltningen over 10 Gange hurtigere end i Mørke. Og endelig maa bemærkes, at Pentarhodanoaquokromiatsyren i Æter er langt ubestandigere end i Vand.

Af Tabel 7 Side 23 over Rhodanets Fraspaltning fra Hexarhodanokromiationen kan ogsaa uddrages Slutninger om Pentarhodanokromiationens Bestandighed. Naar man saaledes sammenligner Fraspaltningen, der i Mørke er fundet for de to Opløsninger i Vand, med Fraspaltningen i 0,1 n Saltsyre, ses, at det 2. Ækvivalent Rhodan fraspaltes lidt hurtigere i Vand end i den saltsure Opløsning. Heraf kan man slutte, at Pentarhodanokromiationen i saltsur Opløsning er lidt mere holdbar end i Vand.

Fordelingskoefficient. Angaaende Fordelingen af Pentarhodanoaquokromiat mellem Vand og Æter er der kun udført kvalitative Forsøg; men disse viser dog, at Fordelingskoefficienten K maa ligge i Nærheden af 4. Fordelingskoefficienten er defineret ved:

$$K = \frac{a}{b.\ C_H^2},$$

hvor a er Kromiatets molære Koncentration i Æteren og b i Vandet. Tabel 11 oplyser om, hvorledes Fordelingen mellem Æter og Vand varierer med den vandige Opløsnings Brintionkoncentration, for saa vidt som man kan bedømme det efter Lagenes Farve.

Tabel 11.

Pentarhodanoaquokromiatets Fordeling mellem Æter og Vand, bedømt ved Hjælp af Lagenes Farve.

Vandets Syreindhold	Vandets Brintionkoncentration	Æterlagets Farve
0,05 n *HCl*	0,05	ufarvet
0,1 n *HCl*	0,09	næsten ufarvet
0,5 n H_2SO_4	0,26	blaaviolet, en Del svagere farvet end Vandlaget
1,0 n H_2SO_4	0,5	Æterlag og Vandlag lige stærkt farvede
2,0 n H_2SO_4	0,9	blaaviolet, betydelig stærkere farvet end Vandlaget.

6. Tetrarhodanodiaquokromiater.

Vi har nu tilbage at omtale de Forbindelser, der indeholder fire komplex bundne Rhodangrupper ved hvert Kromatom. Det er ikke lykkedes at fremstille nogen veldefineret fast Forbindelse af denne Art, men vel at vinde Opløsninger, der indeholder deres Krom og Rhodan i Form af en saadan Tetraforbindelse.

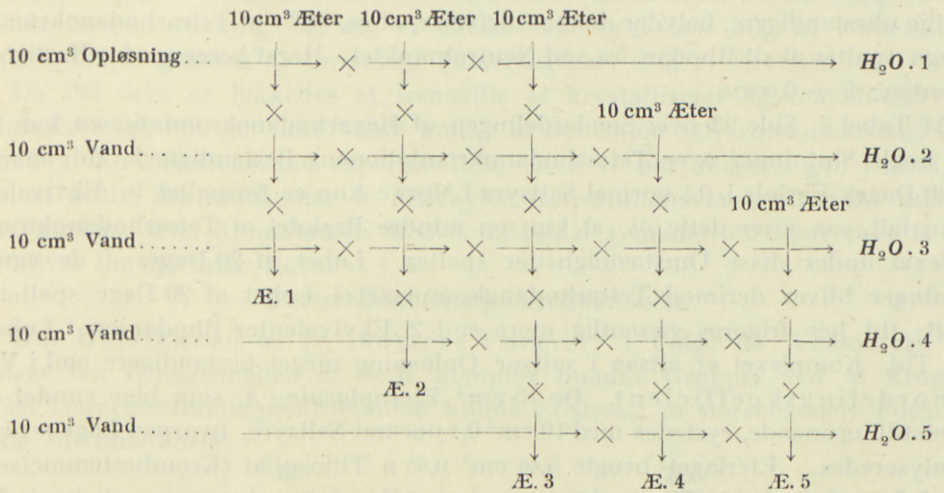
Fremstilling af en Opløsning af Tetrarhodanokromiatsyren. Det er tidligere (S. 17) omtalt, at man ved Indtørring af en Hexaquokromirhodanidopløsning kan vinde en fast Indtørringsrest, der indeholder ca. $^2/_3$ af sit Krom som Trirhodanotriaquokrom, medens Resten er til Stede i Form af rhodanrigere og rhodanfattigere Komplexer. Den nøjere Undersøgelse af denne Indtørringsrest har vist, at dens rhodanrigere Komplexer næsten udelukkende bestaar af Tetrarhodanokromiat; og da Resten endvidere ikke indeholder ionogent Rhodan, er den trods sit forholdsvis ringe Indhold af Tetrarhodanokromiat (ca. 15 %) det bedst egnede Udgangsmateriale til Fremstilling af Tetrarhodanokromiatsyren. Thi Pentarhodanokromiater og ionogent Rhodan (Rhodanbrinte) er de Forbindelser, som det er sværest at skille fra Tetrarhodanokromiater.

Isolationen af Tetrarhodanokromiatet blev gennemført paa to forskellige Maader. Grundlaget for begge Metoder var det Forhold, at man ved Extraktion med Æter uden at have tilsat Syre hovedsagelig udtrækker Trirhodanokromet, men ved Extraktion med Æter efter Syretilsætning baade Trirhodanokrom og Tetrarhodanokromiatsyren.

1. Fremstillingsmaade. Den vandige Opløsning af 1 Gram Indtørringsrest opløstes i 10 cm³ 1 normal Svovlsyre og rystedes med lige Rumfang Æter, hvorpaa Æterlaget fraskiltes og behandledes med 5 cm³ 1 normal Natriumacetat.

Derpaa fraskiltes Acetatopløsningen, gjordes sur med 5 cm³ Svovlsyre (ca. 4 n) og rystedes med 10 cm³ Æter. I Æterlaget er nu samlet en væsentlig Del af det forhaandenværende Tetrarhodanokromiat sammen med en mindre Del af Trirhodanokromet. Og ved fire Ganges Gentagelse af de to sidste Processer — Behandling af Æteropløsningen med Natriumacetat og derpaa af Natriumacetatopløsningen med Svovlsyre + Æter — vandtes 10 cm³ grøn, æterisk Opløsning, som ved Analyse viste sig at indeholde Tetrarhodanokromiatsyren (Opløsning A). ($Rh : Cr = 3{,}97$. Angaaende Analysen se under Fordelingskoefficient S. 38).

2. Fremstillingsmaade. Ca. 0,2 g indtørret Kromirhodanid opløstes i 10 cm³ Vand og fraktioneredes ved Fordeling mellem Æter og Vand efter følgende Skema:



Herved gik al Trirhodanokromet over i de fem æteriske Lag, der i Skemaet betegnes med Æ. 1, Æ. 2, Æ. 3, Æ. 4 og Æ. 5, medens Tetrarhodanokromiatet fandtes i de vandige Lag, H_2O. 1, H_2O. 2, H_2O. 3, H_2O. 4, H_2O. 5, dog navnlig i de første. De fire første vandige Lag samledes, gjordes stærkt sure med Svovlsyre og blev udtrukne med 50 cm³ Æter. Derved vandtes en grøn, æterisk Opløsning (B) af Tetrarhodanokromiatsyren. En vandig Opløsning af Syren, der blev vundet ved at blande en Del af B med Vand og blæse Æteren af med en Luftstrøm, viste sig at være rødviolet.

Holdbarhed. I Modsætning til de to rhodanrigere Kromiatsyrer er Tetrarhodanokromiatsyren i Æteropløsning ret bestandig.

Den ovenfor vundne Opløsning B, som i Følge Krombestemmelse var 0,00197 molær, viste sig baade strax og næste Dag at være svagere end 0,0001 molær med Hensyn til ionogent Rhodan (kolorimetrisk Bestemmelse). Deraf følger, at der i hvert Fald

spaltes mindre end 5 % af Tetrarhodanokromiatsyren pr. Døgn i æterisk Opløsning. (Hastighedskonstanten $k < 0{,}00003$).

I vandige Opløsninger varierer Bestandigheden med Brintionkoncentrationen paa lignende Maade, som det er Tilfældet med de rhodanrigere Kromiater. I sur Opløsning er Holdbarheden ret stor. Saaledes fandtes i et Forsøg 8 % spaltet til Rhodanion og Trirhodanokrom i Løbet af 1 Døgn, medens et andet Forsøg viste, at mindre end 5 % var blevet spaltet. Til disse Tal svarer Hastighedskonstanterne $k = 0{,}00006$ og $k < 0{,}00004$. (Disse Forsøg ligesom de øvrige over Tetrarhodanokromiaters Holdbarhed anstilledes ikke i Mørkekammer). I en svagt eddikesur Opløsning af Natriumacetat:

$$0{,}002 \text{ m } CH_3COOH + 0{,}25 \text{ m } CH_3COONa, \text{ i hvilket } C_H = \text{ca. } 10^{-6{,}6},$$

fraspaltedes ca. 30 % af hele Rhodanmængden i det tilstedeværende Tetrarhodanokromiat i Løbet af 1 Døgn. Da under disse Omstændigheder Trirhodanokrom er væsentlig ubestandigere, betyder denne Angivelse, at ca. 30 % af Tetrarhodanokromiatet i 1 Døgn spalter al sit Rhodan fra ved Neutralpunktet. Heraf beregnes for Hastighedskonstanten: $k = 0{,}00025$.

Af Tabel 7, Side 23 over Sønderdelingen af Hexarhodanokromiationen kan man drage nogle Slutninger over Tetrarhodanokromiationens Bestandighed; thi naar der efter 20 Dages Forløb i 0,1 normal Saltsyre i Mørke kun er fraspaltet to Ækvivalenter Rhodan ialt, saa viser dette os, at kun en mindre Brøkdel af Tetrarhodanokromiatkomplexet under disse Omstændigheder spaltes i Løbet af 20 Dage. I de vandige Opløsninger bliver derimod Tetrarhodanokomplexet i Løbet af 20 Dage spaltet betydeligt; thi her frigøres væsentlig mere end 2 Ækvivalenter Rhodanion i Løbet af denne Tid. Komplexet er altsaa i saltsur Opløsning meget bestandigere end i Vand.

Fordelingskoefficient. De 10 cm³ Æteropløsning A, som blev vundet efter 1. Fremstillingsmaade, rystedes med 10 cm³ 0,1 normal Saltsyre, hvorpaa Lagene skiltes og analyseredes. Æterlaget brugte 5,68 cm³ 0,05 n Thiosulfat (Krombestemmelse) og 3,76 cm³ 0,1 n Sølvnitrat (Rhodanbestemmelse). Heraf kan beregnes, at der i Æterlaget er 3,97 Rhodangrupper pr. Kromatom. Det vandige Lag brugte 6,58 cm³ 0,05 n Thiosulfat ved Krombestemmelsen. Heraf er Fordelingskoefficienten K beregnet efter Ligningen:

$$K = \frac{a}{b \cdot \alpha \cdot C_H},$$

hvor a og b betegner Koncentrationerne af Tetrarhodanokromiat i henholdsvis Æter og Vand, og α er Tetrarhodanokromiatsyrens Dissociationsgrad i den vandige Opløsning. $a : b$ er lig $5{,}68 : 6{,}58$, α kan sættes lig 0,91 (Dissociationsgraden af Saltsyre ved Opløsningens Brintionkoncentration), og C_H er lig 0,91 $(0{,}1 + 0{,}011)$. Ved Indsætning af disse Værdier faas:

$$K = \frac{5{,}68}{6{,}58 \cdot 0{,}111 \cdot 0{,}91^2} = 9{,}4.$$

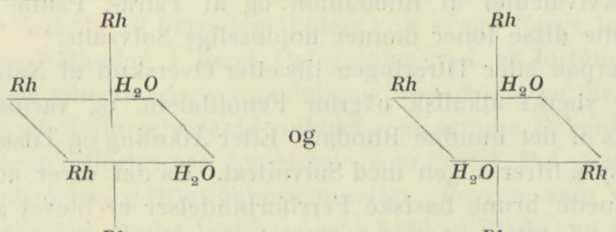
Denne Værdi er kun ca. 1½ Gang større end Rhodanbrintens Fordelingskoefficient, som i et endnu ikke publiceret Arbejde er bestemt at være lig 6. Det vilde derfor være et yderst langsommeligt Arbejde at skille disse to Syrer fra hinanden ved Fordeling mellem Æter og Vand. Dette er Grunden til, at man ved Fremstilling af Tetrarhodanokromiatsyren maa benytte et Raaprodukt, som ikke indeholder ionogent Rhodan.

Om Tetrarhodanokromiater i fast Form. Af en nogenlunde koncentreret, sur Tetrarhodanokromiatopløsning (f. Ex. 0,02 molær eller stærkere) udfældes ved Tilsætning af en rigelig Mængde 1 normal Kinolinsulfat et olieagtigt Kinolinsalt; men Olien gaar let i Opløsning i Vand, idet den meddeler Vandet en tydelig violet Farve, og fortyndede Opløsninger fældes slet ikke af Kinolinsalte. Derimod fælder Alkaloidsalte, som f. Ex. Kininklorid og Strykninnitrat, selv meget fortyndede sure Opløsninger. Bundfaldet er næsten hvidt med blaaligt Skær og fnugget, men viser under Mikroskopet dog et svagt krystallinsk Udseende. Bundfaldet fældes imidlertid med vexlende Sammensætning, og det er endnu ikke lykkedes mig at vinde Klarhed over dets Natur gennem de foreløbige Undersøgelser, som er foretaget.

Da det ikke er lykkedes at fremstille et krystalliseret og veldefineret Tetrarhodanokromiat, har det ikke været muligt at bestemme Tetrarhodanokromiationens Indhold af Konstitutionsvand experimentelt. Men vi har alligevel god Grund til at mene, at denne Ion indeholder to Molekyler Konstitutionsvand, eftersom dette bør være Tilfældet, hvis Kromatomets Koordinationstal i denne Ion skal være 6. Herefter bliver Ionens fulde Navn:

Tetrarhodanodiaquokromiationen.

Om Existensen af to isomere Former. I Følge de WERNER'ske Forestillinger om Beliggenheden af de 6 komplex bundne Grupper ved et Kromatom maa en Tetrarhodanodiaquokromiation kunne existere i to stereoisomere Former, en cis- og en trans-Form:



cis-Form trans-Form

Der er ikke med Sikkerhed iagttaget Forhold, hvorved Existensen af disse to Isomere paavises; men der er iagttaget Antydninger af, at der i indtørret Kromirhodanid findes noget Tetrarhodanokromiat, som gaar lettere over i Æter end det, som fandtes i Opløsning A, og som besad Fordelingskoefficienten 9,4.

III. Analysemetoder.

1. Titrimetrisk Krombestemmelse.

Ved de mange Krombestemmelser, som er udførte til dette Arbejde, er Kromet stedse titreret med Thiosulfat efter Iltning til Kromat med Brintoverilte i alkalisk Vædske, Bortkogning af Brintoverilten og Tilsætning af Saltsyre og Kaliumjodid[1]).

Fremgangsmaaden var i sine Enkeltheder følgende. Hvis Stoffet, som skulde analyseres, indeholdt Rhodan, iltedes dette først ved Tilsætning af Salpetersyre og Inddampning til Tørhed paa Vandbad i en Porcellænsskaal. Derpaa bragtes Resten ved Hjælp af 50—100 cm^3 Vand over i en 300 cm^3 konisk Kolbe, der tilsattes 10 cm^3 20 % Kaliumhydroxyd og 10 cm^3 3 % Brintoverilte, ophededes til Kogning og kogtes i ca. 10 Minutter for at sønderdele Overskuddet af Brintoverilte (Ophedning paa Vandbad selv i lang Tid var ikke tilstrækkeligt). Efter Afkøling fortyndedes med Vand til ca. 150 cm^3, der tilsattes 10 cm^3 stærk Saltsyre samt lidt Kaliumjodid og titreredes med 0,05 normalt Thiosulfat. Thiosulfatopløsningen blev indstillet paa Kaliumdikromat. Naar der kun var en ringe Mængde Krom tilstede, halveredes Mængderne af alle de anvendte Reagentier.

2. Titrering med Sølvnitrat før og efter Behandling med Natriumhydroxyd.

Det er med lidt Øvelse muligt at udføre en brugelig Volhardtitrering i en Opløsning, som indeholder komplexe Kromirhodanider. Ganske vist virker disses rødligviolette Farve forstyrrende; men naar man arbejder med en rigelig Mængde Ferrinitrat som Indikator, lyser dog den kraftige rødbrune Ferrirhodanidfarve tilstrækkelig igennem i fortyndede Opløsninger. Ved Volhardtitreringen faar man bestemt det samlede Antal Ækvivalenter af Rhodanion og af Tetra-, Penta- og Hexarhodanokromiation, idet alle disse Ioner danner uopløselige Sølvsalte.

Naar man derpaa efter Titreringen tilsætter Overskud af Natriumhydroxyd, saa Vædsken reagerer stærkt alkalisk overfor Fenolftalein, og varmer op til henimod Kogning, fraspaltes al det bundne Rhodan. Efter Afkøling og Tilsætning af Overskud af fortyndet Svovlsyre titreres igen med Sølvnitrat. Da det varer noget, inden de ved Ophedningen dannede brune basiske Ferriforbindelser er blevet affarvede af Svovlsyren, maa man vente lidt med at føre Titreringen til Ende, men det er bedst hurtig at tilsætte et lille Overskud af Sølvnitrat for at hindre, at noget Rhodanion skal iltes af det tilstedeværende Ferrisalt. Ved denne anden Titrering faar man bestemt, hvormeget Rhodan der findes i Form af Mono-, Di- og Trirhodanokromforbindelser samt for hvert Molekyle Tetra-, Penta- og Hexarhodanokromiat tre Rhodangrupper. Det samlede Forbrug af Sølvopløsning ved de to Titreringer giver os naturligvis det samlede Indhold af Rhodan.

[1]) Weinland, Zeitschr. f. anorg. Chem. **49**, 165 Note (1906).

Ved de enkelte Sølvtitreringer faar man ikke umiddelbart bestemt Mængden af et enkelt Stof. Men disse Titreringer kan ikke desto mindre give Oplysninger af betydelig Værdi. De er navnlig benyttede til Bestemmelse af Mængden af komplex bundet Rhodan i Opløsninger, af hvilke Tri-, Tetra-, Penta- og Hexarhodanokromiforbindelserne i Forvejen var blevet fjærnede ved Udtrækning med Æter. Ved mine første Maalinger er de benyttede i videre Omfang, men da det er vanskeligt at udføre den første Titrering med nogen stor Nøjagtighed i Opløsninger med rhodanrige Komplexer, har jeg ved mine senere Undersøgelser strøget Anvendelsen af denne Analysemetode i andre Tilfælde.

3. Bestemmelse af Krom og Rhodan i samme Prøve af et komplex Kromirhodanid.

Den benyttede Fremgangsmaade bestaar i at fælde Kromet ud som Hydroxyd i alkalisk Vædske og derpaa titrere Kromet i Bundfaldet og Rhodanet i Filtratet.

Forbindelsen sønderdeles ved Opvarmning paa Vandbad med rigeligt Vand og et lille Overskud af Ammoniak. Navnlig for Hexarhodanokromiatforbindelsernes Vedkommende tager Sønderdelingen en vis Tid. Man kan se, naar Sønderdelingen er forbi, da Vædsken saa er bleven ganske farveløs, og det udfældede graagrønne Kromihydroxyd samler sig. Derpaa filtreres fra, og Skaal og Bundfald vaskes nogle Gange med varmt Vand, indtil Vaskevandet er rhodanfrit. I Filtratet titrerer man Rhodanet med 0,1 eller 0,05 normal Sølvnitrat efter VOLHARD. Kromihydroxydet paa Filtret samt det, som har sat sig fast paa Skaalen, hvori der blev dekomponeret, opløses i lidt kogende fortyndet Saltsyre, hvad der plejer at gaa let. I Opløsningen titreres Kromet som sædvanlig med 0,05 normal Thiosulfat.

Naar Forbindelsen, som skulde analyseres, indeholdt Alkaloid, sønderdeltes i vandig-alkoholisk Opløsning, for at Alkaloidet ikke skulde udfældes sammen med Kromihydroxydet.

4. Kolorimetrisk Bestemmelse af ionogent Rhodan.

Paa Grund af de komplexe Kromirhodaniders betydelige Bestandighed i sure Vædsker og deres i Forhold til Ferrirhodanidets kun svage Farve kan man bestemme Mængden af ionogent Rhodan i deres Opløsninger ved at fortynde stærkt, tilsætte salpetersur Ferrinitratopløsning og sammenligne Prøvens Farve med den Farve, som kendte Opløsninger af Kaliumrhodanid antager ved samme Behandling.

Sammenligningen udførtes paa den Maade, som Prof. S. P. L. SØRENSEN [1]) anbefaler at benytte ved kolorimetriske Brintionbestemmelser. Prøven, som skulde undersøges, anbragtes i et Reagensglas, og det iagttoges, paa hvilken Plads i en Række af Reagensglas med Standardopløsninger det ifølge sin Farve skulde stilles. Reagensglassene, som benyttedes, besad alle samme Diameter paa nogle faa Procent nær (18,0—18,5 mm). Standardopløsningerne fremstilledes ved til 15 cm^3 fortyndet Ferrinitrat (10 cm^3 af en meget koncentreret Ferrinitratopløsning + 10 cm^3 koncentreret Salpetersyre + 1 Liter Vand) at sætte forskellige Mængder 0,002 normal Kaliumrhodanid og fortynde op til 20 cm^3 med Vand. Standardopløsningerne maatte hver Dag fremstilles paa ny, da

[1]) Medd. fra Carlsberg Laboratoriet, 8, 60 (1909).

deres Farve ikke kunde holde sig uforandret fra Dag til Dag. Kromirhodanidopløsningen, som skulde undersøges, fortyndedes sædvanlig saa meget, at de 5 cm^3, som sattes til 15 cm^3 Ferrinitrat, svarede til omkring 2 cm^3 0,002 normal Kaliumrhodanid. Naar man lavede en Række Standardprøver, hvor en følgende Prøve stadig var ca. 10 % stærkere end den foregaaende, saa kunde den Prøve, der skulde bestemmes, uden større Vanskelighed indordnes i et bestemt Mellemrum i denne Række, d. v. s. Rhodanbestemmelserne kunde udføres med en Nøjagtighed af ca. 5 à 10 %.

Naar der kun var lidt ionogent Rhodan tilstede ved Siden af meget komplex Rhodanokrom, gav Rhodanokromets Egenfarve Anledning til Vanskeligheder, og navnlig den stærkt farvede Hexarhodanokromiation virkede generende. Disse Vanskeligheder kunde dog nogenlunde overvindes ved, at man bagved Prøverne, som skulde sammenlignes, holdt Reagensglas henholdsvis med rent Vand og med Rhodanokromopløsningen, saa at man i begge Tilfælde saa gennem samme Lagtykkelse af Kromirhodanidopløsningen.

Den kolorimetriske Rhodanbestemmelse er ogsaa blevet benyttet til Bestemmelse af det samlede Rhodanindhold i meget svage Opløsninger, idet alt Rhodanet ved Kogning med Natriumhydroxyd først blev gjort ionogent.

5. Fremgangsmaade til Bestemmelse af Mængderne af de forskellige Rhodanokromikomplexer i Blandinger.

Den Fremgangsmaade, som er bleven anvendt til kvantitativ Analyse af Blandinger af komplexe Rhodanokromiforbindelser, er følgende. Først udfældes de tilstedeværende Penta- og Hexarhodanokromiater i Form af Kinolinsalte; og ved Titrering af Krom og Rhodan i det udfældede Salt bestemmes, hvormeget Pentarhodanokromiat og hvormeget Hexarhodanokromiat der har været tilstede. Derpaa skilles ved Udtrækning med Æter de øvrige Komplexer i tre Fraktioner:

1) De Komplexer, som under ingen Omstændigheder gaar over i Æter (Mono- og Dirhodanokrom sammen med det rhodanfri Krom),

2) Trirhodanokromet, som kan udtrækkes med Æter af neutral Vædske og

3) Tetrarhodanokromiatkomplexet, som kun udtrækkes af sure Opløsninger.

Mængderne af Tri- og Tetrarhodanokromet bestemmes ved Kromtitreringer i de tilsvarende Fraktioner. Og i den første Fraktion bestemmes baade Krom og komplex bundet Rhodan. Naar disse to Bestemmelser kombineres sammen med en Bestemmelse af det rhodanfri Krom ved Udfældning i Form af Kromalun, kan man beregne Mængderne af Monorhodanokrom og Dirhodanokrom.

Vi vil se lidt nøjere paa de tre Enkeltprocesser, hvoraf denne Fremgangsmaade er sammensat:

Kinolinfældningen, der giver Mængderne af $CrRh_6^{---}$ og $CrRh_5^{--}$,
Æterbehandlingen, der giver Mængderne af $CrRh_4^{-}$ og $CrRh_3$, og
Alunfældningen, der giver Mængderne af $CrRh_2^{+}$, $CrRh^{++}$ og Cr^{+++}.

6. Kinolinfældningen.

Man prøver først kvalitativt, om der overhovedet fældes noget ud med Kinolinsulfat. Hvis der intet fældes, er Hexa- og Pentarhodanokromiat ikke tilstede, og man gaar strax over til Æterbehandlingen; men i modsat Fald fælder man en passende Portion af Opløsningen med et lille Overskud af 1 normal Kinolinsulfat efter først at have fortyndet den, hvis den er mere koncentreret end 0,05 molær Krom, og endvidere gjort den sur med ca. $^1/_{20}$ Rumfang fortyndet Svovlsyre (ca. 4 n). Fældningen foretages langsomt og under Omrøring og Gnidning med en Spatel for at faa dannet et krystallinsk Bundfald. Bundfaldet frafiltreres efter kort Tids Henstand paa et hærdet Tragtfilter og vaskes rhodanfrit med en Blanding af 1 Del 1 normal Kinolinsulfat, 2 Dele fortyndet Svovlsyre og 32 Dele Vand. Derpaa sprøjtes det ned i en Skaal, og Krom og Rhodan bestemmes paa sædvanlig Vis (S. 41).

Hvis Opløsningen, som fældes, er for koncentreret og Overskuddet af Kinolinsulfat for stort, kan lidt Kinolintetrarhodanokromiat udfældes sammen med de to andre Kinolinsalte. Dette viser sig ved, at Bundfaldet faar et mørkere, lidt klistret Udseende, og ved at man ved Vaskningen af Bundfaldet maa vaske i længere Tid, inden Vaskevandet bliver farveløst. I Vaskevand af den angivne Sammensætning opløses Penta- og Hexasaltene ikke kendelig.

Beregningen af Forholdet mellem Penta- og Hexaforbindelsen i Kinolinbundfaldet ved Hjælp af Resultaterne fra en Krom- og en Rhodantitrering er meget simpel. Hvis Antallet af Rhodangrupper pr. Kromatom i Bundfaldet findes at være $5 + x$, saa er der x Dele af Kromet tilstede som Hexarhodanokromiat og $1 - x$ Dele som Pentarhodanokromiat.

Hvis det gælder om at bestemme en mindre Mængde Hexa-Forbindelse ved Siden af meget Penta-Forbindelse, kan det være praktisk at fælde med saa lidt Kinolinsalt, at alt Hexakomplexet, men kun lidt af Pentakomplexet, udfældes; thi i den udfældede Blanding vil da Forholdene ligge gunstigere for den indirekte Bestemmelse af Hexakomplexets Mængde.

For at undgaa den indirekte Analyse af Kinolinbundfaldet kunde man først udfælde Hexakomplexet for sig med Pyridinsalt og derpaa Pentakomplexet for sig med Kinolinsalt. En saadan Fremgangsmaade er blevet benyttet ved kvalitative Analyser, men har vist sig mindre egnet til kvantitativ Brug.

7. Æterbehandlingen.

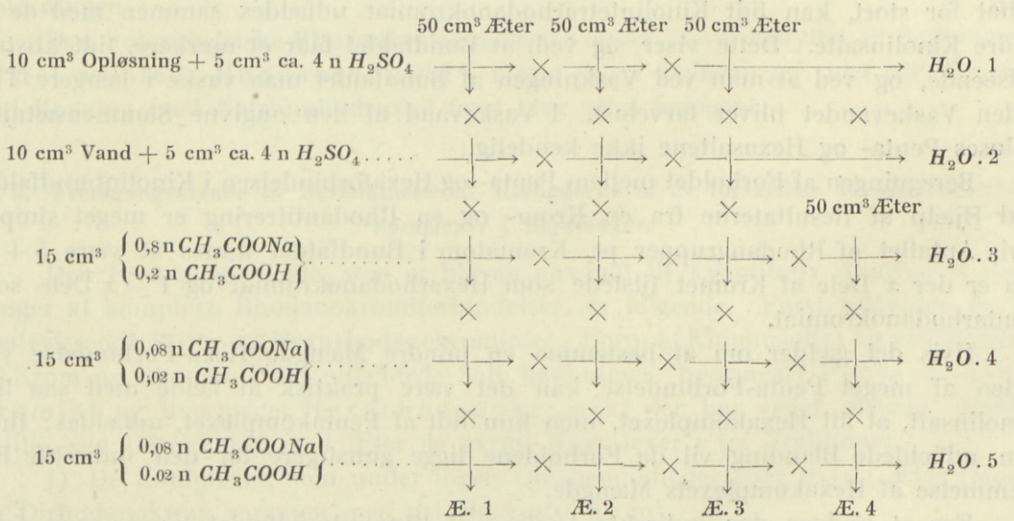
Æterbehandlingen kan udføres efter to forskellige Opskrifter. Man kan begynde med at gøre Opløsningen stærkt sur og derpaa extrahere den sure Opløsning med Æter; men man kan ogsaa begynde med at extrahere Opløsningen uden at have tilsat Syre. Af den sure Opløsning vil Æteren udtrække baade Tri- og Tetrarhodanokomplexet; og ved Behandling af Æterudtrækkene med Natriumacetatopløsning kan man derpaa skille disse to Komplexer. Naar man derimod extraherer den vandige Opløsning uden at have tilsat Syre, vil fortrinsvis Trirhodanokromet udtrækkes, og

ved bagefter at gøre Opløsningen sur og extrahere igen, faar man Tetrarhodanokomplexet udtrukket.

Den første Fremgangsmaade er bleven anvendt i de Tilfælde, hvor man i Forvejen havde benyttet Kinolinfældningen; thi i Løbet af denne er der jo tilsat noget Svovlsyre. Og den anden Fremgangsmaade er anvendt ved Undersøgelsen af Blandinger, som man ikke har behøvet at fælde med Kinolinsalt, idet de ikke indeholdt Hexa- eller Pentakomplexer.

Første Fremgangsmaade. Æterbehandlingen af det sure Filtrat fra Kinolinfældningen. Filtratet og de første Vaskevædsker (der ikke maa være for rigelige) fra Kinolinbundfaldet blandes, og hele Portionen eller en bekendt Brøkdel af denne (eventuelt en bekendt Brøkdel af Moderluden) fraktioneres efter følgende Skema:

SKEMA I.



Fraktionerne Æ. 1, Æ. 2, Æ. 3, Æ. 4 (Betydningen af Betegnelserne fremgaar af Skemaet) slaas sammen, og deri titreres Kromet. Denne Titrering giver Mængden af Trirhodanokrom. H_2O. 1 og H_2O. 2 slaas sammen, og heri bestemmes baade Krom og Rhodan. Heraf beregnes Mængderne af Mono- og Dirhodanokromet (se senere). Og endelig slaas H_2O. 3, H_2O. 4 og H_2O. 5 sammen, og ved Titrering af Kromindholdet heri faas Mængden af Tetrarhodanokromiat.

Angaaende de ved Behandlingen benyttede Vædsker kan bemærkes, at ca. 4 n H_2SO_4 er Laboratoriets sædvanlige fortyndede Svovlsyre, den koncentrerede Acetatblanding er fremstillet af 8 Dele 1 normal Natriumacetat + 2 Dele 1 normal Eddikesyre og den fortyndede Acetatblanding ved Fortynding af den koncentrerede 10 Gange med Vand. Eddikesyren er tilsat, for at Acetatet ikke skal virke sønderdelende paa Komplexerne. De benyttede vandige Opløsninger var ætermættede, og

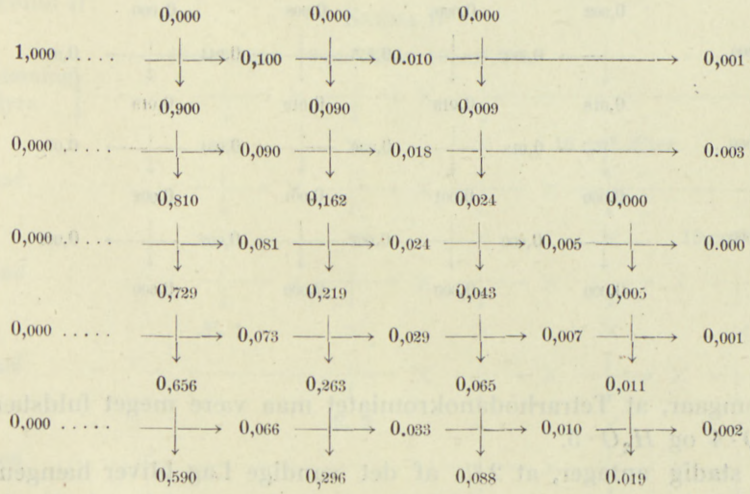
Æteren var vandmættet. Naar der tages mere end 10 cm^3 Opløsning i Arbejde, maa naturligvis alle de anvendte Opløsningers Rumfang forøges i tilsvarende Grad.

Udtrækningerne blev udførte i Skilletragte med ufedtet Hane og kort, skraat afskaaret Afløbsrør; Glaspropperne til Skilletragtene var forsynede med en Bøjle af Kobbertraad, saa at de kunde hænges op, hvorved man undgik Stoftab, ved at de lagdes ned paa Bordet. Til en Udtrækning efter ovenstaaende Skema brugtes 4 Skilletragte, en til hver Æterportion, og man lod efterhaanden de 5 vandige Opløsninger passere Rækken af disse 4 Skilletragte. Hele Fraktioneringen tog i Almindelighed ca. 1 Time. Med Omhu og lidt Øvelse er der ingen Vanskelighed ved at udføre en saadan Fraktionering kvantitativt, det vil sige saaledes, at man intet Stoftab lider; naturligvis kan Adskillelsen af Æterlag og Vandlag ikke udføres „kvantitativt", men dette er ved det anvendte Skema heller ikke nødvendig.

Hvis man benytter dette Fraktioneringsskema I paa en Opløsning, som indeholder Penta- og Hexarhodanokromiat, saa angiver Kromindholdet i $H_2O.3$, $H_2O.4$ og $H_2O.5$ den samlede Mængde af Tetra-, Penta- og Hexarhodanokomplexerne. Det er under saadanne Omstændigheder bedst at extrahere ogsaa de sure Opløsninger 4 Gange med Æter og ikke extrahere altfor hurtig for at give Hexarhodanokomplexet Tid til at dekomponeres; thi ellers faar man ikke dettes Krom fuldstændig med.

Nogle Beregninger over Fuldstændigheden af Fraktioneringen. Da Trirhodanokromets Fordelingskoefficient er ca. 3,6, gaar ved Rystning af 15 cm^3 vandig Opløsning med 50 cm^3 Æter $^{11}/_{12}$ over i Æter, og kun $^1/_{12}$ bliver tilbage i vandig Opløsning. Hvis man antager, at Udtrækningen er knap saa fuldstændig, og at der bliver $^1/_{10}$ tilbage i den vandige Opløsning, kan man beregne, at Fordelingen af Trirhodanokromet i Skema I's forskellige Fraktioner bliver som følger:

Mængderne af $CrRh_3$ i Skema I's Fraktioner



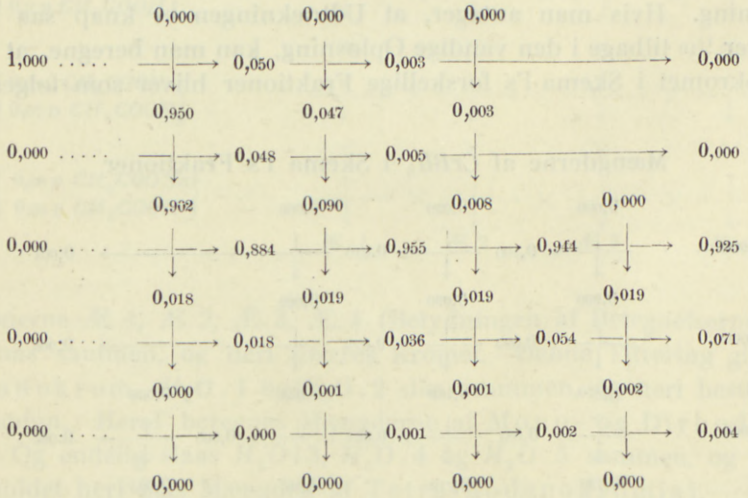
Herefter er 99,3 % af Trirhodanokromet samlet i Fraktionerne Æ. 1, Æ. 2, Æ. 3, Æ. 4, i hvilke vi har antaget, at alt er samlet.

Naar Tetrarhodanokromiatsyrens Fordelingskoefficient sættes til 9,4, og Brintionkoncentrationen i en Blanding af 10 cm^3 Vand og 5 cm^3 4 normal Svovlsyre sættes til 0,66, saa udtrækkes med 50 cm^3 Æter af denne Blanding ca. 95 %, medens kun 5 % bliver tilbage i den vandige Opløsning; thi

$$9{,}4 \cdot 0{,}66 \cdot {}^{50}/_{15} = 20{,}7.$$

I Acetatblandingerne er Brintionkoncentrationen nede paa Værdier mellem $10^{-5{,}3}$ og $10^{-4{,}7}$, alt eftersom mere eller mindre af Natriumacetatet er blevet omdannet til Eddikesyre af den Syre, som er gaaet over fra Æteren. Hvis vi regner med $10^{-4{,}7}$, kan man beregne, at kun 1 ‰ af Tetrarhodanoforbindelsen bliver tilbage i Æterlaget ved Rystning med en Acetatblanding. En saa fuldstændig Udrystning kan slet ikke udnyttes, da Æterlaget og Vandlaget ikke kan adskilles kvantitativt. Vi maa regne, at et Par Procent af Vandlaget bliver hængende i Skilletragten sammen med Æterlaget. Hvis vi regner med, at 2 % bliver hængende, faas følgende Fordeling af Tetrarhodanokromiatet i Skema I's forskellige Fraktioner:

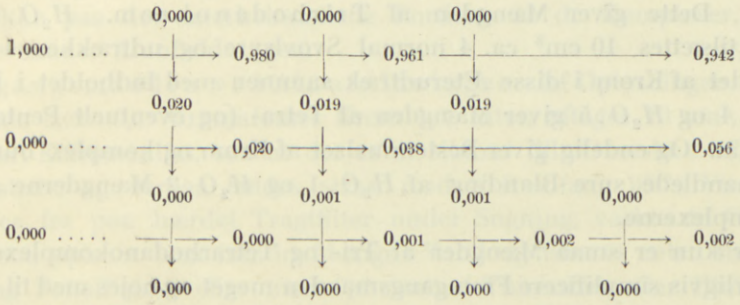
Mængderne af $CrRh_4$ i Skema I's Fraktioner



Heraf fremgaar, at Tetrarhodanokromiatet maa være meget fuldstændig samlet i $H_2O \cdot 3$, $H_2O \cdot 4$ og $H_2O \cdot 5$.

Hvis vi stadig antager, at 2 % af det vandige Lag bliver hængende i Skilletragten, faas endelig for Mono- og Dirhodanokomplexerne følgende Fordeling:

Mængderne af $CrRh$ og $CrRh_2$ i Skema I's Fraktioner

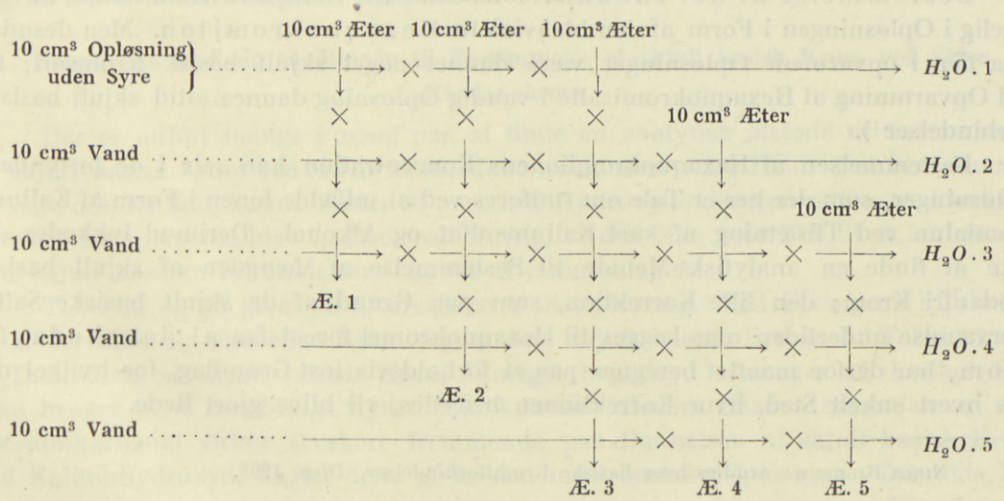


De følgende Fraktioner indeholder intet.

Heraf ses, at Mono- og Dirhodanokomplexerne er samlede meget fuldstændig (99,8 %) i $H_2O.1$ og $H_2O.2$.

Anden Fremgangsmaade. Æterbehandling af en Opløsning, hvortil der ikke er sat Syre. Denne Fremgangsmaade, der gaar ud paa først at udtrække Trirhodanokromet af neutral Opløsning og derpaa gøre stærkt sur og udtrække Tetrarhodanokromet, bliver noget mere kompliceret, end man ved første Øjekast vilde tænke sig, paa Grund af at opvarmede Kromopløsninger altid er mere eller mindre hydrolyserede og derfor indeholder en Del Brintioner. Brintionkoncentrationen ligger sædvanlig mellem 10^{-2} og 10^{-3}. Og naar der er nogenlunde rigelige Mængder af Kromforbindelser i Opløsningen, virker disse som en Stødpude til at vedligeholde en ikke helt ubetydelig Brintionkoncentration, selv om man søger at formindske Surhedsgraden ved Tilsætning af lidt Acetat. Det er derfor nødvendigt at befri de æteriske Udtræk for den Tetrarhodanokromiatsyre, som fra den svagt sure vandige Opløsning er gaaet over i Æterlaget sammen med Trirhodanokromet. Dette skete ved at underkaste de æteriske Udtræk en Behandling med Vand. Der arbejdedes herved efter følgende Skema II:

Skema II.



I de fem Æterfraktioner Æ. 1, Æ. 2, Æ. 3, Æ. 4, Æ. 5 bestemtes det samlede Kromindhold. Dette giver Mængden af Trirhodanokrom. $H_2O.1$ og $H_2O.2$ blandes, der tilsættes 10 cm³ ca. 4 normal Svovlsyre og udtrækkes 4 Gange med Æter. Indholdet af Krom i disse Æterudtræk sammen med Indholdet i Fraktionerne $H_2O.3$, $H_2O.4$ og $H_2O.5$ giver Mængden af Tetra- (og eventuelt Penta- og Hexa-) rhodanokromiat. Og endelig giver Bestemmelser af Krom og komplex bundet Rhodan i den æterbehandlede sure Blanding af $H_2O.1$ og $H_2O.2$ Mængderne af Mono- og Dirhodanokomplexerne.

Naar der kun er smaa Mængder af Tri- og Tetrarhodanokomplexerne tilstede, kan man naturligvis simplificere Fremgangsmaaden meget og nøjes med til Bestemmelse af Trirhodanokromet at udtrække den ikke syrede Opløsning et Par Gange med Æter og derpaa gøre sur og udtrække nogle Gange igen for at bestemme Tetrarhodanokromiatmængden.

8. Alunfældningen.

Ved Æterbehandlingen vinder man en Blanding, som indeholder al det Mono- og Dirhodanokrom samt al det rhodanfri Krom, der fandtes i den oprindelige Opløsning. En Krombestemmelse i denne Blanding giver os Summen af Koncentrationerne af disse tre Slags Krom:

$$C_{Cr} + C_{CrRh} + C_{CrRh_2} = a.$$

Naar man endvidere bestemmer Indholdet af komplex Rhodan i Blandingen, faar man bestemt Værdien af:

$$C_{CrRh} + 2\,C_{CrRh_2} = b.$$

Hvis det er muligt at bestemme C_{Cr}, Koncentrationen af det rhodanfri Krom, ad anden Vej, kan man af disse to Ligninger beregne Koncentrationerne af Mono- og Dirhodanokromet (C_{CrRh} og C_{CrRh_2}).

Bestemmelse af det rhodanfri Krom. Det rhodanfri Krom findes hovedsagelig i Opløsningen i Form af den blaaviolette Hexaquokromiion. Men desuden maa der i opvarmede Opløsninger være dannet noget skjult basisk Kromsalt; thi ved Opvarmning af Hexaquokromisalte i vandig Opløsning dannes altid skjult basiske Forbindelser[1]).

Bestemmelsen af Hexaquokromiionens Koncentration kan selv i de fortyndede Opløsninger, som der her er Tale om, udføres ved at udfælde Ionen i Form af Kaliumkromialun ved Tilsætning af surt Kaliumsulfat og Alkohol. Derimod lykkedes det ikke at finde en analytisk Metode til Bestemmelse af Mængden af skjult basisk, rhodanfri Krom; den lille Korrektion, som paa Grund af de skjult basiske Saltes Nærværelse undertiden maa lægges til Hexaquokromet for at faa al det rhodanfri Krom, har derfor maattet beregnes paa et forholdsvis løst Grundlag, for hvilket der paa hvert enkelt Sted, hvor Korrektionen benyttes, vil blive gjort Rede.

---

[1]) Niels Bjerrum: Studier over basiske Kromiforbindelser. Disp. 1908.

Bestemmelsen af Hexaquokromet udførtes sædvanlig paa den oprindelige Opløsning og ikke paa den æterbehandlede Portion, da de Komplexer, som Æteren fjærner, ikke skader Alunfældningen.

Fremgangsmaaden ved Alunfældningen. Af Opløsningen, som passende kan indeholde 0,02—0,04 Gramatomer Krom i 1 Liter, aftages 10 cm^3, dertil sættes 0,1—0,15 g surt Kaliumsulfat, saa at der er et sikkert lille Overskud af Kaliumion og Sulfation tilstede, og derpaa fældes strax med 8 Rumfang 96 % Vinaand. Bundfaldet filtreres fra paa hærdet Tragtfilter under Sugning, vaskes to Gange med ca. 30 cm^3 Alkohol, opløses i en mindre Mængde Vand og titreres enten med 0,1 normal Barytvand og Fenolftalein eller med 0,05 normal Thiosulfat efter Iltning i alkalisk Vædske med Brintoverilte.

Denne Metode udarbejdedes paa Grundlag af følgende Forsøgsrække. 1 Gram rent, omfældet Hexaquokromi-sulfat opløstes i ca. 100 cm^3 Vand. 10 cm^3 heraf brugte 10,17 cm^3 0,1 normal Barytvand ved umiddelbar Titrering med Fenolftalein som Indikator. Naar de 10 cm^3 fældedes med 40 cm^3 Alkohol, vaskedes med 2 × 30 cm^3 Alkohol og opløstes i 30 cm^3 Vand, brugtes kun 8,90 cm^3 Baryt. Fældningen har altsaa været ufuldstændig. Tilsætning af 1 cm^3 fortyndet Svovlsyre før Udfældningen gjorde denne endnu ufuldstændigere, idet der kun brugtes 8,30 cm^3 Baryt. Tilsætning af 0,1 Gram surt Kaliumsulfat før Udfældningen satte derimod Barytforbruget op til 10,00 cm^3, og med 0,5 Gram surt Kaliumsulfat brugtes 9,90 cm^3. Tilsætning af mere end 0,1 Gram surt Kaliumsulfat gavner altsaa ikke, og med 0,1 Gram var endnu næsten 2 % af Kromet forblevet i Opløsning. Men ved Tilsætning af 0,1 Gram surt Kaliumsulfat og derpaa Fældning med den dobbelte af den hidtil brugte Alkoholmængde, ialt 80 cm^3, blev Fældningen fuldstændig, idet Bundfaldet brugte 10,20 cm^3 Baryt.

Naar man vil benytte denne Metode, maa man naturligvis forvisse sig om, at de andre Kromforbindelser, der findes i Opløsningen, ikke udfældes. Det har vist sig, at ingen af de komplexe Kromirhodanider fældes.

9. Forsøg paa at finde en Metode til Bestemmelse af skjult basisk Krom ved Siden af Rhodanokrom.

Der er udført mange Forsøg paa at finde en analytisk Metode til Bestemmelse af skjult basisk Krom ved Siden af Rhodanokrom, men uden Held. Det blev navnlig forsøgt, om der ikke kunde findes en passende Hydroxylionkoncentration, ved hvilken Rhodanokomplexerne blev spaltede saa hurtig, at der ikke blev Tid til at faa dannet nye skjult basiske Forbindelser i Løbet af Behandlingen.

Tabel 12 og 13 giver en Oversigt over disse Forsøg. Ved Forsøgene i Tabel 12 er al det ikke alunfældelige Krom regnet som skjult basisk Krom. Af Tabel 12 ses, at Dannelsen af skjult basisk Krom i meget høj Grad afhænger af, hvilket Stof man bruger til at frembringe Hydroxylionkoncentrationen. Baade Ammoniak og surt Natriumkarbonat virker stærkere fremmende paa Dannelsen af skjult basisk Krom end Kaliumhydroxyd, uagtet dette giver den mest basiske Opløsning. Der maa her

gøre sig særlige katalytiske Indflydelser gældende. Allerede tidligere er konstateret, hvorledes Nærværelse af Sulfatrest har en meget fremskyndende Indvirkning paa Dannelsen af skjult basiske Kromiforbindelser[1]).

Men selv om man bruger Kaliumhydroxyd, lykkes det ikke at faa Rhodanet ioniseret uden Dannelse af betydelige Mængder skjult basisk Krom. Dette ses ved Sammenligning af Tabel 12 og 13. Saaledes gav 2 cm³ 0,2 normal Kaliumhydroxyd i et halvt Minut 7,5 % skjult basisk Krom, uagtet denne Behandling endnu lader 4,7 % komplex Rhodan tilbage i Opløsningen (Nr. 3 og Nr. 10).

Heller ikke ved Tilsætning af Sølvnitrat for at binde det ioniserede Rhodan lykkedes det at fremskynde Rhodanets Fraspaltning (Nr. 11).

TABEL 12.

Forsøg over Dannelse af skjult basisk Krom i alkalisk Opløsning ved almindelig Temperatur.

Nr.	Til 10 cm³ frisklavet 0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + KRh]$ er sat:	Indvirkningens Varighed	Skjult basisk Krom	Bemærkninger
1	1 cm³ 1 norm. KOH . . .	1 Min.	18,6 %	
2	0,6 „ „ „	1 „	14,9 „	
3	2 cm³ 0,2 norm. „	1/2 „	7,5 „	
4	„ „ „	5 „	8,5 „	
5	0,2 normal KOH til alkalisk Reaktion[2])	5 „	8,2 „	
6	2 cm³ 0,2 norm. NH_3	5 „	14,5 „	
7	„ „ „	20 „	— „	Opl. uklar efter Tilsætn. af H_2SO_4
8	1 cm³ 1 mol. $NaHCO_3$ . . .	5 „	40,0 „	
9	1,5 „ 0,2 „ „ . . .	1/2 „	— „	Opl. grøn efter Tilsætn. af H_2SO_4

TABEL 13.

Forsøg over Fraspaltning af komplex bundet Rhodan i alkalisk Opløsning ved almindelig Temperatur.

Nr.	Til 50 cm³ kogt 0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + KRh]$ er sat:	Indvirkningens Varighed	Komplex Rhodan
10	10 cm³ 0,2 n KOH	1/2 Min.	4,7 %
11	5 cm³ 0,1 n $AgNO_3$ + 10 cm³ 0,2 n KOH	1/2 „	4,7 „
12	0,2 n KOH til alkalisk Reaktion[2])	5 „	7,9 „

[1]) NIELS BJERRUM: Studier over basiske Kromiforbindelser. Disp. 1908, 131.

[2]) Tildrypning, indtil den fenolftaleinholdige Vædske antager rød Farve; og fortsat Tildrypning, efterhaanden som den røde Farve forsvinder ved Henstand.

IV. Undersøgelser over den kemiske Ligevægt mellem Rhodanokromikomplexerne.

1. Indledning.

Medens Dannelsen af komplexe Rhodanokromiforbindelser ved almindelig Temperatur gaar meget langsomt for sig, og Ligevægtstilstanden først naas efter en Tid, der maa regnes i Maaneder eller Aar, foregaar Komplexdannelsen ved 50° saa hurtig, at den kemiske Ligevægt er naaet efter nogle Dages Forløb, og ved 100° bruges kun en Brøkdel af en Time hertil.

Paa Grund af disse Hastighedsforhold er en Temperatur paa 50° meget bekvem at arbejde ved, naar man vil undersøge Rhodanokromiforbindelsernes Dannelse og Bestandighed. Hovedparten af mine Forsøg over disse Forhold er derfor udført ved denne Temperatur. Komplexdannelsen i Opløsningerne fulgtes dels ved Maalinger af den elektriske Ledningsevne dels og navnlig ved kemiske Analyser. I det følgende vil først Resultatet af Ledningsevnemaalingerne blive skildret.

2. Undersøgelser ved Hjælp af den elektriske Ledningsevne.

Naar Kromiioner og Rhodanioner forbinder sig ved hverandre til Komplexer i en Opløsning, maa dette bevirke, at Opløsningens elektriske Ledningsevne aftager; og af Formindskelsens Størrelse kan man faa et Begreb om Komplexitetsgraden. En saadan Ledningsevneundersøgelse kan let og hurtig give et Overblik over Komplexdannelsen, men den giver ikke sikre kvantitative Resultater. Den egner sig navnlig til den foreløbige Undersøgelse, der skal skaffe Oversigt over Forholdene. Tidligere i dette Arbejde (Side 8 og 9) er beskrevet Resultaterne af nogle enkelte Ledningsevnemaalinger i Opløsninger ved 25°. Her skal omtales en Forsøgsrække, som anstilledes ved 50°.

Ved Forsøgene fulgtes Forandringerne i Ledningsevnen af forskellige Opløsninger, som alle i 100 Liter indeholdt 1 Mol Krominitrat sammen med henholdsvis 0, 1, 2 og 3 Mol Kaliumrhodanid. Opløsningerne fremstilledes af Kahlbaums lidt jernholdige Krominitrat, og de anbragtes i Ledningsevnekar i en Termostat, som holdtes ved 50°.

I Tabel 14 er opført de molære Ledningsevner (μ), som fandtes for disse Opløsninger, efterhaanden som Tiden skred frem. Tabellens Tal er beregnede ved at multiplicere den specifike Ledningsevne i reciproke Ohm med 100000, og Tallene repræsenterer saaledes den samlede Ledningsevne af 1 Mol Krominitrat og de dermed sammenblandede Mol Kaliumrhodanid.

Opløsningen, i hvilken der ikke findes Rhodan ($x = 0$), viser en langsomt stigende Ledningsevne, hvilket maa skyldes en langsomt fremadskridende Hydrolyse, hvorved der dannes godt ledende Brintioner i Opløsningen. Forsøget viser, at denne Hydrolyse er næsten helt færdig efter 7 Dages Forløb, og at ca. Halvdelen forløber i første Døgn.

Tabel 14.

Molær Ledningsevne af $Cr(NO_3)_3 + x\,KRh$ i 100 Liter ved 50°.

$x = 0$		$x = 1$		$x = 2$		$x = 3$	
$Cr(NO_3)_3$		$Cr(NO_3)_3 + KRh$		$Cr(NO_3)_3 + 2\,KRh$		$Cr(NO_3)_3 + 3\,KRh$	
Tid	μ	Tid	μ	Tid	μ	Tid	μ
15 Min.	521	22 Min.	680	24 Min.	869	18 Min.	1034
26 „	521	122 „	657	133 „	835	28 „	1027
60 „	522	366 „	632	149 „	831	140 „	982
248 „	525	1182 „	611	261 „	787	388 „	921
1 Døgn	547	1720 „	607	1193 „	741	1200 „	874
2 „	556	2 Døgn	615	1629 „	735	1633 „	866
3 „	563	3 „	625	2 Døgn	739	2 Døgn	872
4 „	567	5 „	631	3 „	753	3 „	884
5 „	569			5 „	754		
7 „	572						

De rhodanholdige Opløsningers Ledningsevne forandres paa mere indviklet Maade. Deres Ledningsevne begynder med at synke, men efter et Døgns Forløb gaar den gennem et Minimum, og derefter giver den sig til at stige. Forklaringen paa dette Minimum er, at der uafhængig af hinanden forløber to Processer i Opløsningen, dels en Komplexbinding af Rhodanet, som forløber ret hurtig og er til Ende efter ca. to Døgns Forløb, dels en langsomt fremadskridende Hydrolyse, der forløber omtrent som i den rene Krominitratopløsning. Den første Proces har Overtaget i Begyndelsen, og den bevirker, at Ledningsevnen i Begyndelsen formindskes; men naar den er ved at standse, faar den anden Proces Overtaget og bringer Ledningsevnen til at stige.

Hvis man antager, at den Forøgelse i Ledningsevnen, som den langsomme Hydrolyse bevirker, er den samme i alle fire Opløsninger, kan man tilnærmelsesvis beregne, hvor mange Procent af Rhodanet, der er blevet komplex bundet i Opløsningerne. Differensen, d, som man faar ved fra de rhodanholdige Opløsningers Ledningsevne at trække Krominitratets Ledningsevne efter samme Tids Ophedning, kan betragtes som et brugeligt Maal for Mængden af ionogent Rhodan i Opløsningen.

Lad Værdien af d til Tiden 0, som man kan beregne ved Extrapolation, være d_o. Man vil da have:

$$\text{Procentmængden af komplex Rhodan} = \frac{d_o - d}{d_o} \cdot 100$$

I Tabellerne 15, 16 og 17 er anført Resultaterne af Beregninger efter denne Formel. Tallene i sidste Kolonne af disse Tabeller angiver, hvormange Procent af Rhodanet der er blevet komplex. Det ses af dem, at Komplexdannelsen i Løbet af 1 Døgn naar i hvert Fald meget nær hen til den endelige Ligevægtstilstand.

Hvis man af de Procenttal, som er fundne for den kemiske Ligevægtstilstand, beregner Antallet af Rhodangrupper, der er bundne komplex pr. Kromatom, faas:

i 0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + KRh]$ 0,64 *Rh* pr. *Cr*
i 0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + 2KRh]$ 0,94 *Rh* pr. *Cr*
i 0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + 3KRh]$ 1,19 *Rh* pr. *Cr*

TABEL 15.

Komplex bundet Rhodan i 0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + KRh]$ ved 50°.

Ophedet i:	μ	$\mu(Cr(NO_3)_3)$	d	Komplex *Rh*
0 Min.	—	—	(161)	—
22 „	680	522	158	1,9 %
122 „	657	523	134	16,8 „
366 „	632	526	106	34,2 „
1182 „	611	543	68	57,2 „
1720 „	607	548	59	63,4 „
2 Døgn	615	556	59	63,4 „
3 „	625	563	58	64,3 „
Middeltal af de tre sidste Værdier:				63,7 %

TABEL 16.

Komplex bundet Rhodan i 0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + 2KRh]$ ved 50°.

Ophedet i:	μ	$\mu(Cr(NO_3)_3)$	d	Komplex *Rh*
0 Min.	—	—	(354)	—
24 „	869	522	347	2,0 %
133 „	835	523	312	11,9 „
149 „	831	523	308	13,0 „
261 „	787	525	262	26,0 „
1193 „	741	543	198	44,1 „
1629 „	735	548	187	47,2 „
2 Døgn	739	556	183	48,3 „
3 „	753	563	190	46,3 „
5 „	754	567	187	47,2 „
Middeltal af de tre sidste Værdier:				47,2 %

TABEL 17.

Komplex bundet Rhodan i 0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + 3KRh]$ ved 50°.

Ophedet i:	μ	$\mu(Cr(NO_3)_3)$	d	Komplex *Rh*
0 Min.	—	—	(526)	—
18 „	1034	522	512	2,6 %
28 „	1027	522	505	4,0 „
140 „	982	524	458	12,9 „
388 „	921	526	395	24,9 „
1200 „	874	543	331	37,1 „
1633 „	866	548	318	39,6 „
2 Døgn	872	556	316	40,0 „
3 „	884	563	321	39,0 „
Middeltal af de tre sidste Værdier:				39,5 %

3. Undersøgelser ved Hjælp af kemiske Analyser.

Fyldigere og paalideligere Oplysninger om Komplexdannelsen i Kromirhodanidopløsninger vandtes ved kemiske Analyser.

I Tabellerne 18 og 19 er samlet Resultaterne af en omfangsrig Forsøgsrække, i hvilken den kemiske Ligevægtstilstand ved 50° i rhodanidholdige Kromisaltopløsninger med meget varierende Sammensætning blev bestemt ved Hjælp af kemiske Analyser. I Tabel 18 er samlet Analyserne af de 0,01 molære Kromopløsninger og i Tabel 19 Analyserne af de mere koncentrerede Opløsninger. I disse Tabeller er angivet de millimolære Koncentrationer af de forskellige Rhodanokromikomplexer ($CrRh$, $CrRh_2$, $CrRh_3$, $CrRh_4$, $CrRh_5$, $CrRh_6$) samt den millimolære Koncentration af det ionogene Rhodan (Rh). Hvad det rhodanfri Krom angaar, er foruden dets samlede Koncentration (Cr) ogsaa angivet Koncentrationerne af dets to Former, Hexaquokrom (ionogent Cr) og skjult basisk, rhodanfri Krom (skjult basisk Cr). Alle de i Tabellerne angivne Koncentrationer er vedkommende Komplexers og Radikalers samlede Koncentration, det vil sige Summen af Koncentrationerne af den tilsvarende fri Ion og af det ionogent bundne Komplex (den potentielle Koncentration af vedkommende Ion).

De Værdier, som er satte i Paranthes, er ikke analytisk bestemte, men beregnede ved Hjælp af Ligevægtskonstanter, som er fundne af de øvrige Forsøg. Metoden, hvorefter Ligevægtskonstanterne beregnes af Koncentrationerne i et Forsøg, vil senere blive omtalt; Beregningen af Koncentrationerne ud fra Ligevægtskonstanternes Talværdier foregaar naturligvis lige omvendt. Endvidere maa bemærkes, at Værdierne for det skjult basiske Krom er beregnede ad en særlig Vej, som der senere vil blive gjort Rede for.

Tabel 18.

Ligevægtstilstand i 0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + x KRh]$ ved 50°.

x	Den millimolære Koncentration af:									
	Cr		Cr	$CrRh$	$CrRh_2$	$CrRh_3$	$CrRh_4$	$CrRh_5$	$CrRh_6$	Rh
	ionogent	skjult basisk								
1	3,6	0,9	4,5	5,0	(0,4)	0	0	0	0	4,2
2	1,6	0,4	2,0	6,6	1,2	(0,1)	0	0	0	10,5
3	0,7	0,2	0,9	6,7	2,1	(0,2)	0	0	0	18,4
4	0,4	0,1	0,5	6,3	2,7	(0,4)	0	0	0	26,6
6	0,3	0,1	0,4	4,4	4,0	1,0	(0,1)	0	0	44,0
10	0,1	0	0,1	2,9	4,7	2,0	0,3	0	0	80,5
20	0	0	0	1,7	4,0	2,7	1,3	(0,2)	0	176

TABEL 19.

Ligevægtstilstanden i konc. Kromirhodanidopløsninger ved 50°.

Opløsningens Sammensætning	Den millimolære Koncentration af:							
	Cr	*CrRh*	$CrRh_2$	$CrRh_3$	$CrRh_4$	$CrRh_5$	$CrRh_6$	*Rh*
0,05 m $CrRh_3$ + 0,5 m *KRh*	0	2,1	11,3	17,6	16,2	2,6	(0,2)	494
0,5 m $CrRh_3$ + 1,5 m *KRh*	0	(1)	22	102	203	143	26	966
0,5 m $CrRh_3$ + 3,0 m *KRh*	0	0	3	30	112	199	163	1983

Naar man sammenligner det Antal Rhodangrupper, som ifølge Tabel 18 bindes til hvert Kromatom, med det Antal, som bindes ifølge Ledningsevnemaalinger (Side 53), er Overensstemmelsen fuldtud tilfredsstillende, hvilket fremgaar af følgende Oversigt:

	Ledningsevne	Analyse
i 0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + KRh]$	0,64 *Rh* pr. *Cr*	0,58 *Rh* pr. *Cr*
i 0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + 2KRh]$	0,94 — — —	0,93 — — —
i 0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + 3KRh]$	1,19 — — —	1,15 — — —

Tilsammen giver Tabel 18 og 19 et Overblik over, hvorledes Kromet fordeler sig paa de forskellige Rhodankomplexer i Opløsninger, hvis Koncentration af ionogent Rhodan ligger mellem 0,004 og 2 molær. Naar Koncentrationen af ionogent Rhodan er 0,004, findes i Opløsningen næsten udelukkende Monorhodanokrom og rhodanfrit Krom, omtrent lige meget af hvert. Naar Rhodanionkoncentrationen er steget til 2 molær, findes i Opløsningen som Hovedprodukt Pentarhodanokromiat sammen med Hexa- og Tetrarhodanokromiat i noget mindre Mængder. De undersøgte Opløsninger spænder altsaa over Blandinger, i hvilke alle Rhodanokromikomplexerne har været tilstede i rigelig Mængde, om end ikke samtidig.

Enkeltheder angaaende de Forsøg, som ligger til Grund for Tabel 18. (Fortyndede Opløsninger.) De undersøgte Opløsninger fremstilledes ved Opløsning af KAHLBAUM's krystallinske Krominitrat og Kaliumrhodanid. Da KAHLBAUM's Krominitrat indeholder ca. 0,8% Ferrinitrat, er de analyserede Opløsninger lidt jernholdige, men Jernindholdet spiller sikkert som Fejlkilde kun en mindre Rolle ved Siden af de Fejl, som skyldes Analysemetoderne, og man kan se bort fra dets Indflydelse.

Opløsningerne opvarmedes i uddampede Glasflasker i en OSTWALD's Termostat, der regulerede Temperaturen til 50° paa ca. 0,1 á 0,2 Grader. De opvarmedes i 5 Døgn, inden de analyseredes, med Undtagelse af to ($x = 10$ og $x = 20$), der opvarmedes i 10 Døgn. Da ifølge Ledningsevnemaalingerne S. 52 den kemiske

Ligevægtstilstand meget nær naas i Løbet af et Døgn, kan man med Sikkerhed antage, at den kemiske Ligevægt er naaet i alle de analyserede Opløsninger.

De analytiske Bestemmelser udførtes efter de i Afsnit III beskrevne Metoder. Ingen af Opløsningerne indeholdt saa meget Penta- eller Hexarhodanokromiat, at der kom Bundfald med Kinolinsulfat; og da endvidere Mængderne af Tri- og Tetrarhodanoforbindelserne stedse kun var ringe, kunde Bestemmelserne af disse Stoffer udføres ved først at udtrække den vandige Opløsning to å tre Gange med Æter ($CrRh_3$) og derpaa gøre sur med Svovlsyre og udtrække igen ($CrRh_4$).

Det er nødvendigt at gaa lidt nøjere ind paa Beregningen af Koncentrationerne af de rhodanfattige Komplexer paa Grund af de Hypoteser over Koncentrationen af det skjult basiske Krom, som maa benyttes ved denne Beregning.

Lad Cr_{ion}, Cr_{bas}, $CrRh$ og $CrRh_2$ betegne Koncentrationerne af henholdsvis Hexaquokrom, skjult basisk rhodanfrit Krom, Mono- og Dirhodanokrom. Ved analytiske Bestemmelser faar vi følgende Funktioner af disse Koncentrationer bestemt:

$$Cr_{ion} + Cr_{bas} + CrRh + CrRh_2 = a$$
$$CrRh + 2CrRh_2 = b$$
$$Cr_{ion} = c$$

Heraf beregnes:

$$CrRh = 2a - b - 2c - 2Cr_{bas}$$
$$CrRh_2 = b - a + c + Cr_{bas}.$$

Af disse Udtryk ses, at den relative Indvirkning af Leddet Cr_{bas} paa Beregningen af Mono- og Dirhodanokomplexernes Koncentration er mindst, naar disse Komplexer findes i rigelig Mængde. Dette er for begge Komplexer Tilfældet i de midterste Forsøg ($x = 3, 4, 6$). Idet man foreløbig sætter $Cr_{bas} = 0$, kan man derfor af disse Forsøg beregne tilnærmet rigtige Værdier for $CrRh$ og $CrRh_2$ (1. Tilnærmelse). Af disse Værdier kan igen beregnes en tilnærmet rigtig Værdi for Ligevægtskonstanten K_{CrRh_2}:

$$K_{CrRh_2} = \frac{CrRh_2}{CrRh \cdot Rh}$$

For Forsøgene $x = 1, 2, 10, 20$ kan man ved at benytte denne tilnærmede Værdi for Ligevægtskonstanten beregne Cr_{bas} af følgende Ligning:

$$K_{CrRh_2} = \frac{CrRh_2}{CrRh \,.\, Rh} = \frac{b - a + c + Cr_{bas}}{(2a - b - 2c - 2Cr_{bas})\, Rh}$$

Da en lille Variation i Cr_{bas} i disse Forsøg svarer til en stor Variation i K_{CrRh_2} bliver denne Beregning ved Hjælp af den tilnærmede Værdi for Ligevægtskonstanten ret nøjagtig. Naar man derpaa antager, at Koncentrationen af det skjult basiske Krom i alle Forsøgene varierer proportionalt med Hexaquokromets Koncentration, kan man beregne en Række udjævnede Værdier for Cr_{bas}; med disse udjævnede Værdier er den endelige Beregning af $CrRh$ og $CrRh_2$ foretaget (2. Tilnærmelse). Tabel 20 indeholder Tallene fra hele denne Beregning.

TABEL 20.

x	Analytiske Bestemmelser				1. Tilnærmelse				Cr_{bas} udjævnet Værdi	2. Tilnærmelse		
	c	a	b	Rh	$CrRh$	$CrRh_2$	$KCrRh_2$	Cr_{bas}		$CrRh$	$CrRh_2$	$KCrRh_2$
1	3,6	9,9	5,8	4,2	..	..	..	8,5	9	5,0	0,4	(19)
2	1,6	9,8	9,0	10,5	..	..	..	3,5	4	6,6	1,2	(17,3)
3	0,7	9,7	10,9	18,4	7,1	1,9	14,5	..	2	6,7	2,1	17,0
4	0,4	9,5	11,7	26,6	6,5	2,6	15,1	.	1	6,3	2,7	16,2
6	0,3	8,8	12,4	44,0	4,6	3,9	19,2		1	4,4	4,0	20,7
10	(0,1)	7,6	12,3	80,5	..	..	..	< 0	0	2,9	4,7	20,2
20	-	5,7	9,7	176	..	..	..	0,6	0	1,7	4,0	13,4
						Middel:	16,3				Middel:	17,5

Enkeltheder angaaende de Forsøg, som ligger til Grund for Tabel 19. (Koncentrerede Opløsninger). Opløsningen 0,5 m $CrRh_3 + 1{,}5$ m KRh fremstilledes ved Opløsning af rent Kaliumhexarhodanokromiat i Vand, og den opvarmedes til 50° i to Dage, inden den analyseredes. Opløsningen 0,5 m $CrRh_3 + 3{,}0$ m KRh fremstilledes af Kaliumhexarhodanokromiat og Kaliumrhodanid ved Opvarmning til 50° i 10 Dage. Af 0,05 m $CrRh_3 + 0{,}5$ m KRh analyseredes fire forskellige Opløsninger. De to Opløsninger var fremstillede af Kaliumhexarhodanokromiat og Kaliumrhodanid og var opvarmede henholdsvis 1 og 3 Døgn til 50°. De to andre Opløsninger var fremstillede af jernfri Hexaquokromirhodanidopløsning og Kaliumrhodanid og blev opvarmede henholdsvis to og fire Uger. Jernfri Hexaquokromirhodanid fremstilledes af en jernholdig Opløsning, vundet af Hexaquokromisulfat og Baryumrhodanid, ved at Jernet blev udtrukket i Form af Ferrirhodanid ved 10 Ganges Udtrækning med $^1/_4$ Rumfang Æter.

Ved Hjælp af de fire Analyser af Opløsninger med Bruttosammensætningen 0,05 m $CrRh_3 + 0{,}5$ m KRh konstateredes, at den kemiske Ligevægt i denne Opløsning kunde naas fra begge Sider, og der vandtes en Forestilling om, hvor hurtig Ligevægten naaedes. Tabel 21 indeholder Resultaterne af de fire Analyser. Det fremgaar af Tabellen, at den kemiske Ligevægt rimeligvis maa være naaet allerede efter et Døgns Forløb; thi hvad enten man gaar ud fra rhodanfrit Krom (direkte Proces) eller fra Hexarhodanokromiat (reciprok Proces), og hvad enten man opvarmer 1 Døgn, 3 Døgn, 2 Uger eller 4 Uger viser Opløsningerne ved Analyse ikke Afvigelser, der er større end mulige Forsøgsfejl. Da det imidlertid dog er muligt, at Ligevægten efter et Døgns Forløb endnu knap er naaet, har jeg anset det for sikrest at udelade denne Analyse ved Dannelsen af Middelværdier.

TABEL 21.

Analyser af 0,05 m $CrRh_3 + 0{,}5$ m KRh, ophedet til 50°. Tabellen angiver de forskellige Komplexers millimolære Koncentration.

Analyse Nr.:	1	2	3	4	Middel af
Processens Retning:	Direkte		Reciprok		1, 2, 4
Ophedningens Varighed:	2 Uger	4 Uger	1 Døgn	3 Døgn	
$CrRh$	2,0	—	—	2,1	2,1
$CrRh_2$	11,0	—	—	10,7	11,3
$CrRh + CrRh_2$	13,0	14,2	12,6	12,9	13,4
$CrRh_3$	18,0	16,9	17,9	17,9	17,6
$CrRh_4 + CrRh_5 + CrRh_6$	19,0	18,7	19,9	19,5	19,1
$CrRh_4$	—	15,9	—	—	16,2
$CrRh_5 + CrRh_6$	—	2,7	—	—	2,8
$CrRh_6$	—	$< 0{,}3$	—	—	—

Alle de kemiske Analyser af Tabel 19's Opløsninger er udførte efter Angivelserne i III. Afsnit, og ved Æterbehandlingen er der først extraheret i sur Opløsning.

4. Rhodanokromikomplexernes Ligevægtskonstanter.

Til følgende Række af Overgange mellem Rhodanokromikomplexerne:

$$\begin{aligned}
Craq_6^{+++} + Rh^- &= Craq_5Rh^{++} + H_2O \\
Craq_5Rh^{++} + Rh^- &= Craq_4Rh_2^{+} + H_2O \\
Craq_4Rh_2^{+} + Rh^- &= Craq_3Rh_3 + H_2O \\
Craq_3Rh_3 + Rh^- &= Craq_2Rh_4^- + H_2O \\
Craq_2Rh_4^- + Rh^- &= CraqRh_5^{--} + H_2O \\
CraqRh_5^{--} + Rh^- &= CrRh_6^{---} + H_2O
\end{aligned}$$

maa der svare en Række Ligevægtskonstanter, som vi vil betegne med:

$$K_{CrRh},\ K_{CrRh_2},\ K_{CrRh_3},\ K_{CrRh_4},\ K_{CrRh_5},\ K_{CrRh_6}$$

$$K_{CrRh_n} = \frac{C_{CrRh_n}}{C_{CrRh_{n-1}} \cdot C_{Rh}}.$$

Her skulde egentlig C_{CrRh_n} og $C_{CrRh_{n-1}}$ betyde de tilsvarende Komplexers Ionkoncentration, og C_{Rh} skulde betyde Rhodanionens Koncentration. Men istedetfor Ionkoncentrationerne vil vi i det følgende regne med Komplexernes og det ionogene Rhodans s a m l e d e Koncentrationer. Den Fejl, som indføres herved, maa af følgende to Grunde ligge indenfor rimelige Grænser. Konstanterne K_{CrRh}, K_{CrRh_2} og K_{CrRh_3} er hovedsagelig bestemte ved Analyser af fortyndede Opløsninger, hvor Dissociationen er stor, og ikke langt fra at være fuldstændig. Og for Konstanterne K_{CrRh_4}, K_{CrRh_5} og K_{CrRh_6}, der er bestemte i koncentrerede Opløsninger, hvor Dissociationen er meget ufuldstændig, hjælper det, at de Fejl, som begaas i Tæller og Nævner, med Tilnærmelse ophæver hinanden. Dette sidste foraarsages ved, at Dissociationens Ufuldstændighed $(1 - \alpha)$ hos ensbyggede Elektrolyter er omtrent ens og hos forskellig

byggede Elektrolyter ved samme Ækvivalentkoncentration proportional med Produktet af Ionernes Valens[1]).

Ved Opstillingen af Ligevægtskonstanter for Rhodanokromikomplexerne burde der egentlig tages Hensyn til, at der samtidig med Optagelsen af Rhodan fraspaltes Vand. Saalænge Vandets virksomme Masse, der kan maales ved Opløsningens Damptryk, er meget nær lig det rene Vands virksomme Masse, kan vi uden Fejl benytte de ovenfor angivne Udtryk for Ligevægtskonstanterne. I fortyndede Opløsninger er dette Tilfældet; men det kan jo ikke nægtes, at Vandets virksomme Masse i de mest koncentrerede undersøgte Opløsninger maa være aftaget meget kendelig.

Trods disse forskellige teoretiske Ufuldkommenheder er dog de ovenfor definerede Ligevægtskonstanter særdeles egnede til at give et Overblik over Komplexbindingen mellem Rhodanionen og Kromiionen.

I Tabel 22 er samlet alle de Værdier, som kan beregnes for de 6 Ligevægtskonstanter af Analyseresultaterne i Tabel 18 og 19. De Værdier, der er satte i Paranthes, er beregnede af Koncentrationer, der er for smaa til, at de kan ventes at være bestemte med en rimelig Nøjagtighed. Disse Værdier er udeladte ved Dannelsen af de Middelværdier, som er opførte forneden i Tabellen.

Selv om man imidlertid ser bort fra de i Paranthes satte Værdier, saa viser de tiloversblevne dog endnu betydelige Afvigelser indbyrdes. Disse Afvigelser maa forklares dels ved Analysernes Unøjagtighed og dels ved, at Benyttelsen af den simplificerede Konstantdefinition ikke er exakt. Værdierne ligger dog saa nær hverandre, at det er forsvarligt at danne Middelværdier.

Tabel 22.

Rhodanokromikomplexernes Ligevægtskonstanter ved 50°.

Opløsningens Sammensætning	K_{CrRh}	K_{CrRh_2}	K_{CrRh_3}	K_{CrRh_4}	K_{CrRh_5}	K_{CrRh_6}
0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + KRh]$	265	—	—	—	—	—
0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + 2KRh]$	314	(17,3)	—	—	—	—
0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + 3KRh]$	405	17,1	—	—	—	—
0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + 4KRh]$	(474)	16,1	—	—	—	—
0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + 6KRh]$	(250)	20,7	5,70	—	—	—
0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + 10KRh]$	—	20,2	5,29	(1,9)	—	—
0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + 20KRh]$	—	13,4	3,84	(2,7)	—	—
0,05 m $CrRh_3$ + 0,5 m KRh	—	(10,9)	3,15	1,86	(0,33)	—
0,5 m $CrRh_3$ + 1,5 m KRh	—	—	4,80	2,06	0,73	(0,19)
0,5 m $CrRh_3$ + 3,0 m KRh	—	—	(5,0)	1,88	0,90	0,41
Middelværdier	328	17,5	4,56	1,93	0,81	0,41

Ligevægtskonstanternes teoretiske Betydning. Rhodanokromikomplexernes sex Ligevægtskonstanter giver os fuldstændige Oplysninger om Evnen til

[1]) Se nærmere Niels Bjerrum: Studier over basiske Kromiforbindelser. Disp. 1908. S. 32—33.

Komplexdannelse mellem Rhodanion og Kromiion, og Konstanternes Logaritmer er det korrekte Maal for den Affinitet, med hvilken de enkelte Rhodanioner efter hverandre bindes til Kromet i Opløsninger, der er 1-molære med Hensyn til alle de reagerende Stoffer (Komplexaffiniteten). Hvis man vil have Affiniteten angivet i Gramkalorier, maa man regne med naturlige Logaritmer og multiplicere med $RT = 1{,}985 \cdot (273 + 50) = 641$.

$$A = RT \ln K = 1477 \log K.$$

Heraf faas følgende Værdier for Affiniteterne:

					Differenser
Affiniteten ved	$Cr^{+++} + Rh^- = CrRh^{++}$	er lig	+ 3710 g Kal.		
— —	$CrRh^{++} + Rh^- = CrRh_2^+$	—	+ 1840 —	1870	
— —	$CrRh_2^+ + Rh^- = CrRh_3$	—	+ 970 —	870	
— —	$CrRh_3 + Rh^- = CrRh_4^-$	—	+ 420 —	550	
— —	$CrRh_4^- + Rh^- = CrRh_5^{--}$	—	— 130 —	550	
— —	$CrRh_5^{--} + Rh^- = CrRh_6^{---}$	—	— 570 —	440	

Disse Værdier viser, at Affiniteten for de forskellige Rhodanioners Binding aftager stærkt med Antallet af de i Forvejen bundne Rhodanioner og ender med at blive negativ, hvilket vil sige, at f. Ex. Hexarhodanokromiat i 1-molær Opløsning spaltes, selv om Opløsningen allerede i Forvejen er 1-molær med Hensyn til Spaltningsprodukterne, Pentarhodanokromiat og Rhodanion.

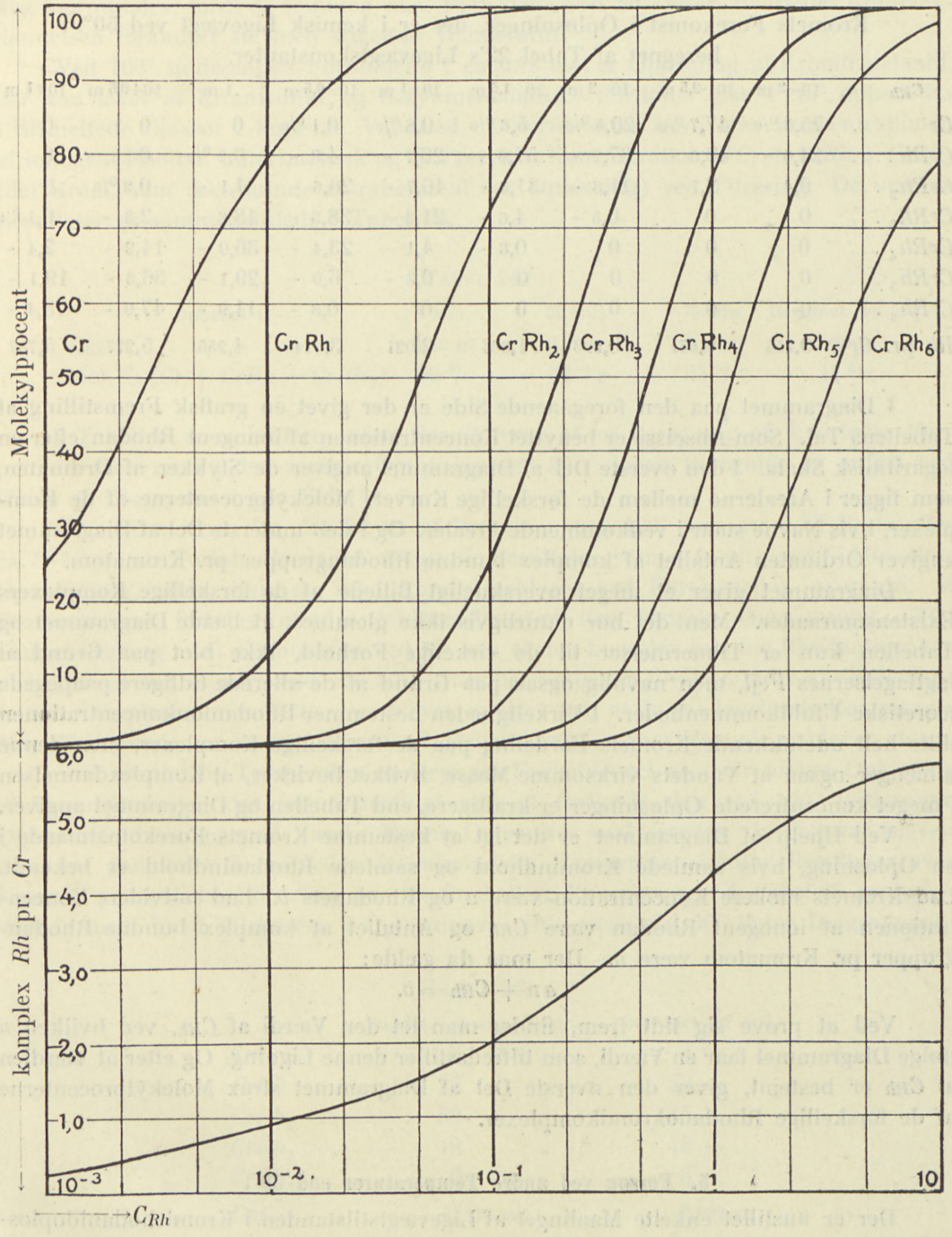
Det er ganske interessant at lægge Mærke til Differenserne mellem de Affiniteter, med hvilke de paa hinanden følgende Rhodangrupper er bundne. Disse er i Begyndelsen stærkt aftagende, men forandrer sig mod Slutningen kun lidt. Differenserne varierer omtrent som:

$$\frac{1}{1}, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}, \frac{1}{5}.$$

Ligevægtskonstanternes Anvendelse til Beregning af Ligevægtstilstanden i en Opløsning, hvis Krom- og Rhodanindhold er bekendt. Ved Hjælp af Ligevægtskonstanternes Værdier er det muligt for enhver given Rhodanionkoncentration at beregne, hvorledes Kromet i Ligevægtstilstanden vil være fordelt paa de forskellige Komplexer; thi de molære Koncentrationer af henholdsvis Cr, $CrRh$, $CrRh_2$, $CrRh_3$ . . . . maa forholde sig som 1, $K_{CrRh} \times C_{Rh}$, $K_{CrRh} \times K_{CrRh_2} \times C_{Rh}^2$, $K_{CrRh} \times K_{CrRh_2} \times K_{CrRh_3} \times C_{Rh}^3$, ...

Paa denne Maade er Tabel 23 beregnet, der indeholder Molekylprocenterne af de forskellige Rhodanokromikomplexer ved afrundede Koncentrationer af ionogent Rhodan (C_{Rh}).

I Tabellens nederste Linie staar angivet, hvormange Rhodangrupper der herefter findes komplex bundne pr. Kromatom ved de forskellige Koncentrationer af ionogent Rhodan.


Molekylprocent
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
Cr
Cr Rh
Cr Rh2
Cr Rh3
Cr Rh4
Cr Rh5
Cr Rh6
komplex Rh pr. Cr
6,0
5,0
4,0
3,0
2,0
1,0
10-3
10-2
10-1
1
10
CRh

TABEL 23.

Kromets Forekomst i Opløsninger, der er i kemisk Ligevægt ved 50°, beregnet af Tabel 22's Ligevægtskonstanter.

C_{Rh}	10—3 m	10—2,5 m	10—2 m	10—1,5 m	10—1 m	10—0,5 m	1 m	10+0.5 m	10+1 m
Cr	75,0 %	47,7 %	20,5 %	5,6 %	0,8 %	0,1 %	0	0	0
$CrRh$	24,6 -	49,5 -	67,2 -	57,6 -	26,7 -	4,8 -	0,2 %	0	0
$CrRh_2$ ...	0,4 -	2,7 -	11,8 -	31,6 -	46,7 -	26,6 -	4,1 -	0,2 %	0
$CrRh_3$ ...	0	0	0,5 -	4,6 -	21,3 -	38,3 -	18,6 -	2,3 -	0,1 %
$CrRh_4$ ...	0	0	0	0,3 -	4,1 -	23,4 -	36,0 -	14,2 -	2,4 -
$CrRh_5$ ...	0	0	0	0	0,3 -	6,0 -	29,1 -	36,3 -	19,1 -
$CrRh_6$ ...	0	0	0	0	0	0,8 -	11,9 -	47,0 -	78,4 -
Rh pr. Cr	0,255	0,551	0,923	1,364	2,021	3,014	4,255	5,277	5,757

I Diagrammet paa den foregaaende Side er der givet en grafisk Fremstilling af Tabellens Tal. Som Abscisse er benyttet Koncentrationen af ionogent Rhodan efter en logaritmisk Skala. I den øverste Del af Diagrammet angiver de Stykker af Ordinaten, som ligger i Arealerne mellem de forskellige Kurver, Molekylprocenterne af de Komplexer, hvis Navne staar i vedkommende Arealer. Og i den underste Del af Diagrammet angiver Ordinaten Antallet af komplex bundne Rhodangrupper pr. Kromatom.

Diagrammet giver et meget overskueligt Billede af de forskellige Komplexers Existensomraader. Men det bør naturligvis ikke glemmes, at baade Diagrammet og Tabellen kun er Tilnærmelser til de virkelige Forhold, ikke blot paa Grund af Iagttagelsernes Fejl, men navnlig ogsaa paa Grund af de allerede tidligere paapegede teoretiske Ufuldkommenheder. I Virkeligheden bestemmer Rhodanionkoncentrationen ikke helt udelukkende Kromets Fordeling paa de forskellige Komplexer, men denne afhænger ogsaa af Vandets virksomme Masse, hvilket bevirker, at Komplexdannelsen i meget koncentrerede Opløsninger er kraftigere, end Tabellen og Diagrammet angiver.

Ved Hjælp af Diagrammet er det let at bestemme Kromets Forekomstmaade i en Opløsning, hvis samlede Kromindhold og samlede Rhodanindhold er bekendt. Lad Kromets molære Koncentration være a og Rhodanets b. Lad endvidere Koncentrationen af ionogent Rhodan være C_{Rh} og Antallet af komplex bundne Rhodangrupper pr. Kromatom være n. Der maa da gælde:

$$a\,n + C_{Rh} = b.$$

Ved at prøve sig lidt frem, finder man let den Værdi af C_{Rh}, ved hvilken n ifølge Diagrammet faar en Værdi, som tilfredsstiller denne Ligning. Og efter at Værdien af C_{Rh} er bestemt, giver den øverste Del af Diagrammet strax Molekylprocenterne af de forskellige Rhodanokromikomplexer.

5. Forsøg ved andre Temperaturer end 50°.

Der er anstillet enkelte Maalinger af Ligevægtstilstanden i Kromirhodanidopløsninger ved 100° og ved almindelig Temperatur, som trods deres Ufuldkommenhed

dog bør omtales, fordi de sammen med Forsøgene ved 50° viser, hvorledes Komplexdannelsen forandrer sig med stigende Temperatur.

Ved 100° undersøgtes Forholdene i en 0,72 molær Opløsning af Kromirhodanid, der var lavet af Kromisulfat og Baryumrhodanid. Portioner paa 1 cm^3 ophededes i tilsmeltede Glasrør i kogende Vandbad. I Portionerne bestemtes Koncentrationen af ionogent Rhodan kolorimetrisk og den samlede Koncentration af $Cr + CrRh + CrRh_2$ (det Krom, som ikke kunde extraheres af sur Opløsning) ved Titrering. De vundne Resultater er sammenstillede i Tabel 24.

TABEL 24.

Ophedet i:	1 Min.	30 Min.	75 Min.	Beregnet for 50°
CRh	1,56 m	0,24 m	0,25 m	0,23 m
Mol. % $(Cr + CrRh + CrRh_2)$	96 %	31 %	35 %	44 %

I Tabellen er endvidere anført Resultaterne af en Beregning af, hvorledes Forholdene maa være i den samme Opløsning ved 50°; denne Beregning er udført ved Hjælp af Diagrammet paa Side 61.

Forsøgene viser for det første, at Processen ved 100° maa være til Ende efter ca. 30 Minutters Forløb; thi de lidt afvigende Resultater, som er fundne ved 75 Minutters Opvarmning, vilde, hvis de ikke kunde forklares ved Forsøgsfejl[1]), svare til, at Processen var forløbet mindre fuldstændig ved den længere Opvarmning. Ved Sammenligning med Forholdene ved 50° ses, at den komplex bundne Rhodanmængde ved 100° er lidt mindre end ved 50°. Naar der desuagtet findes mindre af de rhodanfattige Komplexer, maa dette være bleven opvejet ved, at de rhodanrigeste Komplexers Mængde ligeledes er aftaget, hvorimod Mellemkomplexernes Mængde er bleven større.

Ved almindelig Temperatur undersøgtes Forholdene i en 0,072 molær Opløsning af Kromirhodanid, der var fremstillet ved at fortynde den ved 100° undersøgte Opløsning 10 Gange med Vand. Denne Opløsning analyseredes, da den var bleven 3 1/4 Aar gammel. De saaledes for almindelig Temperatur fundne Resultater over Kromets procentiske Fordeling paa de forskellige Komplexer er i Tabel 25 sammenstillede med, hvad Tilstanden i Opløsningen vilde være ved 50° ifølge Diagrammet.

TABEL 25.

	Fundet ved alm. Temp.	Beregnet for 50°
Cr	0,7 %	1 %
$CrRh$	22 -	33 -
$CrRh_2$	50 -	45 -
$CrRh_3$	19 -	18 -
$CrRh_4$	6 -	3 -
CRh	0,070 m	0,082 m

[1]) Disse Forsøg hører til mine ældste Orienteringsforsøg.

Tallene i Tabel 25 viser, at Komplexdannelsen mellem Krom og Rhodan aftager med Temperaturen; thi ikke blot bindes ved almindelig Temperatur mere af Rhodanet, men der er ogsaa fundet mere af de rhodanrige og mindre af de rhodanfattige Komplexer.

Alt i alt viser Forsøgene ved 100° og almindelig Temperatur, at Komplexdannelsen mellem Krom og Rhodan ikke i nogen høj Grad forandrer sig med Temperaturen.

Etudes sur les sulfocyanates de chrome.

Par

NIELS BJERRUM.

(Extrait par l'auteur.)

1. L'objet des recherches dont je vais résumer ici les résultats a été d'arriver, à l'aide d'une étude approfondie des complexes formés par deux ions très aptes à la formation de groupes complexes, à trouver des expressions numériques satisfaisantes de l'aptitude complexigène.

A cet effet, on a entrepris l'examen des groupes complexes formés par l'ion $Cr+++$ et l'ion $Rh-$[1]), et après avoir déterminé la composition et les propriétés des groupes complexes formés par ces deux ions, on a pu atteindre le but principal du travail en étudiant l'équilibre chimique dans les solutions des sulfocyanates de chrome.

2. **Composition des complexes.** L'atome de chrome trivalent forme avec l'ion $Rh-$ six groupes complexes différents dont les formules peuvent être dérivées de celle de l'ion chromi-hexaquo en substituant successivement l'ion $Rh-$ aux molécules d'eau.

$Cr\,aq_6+++$, ion chromi-hexaquo
$Cr\,aq_5\;Rh++$, ion chromi-pentaquo-monosulfocyano
$Cr\,aq_4\;Rh_2+$, ion chromi-tétraquo-disulfocyano
$Cr\,aq_3\;Rh_3$, chromi-triaquo-trisulfocyanate
$Cr\,aq_2\;Rh_4-$, ion chromi-diaquo-tétrasulfocyano
$Cr\,aq\;\;Rh_5--$, ion chromi-aquo-pentasulfocyano
$Cr\;Rh_6---$, ion chromi-hexasulfocyano.

Les complexes pauvres en sulfocyanogène sont des cations formant des sels avec les divers acides. Le chromi-triaquo-trisulfocyanate est à l'état non dissocié; c'est un non-électrolyte. Les complexes riches en sulfocyanogène sont des anions qui forment des sels avec les divers métaux.

3. **Préparation et analyse des complexes.** L'existence des complexes monosulfocyano et disulfocyano a été constatée en solution, mais on n'a pas réussi à trouver des acides propres à séparer ces complexes ou à les réaliser sous forme solide; par conséquent, leur teneur en eau n'a pas pu être déterminée expérimentalement. Ils sont insolubles dans l'éther.

[1]) Dans ce qui suit, nous désignerons par le symbole *Rh* le radical *CNS* (sulfocyanogène), et par *aq* une molécule d'eau.

Le chromi-triaquo-trisulfocyanate a été obtenu sous forme cristalline; pourtant, les cristaux n'étaient pas tout à fait purs. A l'état dissous, le complexe a été réalisé sous une forme beaucoup plus pure. La faible conductibilité électrique de ce corps montre qu'il n'a pas été dissocié en ions. Pour une solution des cristaux, on a trouvé, en solution 0,1 mol., à 0°: $\mu = 3{,}87$ (μ = conductibilité moléculaire); pour ce qui est des solutions purifiées, on a obtenu, en solution 0,015 mol., à 9°: $\mu = 0{,}61$. Notons que les électrolytes trivalents ont, en règle générale, dans les conditions correspondantes, une conductibilité comprise entre $\mu = 250$ et $\mu = 300$. Après déshydration dans le vide sec à température ordinaire, les cristaux fortement hygroscopiques ne retiennent que 3,2 à 3,6 molécules d'eau; il est donc probable qu'il entre 3 molécules d'eau de constitution dans le complexe trisulfocyano. Ce complexe se dissout facilement dans l'éther; par évaporation de la solution éthérée on obtient un résidu qui, traité à l'eau, met aussitôt l'éther en liberté.

Le complexe tétrasulfocyano a été isolé sous la forme d'une solution étendue de l'acide libre, avec laquelle on peut préparer, par neutralisation, des solutions des sels correspondants. Ni l'acide, ni aucun de ses sels n'ont été obtenus à l'état solide; toutefois on a pu constater que les sels de quinine et de strychnine précipitent le complexe, et les sels quinoléiniques ajoutés en grande quantité précipitent sous forme d'huile un sel quinoléinique. — L'acide tétrasulfocyano est soluble dans l'éther; il n'en est pas de même de ses sels.

Du complexe pentasulfocyano on a obtenu un sel quinoléinique insoluble, se présentant en de très beaux cristaux; et avec le sel quinoléinique on a pu préparer des solutions contenant le sel de sodium et l'acide libre. Une analyse du sel quinoléinique a donné pour résultat qu'il contient deux molécules d'eau, dont une si intimement fixée qu'elle ne se perd pas dans l'air sec à température ordinaire. Nous en pouvons conclure que le complexe pentasulfocyano contient la molécule d'eau de constitution qu'on s'attendait à lui trouver. L'acide chromi-pentasulfocyano se dissout dans l'éther tandis que ses sels y sont insolubles.

Le complexe hexasulfocyano nous était déjà connu, constituant, comme on sait, le radical des sels doubles complexes bien connus, du type R_3CrRh_6. De cette série, deux sels nouveaux, insolubles, ont été obtenus: ceux de pyridine et de quinoléine. L'analyse du sel quinoléinique fait voir que ce sel contient une molécule d'eau; mais par déshydration dans l'air sec, à température ordinaire, le sel perd vite cette molécule d'eau. Comme on devait s'y attendre, les chromi-hexasulfocyanates ne contiennent donc pas d'eau de constitution. En traitant par l'éther, dans de l'eau fortement acidulée, une solution d'un chromi-hexasulfocyanate, on obtient trois couches de liquide; en bas: une couche aqueuse assez acide, faiblement colorée; au milieu: une mince couche fortement colorée, constituée par une solution concentrée d'acide chromi-hexasulfocyano dans de l'éther; et en haut: une couche plus épaisse d'éther faiblement colorée. L'acide complexe chromi-sulfocyano se comporte donc vis-à-vis de l'éther comme les acides phospho- et silicotungstiques.

4. En solution aqueuse les complexes chromi-sulfocyano sont de **couleur** rouge violet. Une augmentation de leur teneur en sulfocyanogène a pour effet de déplacer la nuance un peu dans le sens du rouge et la coloration augmente en même temps considérablement d'intensité. En solution éthérée, le complexe chromi-trisulfocyano prend une teinte verdâtre, et l'acide chromi-tétrasulfocyano est d'un vert presque pur. Par contre, les acides chromi-pentasulfocyano et chromi-hexasulfocyano semblent présenter, en solution éthérée, des couleurs presque identiques à celles qu'ils ont dans l'eau.

5. Le **coefficient de partage** entre l'éther et l'eau des complexes solubles dans l'éther se trouve représenté, à la température ordinaire, par les valeurs approximatives suivantes:

$Craq_3Rh_3$	$H[Craq_2Rh_4]$	$H_2[CraqRh_5]$	$H_3[CrRh_6]$
env. 3,6 (3,3—4,7)	env. 9,4	env. 4	env. 0,3

Pour les acides, le coefficient de partage se trouve défini par l'expression:

$$K = \frac{a}{b \cdot C_H^n},$$

où a représente la concentration mol. de l'acide dans la couche éthérée; b, la concentration mol. du complexe dans la couche aqueuse; et n, la basicité de l'acide.

Les complexes tri- et tétrasulfocyano ont donné des coefficients de partage un peu variables selon le mode de préparation. Ceci paraît indiquer que les préparations employées étaient des mélanges variés de deux isomères. En effet, la théorie de WERNER implique l'existence de ces complexes sous deux formes stéréoisomères.

6. La **stabilité** des divers complexes a été mesurée en dosant les ions *Rh* formés par la décomposition des complexes. Ces dosages ont été effectués par voie colorimétrique à l'aide de la teinte communiquée aux solutions par l'addition du nitrate ferrique. Le tableau qui suit contient les constantes de vitesse de la décomposition des complexes. Dans les cas d'une faible constante de vitesse, cette dernière exprime directement la proportion du complexe décomposée dans l'unité de temps qui est ici de 1 minute.

Constantes de vitesse de la décomposition des complexes chromi-sulfocyano à la température ordinaire (16°—18°).

	Dans l'eau acidulée	Dans l'eau[6])	En solution 0,25 mol. CH_3COONa	En solution 0,035 mol. $NaHCO_3$	En solution 0,01 mol. $NaOH$	Dans l'éther
$Craq_5Rh^{++}$	...	0,0000054 (25°)	...	...	élevée	...
$Craq_4Rh_2^{+}$	...	...	...	...	élevée	...
$Craq_3Rh_3$	...	0,00002	0,0035	...	élevée	< 0,000007
$Craq_2Rh_4^{-}$	< 0,00004	0,00004	0,00025[3])	...	élevée	< 0,00003
$CraqRh_5^{--}$	< 0,00014[5])	0,00014[1])	...	0,013[4])	élevée	0,005[4])
$CrRh_6^{---}$	0,00041	0,00050[2])	...	...	0,00060	élevée

[1]) Dans l'obscurité ($C_H = 0{,}73 \cdot 10^{-3}$).

[2]) Dans l'obscurité. Par un jour diffus: 0,0017—0,0064.

[3]) La solution avait été additionnée d'un peu d'acide acétique portant la solution à 0,002 mol. CH_3COOH.

[4]) Dans l'obscurité.

[5]) Dans l'obscurité. Par un jour diffus: 0,002.

[6]) Par suite de l'hydrolyse, les solutions étaient légèrement acides. Valeurs probables de C_H : de 10^{-3} à 10^{-5} environ.

Il ressort du tableau ci-dessus qu'en solution aqueuse la stabilité du complexe chromi-hexasulfocyano est à peu près indépendante de la réaction acide, neutre ou alcaline de la solution. Pour ce qui est des autres complexes, ils se sont montrés plus stables, en solution acide, que le complexe hexasulfocyano et leur stabilité va en croissant à mesure que diminue la proportion de sulfocyanogène du complexe. Par contre, dans les solutions alcalines, ces autres complexes sont moins stables que le complexe hexa, et leur stabilité diminue à mesure que décroît la proportion de sulfocyanogène dans le complexe.

En solution éthérée, le complexe trisulfocyano est assez stable; mais la stabilité des complexes en solution éthérée diminue vite quand la proportion de sulfocyanogène est augmentée, et l'acide chromi-hexasulfocyano se décompose presque instantanément en solution éthérée.

Les complexes chromi-sulfocyano sont assez photosensibles. Dans une pièce au jour diffus, la décomposition des complexes hexa et penta peut se produire plus de 10 fois plus vite que dans l'obscurité.

7. Explication de l'action décomposante des ions d'hydroxyle. Il paraît probable que si l'ion d'hydroxyle décompose les complexes chromi-sulfocyano, c'est en favorisant la formation de combinaisons hydroxo instables. Ces combinaisons se réalisent lorsque, dans les ions hydratés, les molécules d'eau sont remplacées par, ou plutôt transformées en radicaux d'hydroxyle. Le seul ion chromi-hexasulfocyano ne se prête pas à la formation de dérivés hydroxo. Aussi sa décomposition n'est-elle pas influencée par l'ion d'hydroxyle.

8. On a élaboré une méthode pour le **dosage** des six divers complexes chromi-sulfocyano. D'abord, les complexes hexa et penta sont précipités sous forme de sels quinoléiniques, et les quantités respectives de ces complexes que contient le précipité, sont établies par des dosages du chrome et du sulfocyanogène. La liqueur filtrée du précipité quinoléinique renferme les autres complexes. De cette liqueur on sépare les complexes tri et tétra à l'aide d'extractions systématiques par l'éther, et l'opération extractive elle-même permettant d'obtenir le complexe tri et le complexe tétra séparés par fractionnement, leurs quantités respectives se déterminent ensuite moyennant deux dosages du chrome. Enfin on détermine, par titration, les quantités de chrome et de sulfocyanogène complexe, qui sont restées dans l'eau-mère fournie par les extractions à l'éther. Ces déterminations effectuées, il ne nous manque, pour calculer les quantités des complexes mono- et disulfocyano, que de connaître celle du complexe hexaquo. Pour établir cette valeur on a eu recours à la précipitation, par le sulfate acide de potassium et l'alcool, du dit complexe hexaquo, sous forme d'alun.

9. Les complexes chromi-sulfocyano dont il a été question ici se forment lentement en solutions contenant l'ion chromi-hexaquo et l'ion sulfocyanique. La **vitesse** de cette formation n'a pas fait l'objet d'une étude systématique. Notons seulement que l'équilibre chimique des complexes considérés s'établit, en solution aqueuse, à 100°, après une demi-heure environ de séjour; à 50°, après 1 à 2 jours; à la température ordinaire, l'état stable n'est probablement atteint qu'après un repos de quelques années.

Pour la formation du complexe chromi-monosulfocyano la constante de vitesse, en solution aqueuse, a été trouvée être de 0,0018 à 25°; et de 0,13 à 50°.

10. **L'équilibre chimique** qui existe, en solution aqueuse, entre les différents complexes et l'ion sulfocyanique a été déterminée, pour 10 solutions diverses à 50° (voir les tableaux 18 et 19, p. 54 et 55). Ces expériences ont donné, pour les constantes d'équilibre, les moyennes suivantes:

$$K_{Cr\,Rh} = 328\,; \quad K_{Cr\,Rh_2} = 17{,}5\,; \quad K_{Cr\,Rh_3} = 4{,}56\,;$$
$$K_{Cr\,Rh_4} = 1{,}93\,; \quad K_{Cr\,Rh_5} = 0{,}81\,; \quad K_{Cr\,Rh_6} = 0{,}41.$$

$$K_{Cr\,Rh_n} = \frac{C_{Cr\,Rh_n}}{C_{Cr\,Rh_{n-1}} \cdot C_{Rh}}.$$

(Pour les déterminations individuelles des différentes constantes d'équilibre, voir le tableau 22 à la p. 59.)

Les six valeurs ci-dessus consignées nous fournissent les mesures quantitatives de l'aptitude qu'ont les sulfocyanates de chrome à former des complexes à 50°. Les complexes formés étant au nombre de 6, il va de soi que cette aptitude ne saurait être exprimée par un seul nombre.

Des mesures de conductibilité sont venues confirmer les résultats obtenus par l'analyse chimique des solutions des sulfocyanates de chrome (voir les tableaux 14—17, p. 52—53).

11. **L'affinité** entre l'ion sulfocyanique et l'atome de chrome dans les solutions qui sont 1-molaires par rapport à tous les corps, se calcule comme suit des constantes d'équilibre ci-dessus indiquées:

Pour le	premier	groupe	*Rh*	3710 cal.
„	deuxième	„	.....	1840 „
„	troisième	„	.....	970 „
„	quatrième	„	.....	420 „
„	cinquième	„	.....	—130 „
„	sixième	„	.....	—570 „

Les calculs ont été faits à l'aide de la formule $A = RT \ln K$.

Une augmentation de la température produira une légère diminution dans l'aptitude que possède le chrome à former des complexes avec l'ion sulfocyanique.

12. La figure de la page 61 nous montre la complexité variant avec la concentration en ion sulfocyanique. Sur l'axe des abscisses ont été portées, selon une échelle logarithmique, les concentrations de l'ion sulfocyanique. Dans la partie supérieure du diagramme, les segments des ordonnées, délimités par les courbes, représentent la proportion pour cent moléculaire des divers complexes, les aires comprises entre les courbes correspondant chacune au complexe y inscrit. La courbe de la partie inférieure du diagramme indique la corrélation entre la concentration de l'ion sulfocyaniqne (C_{Rh}) et le nombre, par atome de chrome, des groupes *Rh* fixés par le complexe (n).

Calcul de l'état d'équilibre dans une solution où l'on connaît la concentration du chrome et celle du sulfocyanogène.

En désignant par a et b, respectivement, les concentrations du chrome et du sulfocyanogène dans la solution, on a

$$C_{Rh} + n \cdot a = b.$$

Cette équation permettra, conjointement avec la consultation de la courbe (C_{Rh}, n) du diagramme, d'établir après quelque tâtonnement la valeur C_{Rh}; ensuite on relèvera de suite, sur les courbes de la partie supérieure du diagramme, la proportion pour cent moléculaire des divers complexes.

INDHOLDSFORTEGNELSE.

Side

Fortale 3

I. Ældre Undersøgelser 5

Hexarhodanokromiater. Trirhodanokrom.

II. De komplexe Kromirhodaniders Fremstilling, Sammensætning og Egenskaber 8

1. Indledning 8

2. Monorhodanopentaquokromisalte og Dirhodanotetraquokromisalte 11

Bestemmelsen af komplex Rhodan. Bestemmelsen af komplex Krom. Om Tilstedeværelsen af komplex Krom i Form af skjult basiske Salte. Monorhodano- og Dirhodanokomplexernes Sammensætning og Egenskaber. Hastighederne ved Dirhodano- og især Monorhodanokromikomplexets Dannelse og Spaltning.

3. Trirhodanotriaquokrom 15

Isolering af Trirhodanokrom i opløst Tilstand. Det krystalliserede Trirhodanotriaquokrom. Trirhodanotriaquokromets Egenskaber og Holdbarhed. Trirhodanotriaquokromets Fordeling mellem Æter og Vand. Om Existensen af to isomere Former af Trirhodanotriaquokrom. Trirhodanotriaquokromets Additionsforbindelse med Æter.

4. Hexarhodanokromiater 22

Farve. Bestandighed i vandige og alkoholiske Opløsninger. Lysets Indflydelse. Hastighedskonstanter for Hexarhodanokromiationens Sønderdeling. Forhold overfor Æter. Faseloven. Holdbarheden i de æteriske Lag. Fordelingskoefficient. Karakterisering og Paavisning i Form af uopløselige Salte. Pyridinhexarhodanokromiat. Kinolinhexarhodanokromiat.

5. Pentarhodanoaquokromiater 30

Fremstilling af Kinolinpentarhodanoaquokromiat. Kinolinsaltets Opløselighed i Vand. Fremstilling af en Opløsning af Pentarhodanoaquokromiationen. Pentarhodanoaquokromiationens Egenskaber i Opløsning. Pentarhodanoaquokromiationens Bestandighed i Opløsning. Hastighedskonstanter for Pentarhodanoaquokromiationens Sønderdeling. Fordelingskoefficient.

6. Tetrarhodanodiaquokromiater 36

Fremstilling af en Opløsning af Tetrarhodanokromiatsyren. Holdbarhed. Fordelingskoefficient. Om Tetrarhodanokromiater i fast Form. Om Existensen af to isomere Former.

III. Analysemetoder 40

1. Titrimetrisk Krombestemmelse 40

2. Titrering med Sølvnitrat før og efter Behandling med Natriumhydroxyd 40

3. Bestemmelse af Krom og Rhodan i samme Prøve af et komplex Kromirhodanid .. 41

4. Kolorimetrisk Bestemmelse af ionogent Rhodan 41

5. Fremgangsmaade til Bestemmelse af Mængderne af de forskellige Rhodanokromikomplexer i Blandinger 42

6. Kinolinfældningen 43

Side

7. Æterbehandlingen ... 43
Første Fremgangsmaade. Æterbehandlingen af det sure Filtrat fra Kinolinfældningen. Nogle Beregninger over Fuldstændigheden af Fraktioneringen. Anden Fremgangsmaade. Æterbehandling af en Opløsning, hvortil der ikke er sat Syre.
8. Alunfældningen ... 48
Bestemmelse af det rhodanfri Krom. Fremgangsmaaden ved Alunfældningen.
9. Forsøg paa at finde en Methode til Bestemmelse af skjult basisk Krom ved Siden af Rhodanokrom ... 49

IV. Undersøgelser over den kemiske Ligevægt mellem Rhodanokromikomplexerne ... 51
1. Indledning ... 51
2. Undersøgelser ved Hjælp af den elektriske Ledningsevne ... 51
3. Undersøgelser ved Hjælp af kemiske Analyser ... 54
Enkeltheder angaaende de Forsøg, som ligger til Grund for Tabel 18. (Fortyndede Opløsninger.) Enkeltheder angaaende de Forsøg, som ligger til Grund for Tabel 19. (Koncentrerede Opløsninger.)
4. Rhodanokromikomplexernes Ligevægtskonstanter ... 58
Ligevægtskonstanternes teoretiske Betydning. Ligevægtskonstanternes Anvendelse til Beregning af Ligevægtstilstanden i en Opløsning, hvis Krom- og Rhodanindhold er bekendt.
5. Forsøg ved andre Temperaturer end 50° ... 62

Résumé en français ... 65

OM KLORETS INDVIRKNING PAA KININ

II

AF

A. CHRISTENSEN

D. KGL. DANSKE VIDENSK. SELSK. SKRIFTER, 7. RÆKKE, NATURVIDENSK. OG MATHEM. AFD. XII. 5

KØBENHAVN

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

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1915

Om Klorets Indvirkning paa Kinin.
II.

Dette Arbejde er en Fortsættelse af det tidligere i K. D. V. Selskabs Skrifter 7de R., naturv. og math. Afd. VI. 5 offentliggjorte og indeholder ogsaa forskellige Rettelser til det første Arbejde, hvilke jeg er bleven klar over ved mine senere Undersøgelser. Jeg vil inddele Arbejdet i 3 Afsnit: 1) Indvirkning med Cl_2 pr. Kininmolekule, 2) Indvirkning med $2Cl_2$ og 3) Indvirkning med $3Cl_2$.

Indvirkning med Cl_2 pr. Kininmolekule.

Kinindiklorid.

Jeg har tidligere[1]) omtalt Kinindiklorid $C_{20}H_{24}Cl_2N_2O_2$ og flere af dets Forbindelser. Det faas ved at lade luftformig Klor indvirke paa en Opløsning af Alkaloidet i stærk Saltsyre. Efter mine senere Undersøgelser sker Fremstillingen bedst ved følgende Fremgangsmaade: Den til det benyttede Klorvol. svarende Mængde Kininklorhydrat ($C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl \cdot 2H_2O$) (c. 40 grm.) opløses i 12 grm. $30^0/_{0^8}$ Saltsyre og 80 grm. Iseddikesyre, hvorefter Opløsningen hældes til Klorluften i Flasken[2]). Efter at Reaktionsproduktet er fortyndet passende med Vand, opvarmes med Svovlsyrlingvand, indtil det vedbliver at lugte deraf. Alkaloidet fældes nu hvidt (ikke grønt) med Ammoniak og kan ved Opløsning i Syre give et Salt, som kan renses ved Omkrystallisation og hvoraf Alkaloidet kan faas rent ved Fældning med Ammoniak. Tørret i Vacuum over Fosforsyre viste det Smeltepunktet 97°. En vandig Opløsning af Klorhydratet, $C_{20}H_{24}Cl_2N_2O_2 \cdot 2HCl, 2H_2O$, viste en Drejningsevne $\div 169{,}3$.

$$\left(0{,}6905 \text{ grm. opløst til } 25 \text{ Ccm}^8 \text{ Rumfang } (\alpha)_D = \frac{4{,}675 \cdot 100}{4 \cdot 0{,}6905} = 169{,}3\right).$$

Det er nu lykkedes mig ved vedholdende Kogning med vinaandig Kali (40 Timer) og ved at gentage denne Behandling 5 Gange, idet Overskud af KOH hver Gang mættedes med Kulsyre, forinden Alkaloidet blev fældet med Vand og Vinaanden

[1]) K. D. V. Selsk. Skr. 7. R., nat. og math. Afd. I. 5. S. 289.

[2]) Ibid. S. 267.

bortkogt, at faa de to Molekuler Klorbrinte fraspaltede. Der dannedes herved Dehydrokinin, som jeg tidligere har fremstillet af Kinindibromid [1]). Alkaloidet dannede det tungt opløselige Oxalat, $C_{20}H_{22}N_2O_2 \cdot C_2O_4H_2$. Dette havde Smp. 133—34°. Selve Alkaloidet havde Smp. 181°.

Det er hermed bevist, at Forbindelsen, Kinindiklorid, er analog med Kinindibromid, altsaa er Kinin, hvori de to Kloratomer er bundne ved Vinylgruppen.

Kininoxyklorid

$(C_{20}H_{24}Cl \cdot OH \cdot N_2O_2)$.

I det tidligere nævnte Arbejde om Kinindiklorid har jeg omtalt, at der sandsynligvis ved Siden af dette dannes Kininoxyklorid. Jeg har nu fremstillet Forbindelsen ved at behandle en saltsur Opløsning af Kininklorhydrat med Klorvand.

Kininklorhydrat blev opløst i Vand og lige Molekuler Saltsyre, og til den kolde Opløsning blev der sat frisk tilberedt Klorvand i et saadant Forhold, at der var Cl_2 pr. Kininmolekule. Forbindelsen dannedes nu, og da den giver et meget tungt opløseligt Nitrat, fældedes dette, naar der til Opløsningen blev sat en rigelig Mængde Ammoniumnitrat. Efter Isafkøling og en Times Henstand samledes det krystallinske Bundfald og udvaskedes under god Afsugning. Udbyttet var neppe Halvdelen af hvad der svarede til den anvendte Kininmængde.

Følgende Forsøg udførtes. Der blev afvejet 40 grm. Kininklorhydrat ($C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl \cdot 2H_2O$). Saltet blev opløst i 100 grm. $^n/_1$ HCl og 60 grm. Vand, og der blev tilsat 823 grm. Klorvand, hvad der svarede til Cl_2 pr. Mol. Kinin (idet 10 grm. Klorvand med Kaliumjodid viste sig at svare til 24,5 ccm $^n/_{10}$ $Na_2S_2O_3$). Det Heles Vægt udgjorde altsaa 1023 grm. Heraf toges til Fældning med Sølvnitrat i salpetersur Vædske 50 grm = 1,955 grm. Kininklorhydrat. Det dannede Sølvklorid vejede 2,1627 grm. = 0,5351 grm. Klor. Trækkes herfra Cl' i det afvejede Kininsalt, 0,175 grm. + Cl' i den tilsatte Saltsyre: 0,1735 grm., faas:

$$0{,}5351 - 0{,}3485 = 0{,}1866 \text{ grm.}$$

Altsaa er der for 1,955 grm. Kininklorhydrat bleven dannet Saltsyre svarende til 0,1866 grm. Cl'; men dette passer med, at der er adderet $ClOH$ til Kininmolekulet, idet:

$$Cl_2 + H_2O = ClOH + HCl \quad \text{og}$$
$$: C_{20}H_{24}N_2O_2 + ClOH = C_{20}H_{24}Cl \cdot OHN_2O_2$$
$$C_{20}H_{24}N_2O_2 + Cl_2 + H_2O = C_{20}H_{24}Cl \cdot OHN_2O_2 + HCl$$

og da 0,1866 grm. Cl : 1,955 Kininklorhydrat = 37,85 grm. Cl' : 396,5 (et Grammolekule $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl \cdot 2H_2O$).

Medens der i Iseddikesyreopløsningen hovedsagelig adderedes Cl_2 ved Kininets Vinylgruppe, sker der i den vandige Opløsning en Addition af $Cl \cdot OH$. Dog indeholdt Oxykloridet aabenbart lidt Kinindiklorid, idet Analysen viste et større Klorindhold end det beregnede.

[1]) K. D. V. Selsk. Skr. 6. R., nat. og math. Afd. X. 4. S. 354.

0,2317 grm. gav efter Carius' Metode 0,0783 grm. $AgCl$ = 8,36 % Klor.

0,5517 grm. blev opløst i Vand og Opløsningen fældet med Na_2CO_3. Filtratet behandledes efter Ulsch's Metode. Til Neutralisation af den dannede Ammoniak brugtes 21,2 ccm $^n/_{10}$ HCl = 24,2 % HNO_3.

	Fundet.	Beregnet for $C_{20}H_{24}ClOHN_2O_2 . 2HNO_3$.
Cl'	8,36 %	7,06 %
HNO_3	24,2 „	25,7 „

At rense Alkaloidet for dette Kinindiklorid viste sig ikke muligt. Derimod kunde jeg fremstille det i ren Tilstand ved at sætte Klorundersyrlingopløsning[1]) (lige Molekuler) til en Opløsning af Kinin i to Molekuler Salpetersyre. Klorundersyrlinglugten tabte sig meget snart, og ved Tilsætning af Ammoniumnitrat begyndte Nitratet kort efter at udkrystallisere.

Saltet maatte renses ved gentagen Omkrystallisation, eller Alkaloidet blev fældet med Ammoniak i Kulden og ved Udtrækning med Æther befriet for uomdannet Kinin og derefter genopløst i Salpetersyre, eller bedre opløst i Saltsyre og den kolde Opløsning fældet med Ammoniumnitrat.

Cl (Carius' Metode) 0,2125 grm. gav 0,0613 grm. $AgCl$ = 7,1 % Cl.

0,2454 grm. gav 0,1252 grm. CO_2 = 47,25 % C og 0,1228 grm. Vand = 5,60 % H.

	Fundet.	Beregnet for $C_{20}H_{24}ClOHN_2O_2 . 2HNO_3$.
Cl	7,1 %	7,06 %
C	47,25 „	47,7 „
H	5,60 „	5,57 „

Kvælstof blev bestemt i selve Alkaloidet efter Gunning Arnold.

Fundet..... 6,8 % N. Beregnet..... 7,4 %.

Udbyttet var her, ligesom ved Fremstillingen med Klorvand, neppe nok Halvdelen af det beregnede, hvad der vel kun for en Del kan ligge i Nitratets Opløselighed; men Filtratet fra dette Nitrat udskilte, naar det i længere Tid stod hen i et lukket Glas, lidt efter lidt en betydelig Mængde af det samme Nitrat. Dette tyder paa, at der dannes to isomere Forbindelser, α $C_{18}H_{21}N_2O_2CHOH\text{-}CH_2Cl$ og β $C_{18}H_{21}N_2O_2CHCl\text{-}CH_2OH$, og at den ene (den sidste) af disse ikke fældes, men efterhaanden gaar over til den anden stabilere Form.

Selve Alkaloidet blev fældet af en fortyndet Opløsning af Nitratet med Ammoniak i Kulden. Det var et amorft, hvidt Pulver, der var let opløseligt i Vinaand og tungt opløseligt i Æter. Ved Æterens Fordampning blev det udskilt ukrystallinsk som klare Korn, der smeltede ved 110°.

Kininoxykloridet var venstredrejende.

0,8838 grm. opløstes i en Blanding af 2 Vol. Kloroform og 1 Vol. Alkohol (97 %) til 25 ccm.

Den aflæste Drejning (Middeltal af 15 Aflæsninger) var $\div 4{,}6435° \cdot (\alpha)_D = \frac{4{,}6435 \cdot 100}{4 \cdot 0{,}8838} = \div 131{,}35°$.

[1]) Denne blev fremstillet ved at lede Klor til Kalciumkarbonat opslemmet i Vand og ved Destillation af Opløsningen ved lavt Tryk (omkring 10 mm). Den afdestillerede Opløsnings Styrke fastsattes ved Prøven med KJ og $Na_2S_2O_3$, og ved paafølgende Tilsætning af Saltsyre og fornyet Titrering, hvorved der forbrugtes den samme Mængde $Na_2S_2O_3$ som første Gang.

Naar den vandige salpetersure Opløsning kogtes med Sølvnitrat, udskiltes der Klorsølv, hvad der ikke sker, naar Kinindiklorid behandles paa samme Maade.[1])

I det Hele taget synes Forbindelsen at reagere let ved *ClOH* Gruppen. Ved Kogning med vinaandig Kali fraspaltes der let Klorbrinte og dannes et Anhydrid svarende til Ætylenilte, og ved Behandling med Ammoniak og Aminer reagerer Kloratomet ogsaa.

Indvirkning med $2Cl_2$ pr. Kininmolekule.

I min tidligere Afhandling (Klorets Indvirkning paa Kinin) har jeg vist, at der ved Behandling af Kininklorhydrat med Klorvand efter dette Forhold dannedes et gult Klorhydrat (I), der efter Omkrystallisation under Tilsætning af stærk Saltsyre havde Formlen $C_{19}H_{22}Cl_2N_2O_3, 2HCl, 2^1/_2 Aq$, og at der af Filtratet fra dette udsaltede Klorhydrat ved Neutralisation med Ammoniak atter udskiltes et Bundfald (Klorhydrat II), der udgjorde omtrent lige saa meget som det først udkrystalliserede, og som vel for en Del bestod af selve Alkaloidet — og ganske samme Forhold viste sig for Nitratets Vedkommende. Naar det sidste (Klorhydrat II) opløstes i Overskud af Saltsyre under Opvarmning, udskiltes der ved Afkøling et gult Klorhydrat, der ganske lignede I og havde samme Sammensætning, hvorfor jeg antog disse to Klorhydrater (eller Nitrater) for at være identiske. Denne Antagelse har jeg fundet bekræftet ved mit senere Arbejde, hvorved det er lykkedes mig at fremstille Alkaloidet i ren og krystallinsk Tilstand. Jeg fældede den vandige Opløsning af Klorhydratet (eller Nitratet) med Natriumacetat og omkrystalliserede det hvide Bundfald gentagne Gange af fortyndet Vinaand, indtil det var ganske frit for *Cl'*. Af Klorhydrat I fik jeg det som hvide Krystaller, der under Mikroskopet viste sig at bestaa af lange Naale. Det var tungt opløseligt i Vand med gul Farve, men opløstes let i Vinaand, ligeledes med gul Farve. I Ammoniak, ligesom i frie og kulsure Alkalier, opløstes det let ligesom Saltene.

Over Fosforsyreanhydrid i Vacuum tabte det 15,6 % Vand, medens Beregningen for $C_{19}H_{22}Cl_2N_2O_3, 4H_2O$ giver 15,35 %. Den af Klorhydrat II fremstillede Base havde ganske de samme Egenskaber og indeholdt ligeledes 4 Vandmolekuler. Smeltepunktet prøvedes paa Bloc maquenne samtidig for Smaaprøver af I og II. De smeltede begge nøjagtig i samme Øjeblik ved 172—173°. Saltene I og II er altsaa identiske, og hele Kininmængden omdannes saaledes ved Behandling med $2Cl^2$ paa denne Maade til et og samme Stof $C_{19}H_{22}Cl_2N_2O_3$.

Jeg har i min tidligere Undersøgelse angaaende denne Forbindelses Konstitution fundet, at den indeholdt to Hydroxylgrupper, idet jeg ved Benzoylering af en Opløsning i Natronlud med Benzoylklorid fik dette Resultat[2]). Imidlertid maa den ene af

---

[1]) Se: Om Kinaalkaloidernes Forhold til Klor. K. D. V. Selsk. Skr. 7. R., naturv. og math. Afd. I. 5. S. 292.

[2]) Se tidligere Afhandl. om Klorets Indv. paa Kinin. S. 195—196.

Forbindelsens Hydroxylgrupper herved ikke have reageret; thi ved Acetylering med Natriumacetat og Eddikesyreanhydrid fandt jeg ved senere Undersøgelse 3 Hydroxylgrupper. Af den dannede Acetylforbindelse, der var et hvidt, amorft Stof, afvejedes 0,6326 grm. Efter Forsæbning, Afdestillation af Eddikesyren o. s. v. brugtes til Neutralisation af denne 35,25 ccm. $^n/_{10}$ *NaOH*, medens der for den nævnte Mængde af Forbindelsen $C_{19}H_{19}Cl_2N_2O_3(CH_3CO)_3$ efter Beregningen vilde fordres 36,25 ccm. Der er altsaa ved Klorets Indvirkning paa Kininmolekulet dannet to Hydroxylgrupper, idet Kininet selv kun formaar at danne én (Mono-) Acetylforbindelse.

Da jeg nu (Se Pag. 4 og flg.) ved, at der ved Indvirkning af Cl_2 som Klorvand paa Kinin — ikke som ved luftformigt Klor — dannes Kinindiklorid, men Kininoxyklorid, maa det antages, at den ene af disse 3 Hydroxylgrupper findes ved Vinylgruppen; men heraf vilde følge, at det ene af de to Kloratomer, Forbindelsen indeholder, maatte findes samme Sted, naar der er adderet *ClOH*. Den Antagelse, jeg har udtalt i min tidligere Afhandling, at der i Kinolingruppen var sket en Iltning ved det andet Klormolekule, saaledes at en Dobbeltbinding mellem Kulstofatomerne „5" og „6" var hævet og der var dannet en Ketoforbindelse med Gruppen $\begin{matrix} HOHC \\ OC \\ | \end{matrix}$ [1], maa da være urigtig, idet det andet Kloratom, hvis der ved Vinylgruppen er adderet *ClOH*, ikke kan findes der, men maa have deltaget i Omsætningen ved de nævnte Kulstofatomer „5" og „6" i Kinolingruppen.

Beviset for, at det ene Kloratom virkelig findes i Kinolingruppen, har jeg nu ført ved at behandle Hydroklorkinin, $C_{19}H_{25}ClN_2O_2$, der er fremstillet af Comstock Königs[2]), med Cl_2 som Klorvand. For Hydroklorkininets Vedkommende maatte der nu ske ganske den samme Omsætning i Kinolingruppen som for Kininets, altsaa:

$$C_{20}H_{25}ClN_2O_2 + Cl_2 + H_2O = C_{19}H_{22}Cl_2N_2O_2 + HCl + CH_3OH,$$

og den nye Forbindelse maatte indeholde et Kloratom mere end Hydroklorkininet. Hvis derimod den anden Mulighed, Iltning af Kinindiklorid, var det, der skete for Kininets Vedkommende, kunde der ikke indeholdes Klor i Kinolingruppen (Se ovenfor) og i Overensstemmelse hermed maatte Hydroklorkinin, der er mættet med *HCl* ved Vinylgruppen, heller ikke ved Reaktionen kunne optage mere Klor, og Forbindelsen, der dannes, maatte da kun indeholde et Kloratom, medens det vil ses, at den indeholder to.

Som det følgende vil vise (og som nævnt ovenfor) maa Navnet paa Alkaloidet $C_{19}H_{22}Cl_2N_2O_3$, som jeg tidligere (l. c. S. 191) har kaldt Dihydro-5-Oxy-6-Ketocinchoninindiklorid, forandres til -5-Klor-6-Oxycinchoninoxyklorid[3]), og i Overensstemmelse hermed maa den Forbindelse, jeg fik af Hydroklorkinin, kaldes:

---

[1]) l. c. S. 199.

[2]) B. 20. S. 2517.

[3]) Det kunde ogsaa kaldes Monoklorkupreinoxyklorid.

-5-Klor-6-Oxycinchoninhydroklorid [1])

$(C_{19}H_{22}Cl_2N_2O_2 . 4H_2O)$

Dette Alkaloid, der altsaa er sammensat analogt med -5-Klor-6-Oxycinchoninoxyklorid, har jeg fremstillet af ganske rent Hydroklorkininnitrat [2]) $C_{20}H_{25}ClN_2O_2 . 2HNO_3$. Dette blev opløst i lunkent Vand og Opløsningen hældt i et Overskud af Ammoniakvand. — Der fraspaltedes herved intet Spor af Klorbrinte. — Det fældede Alkaloid blev opløst i Saltsyre og Vand, hvorefter Klorvandet blev hældt til i den beregnede Mængde (Cl_2). Til Opløsningen, der nu antog en gul Farve, blev der sat c. 3 % Kogsalt, og den blev henstillet et Par Timer under Isafkøling. Det Hele stivnede næsten til en Krystalmasse, der, efter at Moderluden var suget godt fra, omkrystalliseredes under Tilsætning af rigelig Saltsyre. Saltet bestod af gule Prismer og viste i det Hele samme Egenskaber og Reaktioner som det gule Klorhydrat af $C_{19}H_{22}Cl_2N_2O_3$.

Det opløstes i Overskud af Ammoniak, af frie og kulsure Alkalier, og ved Overmætning af disse Opløsninger med Salpetersyre fremkom et næsten hvidt, smukt krystallinsk Nitrat. Den vandige Opløsning gav brun Farve med Ferriklorid og gav med Klorvand og Nitration (NH_4 — eller KNO_3) et hvidt, krystallinsk Bundfald, der med Ammoniakvand alene gav Thalleiochinreaktion.

Analyse af Klorhydratet (vandholdigt).

Hele Klorindholdet (Carius' Metode)

0,2026 grm. gav 0,2261 grm. $AgCl$ = 27,61 % Cl.

Klorion [3])

0,547 grm. gav 0,3132 grm. $AgCl$ = 14,16 % Cl.

Kvælstof (bestemt efter Gunning Arnold) [4])

0,3766 grm. gav NH_3 svarende til 15,0 ccm $^n/_{10}$ HCl = 5,57 % N.

Kulstof og Brint

0,2725 grm. gav { 0,4449 grm. CO_2 = 44,88 % Kulstof; 0,1504 grm. H_2O = 6,17 % Brint.

	Fundet:	Beregnet for $C_{19}H_{22}Cl_2N_2O_2 . 2HCl, 3H_2O$:
Cl (total)	27,61 %	27,96 %
Cl'	14,16 „	13,98 „
N	5,57 „	5,53 „
C	44,88 „	44,88 „
H	6,17 „	5,95 „

Analysen foretoges paa det vandholdige Salt, da det vandfrie var hygroskopisk i høj Grad. Det tabte over Fosforsyreanhydrid i Vacuum 10,60 %, hvad der svarer til 3 Molekuler Vand (beregnet 10,63 % Tab).

---

[1]) eller Monoklorkupreinhydroklorid.

[2]) Smp. 186. Königs og Comstock, l. c. Dette Alkaloid havde jeg fremstillet ved efter K. og C.'s Forskrift at mætte Kinin opløst i Saltsyre med HCl ved ÷ 17° og lade det Hele henstaa i 3 Maaneder. Alkaloidet blev fældet med Ammoniak, opløst i Salpetersyre og omkrystalliseret flere Gange.

[3]) Den vandige Opløsning blev overmættet med Ammoniak og derpaa med HNO_3. Det herved udkrystalliserede Nitrat blev frafiltreret og Filtratet fældet med Sølvnitrat. Bundfaldet satte sig vanskelig og var svært at behandle.

[4]) Arnold og K. Wedemeyer. Zeitsch. f. anal. Chem. B. 31 (1892). S. 525.

Selve Alkaloidet fremstillede jeg af Klorhydratet ved Fældning med Natriumacetat og Omkrystallisation af fortyndet Vinaand. Det var hvidt, krystalliserede i lange Prismer og var sammensat: $C_{19}H_{22}Cl_2N_2O_2, 4H_2O$. Tørret over P_5O_2 smeltede det ved 174—175° (Bloc. Maquenne).

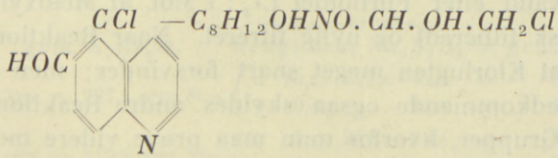
Da der her ikke kan finde nogen Reaktion Sted ved Vinylgruppen, som forud er mættet med Klorbrinte, maa der samtidig med Fraspaltningen af Metylalkohol være indtraadt et Kloratom i Kinolingruppen. Forskellen mellem den her af Hydroklorkinin med Cl_2 dannede Forbindelse, $C_{19}H_{22}Cl_2N_2O_2$ og $C_{19}H_{22}Cl_2N_2O_3$, der dannes af Kininet selv med $2Cl_2$ er jo et Iltatom, og dette Iltatom maa hidrøre fra — og kan kun hidrøre fra — at Vinylgruppen i det ene Tilfælde er mættet af HCl, i det andet af $ClOH$[1]).

Reaktionen mellem Kininmolekulet og de 4 Kloratomer maa da være at opfatte paa følgende Maade. Klorvandet virker som Klorundersyrling ($2Cl_2+2H_2O=2HClO+2HCl$). Heraf adderes det ene ved Vinylgruppen udenfor Kinolinresten, medens der i dennes Benzolring ved de dobbelt bundne Kulstofatomer -5- og -6- sker en Fraspaltning af Metylalkohol, idet der adderes $ClOH$. Da Forbindelsen indeholder 3 Hydroxylgrupper, maa den ene af disse opstaa ved denne Reaktion (se S. 7), og der kan altsaa ikke opstaa en Ketoforbindelse efter Ligningen:

$$CH_3O-C=CH+ClOH = OC-CHCl+CH_3OH,$$

men den dobbelte Binding maa bevares og Brintatomet forandre Plads saaledes, at der opstaar en Fenol med Gruppen: $HOC=CCl$.

At det i Virkeligheden forholder sig paa denne Maade, har jeg bevist ved at behandle Parametoxykinolin med Cl_2 (som Klorvand) i saltsur Opløsning. Der kom da ved Tilsætning af Kaliumnitrat i rigelig Mængde et stort, hvidgult, krystallinsk Bundfald. Forbindelsen dannedes næsten i den beregnede Mængde, idet der samtidig fraspaltedes Metylalkohol. Saltet forholdt sig ligesom det gule Klorhydrat af Kininoxykloridforbindelsen. Basen fremstilledes ved Fældning med Natriumacetat og Omkrystallisation af fortyndet Vinaand. Den viste et Smeltepunkt = 198°; men netop dette Smeltepunkt har -5-Klor-6-Oxykinolin, som er fremstillet af Zincke[2]). Hermed maa det være bevist, at Forbindelsen er afledet af -5-Klor-6-Oxykinolin og altsaa har følgende Konstitution



[1]) Det skal ogsaa nævnes her, at Kinindikloridklorhydrat ved Tilsætning af Cl_2 (som Klorvand) og ved Udsaltning med Natriumklorid vel ogsaa giver et gult Bundfald, men dette ser ganske anderledes ud end det ovenfor omtalte, som Kininoxyklorid giver. Det er utydelig krystallinsk, meget let opløseligt og farves grønt (ikke brunt) af Ferriklorid.

[2]) Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 264 (1891). S. 201.

og denne Forbindelse, hvortil hele Kininmængden omdannes ved Behandling med to Molekuler Klor i vandig Opløsning, og som jeg tidligere urigtig har kaldt Dihydro-5-Oxy-6-Ketocinchonindiklorid, maa altsaa kaldes:

-5-Klor-6-Oxycinchoninoxyklorid

$(C_{19}H_{22}Cl_2N_2O_3)$.

Forbindelsen kunde ogsaa kaldes Monoklor-para-Oxycinchoninoxyklorid eller Monoklorkupreinoxyklorid. Den dannes ogsaa, naar man til en saltsur Opløsning af Kininoxyklorid sætter et Molekule af en vandig Kloropløsning, og man faar da omtrent den beregnede Mængde af Klorhydratet ved Udsaltning med Kogsalt. Som tidligere omtalt, fik jeg ved at behandle Kininet med 2 Molekuler Klor paa samme Maade kun omtrent Halvdelen udskilt, medens Resten fældedes ved Neutralisation med Ammoniak, og det gik da ved Kogning med Saltsyre over til det samme Klorhydrat som først udkrystalliserede.

Dette Forhold kunde forklares ved den S. 5 fremsatte Formodning, at der dannes to isomere Kininoxyklorider, der ved det sidste Klormolekule omdannes videre i Kinolingruppen, saaledes at der opstaar to tilsvarende -5-Klor-6-Oxycinchoninoxyklorider, og at den enes Klorhydrat udkrystalliserer, medens den anden først efter Kogning med Saltsyre gaar over til den første.

Indvirkning af Klorvand paa Metoxylforbindelser.

Dannelsen af -5-Klor-6-Oxycinchoninoxyklorid af Kininoxyklorid er et Exempel paa denne Reaktion:

$$HC{=}COCH_3 + Cl_2 + H_2O = Cl{-}C{=}COH + HCl + CH_3OH,$$

en Reaktion, som man ikke tidligere har kendt. Jeg har derfor foretaget nogle Undersøgelser paa andre Metoxylforbindelser for at erfare dens Rækkevidde, og det har vist sig, at de Metoxylforbindelser, der lader sig opløse i Vand og Saltsyre, giver Reaktionen. Saaledes maa det antages, at den vil kunne bruges ligeoverfor alle naturlige Alkaloider. Jeg har prøvet den paa Brucin, Codein, *p*-Metoxykinolin og Kinin, men ogsaa paa Metacetin og Guajacol. Fremgangsmaaden er da den, at der i en lukket Flaske til c. 1 grm. af Stoffet opløst i Vand og den fornødne Mængde Saltsyre sættes Klorvand efter Forholdet Cl_2 : 1 Mol. af Metoxylforbindelsen. Klorvandet maa være frisk tilberedt og nylig titreret. Naar Reaktionen nu foregaar, vil det have til Følge, at Klorlugten meget snart forsvinder; men dette kunde jo som f. Ex. for Kininets Vedkommende ogsaa skyldes andre Reaktioner, eller der kunde foreligge to (OCH_3) Grupper, hvorfor man maa prøve videre med Tilsætning af lidt mere Klorvand, og hvis Klorlugten ogsaa nu taber sig, maa man tilsætte i det Hele $2Cl_2$ o. s. v. Derefter neutraliseres med Ammoniak, hvorved Alkaloidet i Reglen udfældes, og Filtratet destilleres. Hvis man har taget en større Mængde i Arbejde, kan man først destillere med Vanddamp, idet man sørger for ikke at faa Destillatet altfor fortyndet, og derefter rektificere med Deflegmator. Ved en mindre Mængde kan

man udelade Destillationen i Vanddamp. Man maa sørge for, at Vædsken ved den sidste Destillation ikke indeholder fri Ammoniak eller frit Klor. I Destillatet har jeg paavist Metylalkoholen ved at lede Dampene blandede med Luft gennem et ophedet Rør med Kobberspaaner. Den dannede Formaldehyd ledes gennem et Liebigs Kølerør, der ved et Forstød er forbundet med en lille Flaske til at optage Destillatet. Fra Forstødets øvre Aabning fører et Afledningsrør til et Peligot's Rør med lidt Vand for at optage, hvad der ikke er fortættet i Kølerøret; men dette viste sig dog altid at være ganske ubetydeligt. Til Destillerkolbens Bund førte et Rør, hvorigennem der pressedes Luft fra et Gasometer. Destillationen skal foregaa meget langsomt og fortsættes indtil Destillatet, der kun langsomt maa dryppe fra Forstødet, ikke mere indeholder Formaldehyd. Destillatet blev derefter behandlet efter Floruglucinsaltsyremetoden. Det dannede Bundfald kunde da vejes, saa at man fik et nogenlunde rigtigt Skøn over Formaldehydmængden.

Medens denne Metode er afgørende for den kvalitative Paavisning af Metylalkoholen og endvidere tillader et Skøn angaaende Kvantiteten, bestemte jeg dog ogsaa ad anden Vej denne Forbindelse kvantitativt i Destillatet. Hertil benyttede jeg Metoden med Kaliumdikromat og Svovlsyre, hvorved Metylalkoholen iltes fuldstændig til CO_2 og H_2O:

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 + CH_3OH = K_2SO_4 . Cr_2(SO_4)_3 + CO_2 + 6H_2O.$$

Herefter svarer 1 grm. $K_2Cr_2O_7$ til 0,10807 grm. CH_3OH.

Jeg prøvede Metoden ligeoverfor ren Metylalkohol (ganske acetonfri) (Kahlbaum), idet jeg af en Flaske, der var frisk optrukken, tilberedte en Opløsning i Vand, der indeholdt nøjagtig 20 grm. pr. Liter.

1 grm. (eller lidt over 1 grm.) $K_2Cr_2O_7$ (smeltet i Platinskaal) opløstes i 20 ccm Vand og 10 ccm af en afkølet Blanding af lige Maal Vand og koncentreret Svovlsyre, og der blev tilsat 5 ccm (= 0,1 grm. CH_3OH) af den 2 % holdige Metylalkoholopløsning. Den 100 ccm's Flaske, hvori Blandingen var foregaaet, henstilledes lukket med Glasprop til næste Dag, hvorefter den c. 1 Time opvarmedes i Vandbad. Indholdet blev nu bragt over i en 100 ccm's Maalekolbe, idet der skylledes efter og fyldtes op til Mærket med Vand. En Del (f. Ex. 25 ccm) titreredes med Natriumthiosulfat, uden Indikator, indtil Farven af Opløsningen ikke længere forandrede sig. Resultatet vil ses af følgende Bestemmelser.

	grm. $K_2Cr_2O_7$		25 ccm titreret. Brugt ccm $Na_2S_2O_3$		grm. CH_3OH
I.	1,1146 = 227,3 ccm	$n/_{10}$	*a* 10,7; 227,3—42,8	=	0,0984
			b 10,65; „ —42,6	=	0,0986
II.	1,0428 = 212,7 ccm	$n/_{10}$	*a* 7,1; 212,7—28,4	=	0,0983
			b 7,1; „ — „	=	0,0983
III.	1,1539 = 235,3 ccm	$n/_{10}$	*a* 12,75; 235,3—51	=	0,0983
			b 12,75; „ — „	=	0,0983

Det ses, at Resultaterne stemmer ganske overens. Naar de er lidt for lave, ligger det vel nærmest i, at Metylalkoholen dog har indeholdt lidt Vand.

For at se, hvormeget der tabes ved Destillationen, udførte jeg følgende to Forsøg.

I.

Jeg fortyndede 25 ccm af den 2 % holdige Metylalkoholopløsning (= 0,5 grm. Metylalkohol) med 100 ccm Vand og destillerede i Vanddamp, indtil 90 ccm var gaaet over. Destillatet fortyndedes til 100 ccm og 20 ccm (= 0,1 grm. Metylalkohol) behandledes med Kaliumdikromat og Svovlsyre.

		20 ccm titreret.		
grm. $K_2Cr_2O_7$		Brugt ccm $n/_{10}$ $Na_2S_2O_3$	=	grm. CH_3OH
1,1539 = 219,1 ccm $n/_{10}$	*a*	8,2; 219,1 ÷ 41	=	0,0950
	b	8,2; „ — „	=	0,0950.

II.

Af samme Opløsning toges 25 ccm (= 0,5 grm CH_3OH), fortyndedes med 200 ccm Vand, og Opløsningen destilleredes langsomt med Deflegmator, indtil c. 90 ccm var gaaet over. Disse fortyndedes til 100 ccm og 20 ccm behandledes med $K_2Cr_2O_7$.

		20 ccm titreredes.		
grm. $K_2Cr_2O_7$		Brugt ccm $n/_{10}$ $Na_2S_2O_3$	=	grm. CH_3OH
1,2282 = 250,5 ccm $n/_{10}$	*a*	13,74; 250,5—68,7	=	0,0970
	b	13,84; 250,5—69,2	=	0,0967.

Navnlig ved Destillationen med Deflegmator er der kun tabt meget lidt, og naar det erindres, at det ved Bestemmelsen kun kommer an paa at afgøre, om der findes en eller to (eller flere) Metoxylgrupper i Molekulet, er Metoden i og for sig fuldt tilfredsstillende. Jeg har prøvet den paa Kinin, Brucin, Codein og Metacetin. Paa Paraoxykinolin og paa Guajacol lod Metoden sig ikke anvende, da i begge Tilfælde noget af den dannede Fenol gik over med Vanddampene. Derimod gav begge disse Forbindelser et Destillat, der efter Iltning til Formaldehyd, ved Flroroglucinsaltsyre frembragte et saa rigeligt Bundfald, at Reaktionen mellem Cl_2 og Metoxylgruppen maa være fuldstændig.

Kinin.

I. Der toges 1,0561 grm. Kininklorhydrat, $C_{20}H_{24}.N_2O_2.HCl.2H_2O$, i Arbejde, hvad der svarer til 0,0853 grm. CH_3OH. Ved Forsøget fandt jeg: 0,0788 grm.

II. Der toges 1,2605 grm. i Arbejde af samme Kinin-Klorhydrat, hvad der svarer til 0,1020 grm. CH_3OH. Jeg fandt: 0,0884 grm.

Brucin.

Af Brucin, der indeholder to $O.CH_3$ Grupper, toges 0,9787 grm. (vandfrit Stof) i Arbejde = 0,1558 grm. CH_3OH. Fundet 0,160 grm. CH_3OH.

Metacetin.

1,0314 grm. (= 0,200 grm. CH_3OH) opløstes i 200 ccm Vand og lidt Saltsyre. Fundet 0,1962 grm. CH_3OH.

Codein.

Ved en Bestemmelse tilsattes Cl_2 (Klorvand) pr. Molekule af Alkaloidet; der dannedes kun en ganske ringe Mængde Metylalkohol. Dette maa ligge i, at Codein, der er sammensat: $C_{17}H_{17}\begin{cases} OH \\ OCH_3 \end{cases}$, ved OH Gruppen reagerer paa lignende Maade som ved OCH_3 Gruppen, blot at der dannes Vand i Stedet for Metylalkohol. Det gaar nemlig paa denne Maade for Paraoxykinolinets og for Kupreinets Vedkommende. De er sammensatte som henholdsvis Metoxykinolin og Kinin, kun at de ikke indeholder disse sidstnævntes OCH_3, men OH i Stedet for, og dog danner de med Klorvand de samme -5-Klor-6 Oxykinolin — eller Cinchoninforbindelser som disse. Forskellen bliver kun, at der ikke dannes Metylalkohol. Jeg gentog da Forsøget med $2Cl_2$ (Klorvand). Ogsaa her tabte Klorlugten sig snart; men jeg fandt dog kun $^2/_3$ af den beregnede Mængde Metylalkohol.

Til Bestemmelse af Metoxylgruppen bruges nu udelukkende Zeisels Metode[1]). Kogning af Forbindelsen med rygende Jodbrinte (Vf. 1,7), hvorved der fraspaltes Jodmetyl, der ledes til en vinaandig Sølvnitratopløsning, hvorved fældes Sølvjodid, som vejes. Denne Metode fordrer et særligt Apparat og er i visse Tilfælde ikke let.

I mange Tilfælde kunde den her angivne Metode sikkert med Fordel anvendes til Paavisning og til kvantitativ Bestemmelse af Metoxylgruppen. Man kunde da dele Destillatet, der indeholder Metylalkoholen, i to Dele, og i den ene Del ilte den med Luft over ophedet Kobber til Formaldehyd, i den anden Del titrere Mængden ved Metoden med Kaliumdikromat.

Iøvrigt har jeg endnu ikke undersøgt Metoden med Hensyn til Metoxylforbindelsernes Omdannelsesprodukter, der antagelig, ligesom for Kininets Vedkommende, maa bestaa af monoklorsubstituerede Fenoler.

Indvirkning med $3Cl_2$ pr. Kininmolekule.

Jeg har i min tidligere Afhandling: Om Klorets Indvirkning paa Kinin S. 202 og flg. omtalt, at jeg efter dette Forhold fik dannet en Forbindelse, der ved Udsaltning med Kaliumnitrat fældedes som et hvidt, krystallinsk Nitrat, og at jeg fik et saadant hvidt Nitrat, hvad enten jeg behandlede en koncentreret saltsur Opløsning af Kininet med Klorluft eller med Klorvand; dog havde Krystallerne et forskelligt Udseende. Jeg havde neppe Forbindelsen i ganske ren Tilstand, men kunde dog bestemme Sammensætningen til at være $C_{19}H_{21}Cl_3N_2O_3 . HNO_3$ for det, der var fremstillet ved Klorvand. Forbindelsen udmærkede sig ved at indeholde et aktivt Kloratom, der — ligesom Klor i Klorundersyrling — frigør to Atomer Jod af Kaliumjodid, og endvidere udmærkede den sig ved, at den med Ammoniakvand gav et grønt Farvestof, det saakaldte Thalleiochin. Da Forbindelsen kan fremstilles af -5-Klor-6-

[1]) M. 6, S. 989 og M. 7, S. 406.

Oxycinchoninoxyklorid med Cl_2 (som Klorvand) (tidligere Afhandl. S. 205) og ved Svovlsyrling igen reduceres til denne Forbindelse, som jeg tidligere havde antaget for at være Dihydroketooxycinchonindiklorid, maa dens Konstitution være at opfatte paa tilsvarende Maade. Den maa ogsaa være at aflede af Cinchoninoxyklorid og maa indeholde to Kloratomer i Kinolingruppen ved Kulstofatomerne „5" og „6". I Overensstemmelse med en tilsvarende Kinolinforbindelse af Führer[1]), som han kalder -5-Diklor-6-Ketokinolin, og som han fremstillede ved at lede Klor til en vandig saltsur Opløsning af -*p*-Oxykinolin, vil jeg kalde denne Forbindelse

-5-Diklor-6-Ketocinchoninoxykloridnitrat

$(C_{19}H_{21}Cl_3N_2O_3.HNO_3)$.

Foruden af Kinin med 3 Molekuler Klor(vand) kunde jeg ogsaa fremstille Forbindelsen af Kininoxyklorid (se S. 4) med to Molekuler og af -5-Klor-6-Oxycinchoninoxyklorid (S. 10) med 1 Molekule; men ogsaa paa de to sidste Maader var det svært at faa den ganske ren. Derimod kunde jeg faa en tilsvarende ren Forbindelse af Hydroklorkinin med to Molekuler Klor(vand). Denne Forbindelse er da:

-5-Diklor-6-Ketocinchoninhydrokloridnitrat

$(C_{19}H_{21}Cl_3N_2O_2.HNO_3)$.

Sammensætningen af denne Forbindelse kaster samme Lys over den tilsvarende, der er fremstillet af Kinin (eller Kininoxyklorid), som -5-Klor-6-Oxycinchoninhydroklorid over den tilsvarende Cinchoninoxyklorid; thi da den ikke kan optage Klor ved Vinylgruppen, hvor HCl er adderet, maa de andre to Atomer, den indeholder, findes i Kinolingruppen ved -5- og -6-.

Saltet viser sig under Mikroskopet som smaa Tavler, der ere næsten kvadratiske, i Reglen med to afskaarne modsatte Hjørner. Det er noget lettere opløseligt i Vand end det af Kinin (Kininoxyklorid) fremstillede. Opløsningen lugter af Klorundersyrling, og Stoffet kan igen fældes af denne ved Tilsætning af Ammoniumnitrat og kan saaledes paa en Maade omkrystalliseres. Opløsningen giver Thalleiochin med Ammoniakvand, og en vinaandig Opløsning frigør Jod af Kaliumjodid. Stoffet reagerer ogsaa paa Anilin som den tilsvarende Kininoxykloridforbindelse og forholder sig helt igennem ligesom denne; men jeg fik det ganske hvidt, og det holdt sig ganske hvidt, naar det blot var helt tørt og opbevaredes i brunt Glas.

Ved Fremstillingen gik jeg ud fra Hydroklorkininnitrat, som blev opløst i lunkent Vand og hældt i et Overskud af Ammoniakvand, hvorved der ikke fraspaltedes mindste Spor af Klorbrinte. Bundfaldet blev opløst i Saltsyre (2 Mol.) og Vand, hvorefter der blev tilsat den for $2Cl_2$ beregnede Mængde Klorvand og derefter lidt efter lidt en stærk Opløsning af Kaliumnitrat. Efter et Par Timers Isafkøling samledes de udskilte Krystaller, udvaskedes ved god Afsugning og tørredes paa en porøs Lerplade i Mørke.

---

[1]) Archiv der Pharm. B. 244. 1906. S. 602.

Medens Udbyttet for det af Kinin fremstillede Stof neppe var Halvdelen af det beregnede (se tidligere Afhandl. S. 202), fik jeg her hele den beregnede Mængde. (Se ogsaa Kininoxyklorid S. 5). I et Tilfælde fik jeg af 10 grm. $C_{20}H_{25}ClN_2O_2 . 2HNO_3$ 9,5 grm., i et andet af 13,5 grm. 13 grm., medens Teorien giver 98,35 %.

Analyse.

Hele Klormængden (Carius' Metode).

I. 0,2098 grm. gav 0,1857 grm. $AgCl$ = 21,95 % Cl.
II. 0,1977 „ „ 0,1801 „ „ = 22,53 „ „

Aktivt Klor.

Til 0,4502 grm. brugt 18,9 ccm $^n/_{10}$ $Na_2S_2O_3$ = 0,06709 grm. Cl = 14,9 % (: 2 = 7,45 %).

Kvælstof (Dumas' Metode).

0.2111 grm. gav 16,6 ccm Kvælstof ved 21,5° og B. 767 mm = 8,97 % N.

0,2631 grm. gav { 0,4560 grm. CO_2 = 47,34 % Kulstof
0,1149 „ H_2O = 4,88 % Brint.

Stoffet var vandfrit.

	Fundet.	Beregnet for $C_{19}H_{21}Cl_3N_2O_2 . HNO_3$.
Hele Klormængden	I. 21,95. II. 22,53 %	22,26 %
Aktivt Klor	7,45 %	7,42 „
Kvælstof	8,97 „	8,78 „
Kulstof	47,34 „	47,64 „
Brint	4,88 „	4,65 „

Heraf ses, at denne Forbindelse indeholder to Kloratomer mere i Molekulet end Hydroklorkininet og disse maa (se S. 14) findes i Kinolingruppen.

Til det samme Resultat er jeg kommen ved at fremstille den tilsvarende Forbindelse af Kinindiklorid opløst i saltholdigt Vand med saa meget Klorvand, som svarer til $2Cl_2$, og ved paafølgende Udsaltning med Kaliumnitrat. Nitratet $C_{19}H_{20}Cl_4N_2O_2 , HNO_3$ dannedes da i den beregnede Mængde som klare, farveløse Krystaller med krumme Flader (de minder om de bekendte Krystaller af Natriumantimonat). Saltet viste ganske samme kemiske Reaktioner som det af Hydroklorkinin og det af Kinin eller Kininoxyklorid fremstillede.

Analyse.

	Fundet.	Beregnet for $C_{19}H_{20}Cl_4N_2O_2 . HNO_3$.
Hele Klormængden	27,8 %	27,6 %
Aktivt Klor	6,92 „	6,9 „

Ogsaa her har Molekulet, Kinindiklorid, optaget to Kloratomer. Det indeholder selv to ved Vinylgruppen; men den nye Forbindelse indeholder endnu to, der altsaa maa findes i Kinolingruppen.

For de første 4 Kloratomers Indvirkning er der forud gjort Rede; her staar der nu tilbage at udrede, hvorledes de to sidste har reageret paa det ved de førstes Indvirkning opstaaede 5-Klor-6-Oxycinchoninoxyklorid. Det er ved Kulstofatomerne „5“ og „6“ i Kinolingruppen, at Omsætningen maa finde Sted, og den kunde formuleres saaledes for disses Vedkommende:

$$HO-C=C-Cl + ClOH = O=C-C=Cl_2 + H_2O.$$

Naar Processen skrives saaledes, svarer den til den Formel, Führer opstillede for det af p. Oxykinolin opstaaede Stof, og Zincke har ligeledes fremstillet Forbindelser af Kinolin, der indeholder to Kloratomer bundne til samme Kulstofatom, og som viser lignende Egenskaber som den her omtalte Forbindelse navnlig frigøre Jod af Kaliumjodid; men der er ganske vist ikke Sikkerhed for, at Kloret ikke kunde være bundet som *OCl* i Hydroxylgruppen, hvorved ogsaa maatte opstaa en Forbindelse, som indeholdt et aktivt Kloratom. I saa Tilfælde maatte Reaktionsligningen skrives:

$$HO—C=C—Cl + ClOH = ClOC=C—Cl + H_2O.$$

I Henhold til Zinckes og til Führers Arbejder har jeg nu antaget den 1ste Formel. Som omtalt (tidligere Afhandl.: Om Klorets Indvirkning paa Kinin, S. 27) er der en væsentlig Forskel paa Führers Diklorketokinolin- og min tilsvarende Cinchoninoxykloridforbindelse; hans faas i fri Tilstand, min som et Nitrat. Dog er dette et Mononitrat, Forbindelsen er ensyret, og ikke som -5-Klor-6-Oxycinchoninforbindelsen en tosyret Base, idet det indtraadte Kloratom gør den forandrede Kinolingruppe mere elektronegativ, saaledes at der ikke finder nogen Saltdannelse Sted ved dennes Kvælstofatom.

Hermed er det da vist, at disse tre Forbindelser af 1) Hydroklorkinin, 2) Kinin (eller Kininoxyklorid) og 3) af Kinindiklorid er analoge. De svarer til Formlerne 1) $C_{19}H_{21}Cl_3N_2O_2$, 2) $C_{19}H_{21}Cl_3N_2O_3$ og 3) $C_{19}H_{20}Cl_4N_2O_2$, bundne til 1 Molekule Salpetersyre. Da de ved Vinylgruppen indeholder henholdsvis 1) HCl, 2) $ClOH$ og 3) Cl_2, indeholder de alle i Kinolingruppen to Kloratomer, hvoraf det ene er aktivt, frigør Jod af Kaliumjodid.

De dannes alle i den beregnede Mængde, ogsaa Diklorketocinchoninoxyklorid-nitratet, naar det fremstilles af Cinchoninoxyklorid (se S. 10). Kun naar det fremstilles af selve Kininet faas langt mindre, omtrent Halvdelen. Dette Forhold finder sin Forklaring i den S. 5 fremsatte Formodning, at der ved de første to Kloratomers Indvirkning dannes to isomere $ClOH$ Additionsprodukter, hvoraf kun den ene ved de næste 4 Kloratomer omdannes videre til den Forbindelse, der her er Tale om.

Thalleiochin.

Dette grønne, men meget ubestandige Farvestof har jeg omtalt i min første Afhandling om Klorets Indvirkning paa Kinin. Et saadant grønt Farvestof dannes ikke alene af Kinin, men ogsaa af alle de Forbindelser, der fremkommer, naar Kininets Vinylgruppe mættes; saaledes faas det af Kinindiklorid eller -Dibromid af Hydroklorkinin og Kininoxyklorid, men ogsaa Monobromkinin og Dehydrokinin, og ligeledes Kuprein[1]) og Apokinin, giver Thalleiochin, og alle giver det paa samme

[1]) Kuprein svarer som bekendt til Kinin som en Fenol til en Anisol. Det opløses i Alkalier og farves brunrødt af Ferriklorid. Ved Behandling med Metyljodid og Natriumhydroxyd omdannes det til Kinin (Grimaux og Arnaud: Compt. rendus de l'Académie des sciences (Paris) 1891. T. 112. S. 374 og 766

Maade, nemlig ved at der til en svagt sur Opløsning først sættes Klorvand og derpaa Ammoniakvand. Ligeledes er det vist i denne Afhandling, at -5-Klor-6-Oxycinchonin-Oxyklorid eller -Hydroklorid giver det ved samme Behandling. Kun -5-Diklor-6-Ketocinchonin-Oxyklorid eller -Hydroklorid og -Diklorid giver det med Ammoniak alene uden Tilsætning af Klorvand. Der maa derfor mellem disse Dikloridketocinchoniner og Thalleiochinet være en nær Relation, og da disse Diklorketo-Forbindelsers Sammensætning nu i Følge det foregaaende kendes, kunde det forventes, at det ogsaa vilde være muligt at opklare Thalleiochinets Sammensætning. Imidlertid viste det sig ved mine tidligere Undersøgelser, at det ikke var muligt af det -5-Diklor-6-Ketocinchoninoxykloridnitrat, jeg havde fremstillet, at faa et Thalleiochin, der kunde analyseres. Det fundne Klorindhold passede ikke med Kvælstofmængden og laa imellem Værdierne for et og to Kloratomer pr. Molekule af det hvide Nitrat.

Grunden hertil maa jeg søge i, at dette hvide Nitrat ved Vinylgruppen foruden *ClOH* ogsaa har indeholdt noget Cl_2 (se S. 4-5); men der er ogsaa en anden Grund, nemlig at Thalleiochinet har indeholdt lidt uforandret hvidt Nitrat, der jo er meget tungt opløseligt i Vand. Smaa Mængder af det kan derfor let være indhyllet af Thalleiochin og unddrage sig Omsætningen med Ammoniakvandet. Jeg har derfor nu ved at gaa ud fra det af Hydroklorkinin fremstillede hvide Nitrat, der er langt lettere opløseligt i Vand end det tilsvarende af Kinin (Kininoxyklorid) fremstillede, faaet et bedre Resultat. Thalleiochinet maatte dog ogsaa deraf fremstilles med stor Omhu. Det hvide Nitrat blev i smaa Portioner opløst fuldstændig i Vand, og Opløsningen blev hurtigst muligt hældt i et Overskud af Ammoniakvand, hvorefter der blev tilsat noget Ammoniumkloridopløsning og Blandingen opvarmet til c. 35°. Herved koagulerede Thalleiochinet med dyb grøn Farve og var nu let at udvaske. Paa denne Maade blev der af 5 grm. af det hvide Nitrat tilberedt 10 Portioner, der alle blandedes sammen og Bundfaldet filtreret fra den brungule Opløsning. Det blev nu udvasket, til det var ganske frit for *Cl'*, og tørret paa porøs Lerplade. Udbyttet var lidt over 3 grm. Filtratet indeholdt nemlig en forholdsvis betydelig Mængde, som ved forsigtig Inddampning for en Del udskiltes som brungule amorfe Korn eller som brune Lameller.

---

o. følgende Afhandl.). Kupreinet giver med $2Cl_2$ (som Klorvand) -5-Klor-6-Oxycinchoninoxyklorid, altsaa ganske samme Forbindelse som Kinin giver. Det gule Diklorhydrat faas ganske paa samme Maade, som naar det fremstilles af Kinin, ved Udsaltning med Natriumklorid og ved Omkrystallisation af stærk Saltsyre. Kun dannes her ikke Metylalkohol, idet:

$$Cl_2 + HOC{=}CH = HO.C{=}CCl + HCl.$$

Man kan derfor ogsaa kalde Forbindelsen: Monoklorkupreinoxyklorid, og det er værd at lægge Mærke til, at denne Forbindelse farves rødbrun af Ferriklorid, hvad Kupreinet ogsaa gør. Da Kupreinet med $2Cl_2$ giver denne Reaktion, følger deraf, at det med $3Cl_3$ (som Klorvand og ved Udsaltning med KNO_3) maa give det hvide -5-Diklor-6-Ketocinchoninoxykloridnitrat, og at det altsaa med Klorvand og Ammoniak maa give Thalleiochinreaktion. Jeg skal her gjøre opmærksom paa, at Kuprein ikke giver Herapathitreaktionen; men -5-Klor-6-Oxycinchoninforbindelserne gør det ligesom Kinin og alle de af dets Derivater, ved hvilke der er foretaget en Forandring ved Vinylgruppen, medens de iøvrigt er sammensatte som Kininet selv.

I det lufttørrede Thalleiochin bestemtes:

Klor efter Carius' Metode.

0,2255 grm. gav 0,0764 grm. $AgCl$ = 8,38 % Cl.

Kvælstofbestemmelse (Gunning Arnold).

0,2824 grm. gav NH_3 svarende til 19,4 ccm $^n/_{10}$ = 9,62 % N.

Ammoniakbestemmelse:

0,2772 grm. af samme lufttørrede Portion opløstes i lidt fortyndet Svovlsyre og destilleredes derefter med et rigeligt Overskud af Magnesia udrørt i Vand. 6,43 ccm $^n/_{10}$ Syre i Forlaget var mættet af Ammoniakken = 3,24 % Kvælstof.

Af Forholdet mellem Klor og Kvælstofmængden ses, at Thalleiochinet for 1 Atom Klor indeholder 3 Atomer Kvælstof, nemlig:

$$Cl\,(35{,}5) : N_3\,(42) = 8{,}38 : x; \quad x = 9{,}91.$$

Trækkes de 3,24 % Kvælstof, der er tilstede som Ammoniak, fra hele Kvælstofmængden, faas: 9,62 ÷ 3,24 = 6,38. Heraf følger, at de to Kvælstofatomer findes i selve Alkaloidet, medens det tredie findes som Ammoniak.

I en anden Portion Thalleiochin, der var tørret i Vacuum (ved 1 mm Tryk) over Fosforsyreanhydrid, fandt jeg ved samme Metoder som ovenfor:

Klor ..... 10,8 %

Kvælstof ..... 9,5 „

Det meste af Ammoniakken var her gaaet bort under Tørringen, der var 0,65 % N som Ammoniak. Trækkes disse fra hele Kvælstofmængden, faas 9,5 ÷ 0,65 = 8,85 %. Disse 8,85 % maa eltsaa være tilstede i selve Forbindelsen paa samme Sted — i og udenfor Kinolingruppen — hvor de findes i det hvide Nitrat eller i selve Kininet. Udregnes Kvælstofmængden efter: $Cl : N_2 = 10{,}8 : x$, faas $x = 8{,}52$, hvad der jo passer ret godt med det fundne 8,85 %. Analyserne af disse to Thalleiochinprøver viser, at den Kvælstofmængde, Thalleiochinet indeholder udover N_2 pr. Molekule, er tilstede som Ammoniak.

Det lufttørrede Thalleiochin, hvori Cl, N og NH_3 var bestemt (se øverst paa Siden), blev nu tørret over Fosforsyreanhydrid i Vacuum (1 mm Tryk). Derefter stod det nogen Tid over Fosforsyreanhydrid ved almindeligt Tryk og lod sig nu let veje.

Klorbestemmelse (Carius).

0,212 grm. gav 0,0849 grm. $AgCl$ = 9,91 % Cl.

Kvælstofbestemmelse (Gunning Arnold).

0,3132 grm. gav NH_3 svarende til 23,8 ccm $^n/_{10}$ HCl = 10,63 % N.

0,2529 grm. gav { 0,5660 grm. CO_2 = 61,05 % C. / 0,1461 grm. H_2O = 6,46 % H.

Denne Analyse passer med, at Thalleiochinet er en løst sammensat Forbindelse med Ammoniak af -5-6-Diketocinchoninhydroklorid, der kunde tænkes opstaaet ifølge Omsætning med Ammoniak ved Kulstofatomerne 5 og 6, nemlig:

$$O : C - C : Cl_2 + 2NH_3 + H_2O = O : C - CO + 2NH_4Cl.$$

Der opstaar altsaa herved -5-6-Diketocinchoninhydroklorid ($C_{19}H_{21}ClN_2O_3$), der har følgende elementære Sammensætning:

Kulstof ..... 63,22 %
Brint ..... 5,87 „
Kvælstof ..... 7,77 „
Klor ..... 9,84 „

For nu at kunne sammenligne de ved Analysen fundne Tal med de her beregnede maa man erindre, at den analyserede Forbindelse tillige indeholder noget Kvælstof som Ammoniak. Dette gjør den fundne Kulstofmængde for lav og den fundne Brintmængde for høj i Forhold til Molekuletallet for $C_{19}H_{21}ClN_2O_3$. Omregner man imidlertid Analysens Resultater, efter at have trukket Ammoniakkvælstoffet fra, og efter at have trukket den dertil svarende Brintmængde fra den fundne Brintmængde, giver Analysen følgende Tal.

Fundet (efter Fradrag af NH_3)		Beregnet for $C_{19}H_{21}ClN_2O_3$.
C	63,23 %	63,22 %
H	6,07 „	5,87 „
Cl	10,2 „	9,84 „
N	8,01 „	7,77 „

Som det ses, passer Analysens Resultater nu meget godt med Beregningen. Naar Klormængden er lidt for høj, ligger det vist i, at det, trods al Omhu ved Fremstillingen, er vanskeligt at faa Thalleiochinet ganske klorfrit, d. v. s. frit for Klor i Kinolingruppen. Der kan dog ikke være Tvivl om, at 2 af de 3 Kloratomer, Forbindelsen $C_{19}H_{21}Cl_3N_2O_2$ indeholder, er udtraadte ved Behandlingen med Ammoniak.

I Forbindelse med denne Reaktion skal jeg anføre et Forsøg, jeg foretog med Indvirkning af Ammoniak paa -5-Klor-6-Oxycinchoninhydrokloriddiklorhydrat.

Der blev afvejet 0,9569 grm. af dette Klorhydrat, der efter Beregning indeholder 27,96 % Klor i alt. Det blev opløst i 30 ccm Vand og 10 ccm 20 % holdig Ammoniakvand. Den klare, gule Opløsning blev hensat ovenpaa Vandbad ved c. 50°, og der begyndte snart efter at udskilles et stort gulgraat Bundfald, der efterhaanden forøgedes. Da Filtratet ikke gav mere Bundfald ved yderligere Opvarmning, afkøledes filtreredes, og Bundfaldet udvaskedes. Filtratet var gulbrunt, Udvaskningsvandet ganske farveløst og den dannede Forbindelse ganske uopløselig i Vand.

Filtrat + Udvaskningsvand blev gjort surt med Salpetersyre og fældet med Sølvnitrat. Klorsølvet vejede 0,8435 grm. = 0,2087 grm. Cl eller 21,8 % af den afvejede Mængde Klorhydrat, der indeholdt 27,96 % Cl. Der er altsaa af de 4 Kloratomer, denne Forbindelse indeholdt, udtraadt 3, de to Cl' og desforuden 1 af selve Alkaloidet.

Den dannede graagule Forbindelse blev lufttørret og undersøgt med Hensyn til Indhold af Klor og Kvælstof:

Klor (Carius' Metode).
0,128 grm. gav 0,0539 grm. $AgCl$ = 10,42 % Cl.
Kvælstof (Gunning Arnold).
0,2446 grm. gav NH_3 svarende til 13,0 ccm $n/_{10}$ = 7,48 % N.

Efter disse Bestemmelser indeholder Forbindelsen et Kloratom og to Kvælstofatomer, idet der for 35,5 Dele Klor findes 25,5 Dele Kvælstof. Der er altsaa ikke,

som man kunde vente, dannet en Amidforbindelse; men Ammoniakken maa ligefrem have fraspaltet Klorbrinte, saa der er dannet et Anhydrid:

$$HO\cdot C=C\cdot Cl \div HCl = \overset{O}{\overset{\diagup\diagdown}{C=C}}.$$

Det tilsvarende Kloroxycinchoninoxyklorid reagerer ogsaa let ved Opvarmning med Ammoniakvand, men her dannes en mørk rødbrun Opløsning og et næsten sort Bundfald, idet ogsaa Kloratomet ved Vinylgruppen angribes.

Denne Reaktion viser altsaa, at dette Kloratom, der staar i α Stilling til Hydroxylgruppen i Kinolingruppen allerede ved Indvirkning af Ammoniak ret let fraspaltes som Klorbrinte. Langt lettere sker dette, naar der samtidig foregaar en Indvirkning af et Iltningsmiddel; men da erstattes Kloratomet af et Iltatom, idet den dobbelte Binding mellem Kulstofatomerne 5 og 6 hæves, nemlig

$$HOC=CCl + O + NH_3 = OC-CO + NH_4Cl,$$

og saaledes opstaar da -5-6-Diketocinchoninoxyklorid, hvis Ammoniaksalt Thalleiochinet er.

I Overensstemmelse hermed kan man, har jeg fundet, danne Thalleiochinet paa flere Maader af -5-Klor-6-Oxycinhhoninoxyklorid (eller Hydroklorid o. s. v.), naar man blot sørger for samtidig at lade et Iltningsmiddel og et Stof, der kan binde Kloret, indvirke paa samme Tid.

1) Ved den sædvanlige Metode er det Klorundersyrling, der virker under Dannelse af Klorbrinte, og det samme finder Sted, naar Nitratet af -5-Diklor-6-Oxycinchoninerne opløses (udrives) i Vand og der tilsættes Ammoniak, der binder Klorbrinten:

$$HOC=CCl + ClOH = OC-CO + 2HCl.$$

2) Hvis man til en vandig, kogende Opløsning af samme Oxykloriders Nitrat sætter Sølvnitrat, holder Opløsningen sig klar eller bliver kun svagt opaliserende; men saa snart man tilsætter Salpetersyre, kommer der straks et stort Bundfald af Klorsølv, Opløsningen bliver rød og giver nu med Overskud af NH_3 en stærkt grøn eller blaagrøn Farve. Det, der er foregaaet, maa være følgende:

$$HOC=CCl + AgNO_3 + O = OC-CO + AgCl + HNO_3.$$

Der udvikles lavere Kvælstofilter, og efter nogen Tids Inddampning af det røde Filtrat, efterat det ved nøjagtig Fældning med Saltsyre er befriet for Overskud af Sølv, forsvinder den grønne Farve, der fremkom med Ammoniak, idet der vel er dannet en Nitrosoforbindelse.

3) Sætter man til selve Oxyklorcinchoninbasen opløst i fortyndet Svovlsyre Sølvsulfat, holder Opløsningen sig ogsaa klar og gulfarvet, men den antager straks rød Farve og udskiller et stort Bundfald af Klorsølv, naar der tilsættes en Opløsning af Kaliumpersulfat, og den giver nu stærk blaagrøn Farve med Ammoniak.

4) Opløser man Oxyklorcinchoninbasen i fortyndet Svovlsyre og opvarmer den meget forsigtig med lidt Blyoverilte, bliver Opløsningen rød og giver stærk Thalleiochinreaktion med Ammoniak. Ved Inddampning af Opløsningen fik jeg ved Hen-

stand udskilt sort-røde Krystaller, der var tungtopløselige i Vand, og som efter fuldstændig Udvaskning opløstes i varmt Vand og da gav en stærk grøn eller blaagrøn Farve med Ammoniak.

Det var nu af stor Interesse at underkaste den med disse Cinchoninforbindelser analoge -5-Klor-6-Oxykinolin (Orthoklorparaoxykinolin) de samme Reaktioner, da jeg herved maatte komme til den af Mathëus[1]) ad anden Vej fremstillede Kinolindiketon. Mathëus fremstillede denne Forbindelse af den tilsvarende Orthoamidoparaoxykinolin ved Iltning i svovlsur Vædske med Ferriklorid. Herved udskilte der sig mørktrøde Krystaller af et Sulfat, som ved Baryumkloridopløsning omsattes til Klorhydratet, der krystalliserede i gule Naale. En Opløsning af disse gav med Svovlsyre straks rødgule Krystalplader af Sulfatet, og med Ammoniakvand gav Saltene en blaagrøn Farve. Ved nu at prøve de ovenfor nævnte Metoder til Dannelse af Thalleiochin paa den nævnte Klorparaoxykinolin fik jeg i alle Tilfælde af den dannede røde Opløsning stærk blaagrøn Farve med Ammoniak, og ved alle tre Metoder 1) med Blyoverilte og Svovlsyre, 2) ved Klorvand i svovlsur Vædske og 3) ved Sølvsulfat og Kaliumpersulfat og Svovlsyre fik jeg efter Inddampning og Henstand udskilt mørkrøde Krystaller, der med Baryumklorid omsatte sig til et Klorhydrat, der ganske svarede til det af Mathëus beskrevne (rødgule Krystalnaale), og som gav Thalleiochinreaktion med Ammoniak. Efter disse Forsøg, og særlig da Behandlingen med Klorvand (*Cl OH*) ogsaa førte til Dannelsen af Kinolindiketonsulfat, kan der ikke være Tvivl om, at det af Führer[2]) fremstillede „Thalleiochinolin" er en Ammoniakforbindelse af nævnte Diketon. Da nu Thalleiochindannelsen af Kinin med Hensyn til Indvirkningen af de sidste to Kloratomer er analog med den her nævnte Proces, er en Indvirkning paa en substitueret -5-Klor-6-Oxykinolin (5-Klor-6-Oxycinchoninoxyklorid) med to Kloratomer, og da jeg yderligere ved Behandling af denne sidstnævnte Forbindelse med Blyoverilte og Svovlsyre[3]) har faaet dannet et rødt Diketonsulfat, der gav Thalleiochinreaktion, kan der heller ikke være Tvivl om, at Thalleiochin er en Ammoniakforbindelse af -5-6-Diketocinchoninoxyklorid.

H. Führers Anskuelser om Sammensætningen af det grønne Farvestof, han har fremstillet af -5-Klor-6-Oxykinolin med Paroxykinolin som Udgangspunkt, har jeg udførlig omtalt i min tidligere Afhandling. De passer ikke med de Erfaringer, jeg har fremsat her; dog maa det bemærkes, at Führer i et Tillæg til sin Afhandling har udtalt den Formodning, at „Thalleiochinolinet", som han kunde faa af Diklorketokinolin (ligesom jeg af Diklorketocinchoninernes Nitrater kunde faa Thalleiochin), kunde være identisk med det grønne Farvestof, Mathëus fik af Kinolindiketon med Ammoniak. Hvorvidt Metoxykinolin overhovedet kan danne Thalleiochin, og hvor-

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 21. S. 1887.

[2]) Archiv der Pharm. B. 244 (1906) S. 602.

[3]) Dette forklarer, at man kan faa Thalleiochin dannet af Kinin alene ved Opvarmning med Blyoverilte og Svovlsyre, thi hvad enten der herved sker en Iltning ved Vinylgruppen — Dannelse af Myresyre og Chitenin (Skraup. B. 12. S. 1104) — eller ikke, maa der sikkert i Kinolingruppen ske en Iltning ved Kulstofatomerne „5" og „6", hvoraf der maa resultere en substitueret Kinolindiketon.

ledes Kinin gør det, har Führer ikke kunnet undersøge, og andre Kemikere, der har beskæftiget sig med Thalleiochinspørgsmaalet, er ikke gaaet nærmere ind paa Spørgsmaalets Kemi, saaledes E. Commanducci og J. Vondrasek.[1]) Deres Arbejder bringer ingen Oplysninger. Sidstnævnte mener at have fundet, at der pr. Kininmolekule bruges 3 Kloratomer til Thalleiochindannelse, medens der i Virkeligheden bruges 6. Den eneste Vej, der har kunnet føre til Maalet, er den, Skridt for Skridt at følge de kemiske Omsætninger ved Klorets Indvirkning, saaledes som jeg her har gjort det.

[1]) Chem. Zentralbl. B. 81 (1910) S. 1885. Ibid. B. 79 (1908) S. 833.

Jeg tillader mig her at bringe Carlsbergfondet min bedste Tak for den Understøttelse, hvormed det har bidraget til dette Arbejdes Fremme.

København 1914.

A. Christensen.

UNDERSØGELSER

OVER

RACEMISKE OMDANNELSERS AFFINITET

AFFINITETSSTUDIER X

AF

J. N. BRØNSTED

D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter, 7. Række, naturvidensk. og mathem. Afd. XII. 6

KØBENHAVN

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

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1915

I. Indledning.

De racemiske Forbindelser kan opfattes som Molekylforbindelser af de aktive Komponenter eller som isomere Former af disse. I Overensstemmelse hermed er Racemiseringsproccessen at opfatte dels som en Additionsproces i Analogi med Dobbeltsaltdannelsen, dels som en isomer eller allotrop Omdannelse. Et Stof som d-Kaliumhydrotartrat kan ad indirekte Vej omdannes til Kaliumhydroracemat, og denne Proces fremstilles da ved det simple Reaktionsskema:

d-Kaliumhydrotartrat → Kaliumhydroracemat.

Benytter man derimod en Blanding af de to aktive Kaliumhydrotartrater, bliver Processen:

$\frac{1}{2}$ d-Kaliumhydrotartrat + $\frac{1}{2}$ l-Kaliumhydrotartrat → Kaliumhydroracemat,

men denne Proces er thermodynamisk identisk med den førstnævnte paa Grund af de to krystallinske, aktive Forbindelsers thermodynamiske Identitet. Ved det første Skema er udtrykt en isomer Omdannelse, ved det sidste en med den simple Dobbeltsaltdannelse analog Additionsproces.

Det vil i forskellig Henseende være af Betydning, ogsaa ved denne specielle Art af Omdannelser at kunne bestemme Affiniteten, ɔ: det ydre maximale Arbejde, som Processen er i Stand til at udrette, da dette Arbejde her som i alle andre Tilfælde fremstiller et Maal for den Tendens, som bestemmer Forløbet af den paagældende Proces. En nærmere Betragtning af de Forhold, som karakteriserer de aktive Forbindelser, vil imidlertid vise, at den ovenomtalte thermodynamiske Identitet af Komponenterne paa Forhaand vil udelukke Anvendelsen af adskillige af de Principer, som har været bestemmende ved Affinitetsmaaling ved ikke-aktive Omdannelser. Dette vil være Tilfældet overalt, hvor der ved Maalingen netop er benyttet Forskelligheden i Egenskaber hos de to Komponenter, som f. Ex. ved de elektrometriske Methoder, der tidligere er anvendt ved Dobbeltsaltdannelse[1]). Ved Dannelsen af Dobbeltsaltet Kaliumkuproklorid $CuCl.2KCl$ anvendtes saaledes den elektromotoriske Kombination:

$$Cu \left| \begin{matrix} KCl_{kr.} \\ CuCl.2KCl_{kr.} \end{matrix} \right| HgCl\text{-}Hg\text{-}Hg\text{-}HgCl \left| CuCl_{kr.} \right| Cu,$$

i hvis ene Gren: „Dobbeltsaltelementet" Kuprokloridet dannes elektromotorisk ved Elektrodeprocessen, hvorefter følger den elektromotorisk virksomme Addition af

[1] Zeitschrift f. Elektrochemie 17, 841 (1911), Zeitschrift f. physikalische Chemie 80, 206 (1912).

Kaliumklorid. En tilsvarende Kombination vil ikke kunne opbygges stabilt til Racematdannelse, da en Opløsning som samtidig er mættet med d-Saltet af eet Metal og det tilsvarende l-Salt af et andet Metal paa Grund af den fuldkomne Symmetri hos de aktive Syrerester ikke kan existere, naar Opløsningsmidlet er inaktivt. Der var da ganske vist den Mulighed at anvende et aktivt Medium eller til det inaktive Medium at sætte et fremmed aktivt Stof, men den Potentialændring hos de opløste aktive Forbindelser, som vilde fremkaldes herved, vilde efter alle hidtidige Erfaringer paa dette Omraade være altfor ringe til, at man skulde kunne vente et brugbart Resultat paa denne Maade.

Medens saaledes den thermodynamiske Identitet hos de to aktive Komponenter som i det her anførte Exempel kan vanskeliggøre Affinitetsbestemmelsen efter de tidligere udviklede Principer, saa frembyder paa den anden Side denne Identitet Mulighed for Anvendelsen af Principer, der ikke kan komme i Betragtning ved inaktive Forbindelser. Dette beror paa, at Egenskaberne af en racemisk Opløsning i visse Tilfælde vil kunne afledes af Egenskaberne af den tilsvarende aktive Opløsning, f. Ex. af en Opløsning af d-Formen uden samtidig Tilstedeværelse af l-Formen, uanset at disse Opløsninger er isomere og saaledes ikke ved en simpel Koncentrationsforandring kan omdannes til hinanden. En nærmere Udvikling af dette Princip findes i de følgende Afsnit gennemført for den før omtalte racemiske Omdannelse:

$$\text{d-Kaliumhydrotartrat}_{kr.} \rightarrow \text{Kaliumhydroracemat}_{kr.}.$$

Dette er en krystallinsk Omdannelse, som i forskellige Henseender frembyder et karakteristisk Forløb, og ved hvilken den tilgrundliggende Theori for Affinitetsbestemmelsen let lader sig anvende. De i Processen indgaaende Stoffer frembyder tillige den Fordel, at de er lette at fremstille i ren Tilstand, at ogsaa den optiske Antipode: d-Kaliumhydrotartratet er nogenlunde let tilgængeligt, samt at alle Forbindelserne er tungtopløselige i Vand. Navnlig det sidste Forhold er, som det vil ses i det følgende, af væsentlig Betydning.

II. Affinitetens Retning.

Efter tidligere Bestemmelser af Kaliumhydrotartratets og Kaliumhydroracematets Opløselighed i Vand er disse Størrelser kun lidet forskellige, og allerede heraf kan man med stor Sandsynlighed slutte, at Racematet virkelig er en stabil Forbindelse. Naar de to Opløseligheder er omtrent lige store, maa nemlig en Blanding af d- og l-Forbindelserne have en langt større Opløselighed, selv om denne paa Grund af den elektrolytiske Dissociation ikke, saaledes som ved Blandingen af udissocierede d- og l-Forbindelser, kan opnaa den dobbelte Værdi af den, der tilhører den enkelte aktive Form.

Affinitetens Retning maa da være den samme som Reaktionsretningen i Processen:

d-Kaliumhydrotartrat → Kaliumhydroracemat,

og Forløbet af denne Proces maa da være frivillig. En anden Sag er, at Processen paa Grund af Reaktionstræghed ikke forløber med maalelig Hurtighed under Normalomstændigheder, og at derfor de i Virkeligheden instabile aktive Former har en tilsyneladende ubegrænset Stabilitet.

Anvender man i Stedet for d-Tartratet en Blanding af de to aktive Former, kan Reaktionstrægheden fjernes ved Tilsætning af f. Eks. en ringe Mængde Vand, og det viser sig da ogsaa, at Reaktionen:

$\frac{1}{2}$ d-Kaliumhydrotartrat + $\frac{1}{2}$ l-Kaliumhydrotartrat → l-Kaliumhydroracemat,

som er thermodynamisk identisk med den ovenstaaende, forløber med betydelig Hastighed: En Blanding af ækvivalente Mængder af d- og l-Tartraterne stivner ved Tilsætning af lidt Vand til en fast Masse af Racemat, idet Processen naturligvis sker ved en Opløsning af Blandingen og en derpaa følgende Udfældning af Racematet.

En Bestemmelse af Blandingens Opløselighed er umulig, da den mættede Opløsning selv uden Tilstedeværelse af Racematkim er meget ubestandig. Ved Rotation af Blandingen med Vand faas dog Opløsninger, som indeholder betydelig større Koncentrationer, end der svarer til Racematets Opløselighed, saafremt Analysen foretages nogenlunde hurtig efter Forsøgets Begyndelse. Afhængigheden imellem Vædskens Koncentration og Tiden fremstilles som en Kurve med et Maximum, som kan ligge ved ca. 1,2 × Racematets Opløselighed. I dette Maximum vil Tartratblandingen opløses med samme Hastighed, som Racematet udskilles.

III. Elektrometrisk Bestemmelse af Omdannelsesaffiniteten.

I Bestemmelsen af den elektromotoriske Kraft af en galvanisk Kombination vil man have en nøjagtig og simpel Methode til Affinitetsmaaling, naar den Proces, som skal maales, kan gøres elektromotorisk virksom paa reversibel Maade. Dette Princip har oftere været anvendt ved tidligere Undersøgelser. De i Indledningen nævnte Vanskeligheder og Fordele, naar Talen er om aktive Omdannelser, bliver her af afgørende Betydning, og Theorien for Undersøgelsen former sig som Følge heraf væsentlig anderledes. Det bedste Overblik over denne Theori faas ved først at betragte det Element, som tjente til Affinitetsbestemmelsen.

Dette Element var opbygget paa følgende Maade:

H	d-$KHT_{kr.}$	$KHR_{kr.}$	H
	d-$K_2T_{0.01}$	$K_2R_{0.02}$	
	$KCl_{4.0}$	$KCl_{4.0}$	

Med T er her betegnet Tartratresten $C_4H_4O_6$ og med R Racematresten $C_4H_4O_6$. De anførte Tal-indices angiver Normaliteten af den vandige Opløsning m. H. t. vedkommende Salt, og kr. betegner, at Stoffet er til Stede i krystallinsk Tilstand, at Vædsken altsaa er mættet med Stoffet. Elementet bestaar saaledes af to Brintelektroder og to stærke Kaliumkloridopløsninger, af hvilke den ene indeholder Tartraterne, den anden Racematerne opløst i de angivne Koncentrationer.

Som Elementkar benyttedes et U-formet Glasrør, i hvis to Grene øverst var anbragt to platinerede Platinplader, der ved Overledning af Brint fungerer som Brintelektroder, og hvis nederste Del var indsnævret og fyldt med rent Sand, hvorved Blanding af de to Vædsker forhindredes (s. Fig. 1).

Ved Strømslutning viser Tartratelektroden sig som den positive Pol i Elementet. Strømmen gaar altsaa i Vædsken fra Racematopløsningen til Tartratopløsningen, og der maa da ved de to Elektroder ved Gennemgang af Elektricitetsmængden $F = 96540$ Coulomb finde følgende Reaktioner Sted:

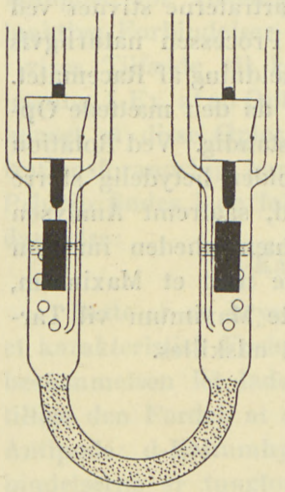


Fig. 1.

Ved Racematelektroden: $H + K_2R_{0.02} \rightarrow HKR_{\text{kr.}} + K^+$

Ved Tartratelektroden: $K^+ + \text{d-}HKT_{\text{kr.}} \rightarrow \text{d-}K_2T_{0.01} + H$

eller ialt:

$$K_2R_{0.02} + \text{d-}HKT_{\text{kr.}} \rightarrow \text{d-}K_2T_{0.01} + HKR_{\text{kr.}} \qquad (1)$$

En direkte Reaktion med de faste Salte finder naturligvis ikke Sted, men Omsætningen foregaar imellem de opløste Stoffer. Da det kemiske Potential i de faste Stoffer og i de dermed mættede Opløsninger er det samme, vil Reaktionsskemaet (1) imidlertid være thermodynamisk identisk med den strømgivende Proces. Herved er der set bort fra de Forskydninger, som finder Sted paa Grænsefladen imellem de to Opløsninger, hvilket er tilladeligt, da det store Overskud af Kaliumklorid i Opløsningerne vil gøre disse Forskydninger fuldkommen betydningsløse.

Den ved Skema (1) fremstillede Proces kan opfattes som Summen af to Processer nemlig den krystallinske Omdannelse:

$$\text{d-}HKT \rightarrow HKR, \qquad (2)$$

hvis Affinitet søges, og

$$K_2R_{0.02} \rightarrow \text{d-}K_2T_{0.01}. \qquad (3)$$

Ved denne sidste Proces er udtrykt, at eet Mol Kaliumracemat er fjernet fra dets 0,02 normale Opløsning, omdannet til d-Tartrat og derefter tilført den 0.01 normale Opløsning af dette Salt. Den store Koncentration af Kaliumklorid vil bevirke, at Kalium- eller Kaliumionpotentialet er det samme i de to Opløsninger, og Reaktion (3) kan derfor simplificeres til den dermed thermodynamisk identiske:

$$\overline{R_{0.02}} \rightarrow \text{d-}\overline{T_{0.01}}$$

Nu er Racemationerne i Opløsning praktisk talt fuldstændig spaltet i d- og l-Tartrat[1], saa at man i Stedet for den sidste Reaktion kan skrive:

$$[\tfrac{1}{2}\,\text{d-}T^{--}_{0.01} + \tfrac{1}{2}\,\text{l-}T^{--}_{0.01}] \rightarrow \text{d-}T^{--}_{0.01}, \qquad (4)$$

hvor der ved Parenthesen er angivet, at de to Ioner er tilstede i fælles Opløsning. Ved denne Proces er imidlertid Affiniteten = 0, da Koncentrationerne overalt er de samme, og de to blandede Ioner gensidig maa være uden Indvirkning paa det kemiske Potential. Følgelig vil ogsaa ved Processen (3) Affiniteten have Værdien Nul.

Da vi her er ved et afgørende Punkt, vil vi betragte Forholdene nærmere ud fra et lidt andet Synspunkt. Hvis vi til en fortyndet Opløsning af et aktivt, ikke dissocieret Stof, f. Ex. d-Glukose, sætter den optiske Antipode, altsaa l-Glucose i ringe Koncentration, vil der ved denne Tilsætning ikke frembringes nogen Ændring i d-Glukosens kemiske Potential, da der her ikke dannes nogen racemisk Forbindelse i nævneværdige Mængder. d-Forbindelsen forholder sig altsaa overfor l-Forbindelsen som overfor en anden vilkaarlig, indifferent Tilsætning. Er den Tale om en elektrolytisk dissocieret Forbindelse, f. Ex. Kaliumhydrotartrat, vil der derimod ved Tilsætning af l-Forbindelsen foregaa en Ændring i Potentialet. Hydrotartratets Potential er nemlig Summen af Tartrationens og Kaliumionens Potential, og ved Tilføjelse af Kaliumionen med l-Forbindelse maa følgelig Potentialet stige. Benytter vi som Opløsningsmiddel koncentreret Kaliumsaltopløsning, bliver Kaliumionpotentialet ved Tilsætning af l-Kaliumhydrotartrat ikke væsentlig forandret, da Kaliumionkoncentrationen derved kun kan faa en procentisk meget ringe Tilvækst, og vi opnaar da herved den samme Fordel, som vi ovenfor fandt til Stede ved Ikke-elektrolyter: at de aktive Forbindelser i en saadan Opløsning er i Besiddelse af Potentialer, der ikke paavirkes af den optiske Antipodes Tilstedeværelse.

Hvorledes denne Betragtning lader sig udnytte ved Beregning af Opløseligheds-ligevægten, bliver vist i næste Afstnit. Det afgørende i denne Sammenhæng er Paavisningen af, at Potentialerne af de aktive Forbindelser eller Ioner i den racemiske Opløsning er uafhængige af hinanden, og at derfor de i Reaktionerne (3) og (4) optrædende Affiniteter paa Grund af d- og l-Forbindelsernes thermodynamiske Identitet maa være = Nul.

Da den elektrometrisk bestemte Affinitet af Processen (1) saaledes bliver identisk med Affiniteten af (2), ses det, at denne sidste Proces kan betragtes som den strømgivende i Elementet, hvis elektromotoriske Kraft saaledes bliver et Maal for Affiniteten af den krystallinske Omdannelse:

d-Kaliumhydrotartrat → Kaliumhydroracemat.

For at disse Betragtninger skal have fuld Gyldighed, er det nødvendigt f. d. første, at Kaliumkloridkoncentrationen i de anvendte Opløsninger er meget stor i Sammenligning med Tartrat- og Racematkoncentrationen, og f. d. andet, at der ikke sker en Ændring i Tartrationkoncentrationen ved Tilstedeværelse af Hydro-

[1] Raoult, Zeitschrift für physikalische Chemie 1, 186 (1887).

tartrationen. Begge disse Betingelser er imidlertid opfyldte i den valgte Kombination. Opløseligheden af Hydrotartratet og Hydroracematet i $4n$ Kaliumklorid (ca. 0.001 normal) og Spaltningen i Tartrationen efter Skemaet:

$$HT^- \rightarrow H^+ + T^{--}$$

er saa ringe, at Tartrationkoncentrationerne af denne Grund ikke vilde blive nævneværdig forandrede.

Maalingen af den elektromotoriske Kraft foretoges ved ca. 20° i 5 forskellige Forsøgsrækker med forskellige Elektroder og under Anvendelse af Præparater og Opløsninger, fremstillet paa forskellig Maade. Der maaltes 2—5 Elementer ved hver Forsøgsrække. Ved de to første Rækker anvendtes som i det ovenfor beskrevne Element som Opløsningsmiddel $4n$ Kaliumklorid, ved de øvrige noget svagere Opløsninger. Resultatet af Maalingerne findes i Tabel 1, hvor Middeltallet af de maalte elektromotorisk Kræfter er anført for hver Række.

Tabel 1.

Den elektromotoriske Kraft af Brint-Tartrat-Racemat-Elementer.

Række	Antal Elementer	Koncentration af *KCl*	Temperatur	E. K.
I	3	4.0	23.0	0.0207
II	5	4.0	22.4	0.0202
III	3	3.0	16.8	0.0207
IV	4	2.8	22.7	0.0208
V	2	2.7	22.7	0.0205
			Middeltal π =	0.0206

Overensstemmelsen imellem de forskellige Rækker er, som Tabellen, viser tilfredsstillende, og nogen Afhængighed mellem elektromotorisk Kraft og Koncentration bemærkes ikke. Af Middeltallet $\pi = 0.0206$ beregnes Affiniteten for den strømgivende Proces:

d-Kaliumhydrotartrat → Kaliumhydroracemat

ved ca. 20° udtrykt i Gramkalorier ved Multiplikation med Faktoren $96540 \times 02387 = 23045$, hvoraf:

$$A_{20} = 475 \text{ kal.}$$

IV. Opløselighedsdiagrammet og dets Anvendelse ved Affinitetsmaaling.

Det er i det foregaaende vist, at en Blanding af d- og l-Kaliumhydrotartrat maa have en større Opløselighed end Racematet, fordi dette er stabilt i Forhold

til Blandingen, og de Opløsninger, som faas af de to Systemer, er identiske i kemisk Henseende. Hvis de simple Gaslove var gyldige for Opløsningerne, og hvis det var muligt at bestemme den instabile Blandings Opløselighed, vilde man kunne bestemme Omdannelsesaffiniteten ved at indføre Talværdien for Opløseligheden af Racematet (c_R) og for Blandingen (c_{d+l}) i Ligningen:

$$A = R.T.ln \frac{c_{d+l}}{c_R},$$

hvor R, Gaskonstanten, naar A udtrykkes i Kalorier, er 1.985, T den absolute Temperatur, og ln betegner den naturlige Logarithme.

Som tidligere nævnt er Størrelsen c_{d+l} ikke experimentelt tilgængelig, og heller ikke er Gaslovene i den simple Form anvendelige paa disse stærkt elektrolytisk dissocierede Opløsninger. Det er imidlertid muligt f. d. første at udføre en tilnærmet Bestemmelse af c_{d+l} ved at undersøge Opløseligheden f. Ex. af d-Tartratet i Kaliumkloridopløsninger af forskellig Koncentration og derpaa ved Hjælp af de til Anvendelse paa stærke Elektrolyter modificerede Gaslove at beregne en tilnærmet Værdi for Affiniteten, f. d. andet ved Indførelse af den i forrige Afsnit omtalte Theori for Potentialet af Saltene i stærk Kaliumkloridopløsning at basere en nøjagtig Affinitetsbestemmelse paa disse Opløselighedsdata.

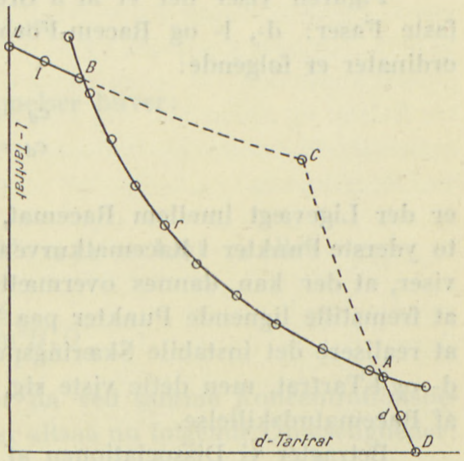


Fig. 2. Opløselighedsdiagrammet: d-Kaliumhydrotartrat-l-Kaliumhydrotartrat-Vand ved $t = 20°$.

I dette Øjemed blev først Ligevægten i Systemet d-Vinsten-l-Vinsten-Vand bestemt ved Mætning af Opløsningen af d-Forbindelsen med Racemat og Opløsningen af Racematet med d-Forbindelsen. Ved Maaling af de herved opnaaede Koncentrationer blev Opløselighedsdiagrammet for alle højredrejende Opløsninger saaledes fastlagt, hvorefter den øvrige Halvdel af Diagrammet samtidig blev bestemt ved den fuldkomne Symmetri. Opløselighedsbestemmelserne udførtes ved 20°, ved ca. 20 Timers Rotation af Opløsningerne med Overskud af fast Salt og Bestemmelse af Koncentrationen ved Inddampning af et bestemt Rumfang og Vejning af det udskilte Salt.

Resultatet af disse Forsøg er anført i Tabel 2. I første Kolonne er her anført Antallet af Gram d-Kaliumhydrotartrat i 100 cm³ Opløsning, i 2den Kolonne de tilsvarende Tal for l-Forbindelsen og endelig i 3die Kolonne den faste Fase, som er i Ligevægt med de paagældende Opløsninger. I Fig. 2 er de samme Tal grafisk fremstillede.

Tabel 2. Opløselighedsdiagrammet: d-Kaliumhydrotartrat-l-Kaliumhydrotartrat-Vand ved $t = 20°$ C.

c_d	c_l	fast Fase
0.2513	0.2513	Racemat
0.3040	0.2100	—
0.3578	0.1698	—
0.4203	0.1383	—
0.4825	0.1065	—
0.5568	0.0868	—
0.5040	0.0940	d-Tartrat
0.5260	0.0470	—
0.5440	0.0000	—

Figuren viser her et af 3 Grene sammensat Kurvesystem, svarende til de tre faste Faser: d-, l- og Racem-Forbindelsen. I de to Skæringspunkter, hvis Koordinater er følgende:

$$c_d = 0.50,\ c_l = 0.10$$
$$c_d = 0.10,\ c_l = 0.50,$$

er der Ligevægt imellem Racemat, Opløsning og henholdsvis d- og l-Tartrat. De to yderste Punkter i Racematkurven er ustabile, og deres experimentelle Realisation viser, at der kan dannes overmættede Opløsninger af Tartratet. Det blev forsøgt at fremstille lignende Punkter paa Tartratkurven, da det herved vilde være muligt at realisere det instabile Skæringspunkt C, som svarer til Mætning med Hensyn til d- og l-Tartrat, men dette viste sig, som allerede tidligere berørt, umuligt paa Grund af Racematudskillelse.

Betragter vi Dissociationen af Kaliumhydrotartrat og Kaliumhydroracemat:

$$\text{d-}KHT \rightarrow K^+ + \text{d-}HT^-$$

og

$$KHR \rightarrow K^+ + \tfrac{1}{2}\,\text{d-}HT^- + \tfrac{1}{2}\,\text{l-}HT^-,$$

saa faas ved Anvendelse af Massevirkningsloven paa de mættede Opløsninger:

$$c_{K^+} \cdot c_{\text{d-}HT^-} = k_1$$

og

$$c_{K^+} \cdot c_{\text{d-}HT^-}^{\frac{1}{2}} \cdot c_{\text{l-}HT^-}^{\frac{1}{2}} = k_2.$$

Under Antagelse af fuldstændig Dissociation faas for k_1 virkelig en konstant Værdi: $k_1 = 0.30$ for de tre Punkter af Opløselighedskurven, medens k_2 vokser omtrent proportional med c_K altsaa med ca. 30 %.

En tilnærmet Bestemmelse af Punktet C lader sig udføre, naar man antager, at Opløseligheden af d-Tartratet paavirkes paa samme Maade af l-Tartrat som af Kaliumklorid. Dette maa være meget nær rigtigt, da Dissociationen af Tartratet

og Kloridet kun kan være lidet forskellige. Ved Hjælp af denne Antagelse, som iøvrigt er bekræftet for den realisable Del af Kurven *DA*, kan den instabile Del *AC* bestemmes. Ifølge de Bestemmelser, jeg har foretaget over Vinstenens Opløselighed i Afhængighed af Kaliumkloridkoncentrationen (s. S. 14), er ved $t = 22°$ Koncentrationen af disse to Stoffer den samme ved $c = 0.0221$ *KCl*, medens Opløseligheden i rent Vand ved samme Temperatur er $c = 0.0306$. Heraf faas, idet $c_d + c_{KCl} = c_{d+l}$:

$$\frac{c_{d+l}}{c_d} = \frac{0.0442}{0.0306} = 1.444.$$

Lignende Maalinger er udførte af NOYES og CLEMENT[1] ved 25°. Af disse Undersøgelser kan man beregne, at Vinstenskoncentrationen og Kaliumkloridkoncentrationen er den samme ved $c = 0.0253$, medens c_d for rent Vand er 0.0347. Man faar da paa samme Maade:

$$\frac{c_{d+l}}{c_d} = \frac{0.0506}{0.0347} = 1.458.$$

Middeltallet af disse to uafhængige Bestemmelser bliver:

$$\frac{c_{d+l}}{c_d} = 1.451,$$

og man faar da for Opløseligheden c_{d+l} ved 20°: $c_{d+l} = 1.451 \cdot c_d$ eller

$$c_{d+l} = 0.789 \frac{g}{100 \text{ cm}^3 H_2O}.$$

Koordinaterne til Punktet *C* i Fig. 2 bliver da ved samme Koncentrationsberegning, som her anvendt: $c_d = c_l = 0.395$. Vi har altsaa nu følgende Opløseligheder:

$$\begin{aligned} c_d &= 0.0544 \frac{g}{100 \text{ cm}^3 H_2O} \\ c_l &= 0.0544 \quad — \\ c_r &= 0.0503 \quad — \\ c_{d+l} &= 0.0789 \quad — \end{aligned}$$

og kan nu gennemføre den tilnærmede Affinitetsberegning ved Udtrykket:

$$A = RT\, i\, ln \frac{c_{d+l}}{c_r},$$

hvor i er den van't Hoff'ske Faktor. Indsætning af Værdien $i = 1.8$ og $i = 1.9$ giver $A = 477$ og $A = 504$, Tal, der stemmer saa godt, som man kan vente det med den elektrometrisk fundne Affinitet.

[1] Zeitschrift f. physikalische Chemie 55, 371 (1906).

Som allerede nævnt er det imidlertid muligt ved Siden af denne tilnærmede Methode at basere en virkelig nøjagtig Methode til Affinitetsbestemmelse paa Opløselighedsdata. De Forhold, som er af Betydning ved denne Opgave, er allerede nævnte i det foregaaende, men vi vil her betragte Spørgsmaalet noget mere almindelig.

Hvis der foreligger to allotrope eller polymorfe Former af et Stof, som i Opløsning er udissocieret, vil man i Almindelighed kunne anvende Gaslovene paa Opløsningerne og saaledes beregne Affiniteten, hvis Opløseligheden kan bestemmes, og de to Opløsninger er kemisk identiske. Sikkert tilladeligt vil dette i ethvert Fald være, hvis man ved Anvendelse af en Række forskellige Opløsningsmidler finder samme Forhold imellem de to Formers Opløselighed, saaledes som f. Ex. ved de to Svovlformer[1]. Ved Elektrolyter vil derimod Gaslovene ikke kunne anvendes til nøjagtige Bestemmelser, og Opløselighedsforholdet vil her ikke være uafhængigt af Opløsningsmidlet. Tilsætter vi til Opløsningsmidlet et Salt, som har en Ion fælles med de to allotrope Elektrolyter, vil ikke blot Opløselighederne, men ogsaa disses Forhold blive forandret. Man ser dette lettest ved at bemærke, at Saltets kemiske Potential er = Summen af Ionernes. Anvendes rent Vand som Opløsningsmiddel, er de to Ioner til Stede i samme Koncentration: f. Ex. c_K og c_A for Kation og Anion ved den ene Modifikation, c'_K og c'_A for Kation og Anion ved den anden Modifikation. De tilsvarende Potentialer π_K, π_A, π'_K og π'_A er sammenknyttede ved Reaktionen:

$$A = \pi_K + \pi_A - \pi'_K - \pi'_A.$$

Tilsættes til Opløsningsmidlet f. Ex. et Salt med samme Kation, bliver $|\pi_K - \pi'_K|$ mindre, og altsaa maa $|\pi_A - \pi'_A|$ blive større, ɔ: Forholdet imellem Opløselighederne fjerner sig fra Værdien 1.

Hvis Massevirkningsloven var gyldig for den elektrolytiske Dissociation, vilde Forholdet imellem Opløseligheden af de to Former ved voxende Koncentration af et Salt med en dermed fælles Ion nærme sig en konstant Værdi, nemlig den, som Opløselighedsforholdet vilde antage, naar der anvendtes et ikke dissocierende Opløsningsmiddel. I saa Fald vilde Affiniteten kunne udtrykkes nøjagtig ved Udtrykket:

$$A = RT \ln \frac{c_1}{c_2},$$

hvor $\frac{c_1}{c_2}$ betegner Opløselighedsforholdets konstante Grænseværdi.

Da man nu maa gaa ud fra, at de Afvigelser, som i Tilfælde af Massevirkningslovens og Gaslovenes Ugyldighed viser sig ved Anvendelsen af forskellige Opløsningsmidler, maa være afhængige af Opløsningsmidlets Natur, kan man slutte, at Størrelsen af disse Afvigelser maa være forsvindende, hvis man ved Anvendelse af forskellige Opløsningsmidler, specielt forskellige Opløsninger af et Salt med en Ion fælles med de Salte, som undersøges, finder samme Værdi for Opløse-

[1] Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter, [7] II, 107.

lighedsforholdet. I saa Tilfælde vil det simple Udtryk for A kunne anvendes ogsaa ved stærke Elektrolyter.

De to allotrope Former, hvis Opløselighedsforhold der her er Tale om, er Kaliumhydroracemat og Blandingen af de aktive Kaliumhydrotartrater. Opløseligheden af disse Salte skal undersøges med Anvendelse af f. Ex. Kaliumkloridopløsning af samme Koncentration. Da vi ifølge det foregaaende ved, at Opløseligheden af Blandingen ved Anvendelse af stærke Kaliumkloridopløsninger som Opløsningsmiddel maa være dobbelt saa stor som Opløseligheden af det enkelte aktive Hydrotartrat, altsaa:

$$c_d = c_l = \frac{c_{d+l}}{2},$$

kan man undgaa at arbejde med den instabile Blanding og nøjes med at undersøge Racematets og d-Tartratets Opløselighed.

Saaledes som det fremgaar af de nedenfor omtalte Forsøg, finder man ved denne Undersøgelse f. d. første i de fortyndede Kaliumkloridopløsninger en Forskydning af Opløselighedsforholdet $\frac{c_d}{c_r}$ i den ventede Retning, idet Værdien ved voxende Koncentration fjerner sig fra 1 (s. S. 15), og f. d. andet ved de stærkeste Kaliumkloridopløsninger sluttelig en konstant Værdi for dette Forhold. Opløsningen opfører sig altsaa i Overensstemmelse med de Fordringer, som maa være opfyldte, for at Gaslovene skal kunne bringes i Anvendelse. Det er iøvrigt utvivlsomt, at tungtopløselige Elektrolyter i alle Tilfælde vil forholde sig paa lignende Maade, saa at man ved denne Art Undersøgelser af de allotrope Elektrolyters Opløselighed vil kunne bestemme Omdannelsesaffiniteten ganske almindelig. Da det fremdeles her drejer sig om Egenskaber, der gør sig gældende hos de fortyndede Opløsninger, kan disse Egenskaber ikke udelukkende være knyttede til Opløsninger, som er mættede, men man maa i alle Tilfælde have, at det kemiske Potential af et Salt, som er tilstede i fortyndet Opløsning i en koncentreret Opløsning af et Salt, som har en Ion fælles med det første, maa kunne beregnes af Saltets Koncentration ved Hjælp af Gaslovene, idet:

$$\pi = RT \ln c + i,$$

hvor i er en Konstant.

Opløselighedsbestemmelsen udførtes ved at ryste Tartrat og Racemat i Overskud med Vand og Kaliumkloridopløsning i Thermostat ved $t = 22°.0$ og paafølgende Analyse af de mættede Opløsninger ved Titrering med Baryumhydroxyd med Fenolftaleïn som Indikator. Ved denne Titrering var Kuldioxyd omhyggelig holdt borte. Opløseligheden er i de stærke Kaliumkloridopløsninger saa ringe, at Bestemmelser i dette Omraade maa være noget usikre. Der udførtes 4 af hinanden uafhængige Forsøgsrækker med forskellige Præparater og forskellig Rotationstid. Disse Rækker er i Tabellen opførte under I—IV. De angivne Tal betyder Antallet af Mol Salt i 1000 g. Vand.

Tabel 3. Opløselighed af Kaliumhydrotartrat i Kaliumkloridopløsninger ved $t = 22°.0$.

KCl	$KHC_4H_4O_6$				
	I	II	III	IV	Middeltal
0.00	„	0.03058 0.03055	„	„	0.03057
0.01	„	„	0.02633 0.02634	„	0.02634
0.02	„	„	0.02279 0.02282	„	0.02281
0.035	„	„	0.01890 0.01889	„	0.01890
0.05	0.01577 0.01583	„	„	„	0.01580
0.1	0.01077 0.01078	„	„	0.01076 0.01080	0.01078
0.2	0.007141	0.00695	„	„	0.00705
0.35	„	0.00488	„	„	0.00488
0.5	0.00397	0.00400	0.00392	„	0.00397
1.0	0.00268	0.00271	„	„	0.00269
2.0	0.00190	„	0.00189	0.00188	0.00189

Tabel 4. Opløselighed af Kaliumhydroracemat i Kaliumkloridopløsninger ved $t = 22°.0$.

KCl	$KHC_4H_4O_6$				
	I	II	III	IV	Middeltal
0.00	„	0.02824 0.02820	„	„	0.02822
0.01	„	„	0.02388 0.02395	„	0.02392
0.02	„	„	0.02041 0.02048	„	0.02045
0.035	„	„	0.01676 0.01675	„	0.01676
0.05	0.01406 0.01404	„	„	„	0.01405
0.1	0.00936 0.00934	„	„	0.00942 0.00943	0.00939
0.2	0.00604	0.00605	„	„	0.00604
0.35	„	0.00424	„	„	0.00424
0.5	0.00339	0.00343	0.00340	„	0.00340
1.0	0.00232	0.00235	„	„	0.00233
2.0	0.00164	„	0.00163	0.00165	0.00164

Af disse Tal beregnes nu Opløselighedsforholdet ved forskellig Kaliumkloridkoncentration som anført i Tabel 5.

Tabel 5. Opløselighedsforholdet d-Kaliumhydrotartrat/Kaliumhydroracemat ved 22°.0 og forskellig Kaliumkloridkoncentration.

KCl	$\frac{c_d}{c_r}$	
0.00	1.084	
0.01	1.102	
0.02	1.115	
0.035	1.127	
0.05	1.125	
0.1	1.148	
0.2	1.167	
0.35	1.151	
0.5	1.167	1.159
1.0	1.155	
2.0	1.153	

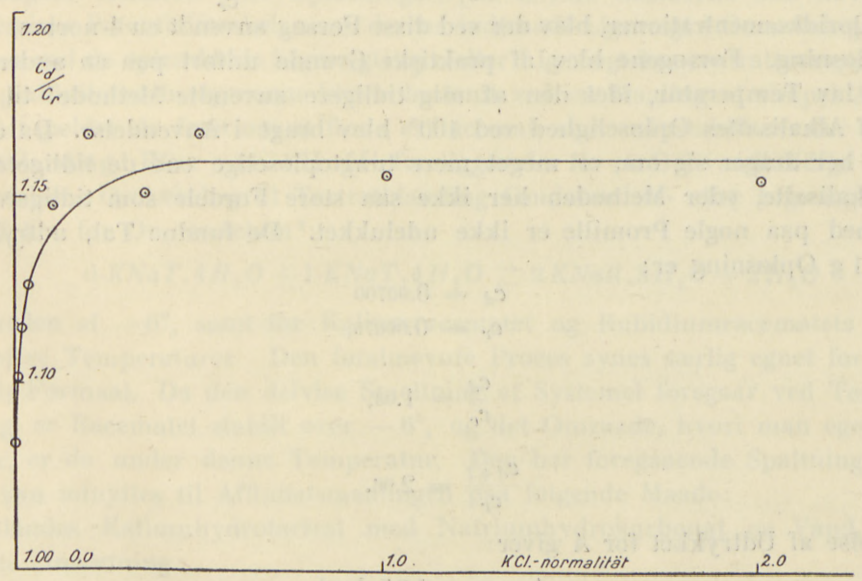


Fig. 3. Afhængigheden af Opløselighedsforholdet $\frac{c_d}{c_r}$ af Koncentrationen af den som Opløsningsmiddel anvendte *KCl*-opløsning.

Selv om de sidste Værdier af $\frac{c_d}{c_r}$ er behæftet med nogen Usikkerhed, saa viser dog Tabellen og den grafiske Fremstilling med tilstrækkelig Tydelighed, hvorledes

Opløselighedsforholdet til at begynde med stiger stærkt for ved de mere koncentrerede Opløsninger at naa en konstant af Kaliumkloridkoncentrationen uafhængig Værdi. Denne Værdi synes at være naaet allerede ved en 0.2 normal *KCl*-opløsning. Middeltallet imellem *KCl* = 0.2 og *KCl* = 2.0 er $\frac{c_d}{c_r} = 1.159$.

Vi har nu efter Forudsætningen $c_{d+l} = 2c_d$ og, da Gaslovene kan anvendes:

$$A = RT.ln \frac{c_{d+l}}{c_r},$$

hvoraf:

$$\frac{c_{d+l}}{c_r} = 2.318,$$

og ved Indsætning af $R = 1.985$:

$$A_{22}° = 490 \text{ kal.},$$

en Værdi, der stemmer særdeles godt overens med den i forrige Afsnit fundne elektrometrisk bestemte Værdi.

Det er vigtigt til thermodynamisk Beregning af Varmetoningen at kende Affiniteten ved to Temperaturer. Der udførtes derfor ogsaa Opløselighedsbestemmelser ved 100° med d-Tartrat og Racemat. Da Opløseligheden her er betydelig større end ved 22°, og af den Grund den konstante Værdi for $\frac{c_d}{c_r}$ først opnaas ved større Kaliumkloridkoncentrationer, blev der ved disse Forsøg anvendt en 4-normal Kaliumkloridopløsning. Forsøgene blev af praktiske Grunde udført paa en anden Maade end ved lav Temperatur, idet den af mig tidligere anvendte Methode[1] til Bestemmelse af Alkalisaltes Opløselighed ved 100° blev bragt i Anvendelse. Da de Salte, som det her drager sig om, er meget mere tungtopløselige end de tidligere undersøgte Alkalisalte, yder Methoden her ikke saa store Fordele som tidligere, og en Usikkerhed paa nogle Promille er ikke udelukket. De fundne Tal, udtrykte som g-Salt i 1 g Opløsning er:

$$c_d = 0.00700$$
$$c_r = 0.00679,$$

hvoraf:

$$\frac{c_d}{c_r} = 1.03,$$

og

$$\frac{c_{d+l}}{c_r} = 2.06.$$

Anvendelse af Udtrykket for *A* giver:

$$A_{100}° = 535 \text{ kal.}$$

Herefter voxer Affiniteten ikke ubetydelig med Temperaturen. Beregningen af Omdannelsesvarmen ved Hjælp af Affiniteten og dens Temperaturkoefficient vil blive gennemført i et senere Afsnit (S. 26).

[1] Zeitschrift f. physikalische Chemie 82, 629 (1913).

V. Bestemmelse af Affiniteten ved Omdannelse af Tartrat og Racemat til krystallinske aktive Forbindelser.

Til Bestemmelse af Affiniteten er der i det foregaaende benyttet en Overføring af saavel Tartrat som Racemat til fortyndede Opløsninger, i hvilke man paa Grund af Racematets fuldstændige Spaltning i de aktive Forbindelser kunde sørge for at de kemiske Potentialer havde samme Værdi. Et ganske lignende Princip vilde være ved Indvirkning af samme Stoffer i fast Tilstand paa Tartratet og Racematet at omdanne disse til henholdsvis et nyt krystallinsk d-Tartrat og en Blanding af dette med det tilsvarende l-Tartrat, idet man herved opnaaede den samme Potentialidentitet i Reaktionsprodukterne, da d- og l-Formen jo altid i krystallinsk Tilstand er thermodynamisk identiske.

Til Realisationen heraf kræves aabenbart, at det nye, til den valgte Omsætning svarende Racemat er instabilt og altsaa frivillig spaltes i de aktive Komponenter. I saa Tilfælde vil den reversible Omsætning ikke føre til Racematet men til Tartratblandingen. Hvis der nu i den valgte kemiske Omsætning foruden faste Stoffer kun indgaar Luftarter eller Opløsninger, paa hvilke Gaslovene kan anvendes, vil den kemiske Potentialforskel, naar der er indtraadt Ligevægt i Omsætningen, kunne beregnes ved de optrædende Ligevægtstryk eller Ligevægtskoncentrationer, saa at Omsætningsaffiniteten herigennem bliver bestemt ved en Maaling af simpel Art.

Det gælder da først om at finde et Racemat, som er instabilt overfor den aktive Tartratblanding. Efter van't Hoff[1] foreligger der for en Del vandholdige racemiske Forbindelsers Omsætning til Tartratblanding Omdannelses- eller Ligevægtstemperaturer, f. Ex. for Omdannelsen[2]:

$$\text{d-}KNaT.4H_2O + \text{l-}KNaT.4H_2O \rightleftarrows 2\,KNaR.3H_2O + 2H_2O$$

i Nærheden af $-6°$, samt for Kaliumracematet og Rubidiumracematets Spaltning ved højere Temperaturer. Den førstnævnte Proces synes særlig egnet for det foreliggende Formaal. Da den delvise Smeltning af Systemet foregaar ved Temperaturstigning, er Racematet stabilt over $-6°$, og det Omraade, hvori man egentlig skal arbejde, er da under denne Temperatur. Den her foregaaende Spaltning af Racematet kan udnyttes til Affinitetsmaalingen paa følgende Maade:

Blandes Kaliumhydrotartrat med Natriumhydrokarbonat og Vand, foregaar følgende Omsætning:

$$\text{d-}KHT + NaHCO_3 + 3H_2O \rightarrow KNaT.4H_2O + CO_2. \qquad (I)$$

Da der efter Faseloven, naar Ligevægten er indtraadt, gælder Relationen:

$$f + n = k + 2,$$

[1] Bildung und Spaltung von Doppelsalzen S. 80—93 (1897).

[2] van't Hoff u. Goldschmidt: Zeitschrift für physikalische Chemie 17, 505 (1895).

hvor f er Faseantallet, n Antallet af Frihedsgrader og k Komponentantallet, ɔ: det mindste Antal Stoffer, som er nødvendigt til Opbygning af Systemet med et overalt vilkaarligt Mængdeforhold imellem disse Stoffer, maa der i det ved (I) fremstillede kemiske System, i hvilket $f = 5$ og $k = 4$, findes een Frihedsgrad. Ved en vilkaarlig valgt Temperatur maa der derfor indstille sig et ganske bestemt Ligevægtstryk, naar Omsætningen har ført til Udskillelse af Dobbelttartratet i fast Tilstand, eller dette i Forvejen er tilsat i fornøden Mængde.

Ved Blanding af Kaliumhydroracemat med Natriumkarbonat og Vand vil der indstille sig forskellig Ligevægt, eftersom Temperaturen er over eller under $-6°$.

I første Tilfælde er Kalium-Natriumracematet stabilt, og Omsætningen vil derfor være:

$$KHR + NaHCO_3 + 2H_2O \rightarrow KNaR.3H_2O + CO_2, \qquad \text{(II)}$$

medens der under $-6°$ vil finde følgende Omsætning Sted:

$$KHR + NaHCO_3 + 3H_2O \rightarrow \tfrac{1}{2}\,\text{d-}KHT.4H_2O + \tfrac{1}{2}\,\text{l-}KHT.4H_2O + CO_2. \qquad \text{(III)}$$

Ogsaa disse Reaktioner vil — saaledes som det ses ved Anvendelse af Faseloven — være karakteriserede ved et ved konstant Temperatur konstant Ligevægtstryk. Hvis de ydre Tryk er identiske med Ligevægtstrykkene i Reaktionerne (I), (II) og (III), vil disse Reaktioner forløbe reversibelt. Ved reversibel Overføring af Kuldioxyd fra Systemet (I) til Systemet (III) vil man kunne faa de to Processer til at forløbe imod hinanden, saaledes at Arbejdet ved denne Overføring bliver = Arbejdet ved Processen (I)—(III), altsaa ved Processen:

$$\left.\begin{matrix}\text{d-}KHT + NaHCO_3 + 3H_3O_{(I)} \\ + \tfrac{1}{2}\,\text{d-}KHT.4H_2O + \tfrac{1}{2}\,\text{l-}KHT.4H_2O + CO_{2(III)}\end{matrix}\right\} \rightarrow \begin{matrix}KHR + NaHCO_3 + 3H_2O_{(III)} \\ + \text{d-}KNaT4H_2O + CO_{2(I)},\end{matrix}$$

hvor der med Indices er angivet, ved hvilke Systemer Vand og Kuldioxyd dannes.

Denne Reaktion er identisk med Reaktionen:

$$\text{d-}KHT + 3H_2O_{(I)} + CO_{2(III)} \rightarrow KHR + 3H_2O_{(III)} + CO_{2(I)},$$

og man faar da for Omsætningsaffiniteten d-$KHT \rightarrow KHR$ følgende Udtryk:

$$A = RT\ln\frac{[P_{CO_2}]_{(I)}}{[P_{CO_2}]_{(III)}} - 3RT\ln\frac{[P_{H_2O}]_{(I)}}{[P_{H_2O}]_{(III)}}.$$

Der udkræves altsaa til Bestemmelse af A kun en Maaling af de Kuldioxydtryk, som ved $-6°$ eller lavere Temperaturer indstiller sig i de to Systemer og af de tilsvarende Opløsningers Vanddampspænding, de sidste endog kun med ringe Nøjagtighed, da det Led, som indeholder P_{H_2O}, kun spiller en ganske underordnet Rolle.

Den af VAN'T HOFF og GOLDSCHMIDT angivne Ligevægtstemperatur er imidlertid kun omtrentlig. Da der ved Undersøgelse af Ligevægten viste sig Antydninger af, at Bestemmelsen var for høj, og der derved fremkom Mulighed for, at Ligevægtspunktet laa lavere end den kryohydratiske Temperatur, hvilket vilde umuliggøre Bestemmelsen med Tartratblandingen, blev først disse Forhold indgaaende undersøgt

ved en Bestemmelse af Ligevægtsdiagrammet Kalium-Natriumracemat-Vand og det tilsvarende Diagram for d-Tartratet og (d + l)-Blandingen.

Det drejer sig ved Fastlæggelsen af dette Diagram om 5 Kurver nemlig:

Frysepunktskurven for d-Kalium-Natriumtartrat,
Frysepunktskurven for Kalium-Natriumracemat,
Opløselighedskurven for d-Kalium-Natriumtartrat,
Opløselighedskurven for Kalium-Natriumracemat,
Opløselighedskurven for (d + l)-Kalium-Natriumtartrat.

Af disse Kurver er de to Frysepunktskurver meget nær sammenfaldende, hvad der svarer til den næsten fuldstændige Spaltning af Racematet i de aktive Tartrater, selv i stærk Opløsning. De fundne Værdier for Koncentration og Frysepunkt er sammenstillede i nedenstaaende Tabel, hvor der med t er betegnet Frysepunktet, med c_d og c_r Koncentrationen af henholdsvis d-Dobbelttartratet og Dobbeltracematet, udtrykt som Gram anhydritisk Salt i 100 Gram Vand.

Tabel 6. Frysepunktet i Opløsninger af Kalium-Natrium-tartrat og -racemat.

t	c_d	c_r
— 6.98	„	42.7
— 5.95	„	36.5
— 4.70	28.7	„
— 3.38	19.3	„
— 1.875	10.2	„
— 1.86	10.1	„

Endvidere bestemtes den kryohydratiske Temperatur for Tartratet. De kryohydratiske Temperaturer for Racematet og Tartratblandingen er bestemt af VAN'T HOFF og GOLDSCHMIDT. Tallene ere:

Tabel 7. Kryohydratisk Temperatur for d- og (d + l)-Kalium-Natriumtartrat og Kalium-Natriumracemat.

d-$KNaT.4H_2O$	— 4.34
$KNaR.3H_2O$	— 6.33
d-$KNaT.4H_2O$ + l-$KNaT.4H_2O$	— 6.42

Af Frysepunktskurven i Forbindelse med de tre kryohydratiske Temperaturer kan man nu beregne et Punkt af hver af de tre Opløselighedskurver. Et Punkt af d-Tartratets Opløselighedskurve har jeg endvidere bestemt ved $t = 0°$. Andre Opløselighedsbestemmelser er udførte af VAN'T HOFF og GOLDSCHMIDT og af MOULIN. Alle disse Data er stammenstillede i Tabel 8, hvor de anførte Koncentrationer ligesom ovenfor betyder Gram anhydritisk Salt i 100 Gram Vand:

Tabel 8. Opløseligheden af d- og (d + l)-Kalium-Natriumtartrat og af Kalium-Natriumracemat.

t	c_d	c_{d+l}	c_r
29.5	100.7	140.5	92.3
18.0	62.9	„	„
9.7	46.1	64.4	58.0
0	32.0	„	„
— 4.34	26.0	„	„
— 6.33	„	„	38.7
— 6.42	„	39.3	„

De i Tabel 6—8 anførte Tal er grafisk fremstillede i Fig. 4, som giver et Overblik over det fuldstændige Ligevægtsdiagram. Da Skæring imellem (d + l)-Kurven

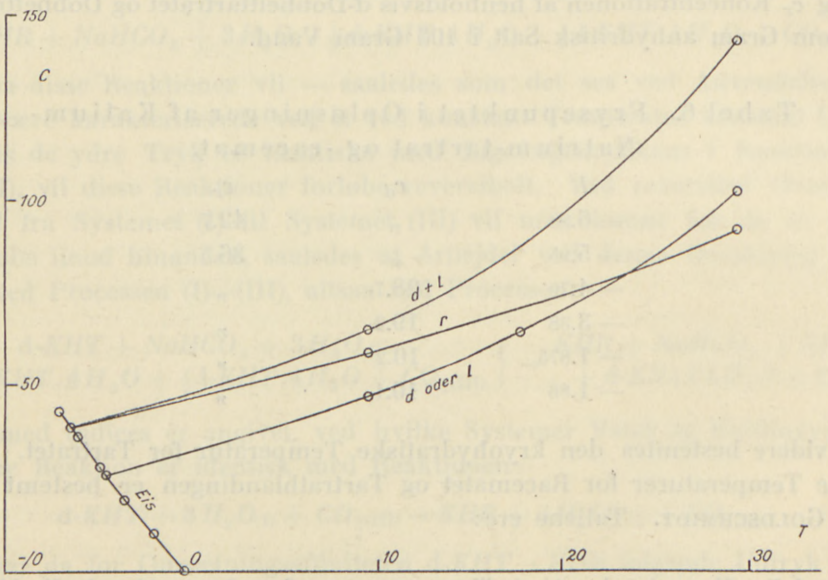


Fig. 4. Ligevægtsdiagrammet d-Kalium-Natrium-, (d + l)-Kalium-Natriumtartrat- og Kalium-Natriumracemat-Vand.

og r-Kurven først finder Sted ved ca. —8°, vil Racematet som det tungestopløselige over denne Temperatur være stabilt, og det af VAN'T HOFF og GOLDSCHMIDT angivne Omdannelsespunkt (— 6°) ligger i Virkeligheden ca. 2 Grader lavere. Da den kryohydratiske Temperatur for Racematet ligger ved — 6°.33, kan Ligevægtstemperaturen saaledes ikke realiseres stabilt, hvis man ikke vil komplicere Forholdene ved Tilsætning af et fremmed Stof, som kunde sætte den kryohydratiske Temperatur stærkere ned end Omdannelsestemperaturen.

Det blev af denne Grund foretrukket at udføre de S. 17 nævnte Maalinger ved $t = 0°$. Reaktionen forløber da efter (I) og (II), og man opnaar derfor ikke

for Kaliumhydroracematets Vedkommende den Omdannelse til (d + l)-Kalium-Natriumtartrat, som er bleven nævnt som Principet for Methoden. Da det Kalium-Natriumracemat, som opstaar i Stedet, imidlertid dannes ved en Temperatur (0°), som kun er 8° fjernet fra Omdannelsestemperaturen (— 8°), vil den Forskel, som herved fremkommer i Affinitetsværdien, f. d. første være temmelig ringe, f. d. andet — saaledes som det vil fremgaa af det følgende — kunne bestemmes temmelig nøjagtig ved Hjælp af en thermodynamisk Beregning.

Hvis man lader Reaktionen (II) forløbe imod Reaktionen (I), vil den samlede Proces kunne udtrykkes ved:

$$\text{d-}KHT + KNaR.3H_2O + 3H_2O_{(I)} + CO_{2(II)} \rightarrow KHR + \text{d-}KNaT.4H_2O + 2H_2O_{(II)} + CO_{2(I)}.$$

Denne Reaktion kan betragtes som en Sum af følgende 4 Reaktioner:

$$\text{d-}KHT \rightarrow KHR \quad (1)$$

$$KNaR.3H_2O + H_2O_{(I)} \rightarrow \text{d-}KNaT.4H_2O \quad (2)$$

$$2H_2O_{(I)} \rightarrow 2H_2O_{(II)} \quad (3)$$

$$CO_{2\,II)} \rightarrow CO_{2(I)} \quad (4)$$

med Affiniteterne A_1, A_2, A_3 og A_4. Da Summen af Affiniteterne, naar Ligevægten i begge Systemer er indtraadt, maa være Nul, har man:

$$A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = 0,$$

hvoraf den søgte Affinitet A_1 kan beregnes ved Bestemmelse af A_2, A_3, og A_4.

Det er af Betydning, at Størrelserne A_2 og A_3 kun er smaa, saa at den procentiske Nøjagtighed ved deres Bestemmelse ikke behøver at være særlig stor.

A_3 bestemmes bedst paa følgende Maade: Frysepunktet af de ved 0° mættede Opløsninger af d-Kalium-Natriumtartrat og Kalium-Natriumracemat ligger ifølge Tabellerne 6—8 ved henholdsvis — 5.2 og — 7.5. Ved disse Temperaturer er Vandets Opløsningsaffinitet = Vandets Krystallisationsaffinitet, som med god Nøjagtighed kan udtrykkes ved[1]: $A = 5.2\,t$ kal., hvor t er Opløsningens Frysepunktsdepression. Vi har altsaa for Vandets Opløsningsaffinitet ved — 5°.2 og — 7°.5 overfor de tilsvarende ved 0° mættede Opløsninger henholdsvis $A = 27.0$ og $A = 39.0$. Omregnet til 0° med Antagelse af simpel Temperaturproportionalitet bliver Tallene $A = 27.5$ og 40.1. Differencen er 12.6 for eet Mol Vand, og følgelig faas for A_3, der er Arbejdet ved Transport af 2 Mol:

$$A_3 = 25 \text{ kal.}$$

A_2 er Affiniteten ved Omdannelse af Racematet $KNaR.3H_2O$ + eet Mol Vand til Tartrat: d-$KNaT.4H_2O$, naar Vandets Potential er som i den ved 0° mættede Tartratopløsning. Da Racemat og Tartrat i Berøring med den mættede Opløsning er i Ligevægt ved — 8°, kan Omdannelsesaffiniteten for den nærliggende Temperatur:

[1] Zeitschrift für physikalische Chemie 77, 321 (1911).

0° thermodynamisk beregnes ved Hjælp af Ligevægtstemperaturen og Omdannelsesvarmen. Til Bestemmelse af den sidstnævnte Størrelse udførtes en Bestemmelse af de to Saltes Opløsningsvarme.

4 à 5 Gram af Tartratet $KNaT.4H_2O$ og Racematet $KNaR.3H_2O$ opløstes i Vand i et Platinkalorimeter, forsynet med Beckmannthermometer. Af den kendte Varmekapacitet og Temperaturændringen beregnedes Opløsningsvarmen Q, som er opført tillige med den anvendte Stofmængde i Tabel 9. Her findes tillige anført Varmemængden, omregnet paa 1 Gram: $\frac{Q}{g}$ og den molære Opløsningsvarme. T betegner Tartrat, R Racemat. De 4 første Forsøg er udførte i umiddelbar Fortsættelse af hverandre, saaledes at ethvert Forsøg foretoges med den i det foregaaende Forsøg dannede Opløsning. Det samme er Tilfældet med de 5 sidste Forsøg.

Tabel 9.

	Salt	g	Q	$\frac{Q}{g}$	$\frac{Q}{g}$ Middeltal	Q mol	Differens
I	T	4.98	— 212.3	— 42.62	— 42.50	— 12030	810
	T	4.99	— 211.5	— 42.38			
	R	4.68	— 198.1	— 42.33	— 42.33	— 11220	
	R	4.68	— 198.1	— 42.33			
II	R	4.68	— 203.0	— 43.38	— 43.32	— 11480	800
	R	4.68	— 203.0	— 43.38			
	R	4.68	— 202.2	— 43.21			
	T	4.48	— 195.7	— 43.68	— 43.36	— 12280	
	T	5.00	— 215.2	— 43.04			

Opløsningsvarmen, beregnet paa eet Gram Salt, er meget nær den samme for de to Salte. Varmeabsorptionen ved Opløsning af et Mol Tartrat er derimod større end Varmeabsorptionen for et Mol Racemat. Gaar man ud fra, at Opløsningsvarmen for (d + l)-Tartrat er den samme som for d-Tartrat — hvilket fremgaar af Racematets næsten fuldstændige Spaltning i Opløsning — maa Differensen imellem Opløsningsvarmerne være = Varmetoningen ved Processen:

$$\tfrac{1}{2}\,\text{d-}KNaT.4H_2O + \tfrac{1}{2}\,\text{l-}KNaT.4H_2O \rightarrow KNaR.3H_2O + H_2O,$$

og man faar da for denne Reaktion ved Forsøgstemperatur 17° Middeltallet:

$$U = 805 \text{ kal.}$$

Ved Omdannelsestemperaturen — 8° har U en anden Værdi, som kan beregnes ved Hjælp af Varmefyldedifferensen imellem de to Systemer. Denne er med Tilnærmelse = Varmefyldedifferensen imellem Vand i flydende og i fast Tilstand, altsaa = 9 for den i ovenstaaende Reaktionsligning indgaaende Stofmængde. Herved faas Varmetoningens Temperaturafhængighed udtrykt ved:

$$U = -652 - 9t,$$

eller for $t = -8$:

$$U = -580 \text{ kal.}$$

Vi kan nu finde A_2 ved i Ligningen:

$$q = T\frac{dA}{dT}$$

at indsætte $q = -U = 580$ kal., $T = 265$, $dT = 8$ og $-dA = A_2$, — det sidste med Tilnærmelse, da Racematets Opløselighed ved $-8°$ er omtrent af samme Størrelse som Tartratets ved 0° — og faar da:

$$A_2 = -18 \text{ kal.}$$

A_4, Arbejdet ved Overføring af Kuldioxyd fra Ligevægtstrykket p_R i Racematblandingen til p_T i Tartratblandingen er:

$$A_4 = RTln\frac{p_R}{p_T}.$$

Heraf faas da ved Indsætning af $A_1 = A$ og de øvrige for A_2, A_3 og A_4 fundne Værdier og Udtryk i Ligningen $A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = 0$:

$$A = RTln\frac{p_T}{p_R} - 7,$$

hvor $R = 1.985$, og A, Omdannelsesaffiniteten ved Processen $dKHT \rightarrow KHR$, er udtrykt i Kalorier.

Vi ser heraf, at A_2 og A_3 kun spiller en ganske underordnet Rolle i Sammenligning med det Led A_4, som bestemmes af Kulsyrespændingen, og at derfor de tilnærmede Beregninger af A_2 og A_3 har givet fuldt ud tilstrækkelig Nøjagtighed. Det afhænger derfor af, om de Kulsyrespændinger, som optræder, kan maales med Sikkerhed.

Foreløbige Forsøg havde vist, at de Kulsyretryk, som optræder i Systemerne:

$$dKHT + NaHCO_3 + dKNaT.4H_2O + H_2O + CO_2$$

og det tilsvarende Racematsystem, har Værdier af Størrelseordenen een Atmosfære, idet det nemlig var muligt ved Tilledning af Kuldioxyd til Dobbeltsaltopløsningerne at frembringe Bundfald i stærke, men ikke i svage Opløsninger. Til Bestemmelse af Ligevægtstrykket i Tartratsystemet blandedes de faste Stoffer *d-KHT*, $NaHCO_3$ og $d\text{-}KNaT.4H_2O$ i passende Mængdeforhold tillige med Vand, som i Forvejen var mættet med Dobbelttartrat ved 0°. Blandingen, som dannede en tyktflydende Masse, blev anbragt i et til Trykmaalingen indrettet Apparat. Forskellige Konstruktioner af dette Apparat blev anvendt i Løbet af denne Forsøgsrække. Da Ligevægten indstiller sig meget langsomt uden Røring eller Bevægelse af Massen, valgtes sluttelig en Forsøgsordning, ved hvilken Blandingen roteredes i en Glaskolbe, som var forsynet med lang og tynd Hals, der lufttæt var bragt i Forbindelse med et Manometerrør, gennem hvilket der tillige kunde evakueres med Vandluftpumpen. Kolbe-

halsen var ført lufttæt igennem en hul Staalaxe, der bevægedes langsomt i et Staalleje, til hvilket Manometerrørets øverste udvidede Del var befæstet. Overalt var der ved Hjælp af Kviksølvlaase sørget for fuldkommen Tæthed af Apparatet saavel for Overtryk som Undertryk. Glaskolben var anbragt i Is. Naar Luftpumpen sattes i Gang, udvikledes rigelig Kuldioxyd i Kolben, hvorved Luften blev fordrevet fra Apparatet, saa at det paa Manometret aflæste Tryk alene kunde tilskrives Kulsyren.

Manometret viste til at begynde med en rask Stigning af Trykket, men Stigningen blev naturligvis langsommere og langsommere, jo mere Trykket nærmede sig Ligevægten. Efter 3 à 4 Dages Forløb var Trykket konstant. Der tilvejebragtes da ved nogen Tids Opvarmning af Blandingen et Kulsyretryk, som var større end Ligevægtstrykket, hvorefter Forsøget fortsattes paa samme Maade. Trykket faldt da langsomt ned til samme Værdi som før. Denne Værdi, som er naaet baade fra lavere og fra højere Tryk, maa da være Ligevægtstrykket. Som Middelværdi af 3 Forsøg fandtes med en Usikkerhed af et Par mm Hg:

$$p_T = 980 \text{ mm Hg.}$$

Ved Undersøgelse af Racematblandingen paa samme Maade viste der sig ved første Forsøg et Ligevægtstryk i Nærheden af 400 mm Hg. Ved senere Forsøg kunde denne Værdi dog ikke genfindes, og det viste sig overhovedet umuligt at finde en reproducerbar Værdi trods talrige Variationer af Methodik og af Blandingsforhold i Saltsystemet. De fundne Ligevægtstryk svingede imellem 400 og 600 mm Hg.

Der maa altsaa i dette System optræde Komplikationer, som forhindrer Indstillingen af det rigtige Kulsyretryk. Herved er det naturligvis umuliggjort at bestemme Affiniteten efter denne Methode. Naar ikke desmindre de herhenhørende Forsøg og Resultater er nøjagtig meddelte, er dette foranlediget dels derved, at Affinitetsmaalingens Theori, som naturligvis gælder uanfægtet af disse Komplikationer, bedst oplyses igennem de Udviklinger, som knytter sig til Forsøgene, dels ved den selvstændige Betydning, som de meddelte Forsøgsresultater er i Besiddelse af indenfor andre Omraader.

Da Affinitetsværdien er tilstrækkelig fastslaaet ved de to foregaaende Methoder, er det imidlertid muligt nu at vende Regningen om og finde den Kulsyrespænding, som svarer til Ligevægt i Racematsystemet. Indsættes i Ligningen:

$$A_0 = RT\ln\frac{980}{p_R} - 7$$

$A_0 = 467$ (s. S. 27, Tab. 12), saa findes heraf Trykket:

$$p_R = 410 \text{ mm Hg,}$$

et Tal, som falder indenfor de Grænser, som den direkte Maaling har givet.

VI. Omdannelsesvarmen.

En direkte Omdannelse af d-Kaliumhydrotartrat til Kaliumhydroracemat kan ikke realiseres paa en saadan Maade, at den lader sig udnytte til kalorimetrisk Bestemmelse. Det er derimod paa Forhaand ikke udelukket, at en Forening af de to aktive Tartrater i fast Form under Dannelse af fast Racemat kunde forløbe saa hurtig, at denne Proces kunde benyttes til en Bestemmelse af Omdannelsesvarmen. Det vilde da naturligvis være nødvendigt at tilsætte Opløsningsmiddel som Katalysator. Dette blev forsøgt, idet der til en vandig Opløsning, som var mættet med Racemat, og i hvilken der tillige var et Overskud af fast fintpulveriseret Racemat, blev sat en Blanding af lige Mængder af d- og l-Forbindelsen. De aktive Forbindelser opløstes da, og der udskiltes den tilsvarende Racematmængde, men Processen viste sig at gaa for langsomt til, at en nøjagtig Bestemmelse kunde udføres. Det kunde dog af Forsøget sluttes, at den molære Dannelsesvarme for Racematet — ɔ: Dannelsesvarmen for 188.2 Gram — maatte ligge imellem 200 og 400 kal.

Ved de endelige Forsøg blev Racemat og Blandingen af d- og l-Tartrat opløst i Natriumhydroxydopløsning. Som Kalorimeter tjente et gennemsigtigt Dewarkar, i hvilket Opløsningen blev sat i Cirkulation ved op- og nedadgaaende Bevægelse af to forsølvede Metalringe. Den herved frembragte Røring var saa stærk, at det tilsatte, fint pulveriserede Salt opløstes i Løbet af faa Sekunder. Der blev anvendt 200 cm^3 af en 5 %'s Natriumhydroxydopløsning, og den anvendte Saltmængde var ved hvert Forsøg 5 Gram. Ved Hjælp af Kaliumkloridets Opløsningsvarme bestemtes Anordningens Varmekapacitet til 218.

Der blev udført to Forsøg med Racematet og to med Tartratblandingen. Resultaterne af disse Forsøg er meddelt i Tabel 10. Her betyder c Koncentration af Salt — udtrykt som Gram i 100 cm^3 Opløsning — efter Forsøget og Δt Temperaturstigningen.

Tabel 10. Temperaturstigning ved Opløsning af Kaliumhydrotartrat og -racemat i 5 %'s Natriumhydroxydopløsning.

Salt	c	Δt
Racemat.....	2.500	+ 0.271
Racemat.....	5.000	+ 0.273
(d + l)-Tartrat	2.500	+ 0.306
(d + l)-Tartrat	5.000	+ 0.308

Som Differens imellem Temperaturstigningerne faas, idet Forsøgene ved samme Koncentration tages sammen:

$$0.306 - 0.271 = 0.035$$
$$0.308 - 0.273 = 0.035$$
$$\text{Middeltal} = 0.035,$$

og heraf igen for den molære Omdannelsesvarme:

$$U = 0.035 \cdot 218 \cdot \frac{188.2}{5.00} \text{ kal.}$$

$$U = 290 \text{ kal.}$$

Forsøg af samme Art, ved hvilke der blev anvendt d-Tartrat i Stedet for Blandingen af d- og l-Tartrat, gav Værdien $U = 320$ kal, altsaa et Tal, som stemmer med det ovenfor fundne indenfor Forsøgsfejlenes Grænse. Dette betyder, at Blandingen af fortyndede Opløsninger af d- og l-Tartrat foregaar uden Varmetoning, hvad der fremdeles er i Overensstemmelse med den oftere i det foregaaende benyttede Sætning om Racematets fuldstændige Spaltning i Opløsning[1]. Andre Forsøg, ved hvilke der opløstes Racemat og d-Tartrat med fortyndet Saltsyre som Opløsningsmiddel, gav derimod en negativ Værdi for U, hvilket maa tydes paa den Maade, at Blandingen af d- og l-Vinsyre selv i fortyndet Opløsning frembringer en Varmetoning. For Bestemmelsen af U er dette uden Betydning, da det er theoretisk ukorrekt at erstatte (d + l)-Blandingen ved Forsøget med d-Tartrat, men efter Forsøget kræves for Blandingsvarmen af Vinsyreopløsninger, hvis Koncentration var mindre end 0.1 molær, en ikke helt lille positiv Værdi i Modsætning til Angivelser af Jahn[2] og af Berthelot og Jungfleisch[3], som fandt en ganske ringe negativ Værdi for Blandingsvarmen.

VII. Thermodynamisk Behandling af de fundne Værdier.

Tabel 11 indeholder Sammenstillingen af de fundne thermodynamiske Data for Omdannelsen d-Kaliumhydrotartrat → Kaliumhydroracemat:

Tabel 11. Sammenstilling af de thermodynamiske Data for Omdannelsen d-*KHT* → *KHR*

t	A	U	$\frac{dU}{dT}$	M
10°	„	„	— 0.64	Varmefyldebest.
19°	„	290	„	Kalorimetrisk
20°	475	„	„	Elektrom. Kraft
22°	490	„	„	Opløselighed
100°	535	„	„	Opløselighed

[1] Jfr. Raoult, Zeitschrift f. physikalische Chemie I. 186 (1887).
[2] Thermochemie. Wien 1892. S. 97.
[3] Ann. Ch. Ph. [5]. 4. 147. (1875).

Under t er opført Temperaturen i Celsiusgrader, under A Affiniteten, under U Varmetoningen og under $\frac{dU}{dT}$ dennes Temperaturkoefficient, alt udtrykt i Kalorier. Under M er anført den ved disse Bestemmelser anvendte Methode. $\frac{dU}{dT}$ er funden af mine tidligere Bestemmelser[1] af Varmefylden af de to Salte: $C_{d\text{-}KHT} = 43.50$, $C_{KHR} = 44.14$.

Værdierne for Omdannelsesaffiniteten lader sig udtrykke ved Formlen:

$$A = 385 + 0.0011\ T^2,$$

hvor T er den absolute Temperatur. Nedenstaaende Tabel viser Overensstemmelsen:

Tabel 12.

t	$A_{exp.}$	$A_{ber.}$
20°	475	480
22°	490	481
100°	535	538

Af dette Udtryk for A beregnes ved den thermodynamiske Grundligning:

$$A - U = T\frac{dA}{dT}$$

et Udtryk for Varmetoningen, som maa have Gyldighed indenfor de samme Temperaturgrænser, altsaa fra $t = 20°$ til $t = 100°$, nemlig:

$$U = 385 - 0.0011\ T^2,$$

og dette Udtryk giver for U ved $t = 19°$ og for $\frac{dU}{dT}$ ved 10° de nedenfor med Index ber. betegnede Værdier. Til Sammenligning er her ogsaa de experimentelt fundne Værdier anførte.

Tabel 13.

$U_{exp.}$	290
$U_{ber.}$	291
$\left(\frac{dU}{dT}\right)_{exp.}$	— 0.64
$\left(\frac{dU}{dT}\right)_{ber.}$	— 0.62

Denne Sammenstilling viser, at der er en fuldkommen thermodynamisk Overensstemmelse imellem de experimentelt fundne Værdier for A, U, $\frac{dA}{dT}$ og $\frac{dU}{dT}$. Hvorvidt de for A og U fundne Udtryk har Gyldighed ogsaa ved lavere Temperaturer kan ikke afgøres ved disse Bestemmelser. Paa Grund af det komplicerede Forløb, som Varmefyldens Temperaturafhængighed udviser ved lav Temperatur, maa man dog gaa ud fra, at Kurveforløbet ikke bestemmes exakt ved disse Udtryk, saa at

[1] Zeitschrift f. Elektrochemie 18, 714 (1912).

A og U ved $T = 0$ kan være væsentlig forskellige fra den ved Formlerne givne Værdi: 385 kal.

Med voxende Temperatur voxer A, medens U nærmer sig Nul. Hvis de opstillede Udtryk i ethvert Fald har tilnærmet Gyldighed ogsaa ved høj Temperatur, vil U-kurven gennemskære Temperaturaxen i Nærheden af $T = 600°$ abs. Omdannelsesvarmen vilde her blive Nul, og den frivillige Omdannelse af d-Tartratet til Racemat vilde over denne Temperatur forløbe under Varmeabsorption. Et saadant Kurveforløb er meget sjælden iagttaget ved allotrope Omdannelser.

VIII. Sammenfatning af Resultaterne.

1. Der er bleven udviklet Principerne for Affinitetsbestemmelse ved racemiske Omdannelser, og disse Principer er bleven anvendt paa den krystallinske Omdannelse: d-Kaliumhydrotartrat → Kaliumhydroracemat.

2. Affiniteten ved den her nævnte Omdannelse er bestemt ved elektrometriske Maalinger og Opløselighedsbestemmelser.

3. Ligevægtsdiagrammet er udviklet for det ternære System: d-Kaliumhydrotartrat-l-Kaliumhydrotartrat-Vand og for de binære Systemer: d-Kalium-Natriumtartrat-Vand og Kalium-Natriumracemat-Vand.

4. Der er paavist et Tilfælde, ved hvilket Gaslovene er anvendelige paa Opløsninger af stærke Elektrolyter. Ved denne Paavisning er Bestemmelse af Affiniteten ved allotrope Omdannelser og i visse Tilfælde af racemiske Omdannelser af stærke Elektrolyter muliggjort gennem Opløselighedsbestemmelse.

5. Indflydelsen at Koncentrationen af en som Opløsningsmiddel anvendt Kaliumkloridopløsning paa Opløseligheden af Kaliumhydrotartrat og -racemat er bestemt.

6. Ligevægtstrykket i Systemet Kaliumhydrotartrat + Kalium-Natriumtartrat + Natriumhydrokarbonat + Vand + Kuldioxyd er maalt ved $t = 0°$.

7. Følgende Varmetoninger er bleven bestemt: Omdannelsesvarmen: Kaliumhydrotartrat → Kaliumhydroracemat, Omdannelsesvarmen: Kalium-Natriumtartrat → Kalium-Natriumracemat, Opløsningsvarmen af de to førstnævnte Salte i Natriumhydroxydopløsning og Opløsningsvarmen af de to sidstnævnte Salte i Vand.

8. De for Omdannelsen: Kaliumhydrotartrat → Kaliumhydroracemat fundne Værdier for Affinitet, Varmetoning og Varmefylde viser thermodynamisk Overensstemmelse. A- og U-kurven ved denne Omdannelse har et usædvanligt Forløb.

For den Understøttelse, som er ydet mig fra Carlsbergfondet til dette og tidligere Arbejder over Affiniteten, bringer jeg herved Direktionen min Tak.

Den polytekniske Læreanstalts fysisk-kemiske Laboratorium. Dec. 1914.

STUDIER

OVER

DANSKE AËROFILE ALGER

AF

JOHANNES BOYE PETERSEN

MED 4 TAVLER

AVEC UN RÉSUMÉ EN FRANÇAIS

D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter, 7. Række, naturv. og mathematisk Afd. XII. 7

KØBENHAVN

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

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1915

FORORD.

Nærværende Afhandling er skrevet som Besvarelse af det kgl. danske Videnskabernes Selskabs botaniske Opgave for 1912. I 1914 belønnedes den med den udsatte Pris: Selskabets Guldmedaille.

I alt væsentligt foreligger Afhandlingen her i sin oprindelige Form. Kun eet Afsnit: Chlorophycéernes Forekomst og Levevis er omarbejdet helt, dog mere formelt end reelt. I de øvrige Afsnit er der kun foretaget mindre Rettelser.

Den Opgave, som jeg havde sat mig, var den, som er omtalt i det Motto, jeg har valgt. Imidlertid maatte Besvarelsen af denne Opgave nødvendigvis føre ind paa andre Studier, navnlig af systematisk og morfologisk Art, naar Talen er om aërofile Alger. Artsinddelingen blandt disse er jo dels langtfra bestemt fastslaaet, dels er man sikkert endnu meget langt fra at kunne sige, at alle Arter er kendte. En meget stor Del af Arbejdet maatte derfor blive dels Bestræbelser for at finde de rette Artsbegrænsninger, dels Beskrivelser af nye eller daarlig kendte Arter, og det er da gaaet saaledes, at dette Arbejde er blevet det væsentlige, medens den Opgave, jeg egentlig stræbte henimod, derved er bleven skubbet noget til Side. Imidlertid haaber jeg, om dette Arbejde faar en gunstig Kritik, at jeg skal faa Lejlighed til senere at vende tilbage til Emnet og uddybe det ved en økologisk Behandling.

Motto: „Den første og letteste Opgave er at udfinde, hvilke Arter der slutter sig sammen paa de ensartede Vækstpladser".
WARMING (1895).

Almindelig Indledning.

Definition af Begrebet aërofile Alger.

Saavidt mig bekendt eksisterer der ikke i Litteraturen nogen Definition af, hvad man maa forstaa ved aërofile Alger. HEDLUND (1899) bruger Betegnelsen „aërobiotisk" om visse Alger; men han giver ikke nogen Definition af, hvad han mener hermed. Selve Ordet aërofil er vistnok første Gang fremført i nærværende Opgave. I selve Opgavens Ordlyd ligger da ogsaa en Slags Definition af Begrebet aërofile Alger, hvilken gaar ud paa, at man herved maa forstaa Alger, der lever under saadanne Forhold, at de maa dække deres Vandforbrug ved Optagelse af atmosfærisk Vand, ɔ: Regn, Sne, Dug og Vanddamp i Luften. Dette er aabenbart den egentlige teoretiske Definition; men i Praksis maa man have Begrebet afgrænset noget nøjere; selv om man naturligvis aldrig opnaar at faa ganske skarpe Grænser for et saadant biologisk Begreb. Et vigtigt Karaktertræk for de aërofile Algers Livskaar vil det være, at de altid maa være forberedt paa længere eller kortere Tørkeperioder, idet det atmosfæriske Vand ikke altid er til Stede. Ikke faa egentlig hydrofile Alger lever nu under saadanne Forhold, at de i den varme Sommertid kan blive Genstand for lignende Udtørring som de aërofile, idet Vandet fordamper fra de Vandhuller, hvori de lever; men deres ikke aërofile Karakter træder da frem derved, at de kun formaar at overleve Tørkeperioderne ved at danne særegne Hvilestadier. Dette er efter OLTMANNS (1905, Pag. 253) f. Eks. Tilfældet med adskillige *Conjugater, Hæmatococcus, Stephanosphæra, Euglena* og *Sphæroplea.*

Disse Hvilestadiers Modstandskraft mod Udtørring er saa til Gengæld meget stor. (Ang. *Hæmatococcus pluvialis* se f. Eks. SCHRÖDER 1886, Pag. 25).

Fra de aërofile Algers Kreds maa ogsaa *Botrydium granulatum* forvises, idet den dels har Rhizoider, hvormed den formodentlig suger Vand op fra Jorden, dels i den tørre Aarstid danner særlige Hvilesporer nede i Rhizoiderne.

Nogle *Vaucheria*-arter staar aabenbart paa Overgangen til de aërofile Alger og regnes her med til disse. De har vel Rhizoider, men disses Betydning som vandopsugende Organer er vistnok saa ringe, at Algen alligevel væsentlig er henvist til at optage atmosfærisk Vand. Og Vaucheriaerne taaler heller ikke nogen meget stærk Indtørring. Mange Eksemplarer dør ganske sikkert i den tørre Sommertid,

og kun deres Zygosporer kan klare sig; men paa den anden Side kan Eksemplarer, der vokser paa lidt skyggefulde Steder, hvor Udtørringen ikke er saa intensiv, meget godt vegetere hele den tørre Aarstid igennem.

Selvfølgelig vil Substratets Fugtighed i det hele komme de ægte aërofile Alger til Nytte paa den Maade, at det værner dem mod Udtørring, selv om Algerne ikke kan indsuge noget som helst Vand fra det.

Til de aërofile Alger maa man efter denne Definition regne alle Alger, der bebor Jordens Overflade (altsaa som ikke ogsaa sender Rhizoider ned i Jorden), Træers Bark og Blade, Stene, Klipper, Mure og Straatage, kort sagt alle Substrater, der kun vædes af atmosfærisk Vand. Vædes derimod vedkommende Substrat af terrestrisk Vand, f. Eks. fra et Kildevæld, vil man ikke kunne kalde de derpaa voksende Alger aërofile. I Virkeligheden viser det sig ogsaa, at der paa saadanne Steder gennemgaaende findes helt andre Arter af Alger end paa de Lokaliteter, der i Følge Definitionen huser aërofile Alger. Dog vil jeg i det Tilfælde, at Kildevældet fører en saa ringe Vandmængde, at det i kortere Tørkeperioder tørrer helt ud, alligevel regne de derboende Alger for aërofile, fordi deres Kaar da er ganske lignende andre aërofile Algers, idet det sikkert ikke er Vandmængden i og for sig, der spiller den største Rolle for Algernes Trivsel, men snarere den hyppige Afveksling af tørre og fugtige Perioder.

I nærværende Arbejde har jeg heller ikke taget Hensyn til de sikkert egentlig aërofile Alger, der bebor Strandklipper, og som faar Fugtighed dels fra Atmosfæren, dels fra Havet som Bølgesprøjt.

Grunden er, at de trods deres Luftliv alligevel naturligst holdes ude fra de her behandlede Alger, idet netop Saltets Tilstedeværelse maa antages i væsentlig Grad at forandre deres Kaar.

De af WARMING omtalte Sandalger kan ikke regnes for aërofile, idet Grundvandet, der er til Stede i Sandet, formentlig er deres væsentligste Kilde til Fugtighed. (WARMING 1906, Pag. 134).

I Korthed maa min Definition da blive saaledes:

Aërofile kaldes saadanne Alger, som dækker deres Vandforbrug ved at optage atmosfærisk Vand, og som overstaar de ved denne Levevis betingede, i Reglen hyppig indtrædende Tørkeperioder uden at danne noget særligt Hvilestadium.

Aërofile Alger i Forhold til deres Forsyning med Vand.

Som allerede i det foregaaende berørt er det noget af det mest karakteristiske for de aërofile Algers Livskaar, at de jævnlig er udsatte for en mere eller mindre intensiv Udtørring. Ganske sikkert standser deres Livsfunktioner omtrent fuldstændig under saadanne Forhold, saa at de hensynker i en Slags Dvaletilstand; men saa

snart den savnede Fugtighed kommer igen, lever de op og kan straks fortsætte Livet paa sædvanlig Maade. Allerede længe har man været opmærksom paa deres Udholdenhed, naar det gjaldt om at undvære Vand, og man har søgt at prøve nærmere, hvor vidt deres Evner strakte sig i den Retning.

De vigtigste Data angaaende denne Sag stammer fra G. Schröder 1886, i hvilket Arbejde han i et helt Kapitel beskæftiger sig med Algernes Evne til at udholde Indtørring. Pag. 23 omtaler han Forsøg med Chlorophycéer, nemlig *Hormidium parietinum* (= Schizogonium radicans?), *Scenedesmus obtusus* og *Cystococcus humicola*, og paa Pag. 26 *Pleurococcus vulgaris* og *miniatus*. Desværre angives der ikke noget nærmere om Forsøgsalgernes Udseende og Forekomst, saa det er ikke let med Sikkerhed at vide, hvilke Arter han har benyttet, da disse Navne er blevet brugt paa noget forskellig Maade. Hans Forsøg viser imidlertid, at:

Hormidium parietinum udholdt Tørke i 6—16 Uger,
Cystococcus humicola } .... over Svovlsyre i 6—15 Uger,
Scenedesmus obtusus }
Pleurococcus vulgaris (paa Platanbark) .... { over Svovlsyre / i Luft } i 20 Uger.

Porphyridium cruentum derimod viste langt mindre Modstandskraft. Allerede ved Udtørring i Luften dør den, hvilket viser sig derved, at det røde Farvestof kan opløses i Vand.

Spørgsmaalet om Diatoméernes Evne til at taale Indtørring behandles derefter ret indgaaende. Først citerer han Udtalelser af en Række Forskere (Falkenberg, Pfitzer, Petit, Habirshaw, Ehrenberg) (1886, Pag. 27). Hovedresultatet af disse Udtalelser er, at mange Diatoméer taaler en ret stærk, men ikke en fuldstændig Indtørring. Derefter omtaler han nogle Forsøg, han selv har gjort for at belyse Spørgsmaalet. Han anvendte *Pinnularia viridis, Surirella ovata, Navicula viridula* og flere mindre (ikke navngivne) Arter af *Navicula* og *Nitzschia* til Forsøgene. De levede paa fugtig Humusjord, som han langsomt lod indtørre. Da Jorden kun indeholdt ca. 10 % Vand, døde Diatoméerne. De nævnte Diatoméarter er imidlertid ikke udpræget aërofile Arter; de er langt snarere ægte Ferskvandsarter. Jeg mente derfor, at man rimeligvis vilde finde langt større Modstandskraft mod Indtørringen hos ægte aërofile Arter. Endvidere var Schröder's Forsøg i visse Retninger misvisende. Han havde Jorden med Diatoméerne i smaa Urtepotter, og naar Forsøgstiden var til Ende, brugte han den ene Halvdel af Jorden i Potten til en Bestemmelse af Vandprocenten og den anden Halvdel til at undersøge, om Diatoméerne var levende eller ej. Han tager da ikke Hensyn til, at Diatoméerne findes paa Jordens Overflade, hvor Udtørringen naturligvis bliver betydelig stærkere end længere nede.

I Juni 1913 gjorde jeg da nogle Forsøg, som skulde belyse dette Spørgsmaal. $^{11}/_{6}$ 1913 var det Regnvejr, og det havde regnet rigelig i længere Tid. $^{12}/_{6}$ var det tørt Vejr med drivende Skyer og nogen Blæst. Jeg tog da i Borchs Collegiums Have 4 Jordprøver fra Overfladen til $^{1}/_{2}$—1 cm Dybde, de to i Vejeglas med Glas-

prop, de to i almindelige Præparatglas. De to sidste Prøver tjente blot til at konstatere levende Diatoméers Tilstedeværelse. I de to første Prøver bestemtes Vandprocenten til 8 % og 10,5 %.

16/6 1913 tog jeg 4 lignende Prøver. Heri fandtes følgende Diatoméer i livlig Bevægelse:

1. *Navicula Atomus* — Jorden indeholdt 9,2 % H_2O.
2. *Hantzschia amphioxys*, *Navicula Atomus*, *Nitzschia Kützingiana*, *Navicula mutica*, *Navicula terrestris*, *Navicula Borrichii* — — 11 % —

At disse Prøver viser større Vandindhold end de foregaaende, forklares derved, at disse toges noget op ad Formiddagen, efter at Solen havde gjort sig noget gældende, medens de sidste toges tidlig om Morgenen, inden Duggen var fordampet.

18/6 1913 tog jeg atter 4 Prøver, men denne Gang Kl. 6 om Aftenen. Det havde ikke regnet siden 11/6; men 17/6 var der blevet vandet noget i Haven. Diatoméerne i Prøverne laa stille, lige naar de lagdes i Vand under Mikroskopet; men efter nogle Minutters Forløb begyndte de at bevæge sig. Jeg anfører, hvilke Arter jeg saa i Bevægelse, og Vandprocenten i de to Prøver:

I. *Hantzschia amphioxys*, *Navicula Atomus* — 6,8 % H_2O.

II. *Hantzschia amphioxys*, *Navicula mutica* — 5,2 % —

Desværre fik jeg ikke Lejlighed til at gentage Forsøget senere; men det synes dog ret tydelig at vise, at de aërofile Diatoméarter (og alle de omtalte Arter er netop aërofile) taaler en betydelig stærkere Udtørring af Jorden, end Schröder angiver, i hvert Fald i kortere Tid.

Angaaende andre aërofile Algers Evner i Retning af at taale Udtørring har jeg kun een Iagttagelse, som forøvrigt ikke bringer noget særlig nyt, men dog kan bidrage til at styrke Schröder's Iagttagelser. 22/3 1913 indsamlede jeg fra Barken af en Tilia *Schizogonium crispum* (Lightf.) Gay med *Pleurococcus Nägelii* Chod. o. a. Alger. Denne Prøve henlaa derefter i en Papirspose i Stueluft i godt 3 Uger (til 16/4 1913). Da anvendtes den til en Spredning paa Agar med uorganiske Næringsstoffer. Efter 6 Dage saas herpaa bugtede Traade af *Schizogonium* aabenbart i stærk Fremvækst, og ligeledes runde grønne Kolonier af *Chlorella ellipsoïdea* Gern. *Pleurococcus Nägelii* derimod spirede ikke; men det behøver ikke at skyldes den Tørke, den har været udsat for. Jeg har nemlig, trods flere Forsøg, ikke kunnet faa denne Art til at spire paa Agar med uorganisk Næring.

$^{18}/_{6}$ 1913, altsaa efter godt 12 Ugers Forløb, foretog jeg en ny Spredning af det samme Materiale. Samtidig bestemte jeg dettes Vandindhold til 10,5 %.

I denne Spredning fremkom hverken Kolonier af Chlorella eller Schizogonium, men to andre grønne Kolonier, af hvilke den ene vistnok var *Xanthoria parietina*-Algen. Den anden kunde jeg ikke bestemme, men jeg afbilder den i Tab. III, Fig. 50 a, b, c. Cellerne laa enkeltvis eller to sammen, og Delingen foregik aabenbart kun i een Retning og paa den Maade, at Døtrecellerne sprængte Modercellens Membran, saa at denne ofte saas liggende tom ved Siden af de to Døtreceller (Fig. b). Hver Celle indeholdt en vægstillet, lappet Kromatofor med et tydeligt Pyrenoïd. Cellernes Længde ca. 7,7 μ, Bredde 3,8 μ.

Andre Angivelser om aërofile Algers Evne til at taale Udtørring har vi fra Gay (1891, Pag. 61, 63, 81, 91). Han siger om sin *Stichococcus dissectus*, at den taaler at udtørres i 6 Maaneder i Luften, naar den blot sidder paa et Stykke Kork eller et Stykke Gibs, og herved sker der ingen Forandring af Cellerne. Noget lignende gælder *Ulothrix flaccida*.

Gay gør imidlertid for flere Arters Vedkommende ogsaa det omvendte Forsøg, ɔ: prøver, hvorledes de aërofile Alger forholder sig, naar man dyrker dem i Vand. Han kommer i Reglen til det Resultat, at de ikke taaler rigeligt Vand. *Stichococcus dissectus* adskiller sig i sine enkelte Celler, hvis Væg fortykkes, og som fyldes med Olie (1891, Pag. 62). *Ulothrix flaccida* har ligeledes Tilbøjelighed til at dissociere Traadene i de enkelte Celler, naar rigeligt Vand er til Stede (1891, Pag. 63). Angaaende denne Art har dog Klebs (1896) fundet, at Betingelserne for Traadenes Dissociation er 1) Næringsmangel, 2) Vandmangel. Der synes da her at være en Modstrid mellem Gay's og Klebs's Iagttagelser. Den mest nærliggende Forklaring herpaa er vel, at det ikke var Vandets Tilstedeværelse, der bevirkede Dissociationen i Gay's Forsøg, men derimod Næringsmangel. Gay skriver nemlig ikke noget om, at han har forsynet Vandet med opløste Næringsstoffer.

Klebs omtaler i det nævnte Arbejde endvidere, hvorledes *Hormidium nitens* og *H. flaccidum* forholder sig ved Indtørring (Klebs 1896, Pag. 340 og 341). Foregaar Indtørringen hurtig, forbliver Traadene uforandrede. Gaar det derimod langsommere, spaltes de i de enkelte Celler, som fyldes med Olie og Stivelse, samt faar lidt tykkere Vægge. Medens de hurtig indtørrede Traade formodentlig kun taaler Indtørring i en begrænset Tid, kan de enkelte „Hvileceller" som Støv føres bort gennem Luften.

Angaaende *Schizogonium murale* Kütz. meddeler Gay (1891, Pag. 81), at efter længere Tids (2 Maaneders) Ophold i Vand afrunder dens Celler sig og skilles fra hverandre indenfor Traadens rørformede Skede, og tilsidst frigøres de derved, at Skeden brister. *Pleurococcus vulgaris* Näg. (ej P. v. Men., som Gay selv angiver) fik han i flere Maaneder til at vegetere under Vand uden at forandre Karakter; men efter 10 Maaneders Forløb var dog Halvdelen af Cellerne døde og Resten fyldte med Oliedraaber. Det synes da, som om Luftalgerne forholder sig ret forskellig overfor rigelig Tilstedeværelse af Vand; men de foreliggende Resultater vedrørende

dette Spørgsmaal trænger ikke saa lidt til baade at gaas efter og at suppleres ved nye Iagttagelser, som helst skal gøres paa mere nøjagtig Vis, end GAY har gjort.

Naar da de aërofile Alger saaledes sidder inde med i Planteriget ret enestaaende Evner til at kunne taale Udtørring, kunde man vente, at deres anatomiske Bygning havde en udpræget xerofil Karakter. Man kunde vente hos dem at træffe særlige Organer til at opbevare Vandet fra fugtige Perioder, og Bygningsforhold, der kunde tjene til at nedstemme Fordampningen.

Lad mig sige det straks: kun i meget ringe Grad er vi i Stand til at paavise noget saadant hos de aërofile Alger, ja, de fleste, og netop de mest tørhedstaalende, ser for vore Øjne ud, som om de var ganske ubeskyttede. De Bygningsforhold hos aërofile Alger, der kan antages at være xerofile Tilpasninger, er følgende: 1) Gelélag, 2) tykke Vægge, 3) Olie, specielt Hæmatokrom i Celleindholdet.

Tykke Gelélag omkring Cellerne maa aabenbart hjælpe til at fastholde Fugtigheden i tørre Perioder. Vi finder Gelédannelse navnlig hos *Mesotænium*-, *Coccomyxa*- og *Gloeocystis*-arter blandt Grønalgerne, endvidere hos mange Cyanophycéer og maaske ogsaa hos nogle aërofilt levende Diatoméer.

Hos de nævnte Algeformer kan man imidlertid vanskelig antage Gelédannelsen for at være en særlig Tilpasning til Luftlivet, idet de aërofile Arters nære Slægtninge i Vand har ganske lignende Udstyr.

Hos nogle aërofile Alger træffer vi stærkt fortykkede Vægge. Som Eksempler kan jeg nævne *Hormidium crenulatum*, *Hormidium mucosum* og *Zygogonium ericetorum*. Her synes virkelig at foreligge et Tilfælde af Tilpasning til Luftlivet. Hos alle de tre nævnte Arter har det nemlig ved mine Dyrkningsforsøg vist sig, at naar de faar tilstrækkelig Fugtighed i længere Tid, vokser de ud til tyndvæggede Traade, ja hos *H. crenulatum* opløses endog den fortykkede Væg delvis. Herom meddeler jeg nærmere i den specielle Del. (Se Fam. *Ulothrichaceæ*, Tab. III, Fig. 43—45, 47, 48).

Oliedraaber i Cellerne træffer vi meget ofte hos de herhen hørende Alger, baade hos Chlorophycéer og Diatoméer, ja undertiden ser man endog saa store Mængder af Olie i disse Algers Celler, at det øvrige Celleindhold ganske skjules deraf. Ofte er Olien farvet rød af Hæmatokrom, saaledes navnlig hos Trentepohliacéerne. Dette Olieindhold i Cellerne har man ment skulde tjene til at gøre dem modstandsdygtige overfor Indtørring. Dette mener f. Eks. ALEXANDER BRAUN (1850, Pag. 229). G. SCHRÖDER (1886, Pag. 22) mener dog, at gul eller brun Olie i de fleste Tilfælde snarere er en Beskyttelse mod for stærkt Lys end mod Udtørring, og han anfører som Bevis herfor følgende: „So können die grünen Zygoten von Hydrodictyon, denen solches Öl fehlt, nur unter der Bedingung ohne Schaden austrocknen, dass sie vor Licht geschützt werden, denn unter Einwirkung desselben entfärben sich die getrockneten Zygoten sofort, indem sie absterben".

Sikkert er det, at ganske vist danner mange Alger Olie i Cellerne ved Indtørring, men ogsaa mangfoldige andre Forandringer i deres ydre Kaar kan have

akkurat samme Følge. Man kan da ikke betragte Oliedannelse i al Almindelighed som en Forholdsregel, Algen træffer til Beskyttelse mod Indtørring.

Hvorpaa beror da de aërofile Algers Evner til at taale Udtørring? Det er et Spørgsmaal, som vi slet ikke kan besvare. Vi maa kun antage, at det er selve Protoplasmaet, der evner at undvære Vandet. Men hvorpaa denne Evne beror, er vi ikke i Stand til at sige. Hedlund har ganske vist søgt at komme Spørgsmaalet nærmere ind paa Livet ved sine Studier over aërobiotiske Alger, navnlig *Xanthoria*-algen og „*Cystococcus humicola*". (Dette Navn bruger Hedlund om en Alge, der efter vor Formening næppe fortjener dette Navn. I al Fald har H. ikke ført noget som helst Bevis for Berettigelsen af sin Anvendelse af Navnet). Som Aarsag til, at Protoplasma dør ved Indtørring, antager han den Forskydning, der ved en saadan maa antages at maatte ske med Protoplasmaets Smaadele (1913, II, Pag. 171).

Han faar derved ogsaa Lejlighed til at præcisere Forskellen mellem de tørhedstaalende Algers og andre Planters Protoplasma saaledes (1913, II, Pag. 172): „Hos .... maskrosstängeln (*Taraxacum*) sågo vi exempel på en protoplasma, som efter stark vattenförlust var ömtålig för en hastig återtagende af den ursprungliga volymen, under det att luftalger och organismer öfverhufvud, som kunna tåla en fullständig intorkning, förhålla sig omvändt".

Men nogen egentlig Forklaring paa, hvad denne Forskel skyldes, kan heller ikke Hedlund give.

A. Diatomeæ.

I. Almindelig Del.

1. Historisk Indledning.

Allerede saa tidlig som i EHRENBERG's „Microgeologie" finder vi omtalt Jorddiatoméer. Ganske vist er der i det nævnte Værk væsentlig Tale om fossile Diatoméer; men f. Eks. paa Taf. 34 afbilder han en Del Prøver paa Agerjord fra forskellige Egne af Verden, og i næsten dem alle finder han Diatoméformer. Ikke faa af disse fremstilles indeholdende Endochromen endnu. De har altsaa været levende i Jorden. Blandt disse spiller i Prøver fra Egne med tempereret Klima *Eunotia amphioxys* (= *Hantzschia a.*) og *Pinnularia borealis* samt *Navicula affinis* (*Neidium affine*) Hovedrollen.

Et Par Aar senere skriver W. GREGORY (1856) herom følgende: „Sufficient attention has not yet been paid to the fact of the invariable presence of Diatomaceæ, &c., in all earths in which plants are found. EHRENBERG in his „Microgeologie" has established the fact as an universal one, and pointed out the important bearing it has on the growth of the soil. Indeed it is difficult to imagine a more effectual agent in the transference of silica from the waters to the solid earth, than the growth of Diatomaceæ, the shells of which are as indestructible as their multiplication is rapid. EHRENBERG is of the opinion, that they live in the soil, as well as in the water, and the constant presence of moisture in the soil renders this conceivable".

Iøvrigt giver GREGORY selv ikke noget Bidrag til Kundskaben om de særlig jordboende Diatoméer.

I den senere, meget omfattende Diatomélitteratur finder man i Reglen nævnt ved de enkelte Arter, om de stammer fra Saltvand eller fra Ferskvand, og engang imellem finder man ogsaa angivet Forekomst paa „moist earth", „humid positions", „earth and mosses" eller lignende for en Del Arter; men nogen Sammenstilling af de jordboende Arter eksisterer ikke, og i mange Tilfælde faar man slet ingen Oplysninger om Arternes Forekomst udover Landet eller Egnen, hvor de er fundet.

For Danmarks Vedkommende hviler vort Kendskab til Diatoméerne væsentlig paa to Arbejder, nemlig: HEIBERG's „Conspectus criticus etc." og ØSTRUP's „Danske Diatoméer", 1910.

Heiberg omtaler vel paa Pag. 22, at der „paa fugtig Jord, paa Siderne og Overfladen af fugtige Urtepotter o. l. Steder findes en Mængde mindre Diatoméarter", men han har ikke særlig undersøgt dem, og den eneste Art, som han omtaler at have fundet paa „fugtig Jord mellem Mosser" er *Nitzschia* (*Hantzschia*) *amphioxys*.

Om Østrup's Arbejde gælder noget lignende. Han har heller ikke bestræbt sig synderlig for at faa de jordboende Diatoméer med; men lejlighedsvis omtaler han dog, at enkelte Arter forekommer aërofilt. Saaledes har han paa Urtepotter i sit Hjem fundet flere Arter, f. Eks. *Navicula mutica* var. *Cohnii* og *Navicula cryptocephala* var. *veneta*, og ved en Del Arter faar man at vide, at de forekommer i „Overtræk" paa Strandeng, Sand eller lignende. Men om disse altid med Rette vil kunne henføres til de aërofile Diatoméer, er vanskeligt at afgøre. Ved Slutningen af dette Arbejde giver jeg en Liste over de Diatoméarter, der af Østrup er fundet levende paa formentlig aërofil Vis.

De Oplysninger, man fra de nævnte Arbejder kan hente om aërofile Diatoméer, er da ikke mange. Dersom man skal tænke paa at anvende Diatoméerne i den økologiske Forskning, vil det være nødvendigt først at undersøge Arternes Forekomst paa de forskelligartede Lokaliteter.

Dette Arbejde skulde være et første Forsøg paa at udskille en biologisk Gruppe af Diatoméer fra de øvrige og dels fastsætte, hvilke Arter der bør regnes til den nævnte Gruppe, dels forsøge atter at inddele Arterne i mindre Grupper efter deres Forekomst i Naturen.

Min Undersøgelse er altsaa ikke nogen økologisk Undersøgelse, men et Forarbejde til en saadan.

2. Methoder.

Materialet til nærværende Undersøgelse har jeg for en stor Del skaffet mig ved simpel Indsamling af smaa Prøver af Jord af forskellig Beskaffenhed. Oftest har jeg valgt at tage saadanne Jordpartier, der var bevoksede med lidt Mosprotonema eller Traadalger, da Erfaringen snart viste, at det kun var her, man kunde træffe nogenlunde store Mængder af Diatoméer. At imidlertid Diatoméerne praktisk talt er til Stede paa al, ogsaa tilsyneladende helt nøgen Jord, har jeg søgt at vise ved de senere nævnte sterilt hjembragte Jordprøver.

Undersøgelsen af de indsamlede Jordprøver gik da for sig i 2 Tempi:

1) En simpel Undersøgelse af, om der fandtes levende Diatoméer i Prøven eller ej.
2) Fremstilling af et Styraxpræparat, som kunde anvendes til Diatoméernes Bestemmelse.

Saadanne Præparater fremstilledes simpelthen ved at udrøre lidt af Jordens Overfladelag i en Draabe Vand paa et 12 mm Dækglas, lade det indtørre, gløde det paa et Stykke Platinblik og tilsidst lægge det paa et Objektglas med Styrax. Nogen absolut Sikkerhed for, at man i disse Præparater ikke skulde finde Skaller af andre

Diatoméarter end dem, man har set levende ved den første Undersøgelse, har man naturligvis ikke; men i det store og hele kan man dog nok have Lov til at gaa ud fra, at det Billede af den aërofile Diatoméflora, man kan danne sig ud fra saadanne Præparater, er omtrent rigtigt. Og man er nødt til at fremstille Glødningspræparater, dersom man vil bestemme Diatoméerne, navnlig naar det drejer sig om saa smaa Former som i dette Tilfælde. Flere Præparater har jeg kasseret, fordi jeg fik Mistanke om, at i hvert Fald en stor Del af de Diatoméer, der fandtes deri, var tomme Skaller, der oprindelig stammede ude fra Vand, men senere var ført op paa Landjorden, f. Eks. ved en Grøfts Opmudring eller lignende.

For imidlertid at paavise, at Diatoméerne ogsaa er til Stede paa tilsyneladende vegetationsløs Jord, benyttede jeg som allerede antydet en anden Methode. En Del Freudenreichske Kolber indpakkedes i to Lag Filtrerpapir og steriliseredes i Autoklave i 20 Min. ved 120°. Disse Flasker medtoges paa Ekskursioner stadig indpakkede i Filtrerpapiret. En Jordprøve toges da paa følgende Maade: Papiret fjernedes forsigtigt navnlig berørtes ikke det inderste Stykke Papirs indvendige Flade. Ca. 2—3 ccm Jord skrabedes da af Jordoverfladen med Flaskens Munding, og herefter aftørredes denne med det inderste Papirlags Inderflade, hvorefter Flasken atter lukkedes.

Disse smaa Jordprøver opstilledes nu i nogen Tid (et Par Maaneder i Reglen) i et Vindue, der vendte mod Nord. Dersom Jorden tørrede helt ind, vandedes den med lidt sterilt Vand.

Paa denne Maade har jeg taget 27 Prøver fra forskellige Egne af Landet og fra forskelligartet Jordbund. Af disse gik 3 til Grunde ved et beklageligt Uheld.

De Resultater, jeg har vundet ved de tiloversblevne Prøvers Undersøgelse, omtales i det følgende Afsnit.

3. Forekomst og Levevis.

Ud fra de ca. 100 Diatoméprøver, som jeg har indsamlet fra saa mange af Landets Egne, jeg har kunnet overkomme, kan man ikke vente, at jeg skal kunne give en fuldstændig Skildring af Arternes Fordeling paa de forskelligartede Lokaliteter; men nogle Oplysninger herom kan jeg dog nok give, hvilket jeg vil gøre, saa godt jeg formaar, paa de efterfølgende Sider.

Først vil jeg dog meddele Resultaterne af de sterilt hjembragte Jordprøver, som allerede bebudet. I 20 af de 24 Prøver, jeg undersøgte, viste der sig at være levende Diatoméer, og i de fleste af dem fremvoksede rigeligt Mosprotonema, Mos, Vaucheria eller andre Traadalger. Saa vidt muligt tog jeg altid Jordprøverne paa Steder, hvor der ikke var nogen synlig Vegetation, og min Undersøgelse synes da ret tydelig at vise, at Diatoméer er til Stede paa praktisk talt al naturlig, nøgen Jord i Danmark, selv om naturligvis adskilligt flere Prøver kunde have været ønskelige. De nærmere Resultater vil fremgaa af omstaaende Skema, der skal vise Diatoméernes Fordeling i de forskellige Prøver. Efter dette Skema at dømme

synes Skovjord gennemgaaende at være langt fattigere paa Arter end Ager- og Havejord. Derimod ser det ikke ud til, at Jordens Reaktion spiller nogen Rolle for Antallet og Fordelingen af Arterne.

Reaktion		Amphora Normanii	Hantzschia amphioxys	Navicula Atomus	— cincta var. Heufleri	— contenta v. biceps	— Falaisensis	— fontinalis	— Gastrum v. exigua	— mutica varr.	— nivalis	— pelliculosa	— terrestris	Nitzschia communis v. abbreviata	— debilis	— Hantzschiana	— Kützingiana	Pinnularia borelis	— Brebissonii f. minutissima	— intermedia	— subcapitata	Stauroneis aërophila	— agrestis
neutral	Græsmark (Prinsessestien) $^{17}/_{3}$ 1912		x							x								x	x				
—	Stubmark (Smst.) $^{17}/_{3}$ 1912		x										x					x	x				
—	Rugmark (Svejbæk) $^{27}/_{5}$ 1913		x					x	x	x		x						x	x				x
—	Havejord (Storehedinge) $^{5}/_{4}$ 1912		x	x	x					x			x				x						
—	— (Rødvig) $^{8}/_{4}$ 1912		x	x	x					x			x				x						
—	Moræneler (Højerup) $^{6}/_{4}$ 1912		x	x	x					x	x							x					
—	Kalkrigt Ler (Højerup) $^{6}/_{4}$ 1912		x								x												
—	Lerjord (Liselund) $^{19}/_{3}$ 1913		x																				
—	Sand (Liselund) $^{19}/_{3}$ 1913			x	x					x					x	x							
—	Eng (Lejre) $^{1}/_{5}$ 1913			x				x									x						
—	— — $^{1}/_{5}$ 1913	x	x		x			x		x			x	x		x							
—	Skovjord (Furesø) $^{17}/_{3}$ 1912																		x	x			
—?	Granskov (Tokkekøb H.) $^{21}/_{4}$ 1912					x																	
—?	Bøgeskov (Smst.) $^{21}/_{4}$ 1912																						
—?	Aaben Skov (Almindingen) $^{3}/_{5}$ 1912		x							x			x					x	x				
—	Skovsti (Møen) $^{19}/_{3}$ 1913																						
—	Bøgeskov (Herthadal) $^{1}/_{5}$ 1913																		x				
sur	Granskov (Ry) $^{25}/_{5}$ 1913		x																				
—	Bøgeskov (Frederiksdal) $^{17}/_{3}$ 1913																						
—	Granskov (Løgsø) $^{18}/_{4}$ 1913						x														x?		
—	Bøgeskov (Ry) $^{25}/_{5}$ 1913					x												x					
—	Lyngmor (Himmelbjerget) $^{25}/_{5}$ 1913																						
—	Kornmark (Silkeborg) $^{27}/_{5}$ 1913		x	x						x								x				x	
—	Pløjemark (Smst.) $^{27}/_{5}$ 1913		x															x				x	

Granitklipper og større løse Sten er vistnok i Reglen fri for Diatoméer. Kun naar de er bleven bevoksede med Mosser eller Alger, kan Diatoméerne trives mellem disse og værnet af dem. Selvfølgelig bliver der dog ogsaa et rigt Diatomeliv, hvor der siver Vand ned over Klipperne til Stadighed; men disse Diatoméer vil ikke kunne regnes for aërofile efter den givne Definition.

Paa en Klippe i Almindingen fandt jeg mellem Mos følgende Arter: *Eunotia gracilis, Navicula contenta* var. *biceps, Navicula mutica* var. *elliptica, Melosira Dickiei.*

Jeg indsamlede denne Prøve i øsende Regnvejr, og selv da var Mosset tørt at se til, idet det voksede i en lille ca. $^{1}/_{2}$ dcm høj og omtrent lige saa dyb Hulning ind i Klippen.

Paa en Fjældvæg i Gudhjem, hvor der voksede *Schizogonium radicans* og Cyanophycéer, fandt jeg: *Hantzschia amphioxys* var. *genuina, Navicula nivalis,*

Achnanthes coarctata, Pinnularia borealis. Ned over denne Fjældvæg løber vistnok under Regnvejr Vand fra en ovenfor liggende Have; men da jeg tog Materialet, var det ganske tørre, sprukne Skorper. Stengærder vil formodentlig frembyde nogenlunde samme Vækstbetingelser som Granitvægge. Derfor nævnes de her. Paa et Stengærde i Lyngby fandt jeg paa Jorden mellem Stenene: *Navicula contenta, N. nivalis, N. mutica* var. *Cohnii, Achnanthes coarctata, Hantzschia amphioxys* var. *xerofila.*

Kalkklipper har vi her i Landet væsentlig i vore Kalk- og Kridtklinter. Af disse har jeg haft Lejlighed til at undersøge Stevns, Møens og Bulbjergs Klinter. I det store og hele findes der heller ikke her nogen Diatomévegetation. Kun hvor der er lidt særlige Forhold til Stede trives en saadan. Ved Foden af Stevns Klint mellem Højerup og Stevns Fyr fandt jeg saaledes et grønt Overtræk over de smaa Kalkstene og Kalkgrus, der laa her. Dette Overtræk bestod dels af Grønalger, dels af følgende Diatoméarter: *Denticula subtilis, Navicula Atomus, Nitzschia Kützingiana, N. inconspicua, Amphora Normanii.*

Paa en lodret Væg af Skrivekridt ved Lilledal paa Stevns Klint fandt jeg et brunt Diatomélag. Jeg indsamlede det i Juli 1913, da det var meget tørt i Vejret. Da var Algelaget endnu lidt fugtigt, saa det er vel tvivlsomt, om der ikke paa nævnte Sted sivede Vand frem fra Kridtet. Jeg har i den Anledning ikke medtaget de fundne Arter i den efterfølgende Liste over aërofile Diatoméer; men jeg vil dog nævne Navnene her, idet deres Voksested i hvert Fald staar lige paa Overgangen til at kunne kaldes aërofilt. Arterne er: *Achnanthidium lanceolatum* Bréb., *Achnanthes linearis* W. Sm., *Cymbella ventricosa* var. *lunula* Meister, *Gomphonema angustatum* Kütz., *Navicula cryptocephala* Kütz. var. *exilis* Kütz., *Nitzschia Sigma* W. Sm. var. *rigidula* Grun., *Surirella ovalis* Bréb. var. *pinnata* W. Sm., *Frustulia vulgaris* Thw.

Ovenpaa Dronningestolen paa Møens Klint paa en ellers nøgen Kridtflade dannede *Navicula Atomus* Näg. et grønligt Lag sammen med andre Alger.

Hvor der er Væld paa Klinterne er der naturligvis et rigt Diatoméliv; men det kan ikke kaldes aërofilt.

Ager- og Havejord er i Modsætning til Klipperne aabenbart et udmærket Substrat for Diatoméer, og man finder derfor her en saavel artsrig som individrig Flora af dem, og sikkert spiller disse Smaavæsner sammen med de andre Alger en ikke ringe Rolle i disse Jordarters Økonomi. Man kan ikke tage en mm^3 Jord fra Overfladen af en Mark eller Have uden deri at træffe Diatoméer, og undertiden ser man dem endogsaa farve Jordens Overflade brunlig, saaledes paa Havegange. Oftest vokser de dog mellem Vaucherier, Hormidier, Mosprotonema eller Cyanophycéer, navnlig naar de af disse dannede Bevoksninger endnu ikke er blevne ret tætte. Sker dette, synes de fleste Diatoméer ikke at kunne klare sig. En af de faa, der kan, er *Pinnularia borealis.* Ialt har jeg paa saadanne Steder truffet 19 Arter, hvoraf flere er yderst almindelige. De 19 Arter er følgende: *Achnanthes coarctata* (2), *Amphora Normanii* (2), *Hantzschia amphioxys* (23), *Navicula Atomus* (19), *Navicula Borrichii* og var. *capitata* (5), *Navicula terrestris* (9),

Navicula cincta var. *Heufleri* (12), *Navicula cryptocephala* var. *veneta* (2), *Navicula fontinalis* (1), *Navicula Gastrum* var. *exigua* (1), *Navicula mutica* varr. *Cohnii, Goeppertiana, ventricosa, minima* (19), *N. nivalis* (4), *N. pelliculosa* (1), *Nitzschia inconspicua* (1), *N. Kützingiana* (4), *N. palea* (1), *Pinnularia borealis* (8), *Pinnularia Brebissonii* og var. *diminuta f. minutissima* (8), *Stauroneis agrestis* (1), *S. aërophila* (2)[1]).

Paa Skovjord træffer man ofte slet ingen Diatoméer og det navnlig paa Steder, hvor der ligger henraadnende Blade i større Mængde. Det, der her hindrer Diatoméernes Udvikling, er vel dels det, at de visne Blade holder Lyset borte fra Jordoverfladen, dels Regnormenes og de øvrige rodende Smaadyrs stadige Virksomhed, der forstyrrer Algerne i deres rolige Trivsel. Det er nemlig i det hele taget paafaldende, i hvor høj Grad alle Slags Alger savnes paa en saadan Jordbund. Derimod generer en aarlig Pløjning eller Gravning aabenbart ikke Algerne. Snarere befordrer den deres Vækst ved at befri dem for farlige Konkurrenter til Lys og Luft. Skovjord med meget stort Indhold af Kvartssand er i Reglen næsten helt fri for Diatoméer. Jeg har ret jævnlig undersøgt saadan Jord med negativt Resultat. Her er det formentlig Jordens Tørhed, der hindrer Diatoméernes Vækst. Men mellem Mos og paa nøgen Jord træffes ikke faa Diatoméarter og i temmelig stort Individantal. Jeg har her fundet ialt 13 Arter: *Hantzschia amphioxys* var. *xerofila* (2)[2]), *Navicula Atomus* (3), *N. cincta* var. *Heufleri* (1), *N. contenta* (3), *N. fontinalis* (4), *N. mutica* (2), *N. terrestris* (1), *Nitzschia debilis* (1), *N. Kützingiana* (3), *Pinnularia borealis* (6), *P. Brebissonii* og var. *diminuta f. minutissima* (4), *P. intermedia* (2), *P. subcapitata* (3).

Hedejord har jeg undersøgt paa Borris Hede, men ikke fundet nogen som helst Diatoméer. Selv i de Skorper af *Zygogonium ericetorum*, som ofte dækker de lidt fugtigere Lavninger, er det ikke lykkedes mig at finde Repræsentanter for nærværende Gruppe.

En tildels lignende Jordbund har jeg undersøgt paa Melby Overdrev ved Tisvilde og faaet samme Resultat. Kun hvor der var betydelig mere fugtigt, altsaa snarere Mose, traf jeg Diatoméer. Et saadant Sted fandt jeg: *Pinnularia subcapitata, P. borealis. P. microstauron, Eunotia gracilis, Neidium affine* var. *amphirhyncus minor.*

Klitsand har jeg kun haft ringe Lejlighed til at undersøge. Man vil paa Forhaand ikke vente nogen rig Diatomévegetation paa en saa udpræget tør Jordbund, og jeg har da heller ingen funden. Forøvrigt har Warming omtalt Algevegetationen i Klitterne i sin Bog om Klitvegetationen, og han nævner heller ikke nogen Diatoméer.

Af de 17 Straatage fra forskellige Egne af Landet, som jeg har haft Lejlighed til at undersøge, viste det sig, at de 12 husede levende Diatoméer, og paa flere af dem var de endog meget talrige, hvad Individer angaar, og disse var store og smukke Eksemplarer. Artsantallet var derimod kun ringe, idet jeg kun har fundet følgende 4 Arter paa Straatage: *Hantzschia amphioxys* varr. *genuina* og *xerofila, Pinnularia borealis, Navicula mutica* varr. *Cohnii* og *Goeppertiana, Achnanthes coarctata.*

[1—2]) Tallet efter hver Art betyder det Antal Prøver, hvori jeg har fundet den.

Paa et enkelt Straatag har jeg truffet *Epithemia Argus*; men den havde vistnok ikke levet paa Taget; antagelig er Skallerne ført derop med Dynd, der har hængt fast ved Tagrøret.

Ogsaa paa Mure finder man jævnlig Diatoméformer; men her kan det være paa sin Plads at tilføje „fugtige", idet gode, tørre Mure ikke kan huse Diatoméer. Kun hvor Murene stadig holdes lidt fugtige, enten ved at lidt Vand suges op fra Jorden, eller ved at der jævnlig siver lidt Vand ned over Muren oppe fra, kan disse trives.

Paa en saadan Mur i Storehedinge traf jeg følgende Arter: *Hantzschia amphioxys* var. *xerofila* og var. *genuina, Navicula Atomus, Nitzschia Kützingiana.*

En ejendommelig Lokalitet kan jeg i denne Sammenhæng omtale, nemlig løse Mursten, der sad fast i Jorden, saa at Halvdelen af dem var dækket af denne. Stenene holdtes da en lille Smule fugtige, og herpaa har jeg et Par Gange fundet en ret rigelig Udvikling af Diatoméer, som dannede et grønt Overtræk. Her fandt jeg følgende Arter: *Achnanthes linearis, Amphora Normanii, Navicula Atomus, N. cincta* var. *Heufleri, N. mutica* var. *Cohnii, Nitzschia inconspicua.*

II. Speciel Del.

Caloneis Cl. 1894.

Navicula Borrichii n. sp.

Valva linearis in medio leviter constricta, et item levissime rostrata, apicibus rotundatis. Long. 14—20 μ, Lat. 5,0 μ. Striis 19 in 10 μ, radiantibus usque ad apices, punctatis. Area apicalis angusta; area centralis in fasciam transapicalem marginem attingentem dilatata (Fig. 1).

Nodulis terminalibus in costas apicales protractis (Fig. 2).

At virkelig de Skaller, jeg har set fra Bæltesiden, hører sammen med dem, jeg har set fra Skalsiden, har jeg overbevist mig om ved at undersøge Skaller, der laa i mere eller mindre skraa Stillinger.

Var. *subcapitata* adskiller sig blot ved rostratsubcapitate Skaller og ofte lidt betydeligere Størrelse. L. 23,1 μ, Br. 6,1 μ, Str. 19 pr. 10 μ (Fig. 3).

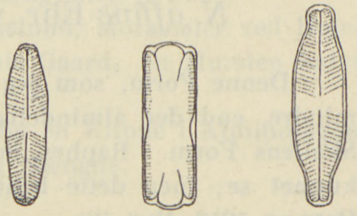


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1. *Navicula Borrichii* n. sp. fra Skalsiden. Fig. 2. *Navicula Borrichii* n. sp. fra Bæltesiden. Fig. 3. *Navicula Borrichii* n. sp. var. *subcapitata.* [1])

Denne Arts Stilling i Systemet staar mig ikke ganske klar. Jeg henfører den her til *Caloneis* Cl., men med megen Tvivl, da jeg aldrig har set nogen Antydning af apicale Linier paa den.

[1]) Alle Figurer af Diatoméer er tegnede ved Hjælp af Zeiss Apochromat 2 mm, Ap. 1,30 og Seibert Oc. I i en Forstørrelse paa 1150 Gange.

Angaaende Artens Forekomst kan jeg sige, at jeg kun har fundet den i forholdsvis faa spredte Eksemplarer i 8 Prøver:

Havejord: Storehedinge (2 Pr.), Gammelkøgegaard, Borchs Coll. Have, Bot. Have.
Agerjord: Rö.
Bakkeskrænt ved og Jord inde i Hammershus Ruin.

Var. *subcapitata:* Agerjord: Rö, Aarsdale.

Navicula fontinalis Grun.

V. H. Tr. pag. 220, pl. 5, fig. 211. Cl. Syn. I, pag. 50, fig. nostr. 4.

Jeg har ikke været i Stand til at se nogen Stribe langs Skalranden hos de Eksemplarer, jeg har fundet af denne Art. At det imidlertid alligevel virkelig er *N. fontinalis*, jeg har haft for mig, er der næppe nogen Grund til at tvivle om. Naar Cleve f. Eks. skriver (Cl. l. c.) angaaende Randstriberne: „Longitudinal lines indistinct", mener jeg, det maa være berettiget at henføre en Form til nærværende Art, selv om man ikke kan se Længdestriberne, naar blot alt andet passer.

Fig. 4. *Navicula fontinalis* Grun.

Østrup (1910, Pag. 12) har fundet den i 5 Prøver fra Sjælland og Jylland.

Jeg har fundet den i 7 Prøver fra Jord, vistnok altid med neutral Reaktion:

1) Rö Plantage (2 Pr.).
2) Eng ved Lejre St. (neutral Reaktion) (2 Pr.).
3) Munkekjerg paa Sti gennem tæt Granskov.
4) Rugmark ved Svejbæk (neutral Reaktion).
5) Kongeskov (Stevns).

Neidium Pfitzer, 1871.

N. affine Ehr. var. *amphirhyncus* Ehr. *forma minor.*

Cl. Syn. I, pag. 68.

Denne Form, som jeg har fundet paa Melby Overdrev, er ganske vist noget mindre, end der almindelig angives; men Stribernes Antal stemmer saavel som Skallens Form. Raphes ombøjede Ender ved Midten har jeg ganske vist ikke kunnet se; men dette behøver heller ikke at kunne ses paa smaa Former (jfr. Østrup 1910, Pag. 19).

Naviculæ mesolejæ Cl. 1894.

Navicula mutica Kütz.

Af denne meget variable Art har jeg fundet saavel de almindelig kendte Varieteter *Cohnii, Goeppertiana* og *ventricosa* som et Par Former, der vanskelig kan bringes ind under nogen af de nævnte Varieteter.

Var. *elliptica* n. var.: Valva elliptica, Long. 16 μ, Lat. 8,5 μ; Striis 18,9 in 10 μ, punctis 18 in 10 μ.

Area apicalis lanceolata, media in parte valvæ in fasciam transapicalem, margines vix attingentem, dilatata. (Fig. 5.)

Var. *minima* n. var.: Valva elliptica, interdum truncata, minutissima. Long. 9,2 μ, Lat. 4,6 μ, Str. 20—25 in 10 μ. Area apicali angusta (Fig. 6).

Denne lille Varietet slutter sig nær til de mindste Former af var. *Cohnii* og kunde maaske betragtes som en af disse. Naar jeg alligevel foretrækker at opstille en ny Varietet, er Grunden, at man ellers maatte rette paa Diagnosen for var. *Cohnii*. Denne Varietets Længde angives f. Eks. af Van Heurck (Tr., Pag. 206) at være 10—20 μ, medens Meister endog sætter den til 13—24 μ. Jeg finder Former, der er betydelig mindre, ca. 8—10 μ og ofte af fuldstændig regelmæssig elliptisk Form, men alle tydelig forsynede med et Punkt paa den ene Side af det transapicale Fascia. Stribetallet er ogsaa noget større hos dem. Disse smaa Former er det, jeg kalder var. *minima*.

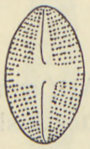


Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 5. *Navicula mutica* Kütz. var. *elliptica* n. var.
Fig. 6. *Navicula mutica* Kütz. var. *minima* n. var.

Østrup (1910, Pag. 37) angiver kun at have fundet var. *Cohnii* (Hilse) Grun. paa 5 Steder paa Sjælland, i Jylland og paa Bornholm. Af dem er i hvert Fald den ene Lokalitet af en saadan Beskaffenhed, at man kan betragte Diatoméen som aërofilt levende („uden paa en Urtepotte").

Jeg har fundet Arten *Navicula mutica* i ialt 42 Prøver. Disse Prøver stammer næsten alle fra 1) neutral, fed Jord fra Marker eller Haver eller 2) Straatage. Paa disse hører *N. mutica* varr. *Cohnii* og *Goeppertiana* til de faste Indbyggere.

Var. *Cohnii* (Hilse) Grun. (28 Pr.):

Havejord: Gammelkøgegaard, Storehedinge (3 Pr.), Bot. Have, Rødvig, Borchs Collegium (2 Pr.).

Agerjord: Storehedinge, Rö, Aarsdale, Lejre St., Svejbæk, Silkeborg.

Skovjord: Højstrup.

Straatage: Højerup (2 Pr.), Storehedinge, Hassing (Thy) (2 Pr.).

Stengærde i Lyngby (2 Pr.), Sandjord ved Liselund, Morænеler ved Højerup og Hammershus, Frederiks Hospitals Gaard, en Mursten halvt dækket af Jord.

Var. *elliptica* har jeg kun fra een Lokalitet, nemlig en Klippe i Almindingen paa Bornholm mellem Mos, hvor den forekom i rigelig Mængde.

Var. *Goeppertiana* Grun. (14 Pr.):

Havejord: Storehedinge (3 Pr.), Bot. Have (2 Pr.).

Agerjord: Svejbæk.

Skovjord: Kongeskov (Stevns).

Straatage: Højerup (3 Pr.), Møen, Storehedinge.

Sand: Liselund.

Morænejord ved Hammershus.

Var. *minima* (10 Pr.):

Havejord: Storehedinge (3 Pr.), Gammelkøgegaard, Bot. Have (2 Pr.), Frederiks Hospital.

Agerjord: Storehedinge, Højerup, Svejbæk.

Var. *ventricosa* (Kütz.) Grun. (12 Pr.):

Havejord: Højerup Kirkegaard, Storehedinge (4 Pr.), Bot. Have, Rødvig, Borchs Collegium.

Agerjord: Rö, Storehedinge, Højerup (2 Pr.).

Navicula nivalis Ehr.

Østrup 1910, pag. 37.

Denne Art, som jeg flere Gange tydelig har set udstyret med den for *Navicula mutica* karakteristiske enlige Prik i den transapicale Area, burde vistnok egentlig henføres som var. under denne Art. Man kunde ogsaa tænke sig den Mulighed, at der er to Former, som ligner hinanden meget, hvoraf den ene er en selvstændig Art, medens den anden er *N. mutica* var. *quinquenodis*.

Jeg ser mig imidlertid ikke i Stand til at afgøre Spørgsmaalet ud fra de forholdsvis faa Eksemplarer, jeg har haft til Undersøgelse.

Østrup: 1 Prøve (i en Rendesten) (aërofilt?).

Jeg finder den i 10 Prøver: Kirkegaarde i Højerup og Storehedinge, Gærde i Lyngby (2 Pr.), Botanisk Have, Morænejord ved Højerup (2 Pr.), Fjældvæg i Gudhjem. Hammershus Ruin, Sandjord ved Liselund.

Naviculæ entolejæ Cl. 1894.

Navicula contenta Grun.

V. H. Tr. pag. 230, pl. 5, fig. 239.

Saavel Hovedarten som var. *biceps* Arnott har jeg fundet aërofilt levende.

Østrup (1910, Pag. 39) har Hovedarten fra 2 Steder, hvoraf det ene er en Klippehule paa Bornholm (muligvis altsaa aërofilt) og var. *biceps* fra 2 Steder. Jfr. ogsaa V. H. Tr., Pag. 230: „Humid positions. In a slate quarry at Rochehaut".

Hovedarten 2 Prøver: Klipper ved Rö og i Almindingen.

Var. *biceps* 8 Prøver: Klipper (Rö, Almindingen), Skov paa Gærder eller Smaaskrænter (ved Farum Sø, Tokkekøb Hegn, Ry Mølleskov), Gærde omkring Sorgenfri Park (2 Pr.), Skovvej (Kongeskov) (Stevns).

Naviculæ bacillares Cl. 1894.

Navicula terrestris n. sp.

Fig. nostr. 7, 8.

Valva linearis, apicibus rotundatis, interdum media in parte leniter dilatata. Long. 18—25 μ, Lat. 5—6 μ. Striis media in parte 18,9 in 10 μ, apices versus densioribus 24 in 10 μ, punctatis, usque ad apices leniter radiantibus.

Raphe area lanceolata angusta, media in parte valvæ dilatata, cincta.

Frustula e facie connectivali visa linearis apicibus rotundatis media in parte leviter constricta.

Nodulis terminalibus in lumen cellulis acute dilatatis.

Denne Art, der formentlig er ny, vil jeg henføre til Gruppen *Bacillares* Cl., navnlig paa Grund af Stribernes større Afstand fra hverandre ved Midten end ved

Apices. Endvidere synes Skallen at være stærkere forkislet omkring Raphe, og Endeknasterne er fortykkede. De ret tydelige Punkter peger maaske i Retning af *N. orthostichæ* Cl.

Jeg har fundet den i ialt 16 Prøver, der fordeler sig saaledes:

Havejord: Storehedinge (3 Pr.), Bot. Have (2 Pr.), Borchs Collegium, Rødvig.

Agerjord: Storehedinge, Højerup (2 Pr.), ved Prinsessestien, Rö, Aarsdale.

Skovjord: Ledreborg.

Eng: Lejre.

Bakkeskrænt nedenfor Hammershus Ruin.

Fig. 7.

Fig. 8.

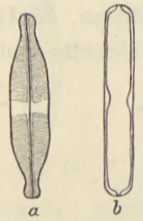
Fig. 7. *Navicula terrestris* n. sp. fra Skalsiden.
Fig. 8. *Navicula terrestris* n. sp. fra Bæltesiden.

Naviculæ microstigmaticæ Cl., 1894.

Stauroneis agrestis n. sp.

Fig. nostr. 9 a, b.

Valva linearis, apicibus capitatis; Long. 25,4 μ, Lat. 4,1 μ. Striis vix numerabilibus, fere 33—34 in 10 μ, radiantibus. Stauros marginem valvæ attingens, et versus marginem dilatata.



a *b*

Fig. 9. *Stauroneis agrestis* n. sp. *a* fra Skalsiden, *b* fra Bæltesiden.

Maaske kan den henføres til *S. anceps*'s Formkreds; men det er i hvert Fald meget tvivlsomt.

Findested: Mark ved Svejbæk.

I samme Prøve fandt jeg eet Eksemplar af en lille Stauroneis, der maaske er en Varietet af nærværende Art. Den havde en svagt trebølget Skal og noget grovere Striber (ca. 20 pr. 10 μ).

Stauroneis aërophila n. sp.

Fig. nostr. 10.

Valva elliptica, Long. 10,0 μ, Lat. 3,8 μ. Striis inconspicuis. Stauros marginem valvæ non attingens. Raphe area angusta cincta.

Denne lille Stauroneis ligner meget GRUNOW's *S. perpusilla* var. *obtusiuscula* (1884, Taf. I (A), Fig. 49). Naar jeg alligevel opstiller den som ny Art, er det af følgende Grunde: 1) Formen er mere elliptisk, 2) Stauros naar ikke Randen af Skallen, 3) GRUNOW's Art stammer fra Saltvand.

Fig. 10. *Stauroneis aërophila* n. sp.

Fundet i 2 Prøver: Kornmark ved Silkeborg, Pløjemark samme-steds.

Naviculæ minusculæ Cl. 1895.

Navicula Atomus Näg.

Østrup, 1910, pag. 68. V. H. Tr., pag. 227, pl. 5, fig. 231. Fig. nostr. 11.

Denne lille Art er let kendelig. Skallen er svagt forkislet undtagen langs Raphe. Ser man paa den ved svag Forstørrelse, opdager man derfor kun dette

stærkere forkislede Parti som en lille lysbrydende Linie, idet Resten af Skallen slet ikke kan ses. Først ved den stærkeste Forstørrelse ses Striberne, der er stærkt radierende, ja, paa en Del Eksemplarer, nemlig de svagest forkislede, kan Skulpturen overhovedet ikke ses. Ofte er Cellen ved Indtørringen paa Dækglas skrumpet uregelmæssig ind, saa at den ikke beholder sit oprindelige Omrids.

Fig. 11. *Navicula Atomus* Näg.

Jeg har fundet Eksemplarer af ret vekslende Størrelse, bl. a. ofte noget større end man finder angivet i Litteraturen. Saaledes Eksemplarer, der naar en Længde af 14,2 μ, medens Maksimum efter Van Heurck er 8 μ. Arten varierer endvidere en Del med Hensyn til Skallens Form og de midterste Stribers Længde. Undertiden danner den centrale Area næsten et transapicalt Fascia. Set fra Bæltesiden viser Skallen sig meget smal.

Østrup har Arten fra 4 Lokaliteter paa Sjælland og i Jylland. Jeg har den i ialt 41 Prøver fra 29 forskellige Steder.

Almindeligst har jeg fundet den paa:

1) Have- og Agerjord: Have i Storehedinge, Mark ved Storehedinge, Storehedinge Kirkegaard, Kirkegaard og Mark ved Højerup, Have i Rødvig, Gammelkøgegaard, Frederiks Hospitals Gaard, Botanisk Have, 4 Steder ved Hammershus, Rö Plantage, Mark mellem Rö og Gudhjem, Mark ved Aarsdale, Skovvej ved Ledreborg, Eng ved Lejre St., Borchs Collegiums Have.

Et enkelt Sted har jeg fundet den fra

2) surt reagerende Agerjord: Vest for Silkeborg Nordskov.

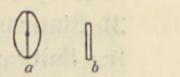
Endvidere har jeg den et Par Steder fra

3) Kridt: Stevns Klint ved Højerup, Dronningestolen (Møen).
4) fra Mursten liggende halvt ned i Jorden: Ledreborg, Storehedinge.
5) en Mur (Storehedinge).

Navicula pelliculosa (Bréb.) Hilse.

Fig. nostr. 12 a, b.

Den lille Naviculaform, som jeg har afbildet i Fig. 12, henfører jeg til *N. pelliculosa* til Trods for, at den er en Del mindre, end der almindelig angives for denne Art. Mine Eksemplarer maaler L. 5,5 μ, Br. 3,0 μ.



a *b*

Fig. 12. *Navicula pelliculosa* (Bréb.) Hilse. *a.* fra Skalsiden. *b.* fra Bæltesiden.

Cleve (Syn. II, Pag. 3) henfører en Form hos Grunow (1860, Pl. VII, Fig. 18) til *Navicula pelliculosa*. Jeg mener snarere, at den svarer til de mindste Former af *Navicula Atomus*, som netop ofte viser en stærk Sammenskrumpning af Cellen ved Indtørring, medens i hvert Fald den Form, jeg henfører til *N. pelliculosa*, bevarer sin Form smukt ved Indtørring. Til Forskel fra *N. Atomus* er der endvidere at mærke, at medens dennes Skalrand ikke er stærkere forkislet end det øvrige, er dette Tilfældet med *N. pelliculosa*.

Østrup: 2 Prøver.

Ego: Rugmark ved Svejbæk (Neutral Reaktion).

Navicula Vaucheriæ n. sp.

Fig. nostr. 13.

Valva elliptica; Long. 11,5 μ, Lat. 4,6 μ. Striis 20 in 10 μ, in Raphen perpendicularibus. Raphe intra costas siliceas duas situata.

Da jeg ikke har kunnet finde nogen Beskrivelse, der passer paa denne lille Art, maa jeg antage, at den ikke tidligere er beskrevet. Den ligner aabenbart en Del *N. muralis* Grun. (Cl. Syn. II, Pag. 3), men adskiller sig fra denne ved sin mere langstrakte Form og grovere Striber.

Fig. 13. *Navicula Vaucheriæ* n. sp.

Jeg henfører den til Gruppen *Naviculæ minusculæ* Cl.

Den fandtes i et temmelig betydeligt Antal Eksemplarer i en Prøve fra en Have i Storehedinge.

Naviculæ lineolatæ Cl. 1895.

Navicula cincta (Ehr.) Kütz. var. *Heufleri* Grun.

Østrup 1910, pag. 75. V. H. Tr., pag. 178, pl. 3, fig. 106. Fig. nostr. 14, 15.

Længe antog jeg nærværende Art for at være en Pinnularia; men det har senere vist sig, at Striberne lader sig opløse i Punkter, og den viser da ogsaa den nøjeste Overensstemmelse med *Navicula cincta* var. *Heufleri*. Den forekommer i øvrigt i en særlig kort Form i mine Præparater. Denne Form, som jeg vil kalde f. *curta* (Fig. nostr. 15), adskiller sig fra var. *Heufleri* ved sin kortere, mere elliptiske Form med mindre stærkt radierende Striber. Long. 12 μ, Lat. 4,5 μ, Str. 10 pr. 10 μ.

Fig. 14.

Fig. 15.

Fig. 14. *Navicula cincta* (Ehr.) Kütz. var. *Heufleri* Grun Fig 15. Samme f. *curta* n. f.

Østrup har fundet denne Art i 8 Prøver fra Sjælland, Jylland og Bornholm, dels i Ferskvand, dels i Brakvand.

Var. *Heufleri* har jeg fundet i 17 Prøver:

Havejord: Storehedinge (8 Pr.), Rødvig (2 Pr.), Borchs Collegium, Hammershus (2 Pr.).

Agerjord: Aarsdale.

Eng: Lejre.

Mursten, halvt dækket af Jord: Ledreborg, Storehedinge.

f. *curta* ialt i 8 Prøver:

Havejord: Storehedinge (7 Pr.), Rødvig, Gammelkøgegaard, Hammershus.

Moræneler (m. Græs): Højerup, Hammershus.

Mursten, halvt dækket af Jord: Ledreborg.

Sandjord: Liselund.

Navicula cryptocephala Kütz., var. *veneta* Kütz.

Østrup 1910, pag. 77; V. H. Tr., pl. 3, fig. 123. Fig. nostr. 16.

Østrup: Uden paa en Urtepotte (aërofilt) og i Ferskvand eet Sted.

Jeg har den i 6 Prøver, som ganske vist kun stammer fra 3 Lokaliteter, nemlig: Storehedinge, Gammelkøgegaard og Eng ved Lejre St. Alle tre Steder levede den utvivlsomt aërofilt og i ret stort Antal paa Havejord og Engjord.

Fig 16. *Navicula cryptocephala* Kütz. var. *veneta* Kütz.

Navicula Falaisensis Grun.

V. H. Tr., pag. 228, pl. 5, fig. 232.

Jeg har fundet den eet Sted, nemlig i en Jordprøve fra Granskov ved Løgsøen (sur Reaktion).

Navicula Gastrum Ehr. var. *exigua* Greg.

Østrup 1910, pag. 78; Cl. Syn. II, pag. 22; V. H. Tr. pag. 186, pl. III, fig. 134 (den tredie Figur).

Jeg har kun fundet denne Art eet Sted, nemlig i en Jordprøve fra en Rugmark ved Svejbæk, medens ØSTRUP har den i 31 Prøver.

Pinnularia Ehr., 1843.

Pinnularia borealis Ehr.

Østrup 1910, pag. 100; Cl. Syn. II, pag. 80.

ØSTRUP: 32 Prøver, men „altid kun i ringe Mængde i Prøverne".

CLEVE: „On mosses, moist earth, in fresh water".

Denne Arts store Udbredelse paa Jord er ogsaa omtalt af W. GREGORY (1856, pag. 2).

Jeg har den fra 28 Prøver, der fordeler sig saaledes:

1) Agerjord: Silkeborg, Asserbo, Prinsessestien (2 Pr.), Aarsdale, Højerup (Stevns) (2 Pr.).
2) Mellem Brostene: Storehedinge Kirkegaard, Frederiks Hospital (2 Pr.).
3) Skovjord: Tokkekøb Hegn (2 Pr.), Højstrup Skov, Rö Plantage, Ry Mølleskov.
4) Straatage: Højerup (3 Pr.), Storehedinge, Møen, Hansted Kro, Hassing (Thy) (2 Pr.).
5) En Fjældvæg i Gudhjem.
6) Meget sandet Jord: Sandvig, Hammeren (2 Pr.), Liselund.
7) Mosejord: Tibirke Mose.

Navnlig paa Straatage optræder den ofte i massevis. Paa Jord ynder den meget at opholde sig mellem Mos og Traadalger. Naar disse danner et sammenhængende, tæt Dække over Jorden, er den ofte den eneste Diatoméart, der kan trives mellem dem.

Pinnularia Brebissonii Kütz.

Østrup 1910, pag. 97; V. H. Tr. pag. 171, pl. II, fig. 82.

ØSTRUP har f. *typica* i 80 Prøver.

Denne Form har jeg kun fundet 2 Steder, nemlig: Havejord ved Gammelkøgegaard, Jord ved Vej i Kongeskov (Stevns).

Fig. 17. *Pinnularia Brebissonii* Kütz. var. *diminuta* V. H. f. *minutissima* n. f.

Derimod har jeg fundet en ganske lille Form, som jeg vil kalde var. *diminuta*, f. *minutissima*: L. 15—17 μ, Br. 4—5 μ, Str. ca. 10 pr. 10 μ, radierende paa Midten, convergerende ved Apices (Fig. nostr. 17), i ialt 12 Prøver:

Havejord: Storehedinge (3 Pr.), Borchs Collegium, Gammelkøgegaard, Hammershus.
Skovjord: Rö Plantage, Nørreskov ved Furesøen, Herthadalen.
Agerjord: Prinsessestien, Aarsdale, Svejbæk.

Pinnularia intermedia Lgst.

Østrup 1910, pag. 100; Lagerstedt 1873, pag. 23, tab. 1, fig. 3. Fig. nostr. 18.

Østrup: 5 Prøver fra Ferskvand. Lagerstedt: „Jord och mossa".

Jeg har den fra: Sandjord paa Hammeren, Skovjord ved Furesøen, Skovjord ved Rö.

Paa en Skraaning under tæt Bøg ved Nordsiden af Farum Sø har jeg fundet en Form med næsten parallele Striber, som jeg har afbildet i fig. nostr. 19. Længden er 21,5 μ, Br. 6,1 μ; Str. 9 i 10 μ. Den henføres formodentlig bedst til *P. intermedia* Lgst.

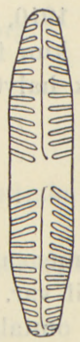


Fig. 18.

Fig. 19.

Fig. 18—19. *Pinnularia intermedia* Lagerst.

Pinnularia microstauron Cl.

Østrup 1910, pag. 95; Meister 1912, pag. 161.

Østrup: 8 Prøver.

Denne Art har jeg kun fundet i een Prøve, Melby Overdrev.

Pinnularia subcapitata Greg.

Østrup 1910, pag. 97; V. H. Tr. pag. 173, pl. II, fig. 91.

Denne Art, som af Østrup er fundet i 29 Prøver, har jeg kun fra 4 Prøver, nemlig: Tokkekøb Hegn (i ung Bøgeskov), Melby Overdrev, Rö Plantage, Jord ved Løgsøen (sur Reaktion).

Amphora Ehr. 1840.

Amphora Normanii Rabh. (1864).

Østrup (1910, pag. 113) har kun denne Art fra en enkelt Prøve (Tissø (paa Hypnum)). Saavidt man kan forstaa, maa denne Prøve være taget tæt ved Land, eller endog nærmest paa Land, og Østrup har derfor følt sig foranlediget til at bemærke, at denne Art af Cleve og Van Heurck angives som forekommende paa „moist earth" og „sur un mur humide".

Jeg har indsamlet den fra 5 forskellige Steder paa Sjælland, hvor den forekom dels paa Havejord (Storehedinge, København), dels paa Engjord (Lejre St.), dels paa Mursten, der stak halvt op af Jorden og derfor holdtes lidt fugtige (Storehedinge, Ledreborg).

Achnanthes Bory Sct. Vincent (1822).

Achnanthes coarctata Brèb.

Østrup 1910, pag. 131.

Østrup: 1 Prøve.

Jeg har den i ialt 8 Prøver: Kirkegaarde i Højerup og Storehedinge, Fjæld-

væg i Gudhjem, Gærde i Lyngby (2 Pr.), Skrænt ved Hammershus, Mønning af straatakt Hus i Hassing (Thy), Sandjord ved Liselund (Møen).

A. lanceolata Bréb.

V. H. Tr., pag. 282, pl. 8, fig. 336; Østrup 1910, pag. 132.

Østrup: Almindelig (162 Prøver).

Denne lille, let kendelige Art har jeg kun truffet eet Sted sikkert aërofilt levende, nemlig paa en Græsplæne i Storehedinge mellem *Vaucheria*. Paa Skrivekridt ved Lilledal (Stevns Klint) fandt jeg den ogsaa; men her næppe aërofilt levende.

A. linearis W. Sm.

Cl. Syn. II, pag. 188; V. H. Tr., pag. 282, pl. 8, fig. 335.

Østrup 1910, pag. 129: 5 Steder fra Ferskvand.

Jeg har kun fundet den eet Sted afgjort aërofilt levende, nemlig paa en Mursten, der stak halvt op af Jorden i Skoven ved Ledreborg.

Hantzschia Grun. 1877.

Hantzschia amphioxys (Ehr.) Grun.

Østrup 1910, pag. 142; Grunow 1884, pag. 99.

De Former af *H. a.*, som jeg har fundet, henfører jeg dels til var. *genuina* Grun., dels til var. *xerofila* Grun.

Østrup omtaler slet ikke var. *xerofila* Grun. Hovedarten har han fra 93 Prøver.

I det hele taget finder jeg Arten i 55 Prøver fra 41 forskellige Lokaliteter. Almindeligst er var. *xerofila* (54 Pr.), medens var. *genuina* er sjældnere (15 Pr.); jeg har ikke kunnet finde nogen Regel for deres Forekomst i Prøverne.

Forøvrigt fordeler disse sig saaledes:

Havejord: 21 Prøver.
Agerjord: 10 Prøver.
Straatage: 7 Prøver.
Skovjord: Kongeskov (Stevns), Ry Mølleskov (Mor, sur Reaktion).
Sand: Sandvig, Liselund.

Nitzschia (Hassall 1845 W. Sm.) Grun. 1880.

Nitzschia communis Rab. var. *abbreviata* Grun.

Cleve et Grunow 1880, pag. 97.

Findested: Eng ved Lejre St. (Reaktion neutral).

Nitzschia debilis (Arnott) Grun.

Østrup 1910, pag. 146; V. H. Tr. pag. 385, pl. 15, fig. 497.

Østrup har fundet denne Art paa to Lokaliteter, af hvilke den paa den ene (Overtræk paa Grønning) synes at have ført et aërofilt Liv.

Jeg har Arten fra 3 Steder, nemlig: Skoven ved Ledreborg, Sandjord ved Liselund (Møen), Muldjord ved Gammelkøgegaard.

Nitzschia Hantzschiana Rabenh.

Cleve & Grunow 1880, pag. 99; Østrup 1910, pag. 163.

Østrup: 1 Prøve.

Jeg har kun fundet denne Art i 2 Prøver:

Eng ved Lejre St.
Sand ved Liselund } neutral Reaktion.

Nitzschia inconspicua Grun.

Cleve & Grunow 1880, pag. 99; Østrup 1910, pag. 163. Fig. nostr. 20.

Østrup: 2 Prøver (Brakvand og Ferskvand).

Aërofilt levende i 6 Prøver:

Havejord: Storehedinge (3 Pr.).

Mursten, halvt dækket af Jord: Storehedinge, Ledreborg.

Kalkgrus: Ved Foden af Stevns Klint.

Fig. 20. *Nitzschia inconspicua* Grun.

Nitzschia Kützingiana Hilse.

Østrup 1910, pag. 164; Cleve & Grunow 1880, pag. 96.

Østrup: 3 Prøver. I den ene aërofilt levende (i en Urtepotteskaal).

Jeg finder Arten i 16 Prøver:

Havejord: Storehedinge (6 Pr.), Rødvig, Gammelkøgegaard, Borchs Collegium, Hammershus.

Skovjord: Kongeskov (Stevns), Munkebjerg, Ledreborg.

Eng: Lejre.

Kalkgrus: Ved Foden af Stevns Klint.

Mur: Storehedinge.

Nitzschia Palea W. Sm.

Cleve & Grunow 1880, pag. 96; Østrup 1910, pag. 164.

Østrup: 102 Prøver.

Aërofilt levende finder jeg den i 3 Prøver, alle fra Havejord i Storehedinge.

Nitzschia lanceolata W. Sm. var. *incrustans* Grun.

Cleve & Grunow 1880, pag. 94; Østrup 1910, pag. 164; V. H. Tr., pag. 401, pl. 17, fig. 551.

En Form fra en Eng ved Lejre henfører jeg med nogen Tvivl til nærværende Art. Antallet af Kølpunkter og Cellens Dimensioner passer. Striberne har jeg ikke kunnet se, men derimod ret tydelig Længdestribningen paa Bæltet.

Østrup omtaler ikke var. *incrustans*, der iøvrigt angives at være en Brakvandsform, som navnlig holder til paa Bolværker.

Eunotia Ehr. 1837.

Eunotia gracilis (Ehr.) Rab.

Østrup 1910, pag. 173: 32 Prøver.

Kun 1 Sted har jeg fundet den i saa stor Mængde, at det er lykkedes at faa den at se fra „Hovedfladen", nemlig i en Prøve fra en Klippe i Almindingen mel-

lem Mos. I 2 andre Prøver var der nogle faa Eksemplarer, som i Præparaterne kun kunde ses fra Bæltesiden og derfor ikke bestemmes med Sikkerhed (Rö, Melby Overdrev).

Denticula Kütz. 1844.

Denticula subtilis Grun.

Østrup pag. 201; V. H. Tr. pag. 352. pl. 9, fig. 464.

ØSTRUP: 1 Prøve (en Aakant, ikke langt fra Stranden).

Jeg har den kun fra eet Sted, nemlig fra et grønt Overtræk over Kalksten og -grus ved Foden af Klinten mellem Højerup og Stevns Fyr.

Melosira Agardh. 1824.

Melosira Dickiei (Thwaites) Kütz.

V. H. Tr. pag. 444, pl. 19, fig. 623.

Denne ejendommelige Art, med dens mærkelige Kratikulardannelser, har jeg kun truffet eet Sted, nemlig paa en Klippe i Almindingen paa Bornholm. Den voksede her mellem Mos sammen med andre Diatoméer og *Cylindrocystis Brebissonii*. Ikke før fundet i Danmark.

III. Slutning.

Ved for hver af de i det foregaaende nævnte Arter at sammenholde, hvad ØSTRUP angiver om deres Forekomst i Vand med, hvad jeg selv finder om deres Forekomst paa Landjorden, drager jeg Slutninger om, hvilken Levevis der passer hver enkelt bedst, den aërofile eller den hydrofile. Herved er dog at mærke, at medens ØSTRUP har undersøgt over 1000 Ferskvandsprøver, har jeg kun naaet at undersøge 100 aërofile Diatoméprøver. Tallet paa de Prøver, i hvilke ØSTRUP finder hver Art, betyder altsaa ‰ af samtlige af ham undersøgte Prøver, medens mine betyder %. Man maa derfor enten multiplicere mine Tal med 10 eller dividere ØSTRUPS med samme Tal, naar man skal foretage Sammenligningen.

Imidlertid slutter jeg heraf:

I. Der eksisterer et Samfund af særlig aërofile Diatoméer bestaaende af andre Arter end dem, der lever i Vand. De Diatoméer, som lever paa Jord, Sten og lign., er ikke Eksemplarer, der fra Vandet er kommet op paa Landjorden og her kan friste Livet i nogen Tid paa „fugtige Steder", men virkelige Landplanter, der trives bedst netop under de Kaar, der bydes dem paa Landjorden. At der tillige findes en Del Former, der er amphibiske og trives lige vel i Vand og paa Land, er selvindlysende, og lige saa klart er det, at Landdiatoméernes Skaller hyppig vil skylle ud i Vandet og følgelig af og til findes i Diatoméprøver navnlig fra Fersk- og Brakvand.

Følgende Arter maa jeg anse for her i Landet væsentlig at leve aërofilt (ved de Arter, der kun forekommer i een eller to Prøver, har jeg sat et ?):

Achnanthes coarctata Bréb.
Amphora Normanii Rabh.
Hantzschia amphioxys (Ehr.) Grun. var. *xerofila* Grun.

Melosira Dickiei (Thwaites) Grun.
Navicula Atomus Näg.
— *terrestris* n. sp.
— *cincta* (Ehr.) Kütz. var. *Heufleri* Grun.
— *contenta* Grun. og var. *biceps* Arnott.
— *cryptocephala* Kütz. var. *veneta* Kütz.
— *Falaisensis* Grun. ?
— *fontinalis* Grun.
— *Borrichii* n. sp.
— *mutica* Kütz.
— — var. *Cohnii* (Hilse) Grun.
— — - *elliptica* n. var. ?
— — - *Goeppertiana* Grun.
Navicula mutica var. *minima* n. var.
— — - *ventricosa* (Ktz.) Grun.
— *nivalis* Ehr.
— *Vaucheriæ* n. sp. ?
Nitzschia communis Rabh. var. *abbreviata* Grun. ?
— *debilis* (Arnott) Grun.
— *inconspicua* Grun.
— *lanceolata* W. Sm., var. *incrustans* Grun. ?
— *Kützingiana* Hilse.
Pinnularia Brebissonii Kütz. var. *diminuta* V. H. *f. minutissima* n. f.
— *borealis* Ehr.
Stauroneis agrestis n. sp. ?
— *aërophila* n. sp. ?

Som Arter, der trives lige saa godt i Ferskvand som paa Land, vil jeg betragte følgende:

Achnanthes linearis W. Sm.
Denticula subtilis Grun.
Hantzschia amphioxys (Ehr.) Grun. var. *genuina* Grun.
Navicula pelliculosa (Bréb.) Hilse ?
Neidium affine Ehr. var. *amphirhyncus* Ehr. *f. minor.* ?
Nitzschia Hantzschiana Rabh. ?
Pinnularia intermedia Lgst.
— *subcapitata* Greg.
— *microstauron* Cl. ?

Som Ferskvandsarter, der lejlighedsvis ogsaa træffes aërofilt levende, nævner jeg:

Achnanthes lanceolata Bréb.
Eunotia gracilis (Ehr.) Rab.
Navicula Gastrum Ehr. var. *exigua* Greg.
Nitzschia Palea W. Sm.

I den efterfølgende Liste har jeg opført de Arter, der, foruden de i det foregaaende nævnte, hos Østrup (1910) er forsynede med Noter, der kan tydes saaledes, at vedkommende Art paa Findestedet har ført en aërofil Levevis.

Caloneis lanceolata Østr.
Neidium calvum Østr. ?
— *tenue* Østr. ?
Diploneis elliptica (Kütz.) Cl. ?
Navicula Heufleriana Grun. ?
— *minima* Grun. ?
— *Crucicula* W. Sm. ?
Cymbella delicatula Kütz. ?
Navicula hungarica Grun. var. *linearis* Øst.
— *palpebralis* Bréb. ?
Pinnularia Oculus Østr.
— *macilenta* Ehr. ?
Amphora veneta Kütz. ?
Mastogloia gallica (W. Sm.) Cl. ?
Achnanthes minutissima Kütz. var. *inconspicua* Østr. ?

Hantzschia Amphioxys var. *elegantula* Østr. ?
Nitzschia creticola Østr. ?
— *bilobata* W. Sm. ?
Nitzschia oblongella Østr. ?
Diatoma pectinale Kütz. var. *subcapitata* Østr. ?
Coscinodiscus lacustris Grun.

Ret paafaldende er det, at blandt disse 21 Arter er ca. Halvdelen (10) nye Arter eller Varieteter, som ØSTRUP har fundet.

II. Ser man nu paa de nys nævnte Lister over aërofile Diatoméer, opdager man, at disse næsten alle hører til *Pennatæ*, og herindenfor atter til *Raphideæ*. Disse Former har altsaa Selvbevægelighed. Den Tanke ligger da nær, at det for disse Former kan være et virksomt Middel i Kampen for Tilværelsen under deres Luftliv, at de aktivt kan bevæge sig og f. Eks. søge hen paa de mere fugtige Steder under Tørkeperioder.

III. Endelig maa jeg gøre opmærksom paa, at de aërofile Diatoméer alle uden Undtagelse hører til smaa eller meget smaa Former. Den største Form er *Hantzschia amphioxys* var. *genuina*, der naar en Længde paa 80 μ. Den næststørste er *Pinnularia borealis*, der naar 60 μ. De øvrige er alle betydelig mindre.

Men endnu tydeligere viser dette Forhold sig, dersom man sammenligner Størrelsen af de aërofile Arter med de hydrofile Arter, der hører til samme Slægt eller blot de aërofile Varieteter med samme Arts hydrofile Varieteter. Af *Hantzschia amphioxys*'s Varieteter er det saaledes netop de to mindste, der findes i Luften, og *Pinnularia borealis* maa jo ubetinget regnes til de smaa Pinnularia-former.

Af flere Arter har jeg ogsaa truffet særlig smaa Former, f. Eks. af *Pinnularia Brebissonii, Neidium affine* og *Navicula cincta.*

Disse Størrelsesforhold kan ogsaa tænkes at staa i Forbindelse med Diatoméernes Luftliv, idet det synes at være en ret almengyldig Regel, at smaa Organismer lettere taaler Udtørring end store (jvf. HEDLUND 1913).

Netop da nærværende Arbejde var omtrent færdigt, udkom en Afhandling af R. H. FRANCÉ med Titlen „Das Edaphon. Untersuchungen zur Oekologie der bodenbewohnenden Microorganismen" (Arbeiten aus dem Biolog. Inst. München Nr. 2) 1913.

Jeg kan ikke indlade mig paa en nærmere Omtale og Kritik af dette Arbejde, men blot fremhæve, at dets Autoritet rokkes stærkt, naar man opdager, at *Stichococcus bacillaris* betragtes som en — Chroococcoïdé (Pag. 9 og 13). Forf. giver en Liste over jordboende Diatoméer, der dels omfatter nogle af de samme, som jeg har fundet, dels andre Arter. Han tager ogsaa i Betragtning Jord med større Fugtighedsgrad, end jeg gør. Derved er sikkert mange af de Former, som jeg ikke har fundet, kommet med i hans Liste.

B. Chlorophyceæ.

I. Almindelig Del.

1. Forekomst og Levevis.

De aërofile Alger danner en økologisk Gruppe, og det særegne for dem i Modsætning til andre Alger er netop deres særlige Levekaar paa Voksestedet. Dette er nærmere præciseret i Indledningen til nærværende Afhandling, og jeg skal her blot gentage, at det særlig er Fugtighedsforholdene, der er det ejendommelige ved disse Algers Levekaar, nemlig det, at de er udsat for en mere eller mindre intensiv Udtørring i kortere eller længere Perioder.

De aërofile Algers Samfund vil jeg nu atter inddele i mindre Afdelinger netop efter Fugtighedsforholdene, idet jeg mener, at det væsentlig er disse, der bestemmer, hvilke Alger der kan vokse paa et Sted og hvilke ikke. Men for at gøre en saadan Inddeling fuldt tilfredsstillende maatte der foretages en Mængde Maalinger omtrent af samme Art, som jeg har foretaget for „Jords" Vedkommende i nogle faa Tilfælde (se pag. 274).

Jeg har nu ikke faaet dette ført videre, og i mange Tilfælde vil det maaske ogsaa være ganske umuligt at gøre det. Men man kan jo have Lov til at prøve at lave en Inddeling alligevel, idet man søger at danne sig en Mening om Fugtighedsforholdene ud fra almene fysiske og klimatiske Regler.

Utvivlsomt vil ogsaa andre Faktorer som Lys, Varme, ja endog „edafiske" Faktorer spille en Rolle for Fordelingen af de aërofile Alger i Samfund; men disse Faktorer er dels ikke saa alt betvingende og for største Delen endnu vanskeligere at undersøge end Fugtighedsforholdene. Disse Faktorer vil danne Grundlaget for den finere Inddeling indenfor de store Samfund.

I det store og hele kan man vel sige, at den svageste Udtørring er de Alger udsat for, som vokser paa selve Jordoverfladen eller paa Genstande, der ligger i Jordoverfladen og ikke hæver sig over den, i hvert Fald kun ubetydelig. Disse Alger vil altid have et Værn mod stærk Udtørring i Jordens Fugtighed i de dybere Lag, omend naturligvis Jordens Beskaffenhed vil være meget uensartet og betinge ret forskellige Fugtighedsforhold for Algerne i de enkelte Tilfælde. De paa Jord voksende Alger vil endvidere faa tilført Fugtighed saa godt som hver Nat i Form

af Dug, medens Alger, der vokser paa Genstande, der hæver sig op over Jordoverfladen, vil faa en mindre Mængde eller slet intet heraf.

Dernæst vil Alger, der vokser paa Genstande, som rager op fra Jordskorpen, men ikke i større Højde, end at der ved Haarrørsvirkning kan suges en kendelig Mængde Fugtighed op fra Jordbunden, endnu have ret gode Kaar med Hensyn til Udtørring. Den nævnte Højde er meget forskellig, og den overskrider vist i Almindelighed ikke en Højde af ca. $^1/_2$ m over Jordoverfladen.

Alger, der vokser i større Højde paa Klipper, Træstammer eller Ved, vil være udsat for stærkere Udtørring, og den stærkeste Tørke er Algerne paa Kviste og Blade i Trætoppene sikkert udsat for, idet Vindens udtørrende Virkning her særlig vil gøre sig gældende.

Jeg kommer da til nedenstaaende økologiske Inddeling af de aërofile Alger:

1. Alger paa Jord eller Genstande paa Jordoverfladen:
   - a. Paa selve Jorden { α. sur Jord. β. neutral eller alkalisk Jord.
   - b. Paa Stenarter { α. Granit. β. Kalk.
   - c. (Straatage?)
2. Alger i ringe Højde (ca. $^1/_2$ m) over Jordoverfladen:
   - a. Paa Sten { α. Granit. β. Mure.
   - b. Paa Ved.
   - c. Paa Kork.
3. Alger i større Højde:
   - a. Ved, ovenfor ca. $^1/_2$ m fra Jorden.
   - b. Træstammer ovenfor ca. $^1/_2$ m fra Jorden.
4. Alger paa Steder meget udsatte for Blæstens Udtørring:
   - a. Paa Kviste i Trætoppe.
   - b. Paa Blade.

Alger paa Jord eller Genstande i Jordoverfladen. Som allerede nævnt er det karakteristiske for de Lokaliteter, hvor de herhen hørende Alger vokser, at Udtørringsintensiteten aldrig er synderlig stor, og at der hyppig tilføres Fugtighed i Form af Dug, selv i Tørkeperioder.

Jord. Dette er jo et meget variabelt Begreb, og i økologisk Henseende kan Jordarterne inddeles paa mange Maader, baade med Hensyn til deres kemiske og fysiske Forhold. Mine Indsamlinger giver mig imidlertid i det væsentlige kun Lejlighed til at prøve en Inddeling efter kemiske Egenskaber, nemlig i:

I. sur Jord,
II. alkalisk eller neutral Jord.

Det viser sig, at der er en ret fremtrædende Forskel mellem Algefloraen paa disse to Arter af Jordbund, hvad nedenstaaende Artslister udviser.

I. Sur Jord. Her fandtes følgende Arter:

Mesotænium violascens de Bary.
Cylindrocystis Brebissonii Menegh. var. *minor* West & G. S. West.
Zygogonium ericetorum Kütz.
Coccomyxa dispar Schmidle.
— *Nägeliana* (Artari) Wille.
Hormidium flaccidum Kütz.
— *mucosum* J. B. P.

II. Paa neutral eller alkalisk Jord fandtes:

Conferva bombycina Ag.
Mesotænium macrococcum (Kütz.) Roy & Bissett var. *micrococcum* (Kütz.) West & G. S. West.
— *chlamydosporum* De Bary.
Cylindrocystis Brebissonii Menegh. og var. *minor* West & G. S. West.
Dactylococcus bicaudatus A. Br.
Stichococcus bacillaris Näg.
Hormidium flaccidum Kütz.
— *mucosum* J. B. P.
Prasiola crispa (Lightf.) Men.
— *muralis* (Kütz.) Wille.
Vaucheria hamata (Vauch.) De Candolle.
— *terrestris* Lyngbye.
— *repens* Hassall.

Karakteristiske for den sure Jordbund er navnlig *Zygogonium ericetorum, Mesotænium violascens* og *Coccomyxa*-arterne. For den neutrale Jordbund derimod *Mesotænium macrococcum, Hormidium*-arterne og *Vaucheria*-arterne. *Prasiola*-arterne findes især nær Menneskeboliger, vistnok i Reglen paa særlig kvælstofholdig Bund.

Angaaende Jordalgernes Forekomst kan jeg endnu bemærke følgende:

Jordalgerne trives i Reglen kun godt, hvor der ikke er anden Plantevækst at kæmpe med om Luft og Lys. I de allerfleste Tilfælde vil Algerne bukke under i en saadan Kamp. Derimod hører de til de sikre Gæster paa al „ny Jord", alle Steder, hvor Jorden er bleven blottet, saa at en Vegetation først skal til at gro frem forfra. Her er Algerne gerne først paa Pladsen, og indtil de andre Planter faar Tid til at indfinde sig, har de gode Dage. Højst sandsynlig spiller deres Nærværelse her ofte en ikke ubetydelig Rolle i Jordens Økonomi; men herom ved vi ganske vist kun meget lidt. Paa al dyrket Jord synes Algerne at trives fortræffeligt. Men ganske særlig smukt finder man ofte Algebevoksningerne lidt ude ved Siden paa Havegange og Veje. Her har Algerne helt Fred og er alligevel beskyttede mod de højere Planters Skygge.

Alger, der vokser paa Kalk- og Granitklinter[1]), vil formentlig i Reglen have lignende Kaar med Hensyn til Fugtighed i Substratet som Jordalgerne, selvfølgelig under Forudsætning af, at der ikke ligefrem er Kildevæld paa Stedet. Jeg regner derfor disse Grupper af Alger til samme „Fugtigheds"-klasse, som Jordalgerne. Af Klinter har vi her i Landet væsentlig to Slags, dannet af faste Bjærgarter, nemlig de allerede nævnte: 1) Granitklinter, 2) Kalkklinter. En tredje Art er ganske vist Molerklinterne ved Limfjorden paa Mors, Thy, Fur og Himmerland;

[1]) Ved en Klint forstaas her en Fjældvæg, der danner en brat Skrænt ned fra en mere eller mindre flad, større Landstrækning.

men her har jeg, trods megen Søgen, slet ikke fundet nogen Algevegetation, saa de behøver ikke nogen nærmere Omtale i denne Sammenhæng.

Paa de andre to Substrater vil imidlertid de særegne edafiske Forhold betinge en oftest meget forskellig Sammensætning af Algefloraen.

Granit. Paa saadanne Granitvægge, som her omtales, er Overfladen, som i det hele taget paa Granit her til Lands, sjælden helt vegetationsløs, men i Reglen dækket af Likener.

Undertiden kan dog Likenerne ikke trives, og Algerne indtager da deres Plads. De Aarsager, der saaledes kan skade Likenerne og begunstige Algerne kan være:

1. Mangel paa Lys,
2. For megen Fugtighed,
3. Hvad jeg vil kalde „Byluften".

Som Eksempel paa det første kan jeg nævne:

I. En lodret Fjældvæg, nordeksponeret, ved Rø, tillige i Skygge under Træer. Den var næsten vegetationsløs. Kun fandtes et svagt grønt Overtræk af Alger (*Pleurococcus* (*Nägelii*?)), der var stærkest udviklet paa Væggens nederste Del.

II. En Klippe i Almindingen, der bar en tæt Bevoksning af Mosser. Mellem disse fandtes:

Cylindrocystis Brebissonii,
Hormidium flaccidum,
Trochiscia sp.?
Diatomeæ.

I dette Tilfælde er det maaske nok ogsaa andre Forhold end Skyggen, der har gjort sig gældende og givet Algerne Lejlighed til at trives. Dette Eksempel danner formentlig en Overgang til det næste Tilfælde, hvor det især er for megen Fugtighed, der har fortrængt Likenerne og skaffet Plads for Algerne. Dette har jeg navnlig iagttaget i Rø Plantage paa en Del forskellige Steder. Hvor der nemlig siver lidt Vand ned over Klipperne, navnlig inde i Skov, finder man gerne et Mostæppe overtrukket med Gelélag af *Coccomyxa dispar* og *Nägeliana* (denne ofte delvis licheniseret til *Botrydina vulgaris*) med *Hormidium flaccidum* og *Mesotænium chlamydosporum.*

Som Eksempel paa en Klippevægs Algevegetation inde i en By nævner jeg en saadan i Gudhjem neden under en Have, beliggende saaledes, at Vandet i Regnvejr vil sive ned over den. Her fandtes Skorper af *Prasiola crispa, Trochiscia sp., Cyanophyceæ, Diatomeæ.*

Kalk. Som allerede under Diatoméerne nævnt, har jeg navnlig undersøgt Stevns og Møens Klinter blandt vore talrige Kalkforekomststeder. Jeg skal omtale deres Algevegetation hver for sig. Angaaende Emnet findes fra tidligere Tid noget. Warming (1906, pag. 25) omtaler saaledes Forekomsten af *Gongrosira de Baryana* (Rabh.) og *Stichococcus bacillaris* Näg. paa begge Klinter. Det er ikke lykkedes mig at genfinde disse Alger her. Endvidere omtales i en Beretning i Bot. Tidsskr. 29. Bd. om en

Ekskursion til Møens Klint 12.—13. Juni 1909 Forekomsten af *Trentepohlia aurea* paa Klinten.

Jeg gaar da nu over til mine egne Iagttagelser. — Stevns Klint kan i algologisk Henseende deles i tre Bælter:

I. Nederst har vi det skraanende Skrivekridt, op ad hvilket Bølgeslaget naar i Østenstorm. Her findes ofte, navnlig hvor der er Væld, Algevegetationer; men disse regner jeg ikke for aërofile, og de omtales derfor ikke nærmere.

II. Paa den øverste Del af Skrivekridtet, Cerithiumkalken og Undersiden af Limstenen der, hvor den luder udover, træffes en ægte aërofil Vegetation, der dels bestaar af en lille Mos, dels af *Coccomyxa olivacea*, der her findes i et samlet Bælte langs hele Klinten.

III. De lodrette Vægge af Limsten herover har jeg kun haft ringe Lejlighed til at undersøge; men her synes mest at vokse ufuldkomment udviklede Likener.

En ejendommelig Lokalitet paa Stevns Klint er den saakaldte „Klintekongens Hule" ved Højerup (se tab. IV., fig. 53). Paa Hulens Loft findes *Coccomyxa olivacea* dannende tykke Skorper, og paa Gulvet inderst i Hulen træffes grønne Lag af *Pleurococcus calcarius* og *Dictyococcus* sp., som skildres under den første af disse Alger nedenfor.

Paa Møens Klint findes de fleste Steder kun en meget sparsom Algevegetation, og Grunden hertil er formodentlig at søge i den stærke Erosion af Kridtet. Paa en lodret Kridtvæg ved Storeklint fandt jeg dog *Coccomyxa olivacea*, og borende i Kalksmuldet paa Kridthælderne har jeg set Blaagrønalger. *Trentepohlia aurea* forekommer navnlig, hvor der siver Vand ned over Kridtet til Stadighed, saa i mange Tilfælde vil man ikke kunne regne, at den lever aërofilt.

Straatage huser ofte en meget frodig Algevegetation. Det er vel ikke usandsynligt, at Algerne faar nogen Næring fra det henraadnende Straa. I floristisk Henseende er Vegetationen for en stor Del sammensat af Arter, der plejer at ynde temmelig megen Fugtighed, saaledes flere, der ellers kun trives paa Jord; og de ellers ikke særlig fugtighedselskende Arter trives her med en Frodighed, der tyder paa, at de har rigeligt baade af Vand og Næring. I Virkeligheden finder man ogsaa, at Straaet temmelig længe holder sig fugtigt efter Regnvejr, navnlig nede ved Tagskægget. Jeg mener derfor, at Straatage, hvad Fugtighedsforholdene angaar, bør sideordnes med Jorden og Klinterne.

Følgende Arter optræder paa Straatage:

Cystococcus humicola.
Dactylococcus bicaudatus.
Hormidium flaccidum.
Mesotænium chlamydosporum.
— *macrococcum* var. *micrococcum.*
Pleurococcus lobatus.
Pleurococcus Nägelii.
— *vulgaris.*
Prasiola crispa.
— *muralis.*
Stichococcus bacillaris.
Trochiscia hirta.

Endvidere findes *Cyanophyceæ* og *Diatomeæ*.

Alger i ringe Højde over Jordoverfladen, hvor endnu Haarrørsvirkningen kan gøre sig gældende til at suge Vand op fra Jorden, samt hvor Duggen om Natten afsættes forholdsvis rigelig.

Paa Sten af forskellig Art.

Granit. Jeg har ikke mange Iagttagelser vedrørende denne Vegetation paa Sten. Følgende to Eksempler vil dog give nogle Oplysninger:

I. Løs Granitsten i Granskov. Rude Skov. Her fandtes:

Stichococcus bacillaris.
Hormidium flaccidum.
Pleurococcus Nägelii.
— *vulgaris.*
Dactylococcus bicaudatus.

II. Sten paa Stenhøjen i Botanisk Have. Her fandtes en sparsom grøn Skorpe bestaaende af *Pleurococcus lobatus* og *Cystococcus humicola,* begge delvis omspundne af Svampehyfer.

Ifølge de Oplysninger om Forekomsten, der gives i den specielle Del angaaende hver Art, maa ogsaa de efterfølgende Arter regnes for at høre hjemme nærmest i nærværende Fugtighedsklasse.

Prasiola crispa (Lightf.) Men.
— *furfuracea* (Fl. dan.) Men.
Trentepohlia aurea (L.) Mart.
— *Iolithus* (L.) Wallroth.

Paa Mure træffer man i Reglen kun en Algevegetation paa Steder, hvor der suges noget Vand op fra Jorden, eller, hvor der af anden Grund er lidt mere Fugtighed til Stede.

En Mur i Storehedinge vædedes jævnlig af Vandet fra en Tagrende. Her fandt jeg en Bevoksning af følgende Arter:

Dactylococcus bicaudatus.
Pleurococcus Nägelii.
Hormidium flaccidum.
Diatomeæ (se under disse).

Paa en mod Nord vendende Mur lige i Nærheden (hvor der dog ikke kom Vand fra nogen Tagrende) dannede *Stichococcus bacillaris* en omtrent ren Bevoksning.

Prasiola furfuracea angives ligeledes at trives under lignende Forhold (se senere).

Paa Træværk af forskellig Art findes ofte rigelig Vækst af Alger. Som i Oversigten pag. 300 antydet, kan man skelne mellem to Samfund, et nedre, voksende paa Steder med større Fugtighedsmængde og et øvre, som kræver mindre Fugtighed. Disse Samfund er dog langtfra skarpt adskilte, og flere Arter trives lige vel under begge Betingelser, andre derimod hører afgjort til det ene eller det andet af Samfundene.

De Substrater, der tænkes paa her, er Plankeværker, Stolper, Træstubbe og lignende. Ogsaa Alger fra raadnende Polypori behandler jeg sammen hermed, idet jeg her gerne finder lignende Algesamfund.

Som særlig karakteristiske for de fugtige Partier af Substraterne nævner jeg:

Coccomyxa dispar. *Hormidium flaccidum.*
— *Nägeliana.* *Prasiola crispa.*
Dactylococcus bicaudatus. — *furfuracea.*
Stichococcus mirabilis. *Trentepohlia aurea.*

Blandet mellem disse vokser ogsaa ofte Medlemmerne af det mere tørhedstaalende Samfund. Disse er:

Pleurococcus vulgaris. *Chlorella ellipsoidea.*
— *Nägelii.* *Stichococcus bacillaris.*
— *lobatus.* *Trentepohlia odorata, var. umbrina.*
Trochiscia hirta. — *lagenifera?*

Algevegetationen paa Træer er særlig interessant, fordi der her kan adskilles flere mindre Afdelinger af Samfundet. Jeg behandler disse samlede for at lette Oversigten.

Jeg kan skelne mellem 3 Fugtigheds- (og Højde)klasser nemlig:

1. fra Jordoverfladen til ca. $^1/_2$ m. Højde.
2. Stammen fra $^1/_2$ m. Højde og opad.
3. De yngste Kviste, samt Blade.

Disse 3 Klasser svarer til mine tidligere omtalte tre Fugtighedsklasser Nr. 2, 3 og 4 (se pag. 300).

Inden jeg gaar over til at tale om disse enkelte Afdelinger for sig, er det nødvendigt at forudskikke nogle Bemærkninger om Algers Forekomst paa Træer i Almindelighed.

Paa de yngre Aarskud af Grenene træffes i Reglen en sparsom Algevegetation. Oftest fortrænges denne imidlertid snart af Lichener, og disse dækker da de større Grene og Stammen med et saa tæt Dække, at Alger ikke kan trives mellem dem. Undertiden kommer der imidlertid ingen Lichenvegetation frem, og saa udvikler Algerne sig gerne livligt.

Det viser sig, at Algerne ofte sejrer:

1. Inde i tæt Skov, hvor det formodentlig er Lysmangelen, der hæmmer Lichenerne og

2. nær Menneskeboliger, især inde i Landsbyer og mindre Købstæder. Hvad det her er, der hæmmer Lichenernes og fremmer Algernes Vækst, er ikke saa let at blive klar over. Angaaende Undertrykkelsen af Lichenvegetationen inde i Byer har SERNANDER nylig skrevet (1912). Han mener, at det væsentligst er den stærke Imprægnation med kvælstofholdigt Støv, der dræber Lichenerne, medens „giftige Luftarter“ efter ham kun har minimal Betydning. Dette passer godt med, at de Alger, der navnlig udvikler sig her, vistnok særlig ynder rigelig Tilstedeværelse af kvælstofholdige Stoffer; men jeg mener dog, at selve Luftens Indhold

f. Eks. af Ammoniak, der navnlig i Landsbyer vel ikke er helt ringe, dog kan være af nogen Betydning i denne Sammenhæng. Naar man tænker paa, i hvor ringe Mængde Kulsyre findes i Luften, vil man næppe finde det urimeligt at antage, at Algerne skulde kunne assimilere Ammoniak fra Luften.

I større Byer kan Forholdene aabenbart ogsaa være ugunstige for selve Algerne, hvilket man kan iagttage i København. I Botanisk Have og Kongens Have, der begge ligger i Byens Centrum, er Algevegetationerne ikke nær saa frodige som paa Træerne i Frederiksberg Have, der ligger i Periferien. Det, der skader Algerne midt inde i Byen, er sikkert det Lag af Kulstøv og andre Stoffer, som stammer fra Fabriksrøgen og lægger sig over alle Genstande.

Den nederste Del af Træstammerne danner næsten altid noget for sig selv. Her træffes omtrent uden Undtagelse en Algevegetation, selv om Stammen iøvrigt er klædt med Lichener. Dette Algesamfund er omtalt af SERNANDER (1912), men han gaar ikke nærmere ind paa det.

Man træffer dette Samfund saavel paa Skovtræer, som paa Landevejstræer. Som Eksempler paa de første nævner jeg:

1. Fagus i Dyrehaven nær Eremitagen. Paa dens nederste 2 dm. bar den et mørkt grønt Overtræk, hvori fandtes:

Pleurococcus vulgaris.
— *Nägelii.*
Stichococcus bacillaris.
Trochiscia hirta.
Chlorella sp.

2. Fagus ved Klintens Rand. Møen.

Hormidium flaccidum.
Dactylococcus bicaudatus.
Stichococcus bacillaris.
Pleurococcus sp.

3. Pinus i Strandskoven ved Køge, staaende i Bevoksning sammen med andre Pini. Paa Stammen fra ca. $^1/_2$ m. over Jorden:

Hormidium crenulatum.
Pleurococcus Nägelii.
Trochiscia sp?

Ved Jorden: *Hormidium flaccidum.*

Paa Landevejstræer er disse Algebevoksninger svage paa Træer, der staar paa aaben Mark. Kommer man derimod hen imod en Landsby eller blot mod et enkelt Hus, ser man, hvorledes de breder sig op ad Stammen og faar en kraftigere grøn Farve. Ude paa aaben Mark finder man i Reglen kun *Pleurococcus*-Arter (*vulgaris* og *Nägelii*); men nærmere ved beboede Steder kommer hertil:

Prasiola crispa.
— *muralis.*
Trochiscia hirta. (jvf. WEST 1904 pag. 100.)

Algevegetationen paa Træernes Stammer og paa de større Grene er kun nogenlunde kraftig udviklet, naar Lichenerne ikke kan trives, og da navnlig i de to ovenfor nævnte Tilfælde. Der er en ret udpræget Forskel mellem Algevegetationerne under disse forskellige Forhold. Før jeg gaar nærmere ind paa Beskrivelsen af disse Samfund, maa jeg omtale et ejendommeligt og meget udbredt Fænomen, der træffes saavel paa Træstammer i Byen, som i Skoven. Navnlig paa Træer, der har en nogenlunde tydelig Hældning i en eller anden Retning (oftest østlig), og som iøvrigt er helt grønne af Alger, ser man meget ofte paa Stammens nedadvendende Side en mørk, i fugtigt Vejr næsten sort, skarpt begrænset Stribe. I Regnvejr ser man, at det er ad denne Stribe, at Vandet løber ned over Stammen, medens der paa den øvrige Del af denne saa godt som intet Vand flyder nedad. Jeg har undersøgt disse sorte Striber, og finder, at her næsten ingen Algevegetation er til Stede. I eet Tilfælde fandt jeg derimod en Mængde Mineralkorn, som aabenbart er Støv, der skylles ned fra Stammen af Regnvandet. Det er aabenbart, at Algerne ikke kan klare sig der, hvor Vandet flyder nedad; men om det er selve Vandet, der skader dem eller maaske ligefrem river dem med sig, eller det er de Stoffer, som Vandet fører med sig, der særlig er virksomme, er det mig ikke muligt at afgøre. Saadanne sorte Striber paa Træerne har jeg iagttaget smukt i Charlottenlund Skov, i Frederiksberg Have, samt i Sorgenfri Slotspark i Lyngby.

Jeg skal indskrænke mig til at nævne eet Exempel herpaa, som jeg nøjere undersøgte, nemlig en *Fagus* i Charlottenlund Skov.

Træet hældede noget mod Øst og paa den nedadvendende Side saas en ca. 5 cm. bred, skarpt begrænset sort Linie. Smaa Barkstykker heraf viste i tør Tilstand en svagt mørkgrøn Tone og ved mikroskopisk Undersøgelse fandtes:

Stichococcus bacillaris.
Chlorella ellipsoïdea?
Cystococcus humicola.
Pleurococcus lobatus.

men alle sparsomt, medens største Delen af det, der skrabedes af Barkstykkerne var smaa Mineralkorn og organisk Detritus (rimeligvis Korkpartikler).

Paa den nordlige og sydlige Side af Stammen var den dækket af graaligt grønne, millimetertykke Skorper, der væsentligst bestod af:

Pleurococcus lobatus.
Cystococcus humicola.
Stichococcus bacillaris.

Cystococcus og *Pleurococcus* var ofte omklamret af Svampe- eller Likenhyfer, uden at man dog kunde sige, at et Likenthallus var til Stede.

Paa den opadvendende, vestlige Side af Stammen fandtes veludviklede smaa Thalli af:

Parmelia olivacea.
Evernia Prunastri, samt af Mosser:
Hypnum cupressiforme.

Mellem Likener og Mosser fandtes mørkgrønne, tynde Lag af:

Pleurococcus lobatus.
Cystococcus humicola (sparsom).
Chlorella ellipsoidea (?)
Stichococcus bacillaris.

Her fandtes ogsaa en Del Mineralkorn.

Jeg nævnte, at der er en Forskel mellem Algevegetationerne paa Skovtræer og Træer inde i Byerne, og dette skal jeg nu omtale nærmere.

Mest ensartet er Algevegetationerne inde i Byer, idet de i Reglen bestaar af ganske faa Arter. I København finder man saaledes kun:

Pleurococcus lobatus.
Cystococcus humicola.

I mindre Byer træffes foruden dem ofte *Prasiola muralis* samt *Pleurococcus vulgaris* og *P. Nägelii.*

I Skoven træffer man derimod et større Antal Arter, der dog ikke alle forekommer sammen. Der er en Del, der tyder paa, at Træernes Art spiller en betydelig Rolle for Algearternes Fordeling; men det er ikke den eneste Faktor, der her spiller ind, og mine Undersøgelser er ikke tilstrækkelige til at udrede dette nærmere.

Jeg mener at kunne oplyse Sagen bedst ved nogle Exempler:

1. *Fagus* i Skoven ved Ledreborg. Her fandtes:
   Hormidium crenulatum.
   Trentepohlia odorata.
2. Lille *Fagus* i tæt Granskov. Ry Mølleskov. Ingen Likener. Her fandtes:
   Pleurococcus Nägelii.
   Cystococcus humicola (spredt).
   Trochiscia hirta (spredt).
   Stichococcus bacillaris.
3. *Picea* staaende i tæt Granskov. Kongeskov, Stevns.
   Stichococcus bacillaris.
   Pleurococcus Nägelii.
4. Udgaaet *Pinus* i meget mørk Granskov.
   Stichococcus bacillaris.
5. *Pinus* i Rude Skov, staaende ret aabent:
   Hormidium crenulatum.
   Mesotænium chlamydosporum.
   Stichococcus bacillaris.
   Coccomyxa sp.

Se ogsaa Eks. 3 pag. 306

Samtlige Arter, som jeg har fundet paa Træstammer med Undtagelse af deres nederste Del er:

Mesotænium macrococcum.
— *chlamydosporum.*
Pleurococcus vulgaris.
— *Nägelii.*
— *lobatus.*
Coccomyxa dispar.
— *Nägeliana.*
Trochiscia hirta.
— *granulata.*
Cystococcus humicola.
Chlorella ellipsoidea.
Stichococcus bacillaris.
Hormidium crenulatum.
Prasiola muralis.
Trentepohlia aurea.
— *odorata.*
— — var. *umbrina.*
— *lagenifera.*

De Alger, der vokser paa de yderste Kviste eller paa Bladene af Træerne vil aabenbart være dem, der er mest udsatte for Udtørring, idet Vinden paa dem kan virke særlig stærkt.

Paa de yngste Aarsskud træffes i Reglen ingen Alger. Men allerede paa de aargamle Skud kan man under den afskallende Epidermis og i de unge Lenticeller træffe en Algevegetation, bestaaende af *Cystococcus humicola* Näg. og *Pleurococcus lobatus* Chod., samt undertiden unge Exemplarer af *Trentepohlia*. Af disse kan i hvert Fald *Cystococcus* og *Trentepohlia* danne Zoosporer, og *Pleurococcus lobatus* formentlig ogsaa. Man forstaar da let, hvorledes deres Indvandring paa de unge Kviste har fundet Sted, nemlig ved Sværmesporernes Hjælp. Interessant er det i denne Sammenhæng, hvad Hedlund (1906, pag. 41) skriver om Sværmerne af *Cystococcus humicola:* »Die Schwärmer suchen, ehe sie zur Ruhe gehen sehr energisch in Spalten einzudringen. — Gern verbergen sie sich daher unter älteren Algen«. Man forstaar da ogsaa, hvorfor de netop altid findes under Epidermis og i Lenticeller, hvilket iøvrigt ogsaa omtales af Hedlund (1906, pag. 39). Paa Naaletræer (*Picea, Pinus, Abies*) ser man ofte, at denne Algevegetation strækker sig ud paa Naalene. Her træffes næsten udelukkende *Pleurococcus lobatus.* Det er ikke saa meget Skuddenes Alder som deres Stilling paa Træet, der er afgørende for, om Algerne vokser paa Naalene eller ej. De mest frit stillede Kviste i de store Grenes Ender er gerne frie for Alger, medens selv ganske unge Kviste længere inde paa Grenene kan have deres Naale helt overgroede af dem.

Paa andre stedsegrønne Træers Blade er det ikke lykkedes mig at finde nogen Algevegetation.

2. Methoder.

Renkulturer.

For at anstille nøjere morfologiske og systematiske Studier over de aërofile Alger har jeg forsøgt, som det almindelig gøres i Nutiden, at anvende Renkulturer paa kunstigt Substrat, og saadanne Kulturer er det i flere Tilfælde lykkedes mig at fremstille. Paa Grund blandt andet af Algernes meget langsomme Vækst har jeg imidlertid ikke haft saa stort Udbytte heraf, som jeg ventede. De vundne Resultater har jeg anført ved de enkelte Arter. Her skal jeg kun i al Korthed gøre Rede for de benyttede Methoder.

Til at begynde med prøvede jeg til Isoleringen af Arterne at anvende Gelatine med Tilsætning af følgende uorganiske Salte paa 1000 gr. Vand og 100 gr. Gelatine:

Calciumnitrat ..... 1,50 gr.
Kaliumklorid ..... 0,50 gr.
Magniumsulfat ..... 0,50 gr.
Kaliumfosfat (KH_2PO_4). 0,50 gr.
Jernklorid ..... Spor.

Heri foretoges Spredning paa sædvanlig Vis, idet det passende fortyndede Algemateriale opslemmedes i den noget afkølede, men endnu ikke stivnede Gelatine. I denne temmelig stærkt sure Næringsmasse lykkedes det at isolere 3 Arter:

Stichococcus minor Chod.
Chlorella ellipsoidea Gern.
Coccomyxa Naegeliana (Artari) Wille.

Flere Spredninger paa dette Substrat mislykkedes imidlertid komplet, og jeg begyndte da at benytte Agar, der saa varmt anbefaledes af flere Algologer, f. Eks. Tischutkin (1897), Chodat (1909), Pringsheim (1912), Richter (1911).

Endvidere fremgaar det af disse Forskeres Dyrkningsforsøg, at en svagt alkalisk eller neutral Næringsbund i Almindelighed er mere gunstig for Algernes Trivsel end den sure. Det Substrat, jeg da benyttede, er det af Pringsheim (1912, pag. 309) angivne, som har nedenstaaende Sammensætning:

15 gr. udvandet Agar (Richter 1911, pag. 31)
1 gr. KNO_3
0,25 gr. $MgSO_4$
0,25 gr. K_2HPO_4
1000 ccm. dest. Vand.

Ved Spredningerne paa dette Substrat benyttedes nu en anden Fremgangsmaade end tidligere, idet jeg mente, at de her behandlede Alger, der er vant til at føre et Luftliv, maaske vanskeligt kunde leve nedsænkede i Substratet og derved berøvet hurtig Tilgang af Ilt og Kulsyre. Efter at have udsmeltet Agaren i Petriskaale spredte jeg det i sterilt Vand opslemmede Algemateriale ud over Agaren ved Hjælp af en „Blomsterbedugger" af Glas, som i Forvejen var steriliseret (jvf. Gerneck, pag. 221). Denne Methode gav udmærkede Resultater, og en hel Række af Arter fik jeg isoleret ved denne Fremgangsmaade. Det vanskeligste ved den er at holde Svampe og Bakterier borte fra Algekolonierne. Men med nogen Paapasselighed lykkes det dog i Reglen let at faa Algekolonierne overførte til steril Agar, inden Svampekolonierne har bredt sig hen over dem.

En anden Ubehagelighed ved Methoden er, at man ikke kan være sikker paa ikke at faa andre Alger paa Agaren, end der fandtes i Udgangsmaterialet. De smaa Vanddraaber fra „Blomsterbeduggeren" vil aabenbart let rive Luftens Støv med sig, og heri kan der, som f. Eks. omtalt af Klebs (1896, pag. 340), findes Algekim. Til

en „biologisk Analyse", som foreslaaet af PRINGSHEIM (1912, pag. 315) egner Methoden sig altsaa ikke.

Angaaende Resultaterne af disse Kulturforsøg henviser jeg til Omtalen af de enkelte Arter i det følgende. Jeg benytter undertiden her de af O. RICHTER (1913, pag. 314) foreslaaede Forkortelser:

a. R. = absolut Renkultur.
Sp.-R. = Species-Renkultur, hvor Bakterier og Svampe endnu ikke er helt fjernede.
M. S. A. = Mineralsaltagar.

Kulturer efter Hedlund.

I Sv. Vet. Akad. Handlingar 1899, pag. 509 har T. HEDLUND publiceret en Afhandling, hvori han navnlig omtaler en af ham opfunden Methode til Dyrkning og Observation af enkelte Algeindivider (kun Luftalger) gennem længere Tid. Man har jo nok tidligere kendt Algekulturer i fugtige Kamre, hvor man ligeledes kunde iagttage det enkelte Individ i nogen Tid; men dels kunde saadanne Kulturer kun holdes i Gang en vis begrænset Tid, dels var det ikke altid muligt at anvende den stærkeste Forstørrelse, navnlig ikke Olieimmersion, til Iagttagelserne.

HEDLUNDS Methode tillader derimod saavel vedvarende Kultur i adskillige Maaneder som Anvendelsen af de stærkeste Objektiver.

Jeg har forsøgt at anvende denne Methode og med afgjort Held, uden at der dog er kommet synderlig mange nye Resultater ud af det. Men jeg har konstateret Methodens Brugbarhed og venter mig meget af den ved fremtidige Undersøgelser.

I al Korthed skal jeg her omtale Fremgangsmaaden ved Dyrkningsforsøgene, idet jeg iøvrigt henviser til HEDLUNDS Arbejder (1899, 1913).

Et Objektglas oversmøres paa den ene Side med et tyndt Lag af Vand, hvori man har udrørt lidt fint Ler. Glasset tørres, og Lerlaget skal nu være nogenlunde gennemsigtigt og jævnt. Herefter opvarmes det stærkt for at fæstne Lerpartiklerne. Efter Afkøling tegnes paa Glassets Midte en firkantet Ramme, lidt mindre af Omfang end det Dækglas, man vil benytte, med en Pensel dyppet i en tyk Opløsning af almindelig Lak i Spiritus. Naar Lakken er godt tørret, opvarmes Objektglasset lidt for yderligere at fæstne Lakken. Rammen maa være ca. 40 μ tyk. Er den bleven tykkere, maa den afslibes til denne Tykkelse. Arealet indenfor Rammen kan ved Lakstreger inddeles i mindre Felter, 1—2 mm. i □. Objektglasset er nu parat til at modtage Algerne. En lille Del af Materialet udrøres i lidt Vand, hvoraf en Draabe lægges indenfor Rammen paa Objektglasset, hvor den vil fordele sig jævnt, idet Glasfladen paa Grund af Lerlaget let vædes. Glasset anbringes nu i et Præparatglas af passende Vidde og med flad Bund, saa at det kan staa op. Paa Præparatglassets Bund er der lidt Vand, og i Proppen er der skaaret et lille Hak for Luftfornyelsens Skyld. Det hele anbringes nu i et mod Nord vendende Vindue, saaledes at Algelaget vendes mod Lyset. Vandet vil da langsomt fordampe herfra

og Algerne indtørres. Denne Indtørring maa vare ca. 4 Timer. Den følgende Dag vandes Algerne med destilleret Vand (destilleret med Glasapparater) og indtørres atter langsomt. Er dette sket et Par Gange, vil Algecellerne sidde udmærket godt fast paa Objektglasset, saa at man ikke behøver at frygte for, at de skal falde af. Nu maa man, idet man lægger en Draabe Vand og Dækglas over Algerne, under Mikroskopet udvælge de Algeceller, hvis Udvikling man ønsker at følge, og deres Plads paa Objektglasset fixeres ved ved Hjælp af et Tegneapparat at aftegne Algecellen i Forhold til de andre Genstande, der er fæstede til Objektglasset i Nærheden, samt dens omtrentlige Plads i et af de smaa tidligere omtalte Felter indenfor Lakrammen. I den følgende Tid maa man hver Dag vande Algerne med en tynd Næringsopløsning og sørge for, at de daglig tørrer langsomt ind. Ved denne Methode kan man da følge den enkelte Algecelles Udvikling gennem flere Generationer, iagttage dens Sværmesporedannelse, Sværmesporernes videre Udvikling etc.

Fixering og Farvning.

Ikke sjældent har jeg anvendt Fixering og Farvning for at studere Algernes Cellebygning. Til Fixering har jeg oftest benyttet varm Alkohol eller v. Wellheims Kromeddikesyre (se Strasburger 1902, pag. 360). Navnlig det sidste har givet udmærkede Resultater.

Til Farvning har jeg mest benyttet Hansens Kromalundioxyhæmatein (Hansen 1905, pag. 74), som jeg har ladet indvirke i $^1/_4$—24 Timer. Herved farves især Cellekærnen og Protoplasmaet. En efterfølgende Farvning med Eosin har gerne vist sig at gøre Pyrenoiderne fremtrædende. Eosinen maa kun virke i faa Minutter.

II. Speciel Del.

1. Indledende Bemærkninger.

Artsinddelingen blandt de aërofile Alger frembyder store Vanskeligheder, ligesom de større systematiske Enheder ogsaa er temmelig usikre, fordi disse Algers Formering i Reglen er saa simpel. I den ældre Tid anvendte man som Artsmærker mest Cellernes eller Celletraadenes rent ydre Forhold, deres Dimensioner, Overfladens Beskaffenhed, Traadenes Forgreningsforhold, Cellernes Gruppering og lignende. Disse Kendetegn er naturligvis af Værdi; men Erfaringen viste, at naar man anvendte dem alene, kom man ofte til unaturlige Grupper, blandede f. Eks. Blaagrønalger og Grønalger sammen. Allerede Nägeli (1849) var klar over dette og formaaede netop paa Grund af, at han ogsaa tog Hensyn til Celleindholdets Beskaffenhed, at udskille Blaagrønalgerne fra Grønalgerne; men han havde ikke Forudsætningerne til at gennemføre dette. I den følgende Tid benyttede Algologerne endnu mest de ydre Formforhold som Artsmærker saaledes endog saa sent som i Hansgirgs Prodromus

(1886—92). Først ved Gays Arbejder (1888, 1891) blev det klart, hvor vigtigt det var at faa Celleindholdets Beskaffenhed med i Beskrivelserne og hvilken Nytte, man i systematisk Henseende kunde have heraf.

I den allernyeste Tid har Chodat og hans Skole begyndt at indføre fysiologiske Karakterer som Artsmærker. Det er navnlig Algekoloniernes makroskopiske Udseende paa visse kunstige Substrater, der skal benyttes. Dette er imidlertid endnu saa nyt, at en Vurdering af det er vanskelig; men der synes at være noget principielt urigtigt i at tillægge fysiologiske Karakterer stor systematisk Værdi. Højst kan de bruges til at adskille „fysiologiske Racer" eller „Smaaarter". De egentlige Arter bør dog sikkert altid kun opstilles paa Basis af morfologiske Karakterer.

Et meget interessant Forsøg paa at behandle Artsinddelingen blandt de her omtalte Alger fra et ganske nyt Synspunkt er gjort af Hedlund 1899. Hans Inddeling synes at gaa helt paa tværs af den sædvanlige. Resultaterne har han vundet ved Anvendelsen af sin egen særlige Dyrkningsmaade, som jeg har omtalt ovenfor, idet han navnlig lægger Vægten paa Undersøgelsen af de Processer, der foregaar med Celleindholdet under Delingen, Zoosporedannelsen etc.

Hans Afhandling har imidlertid nærmest Karakteren af en „foreløbig Meddelelse". I sin Afhandling 1913 lover han en nærmere Fremstilling af sine algologiske Studier, og det forekommer mig, at dette Arbejde maa kunne paaregne megen Interesse.

I den efterfølgende Liste over aërofile Chlorophycéer har jeg navnlig tilstræbt at holde Arterne klart og skarpt ude fra hverandre, men i Reglen ikke indladt mig paa at fremføre afvigende Meninger vedrørende Slægtsinddelingen. Her følger jeg de vigtigere algologiske Arbejder fra den nyere Tid, særlig Wille (1897 II og 1909—10). Med Hensyn til de større Grupper retter jeg mig efter L. Kolderup Rosenvinge: Sporeplanterne (1913).

2. Liste over danske aërofile Chlorophycéer.

I. Orden Heterokontæ.

Fam. Confervaceæ.

Conferva Lagh. *C. bombycina* Ag.

Hazen 1902, pag. 184 (*Tribonema*), Hansgirg 1886, pag. 76.

En Form, som jeg henfører til denne Art, har jeg fundet en enkelt Gang, formentlig aërofilt levende. Den voksede sammen med *Hormidium mucosum* paa en Skovvej ved Ledreborg. Traadenes Tykkelse er ca. 6 μ, Cellerne ofte lidt „oppustede". Ved Indvirkning af stærk Svovlsyre deles Væggen let i de karakteristiske |—| formede Stykker. Den farves gul af Klorzinkjod. I det indsamlede Materiales Celler var det umuligt at se Celleindholdets og navnlig Kromatoforernes Forhold, da Cellerne var opfyldte af Olie.

Efter Spredning paa Næringsagar (uorg. Næring efter Pringsheim 1912) spirede

den udmærket og dannede smukke Kolonier, hvorfra det lykkedes at isolere den. (Sp.-R.). Paa Agaren dannede den et lyst grønt Lag af Traade, hvis Celler i Begyndelsen var frie for Olie og smukt viste de mange Kromatoforer. Da Kulturen blev ældre, blev Cellerne opfyldte af Olie, men efter længere Tids Forløb svandt Olien atter, som tab. I fig. 1 viser. I Cellerne saas tillige stavformede, bakterielignende Legemer, som viste den „Brownske Molekularbevægelse". Muligvis var det virkelig Bakterier, der var trængt ind i Cellerne.

2. Orden. Akontæ.

Fam. Mesotæniaceæ.

Mesotænium Näg. 1849.

Mesotæniumarterne adskilles væsentligst fra hverandre ved Cellernes Dimensioner, deres Form ved Enderne og Cellesaftens Farve (violet eller ufarvet). Ved Bestemmelsen af dem har jeg navnlig benyttet West & G. S. West's Monografi (1904).

Hos ingen af de fundne Arter har jeg iagttaget nogen Copulation.

M. macrococcum (Kütz.) Roy & Bissett
var. *micrococcum* (Kütz.) West & G. S. West.
West & G. S. West 1904, pag. 52.

Denne Art jeg fundet dels paa Jord, dels paa en Fyrrestamme, dels paa Straatage.

Jord: fugtig Vejskrænt i Skov: Ambjerg ved Vordingborg (leg. L. Kolderup Rosenvinge).
Pinus: Silkeborg Nordskov ved Hattenæs.
Straatage: Højris (paa Mors), Faarehus paa Fur.

M. chlamydosporum De Bary.
West & G. S. West 1904, pag. 52.

Til nærværende Art henfører jeg en Form, som havde ufarvet Cellesaft og en Cellebredde paa ca. 12,8 μ. Længden var ofte noget mindre end sædvanlig angives, ca. 1—2 1/2 Gange Bredden.

Det er vistnok tvivlsomt, om denne Art lader sig holde ude fra *M. macrococcum* var. *micrococcum*. Saa vidt jeg kan se, er der kun en ringe Størrelsesforskel mellem dem.

Findested:
Pinus i Rude Skov.
Klipper og Jord mellem Mos i Rø Plantage (4 Pr.).
Straatag paa Beværtningen i Sveibæk.
Jord paa Helligdomsklipperne ved Rø.

M. violascens De Bary.
West & G. S. West 1904, pag. 55.

Denne Art, som er let kendelig ved sin violette Cellesaft, har jeg truffet 3 Steder paa Jorden paa Borris Hede, hvor den aabenbart har en stor Udbredelse, og desuden paa Hammeren (Bornholm).

Cylindrocystis Menegh. 1838 *C. Brebissonii* Menegh.
West & G. S. West 1904, pag. 58.

Bar Jord paa Helligdomsklipperne ved Rø (mellem *Hormidium*).
Lille Granskov ved Stranden nord for Gudhjem.

var. *minor* West & G. S. West.
Klippe i Almindingen (med Zygosporer).
Lille Granskov ved Stranden nord for Gudhjem (med Zygosporer).
Lerjord paa Helligdomsklipperne ved Rø.
Plantagen syd for Nexø (Mor).

Fam. Zygnemaceæ.

Zygogonium ericetorum Kütz.
Hansgirg 1886, pag. 156. Collins 1909, pag. 120, West 1904, pag. 129.

Z. ericetorum Kütz. b. terrestre Krchn. omtales almindelig som voksende paa fugtig Jord, navnlig Hede- og Mosejord og paa Steder, hvor der i den fugtige Aarstid kan samle sig Vandpytter, der i Sommertiden tørrer ud. Her danner den hele Tæpper over Jorden, der paa saadanne Steder ofte revner og danner kantede Felter, hvorved ogsaa Zygogoniumskorperne ofte sønderrives. Paa Fotografiet tab. IV fig. 51 ses en saadan Lavning paa Borris Hede med et Zygogoniumlag. Et Sted har Vinden blæst Tæppet til Side, saa det har lagt sig i en Fold. Da jeg undersøgte det, viste det sig knastørt ($^{26}/_{5}$ 1913). Af Oltmanns (1904, pag. 62) betragtes denne jordboende Form som et Hvilestadium, og dersom han har Ret heri, kan Arten ikke henregnes til de aërofile Alger; jeg har imidlertid den Opfattelse, at ganske vist betyder de fortykkede Vægge, Phycoporphyrinet i Cellesaften og den opsamlede Olie og Stivelse Forholdsregler, som Planten træffer til Beskyttelse mod Udtørringen; men selv i den varme Sommertid, kan der sikkert foregaa nogen Vækst i de fugtige Perioder, og i saa Fald kan den medregnes til de aërofile Alger. Spørgsmaalet trænger imidlertid til nærmere Undersøgelse.

West tillægger disse Zygogoniumtæpper en ikke ringe Betydning med Hensyn til at tilbageholde Fugtigheden i Jorden (West l. c.).

Allerede Lyngbye (1819, pag. 140) omtaler *Z. ericetorum* her fra Danmark. Han siger om dens Udbredelse: Habitat in turfosis Daniæ, terram humidam imprimis in ericetis cæspite suo limoso violaceo obducens, sat vulgaris.

Endvidere er den omtalt af Warming (1907, pag. 90, 119, 161) som spillende en ikke ubetydelig Rolle i ældre Klitter og Indlandsklitter.

Jeg har iagttaget Arten paa to Steder:

1. Borris Hede, hvor den havde en meget stor Udbredelse.
2. Paradisbakkerne paa Bornholm, hvor jeg fandt dem paa en knastør Skraaning paa Lyngmor. Her havde den meget fortykkede Vægge. Ved at kultivere en Del af Prøven i en Glasdaase med lidt Vand, voksede Traadene ud og fik tyndere Vægge, ligesom Celleindholdet blev mindre opfyldt af Olie.

I Lyngbyes Herbarium foreligger Exemplarer fra:

1. „Turfosis ad Weile Maj 1824."
2. „i Faarup Mose 12. July 1826."

I Herbarium E. Rostrup:

I Mængde langs den øvre Kant af Grøfterne i Husby Klitplantage $^{26}/_{10}$ 80.

3. Orden. Isokontæ.

1. Underorden: Protococcales.

Fam. Pleurococcaceæ.

Pleurococcus Menegh.

Slægten *Pleurococcus* har været i høj Grad omstridt i Tidens Løb, baade med Hensyn til Slægtens Begrænsning, dens systematiske Stilling og de enkelte Arters Formkreds. Chodat har, trods de mange utvivlsomme Fejltagelser i hans ældre Arbejder dog Æren af til sidst at have bragt nogen Klarhed til Veje i disse Forhold. Her at give en samlet Fremstilling af hele Pleurococcusspørgsmaalet vil være unødvendigt, da Chodats Arbejder (navnlig 1909) vil give det fornødne. Kun nogle enkelte Momenter maa berøres.

Ved Borzis og Chodats Arbejder er det klart paavist, at der findes to Alger, der begge er bleven kaldt *Pleurococcus vulgaris*, nemlig den første, som har et Pyrenoid i Kromatoforen, af Meneghini i 1842 og den anden, som mangler Pyrenoid af Nägeli i 1849. Disse to Arter har ganske parallele Formrækker.

Medens Chodat saaledes ubetinget har indlagt sig stor Fortjeneste ved at klargøre disse Arters indbyrdes Forhold, har han, navnlig i sine tidligere Arbejder (1894 og 1902) ganske sikkert henført til disse Arter Former, der aldeles ikke har noget at gøre med dem. Disse Arbejder er udførte ved simpel Undersøgelse i Naturen, og han har derved ment at kunne forene Former, der ofte fandtes sammen og i hvis Cellers indre Bygning, der var en vis Overensstemmelse. Utvivlsomt har han derved gjort betydelige Fejltagelser. I sit nyeste Arbejde (1909) har han benyttet Renkulturer efter en stor Maalestok, og de herved vundne Resultater er i visse Retninger overensstemmende med hans tidligere (f. Eks. med Hensyn til Arternes Evne til at vokse ud til Traade); men paa andre meget væsentlige Punkter gaar hans nye Iagttagelser hans egne tidligere imod. Saaledes finder han hos *P. Nägelii* Chod. intet *Trochiscia*-stadium (den Pleurococcuskoloni med vortede Vægge,

han afbilder paa pl. I fig. *C* fortjener ikke dette Navn). For *P. vulgaris* Men.s Vedkommende finder han heller ikke i Renkulturerne alle de talrige Former og Udviklingsstadier, han tillægger den i „Algues vertes" (1902, pag. 279—281). Ganske vist fastholder han endnu Benævnelsen *Cystococcus*-stadium for de runde, enlige Celler paa pl. II fig. 12; men disse svarer kun daarligt til de Former, som under dette Navn er afbildede i CHODAT 1902, fig. 192 og 193. Om disse erklærer TRÉBOUX (1912, pag. 75), at de er udmærkede Afbildninger af *Xanthoria-parietina*-Algen, som intet har at gøre med *Pleurococcus vulgaris* Men. eller *Schizogonium*. Naar da Cystococcusstadierne ikke hører med til *Pleurococcus vulgaris*'s Formkreds, maa ogsaa Angivelserne om Zoosporedannelse hos denne Art bortfalde.

I sit Arbejde af 1909 forsøger CHODAT at bevise, at *P. vulgaris* Men. er identisk med *Schizogonium radicans*. Han er vel nok selv klar over, at han ikke fører noget egentligt Bevis, men kun naar at gøre Sagen sandsynlig. Det forekommer mig, at man bl. a. maa have et Bevis for, at disse Pleurococcer paa pl. II er identiske med *Pleurococcus vulgaris* Men., eller omvendt et Bevis for at der ikke existerer nogen autonom *Pleurococcus vulgaris* Men. med lappet Kromatofor og Pyrenoid, men som ingen Sammenhæng har med *Schizogonium*. CHODAT siger udtrykkelig i Figurforklaringen til *Schizogonium radicans* pl. III: „Provenant de la même écorce qui a servi à isoler les Pleurococcus de la Planche II". Jeg synes, at hans Bevisførelse havde virket stærkere overbevisende, om han havde isoleret *Pleurococcus* fra et Træ, hvor kun den fandtes, og saa vist, at den kunde vokse ud til *Schizogonium*, og at denne, indsamlet fra et andet Træ, kunde producere *Pleurococcus*. Beklageligt er det, at man ikke faar noget at vide om, hvor stærkt Figurerne er forstørrede. Kun i Figurforklaringen til pl. IV staar der: „Dessins faits à chambre claire (Imm. à l'eau obj. 4)." Men herud fra er det umuligt at slutte noget som helst om Forstørrelsen.

Min Mening er, at vel formaar *Schizogonium* at danne *Pleurococcus*-lignende Cellegrupper og runde *Cystococcus*-lignende Celler; men disse Former er ikke identiske med *Pleurococcus vulgaris* Men. og *Cystococcus humicola* Näg. (se dog om denne Art senere).[1]) Som Støtte for denne Antagelse kan jeg anføre HEDLUND's Undersøgelser, der, hvad Methodikken angaar, aabenbart er udførte paa en langt bedre Maade, end CHODAT's Arbejde (1909). HEDLUND's „Modifikationsform" „9 c åtminstone hos en författare = *Pleurococcus vulgaris*." (HEDLUND 1899, pag. 516.)

Ser man nu, hvilke andre „modifikationsformer" Arten 9 kan antage, er det:

9 a. *Cystococcus humicola* (ej = *Xanthoria*-algen).
9 f. *Hormidium parietinum*.
9 e. *Prasiola crispa*.

Som man ser, stemmer dette meget godt med CHODAT's Resultater; men HEDLUND hævder meget bestemt, at der ogsaa findes en anden *Pleurococcus vulgaris*, nemlig 8 a, som ogsaa er forsynet med tydeligt Pyrenoid, men som ikke optræder

[1]) Rigtigheden af disse Indvendinger anerkendes allerede af CHODAT (1913, pag. 249).

i Traadform, „men väl som små celliga skifvor eller oregelbundna kroppar, hvilka lätt bilda svärmare".

Nu er det jo imidlertid, som allerede omtalt, umuligt at danne sig noget Begreb om HEDLUND's Resultaters Paalidelighed, da Afbildninger komplet mangler.

Jeg mener da, at Spørgsmaalet trænger til en fornyet Behandling, inden man kan antage det som afgjort. Foreløbig vil jeg derfor opretholde *P. vulgaris* Men. som særegen Art.

Jeg kan give nedenstaaende Oversigt over de danske Pleurococcusarter:

A. Kromatoforen uden Pyrenoid.
   a. Større Celler (9—12 μ), som sjældent danner mangecellede Klumper; 1—2, undertiden lappede Kromatoforer, en stor Cellekærne med tydelig Nucleolus, ej liggende tæt trykt op mod Væggen.
      P. lobatus Chod.
   b. Mindre Celler (4—8 μ), ofte dannende større mangecellede Klumper; 1 vægstillet, tynd Pladekromatofor, Cellekærnen lille, ligger tæt op mod Væggen. *P. Nägelii* Chod.

B. Kromatoforen med Pyrenoid.
   a. Større Celler (8—20 μ) med stjerneformet Kromatofor. Enlige Celler ellipsoïdiske. Sporulation indtræder i Celler, der endnu er i Forbindelse med andre. *P. calcarius* n. sp.
   b. Mindre Celler (4—7 μ) med undertiden lappet Kromatofor. Kun enlige runde Celler danner Sporer.
      P. vulgaris Men.

Pleurococcus-arterne har vist sig at være vanskelige at have med at gøre, naar man vil dyrke dem i Renkultur. Kun for BEYERINCK (1898) og CHODAT (1909) er saadanne lykkedes, og kun for denne sidste er det lykkedes at faa en a. R. af to *Pleurococcus*-arter, nemlig *P. Nägelii* og *P. lobatus*. Hans Kulturer af *P. vulgaris* maa derimod betegnes som Sp.-R. Hvilken Art, det er, BEYERINCK har dyrket, er ikke let at vide, da han hverken giver nogen nøjagtig Beskrivelse eller Afbildning af den dyrkede Form.

Jeg selv har haft Uheld med mig, naar jeg har forsøgt at dyrke *P. Nägelii* eller *P. vulgaris*; men *P. lobatus* Chod. har jeg derimod faaet i Renkultur, hvorom nærmere under denne Art.

I den danske botaniske Litteratur har man undertiden Angivelser om *Pleurococcus*-arters Forekomst. Disse Angivelser har dog yderst ringe Værdi, da Forfatterne hører til en Tid, hvor man ikke anvendte Navnene paa samme Maade, som i Nutiden, og ikke skelnede de samme Arter som nu, og det er, vel at mærke, umuligt at konstatere, hvilke Arter, af dem vi nu regner med, hine Forfattere har haft for sig. Jeg anfører derfor ikke noget af denne Litteratur i det følgende.

P. vulgaris Menegh. (1842).

Chodat 1902, pag. 279. *Pseudopleurococcus* Snow 1899.

I Virkeligheden er det ikke altid let at kende *P. vulgaris* fra *P. Nägelii*, idet Pyrenoidet hos den første Art ofte er vanskeligt at se. Ved Behandling med Jod-jodkalium eller Farvning med Eosin (efter Hærdning i Alkohol eller Kromeddikesyre) bliver det dog i Reglen meget tydelig fremtrædende (tab. I, figg. 2, 3).

Paa tørt Materiale er det imidlertid ikke altid muligt selv ved disse Midler at paavise Pyrenoidet, og som Følge deraf har det i mange Tilfælde ikke været mig muligt at skelne de to Arter fra hinanden i mine mange tørt opbevarede Prøver.

Det Antal Findesteder, jeg kan angive navnlig for nærværende Art er derfor meget ringe i Forhold til Artens store Udbredelse.

Jeg har fundet den følgende Steder:

Træstammer, hyppigst paa deres nedre Del: Dyrehaven (*Abies*, *Fagus*), Fredensborg (*Æsculus*), Ry (Landevejspoppel).

Plankeværker og Bræddevægge: Prinsessestien, Storehedinge, Storeklint (Møen).

Granitsten i Granskov (Rude Skov).

Straatag paa et lille Hus paa Sindbjerg (Juul Sø).

P. Nägelii Chodat.

Chodat 1902, pag. 281. Nägeli 1849, pag. 64. Gay 1891, pag. 89 (P. vulgaris). Wille 1897, II, pag. 54, fig. 35. Tab. I, fig. 4.

Wille har 1913, pag. 7 og f. godtgjort, at *Protococcus viridis* Ag. = *Pleurococcus Nägelii* Chod., og han mener, at denne Art herefter bør kaldes *Protococcus viridis* Ag. Det synes dog at ville være højst upraktisk at vende tilbage til det i saa høj Grad misbrugte Navn *Protococcus*. Endvidere forekommer det mig, at det samme Ræsonnement, som Wille selv (pag. 10) anvender som Grund til at foretrække Navnet *Chroococcus* Näg. for *Pleurococcus* Men., maa føre til, at man maa give Slægtsnavnet *Pleurococcus* Fortrinet for *Protococcus*. Med Hensyn til Artsnavnet vilde det vel nok være rimeligt, om man gav nærværende Art Artsnavnet *viridis*; men det synes alligevel at være upraktisk at kaste dette gamle, forlængst glemte Navn ind paa Arenaen og derved fortrænge Chodat's udmærkede Navn, der allerede har vundet vidtstrakt Anvendelse. Jeg mener, at man derved kun vilde opnaa at øge Synonymernes i Forvejen betydelige Antal og det til ingen som helst Nytte. Derfor har jeg her bibeholdt Chodat's Navn.

Denne Art hører til de alleralmindeligste Luftalger. Den danner smukt grønne Overtræk over alle mulige opstaaende Genstande, men findes sjældnere paa Jorden. Ofte vokser den sammen med foregaaende Art, ofte sammen med *Hormidium* og *Schizogonium*. Den synes at ynde noget mere Fugtighed end foregaaende Art.

Straatage: Højris (Mors), Hassing (Thy) (4 Tage), Hansted Kro, Sindbjerg (Juul Sø), Sveibæk, Storehedinge, Højerup (Stevns).

Træstammer:

Populus: Sveibæk St., Storehedinge. *Corylus:* Ledreborg.
Juniperus: Ry Mølleskov. *Carpinus:* Liselund.
Quercus: Dyrehaven. *Sambucus:* Askebjerg (Veile).
Tilia: Ry Mølleskov. *Abies:* Klampenborg.
Fagus: Ry Mølleskov, Kirkeskov (Stevns). *Pinus:* Strandskoven ved Køge.

Ved d. v. s. Plankeværker og Bræddevægge: Storeklint (Møen), Prinsessestien.
Træstub: Møens Klint.
Granitsten: Rude Skov.
Mur: Storehedinge.

P. calcarius n. sp.

Denne ejendommelige Art har jeg kun fundet eet Sted, nemlig i den saakaldte „Klintekongens Hule" i Stevns Klint ved Højerup.

Fotografiet tab. IV, fig. 53 viser Hulens Udseende. Den er ca. 5 m. dyb og ved Mundingen vel lige saa høj. Dens Bund ligger omtrent i Højde med Cerithium-kalken. Over den faste Kalksten og løse Stykker af den inderst i Hulen findes et i fugtigt Vejr livligt grønt, et Par mm. tykt Overtræk. I tørt Vejr dækkes det af et graat eller hvidt Lag Kalkstøv. Den mikroskopiske Undersøgelse viser, at dette Lag bestaar af *Pleurococcus calcarius*, *Dictyococcus* sp. og Chroococcacéer.

Af den første Art kan jeg give følgende Beskrivelse:

Enlige Celler ellipsoïdiske, Længde 8—12 μ, Bredde 5,5—8 μ, med en fast Væg af Cellulose, en midtstillet, stærkt lappet Kromatofor med et tydeligt Pyrenoid omgivet af et Stivelselag. Ved Farvning med Kromalundioxyhæmateïn og Eosin ses en vægstillet Kærne (tab. I, fig. 14).

Disse Celler deler sig i to paa sædvanlig Pleurococcusmaner, saa at de to Søsterceller forbliver sammen, idet deres udadvendende Væg bliver hvælvet, den, de vender mod hinanden, derimod flad. (Cellerne maaler nu indtil 20 μ.) Ofte ses det tydeligt, at hver af Døtrecellerne faar sin særlige Væg indenfor Modercellevæggen. Dette kan fortsættes ved Delinger i 3 Retninger, saa at der kan opstaa Cellekomplexer paa 4, 8 og flere Celler. Almindeligst er dog altid Grupper paa 2—4 Celler. Undertiden ser man en Celles Indhold dele sig i en Mængde (ca. 8—10) smaa Celler (tab. I, fig. 13). Disses Frigørelse har jeg ikke iagttaget, men jeg har kunnet se, at deres Bygning ganske svarede til de først omtalte ellipsoïdiske Cellers. De er formentlig at opfatte som Aplanosporer.

Det er trods flere Forsøg ikke lykkedes mig at faa denne Art i Renkultur. Den synes slet ikke at ville vokse paa kunstigt Substrat, og en Spredning paa steriliseret Limsten mislykkedes totalt.

Antagelig yder Fæces og Urin, som Hulens Besøgende ofte efterlader sig, et vigtigt Bidrag til Algernes Næring.

Denne Art ligner meget *P. vulgaris* Men., men adskiller sig fra den ved: 1) De enlige Cellers ellipsoïdiske Form, 2) sin betydeligere Størrelse og 3) ved Sporula-

tionen, der indtræder i Celler, der endnu er i Forbindelse med andre, medens hos *P. vulgaris* Men. kun enlige, runde Celler danner Sporer.

De af Chodat for denne Art 1902, pag. 281, fig. 194, A—J afbildede Former er sikkert *Chlorella*-former, som har vokset mellem *Pleurococcus*. Chodat 1909 afbilder da heller ikke saadanne Former som hørende til *P. vulgaris*'s Formkreds.

Anm. Efter at det foregaaende var skrevet, er jeg bleven opmærksom paa, at Wille (1901, pag. 17, pl. I, fig. 49—51) har beskrevet en Form, som meget ligner min *P. calcarius*, men som af Wille betragtes som „Formeringsakineter" af *Prasiola crispa*. Da jeg aldrig i „Klintekongens Hule" har set den fjerneste Antydning til, at *Pleurococcus*-cellerne skulde kunne vokse ud til Traade, vægrer jeg mig foreløbig ved at antage, at de har noget at gøre med *Prasiola*; tværtimod synes *P. calcarius* at holde sig ganske konstant; jeg har nemlig jævnlig taget den med hjem til Undersøgelse siden $^{15}/_{10}$ 1912, da jeg første Gang undersøgte „Klintekongens Hule". Sidste Gang, jeg indsamlede den, var $^{19}/_{10}$ 1913. I den Tid har jeg ikke set andre Former end de beskrevne.

P. lobatus Chod.

Chodat 1902, pag. 284. Chodat 1909, pag. 64.
Tab. I, fig. 5—10.

Cellerne hos denne Art er af mere hvælvet Form end hos *P. vulgaris* og *Nägelii*. Derfor danner de ikke saa mangecellede Komplexer, idet Cellerne hurtigt skilles fra hverandre efter Delingen. Cellernes Størrelse hyppigst 8—12 μ, men iøvrigt meget variabel. I hver Celle ses 1—2 vægstillede, tykke, undertiden lappede Kromatoforer, der dækker næsten hele Væggen i Reglen med Undtagelse af det affladede Vægparti, hvor to Celler støder sammen. Her findes et kornet Plasmaparti, hvori Kærnen med en stor Nucleolus tydelig ses, navnlig efter Behandling med Jodjodkalium. Endnu smukkere ses Kærnen paa fixeret og farvet Materiale, (se tab. I, fig. 8, 9). I Kromatoforen findes intet Pyrenoid, men undertiden spredte smaa Stivelsekorn. Mellem Kromatoforer og Cellevæg ses ofte et tyndt Plasmalag. Væggen er af Cellulose. Undertiden ses ogsaa isolerede Celler, der da gerne er noget langstrakte af Form. (Tab. I, fig. 5 b, d.) Med Hensyn til Kromatoforer og Cellekærne forholder de sig som de almindelige Celler.

Denne Arts Celler har en Tilbøjelighed til kun at dele sig i to Retninger, medens Delinger i den tredie Retning kun sjældnere indtræffer. Der dannes derved ofte store merismopedia-agtige Celleflader, hvilket gerne ses særdeles tydeligt hos de epiphylle Exemplarer. (Tab. I, fig. 10.) Undertiden ser man ogsaa en Celle dele sig simultant i flere smaa (Zoosporer?) (Tab. I, fig. 6.)

Denne Art kan vistnok danne Zoosporer. I en Koloni af den paa en Agarspredning (Materiale fra Corylus i Kirkeskov (Stevns) M. S. A. efter Pringsheim 1912) saas ved en svag Forstørrelse talrige Zoosporer i livlig Bevægelse. Jeg overførte hele Kolonien til Agar med $^1/_2$% Druesukker, hvor den voksede godt og syntes at være i absolut Renkultur. Helt sikkert kan det dog ikke siges, at Zoosporerne

stammede fra *P. lobatus*, da man ikke kan betragte det som helt udelukket, at de kunde være producerede af en anden Art, som ikke har kunnet trives paa Agar med Glukose; men dette er dog næppe sandsynligt.

Ogsaa i en Hedlundsk Kultur paa Objektglas, hvor *P. lobatus* var til Stede i adskillige Exemplarer, viste der sig talrige Zoosporer; men heller ikke her lykkedes det mig bestemt at konstatere deres Oprindelse.

P. lobatus har en ejendommelig Udbredelse. I Botanisk Have er den næsten eneraadende paa Træstammerne, og i Reglen paa deres Nordside. Det samme er Tilfældet i Frederiksberg Have, hvor man dog ogsaa ofte ser Træer med grønt Overtræk paa alle Sider af Stammen. Endvidere forekommer den ofte sammen med *Xanthoria*-algen paa unge Grene af forskellige Træer og endelig meget hyppigt paa Naalene af forskellige Naaletræer. Sjældnere finder man den paa Træernes Stammer ude i den fri Natur.

Paa Naale:

Picea: Hattenæs (v. Silkeborg), Ry Mølleskov, Grejsdalen, „Jernet" ved Strøby Strand, Himmelpind (Vejle).

Abies: Ry Mølleskov, Højris (Mors), Ørodde (Mors).

Pinus: „Jernet" (Strøby Strand), Askebjerg (Vejle).

Unge Grene, ofte i Lenticeller eller under den afskallende Epidermis:

Betula: Sindbjerg (Juul Sø), Højeruplund.

Fagus: Ry Mølleskov, Møens Klint.

Corylus: Kirkeskov (Stevns).

Alnus: Kirkeskov (Stevns).

Træstammer: Sveibæk (*Betula*), Ry Mølleskov (*Juniperus*), næsten alle Træer i Botanisk Have, Stevns (ung Vejpoppel), Frederiksberg Have (flere Træarter).

Straatage: Sindbjerg (Juul Sø), Hassing (Thy).

Bræddevæg: Storehedinge.

Tyk nedfalden Gren af *Fagus*, hvor Barken var skallet af (Dyrehaven).

Granitsten: Botanisk Have.

Coccomyxa Schmidle.

Schmidle 1901, pag. 20. Wille 1910, pag. 301. Wille 1909, pag. 38.

Slægten *Coccomyxa* er oprindelig opstillet af Schmidle (1901) for en Alge, som han fandt paa Mos under Grantræer, hvor den dannede „einen ausgebreiteten, dunkelgrünen, schleimigen Ueberzug", og som han kaldte *C. dispar*. Til samme Slægt henførte han ogsaa en Art, som Chodat allerede tidligere havde beskrevet, nemlig en Planktonform, som Chodat benævnede *Dactylococcus natans*. Senere har Elizabeth Acton (1909) og Wille (1910) beskrevet nye Arter. Wille vil imidlertid udvide Slægten til ogsaa at omfatte i hvert Fald nogle af Resterne af den gamle Slægt *Gloeocystis*, nemlig især *Gloeocystis Nägeliana* Artari, idet han mener, at Slægten

Gloeocystis helt maa falde bort. Jeg følger ham heri, til Trods for, at Slægten *Coccomyxa* derved mister noget af sin smukke naturlige Begrænsning.

Som Diagnose for Slægten *Coccomyxa* anvender vi da den af WILLE 1909 pag. 38 givne.

Følgende 3 Arter skal i det følgende omtales:

C. dispar Schmidle.
C. Nägeliana (Artari) Wille.
C. olivacea n. sp.

Sandsynligvis vil man kunne finde et betydeligt større Antal Arter af denne Slægt her i Danmark; men dels er de umulige at bestemme, og dels er det ogsaa yderst vanskeligt at beskrive dem paa en saadan Maade, at man kan vente, at andre kan genkende dem. Midlet til at klare disse Arter har man sikkert i de forskellige Dyrkningsmethoder.

C. dispar Schmidle.
Schmidle 1901, pag. 20.

Forekomst:

Som Slimlag over Mos: Magle Mose (Grib Skov, hvor denne Art har stor Udbredelse), Klippevæg i Rø Plantage.
Træstubbe: Dyrehaven, Tokkekøb Hegn, Rø Plantage.
Træstamme: *Pinus* i Rude Skov.
Jord: Vejskrænt i Ry Nørreskov (Mor).

C. Nägeliana (Artari) Wille.
Artari 1892, pag. 235. *C. subellipsoidea* Acton 1909, I, pag. 573.

C. subellipsoidea Acton er saa overensstemmende med *C. Nägeliana* (Artari) Wille, at jeg mener mig berettiget til foreløbig at betragte dem som een og samme Art, der da skal hedde *C. Nägeliana*.

Begge har ellipsoïdiske, mere eller mindre uregelmæssige Celler med vægstillet, pladeformet Kromatofor med Pyrenoid. Cellernes Størrelse efter ARTARI L. 7—15 μ, Br. 4—8 μ, efter E. ACTON L. 6—10 μ, Br. 4—6 μ. Cellerne er indlejrede i Gelé, der kan være strukturløs eller vise svag Lagdeling. En væsentlig Afvigelse fra ARTARIS Art kunde *C. subellipsoidea* synes at vise deri, at den danner Zoosporer; men dels kan man jo ikke vide, om ikke ARTARIS Art kunde have opført sig paa samme Maade, om den var bleven dyrket under samme Omstændigheder, dels betvivles Frk. ACTONS Angivelser om Zoosporer stærkt af WILLE (1910, pag. 301).

Nærværende Art har jeg dyrket i Renkultur, og jeg har isoleret den fra to forskellige Algeprøver.

1. Materiale fra en lodret Klippevæg i Almindingen spredtes i Gelatine med uorganiske Næringsstoffer (sur Reaktion). Heri var der efter ca. 1 Maaneds Forløb dannet smaa mørkegrønne Kolonier, som dyrkedes videre paa Gelatine og Agar. Det har da vist sig, at den vokser godt saavel paa surt som svagt alkalisk Substrat. I Gelatinekulturerne viste Cellerne sig snart stærkt fyldte med Olie (tab. I, fig. 15).

I Agarkulturerne synes det, som om Oliedannelsen først indtræder, naar Kulturen er bleven meget gammel.

Tab. I, fig. 16 viser et Par Celler fra en 4 Mdr. gammel Agarkultur. Man ser her smukt Cellekærnen, medens Olie komplet mangler.

Tab. I, fig. 17 viser Celler fra en ca. 7 Mdr. gammel Agarkultur. Her fandtes ogsaa Involutionsformer, hvorpaa tab. I, fig. 18 giver en Prøve. I alle Cellerne fra denne Kultur var der mange Oliedraaber.

2. Spredning paa M. S. A. (svagt alkalisk Reaktion) af Materiale fra en Corylus i Kirkeskov (Stevns). Efter $1^1/_2$ Maaneds Forløb fremkom paa Agaren bl. a. en Koloni af *C. Nägeliana*, som overførtes til Agar med $^1/_2$ % Druesukker, hvor den voksede godt.

Forekomst:

Jord (i Reglen Mor): Hammeren (Bornholm), Rø Plantage, Paradisbakker.
Fjældvæg: Almindingen, Rø Plantage (over Mos) (2 Steder).
Træstubbe: Dyrehaven, Tokkekøb Hegn, Rø Plantage.
Under den afskallende Epidermis af en Corylus: Kirkeskov (Stevns).

Anm. Wille skriver (1909—10, pag. 38) om *Botrydina* Bréb. flg.: „Ich habe mehrmals *Botrydina* untersucht und nachweisen können, dasz die früher als polygonale, farblose Zellen beschriebenen Bildungen nur zur Gallerthülle gehören". Elizabeth Acton (1909, pag. 579) har imidlertid godtgjort, at *Botrydina vulgaris* ikke er andet end en primitiv Lichen, der som Gonidie har *Coccomyxa Nägeliana (subellipsoidea)*. De polygonale, farveløse Celler er simpelthen et Pseudoparenchym, dannet af Svampens Hyfer. Slægten *Botrydina* (som jeg ogsaa selv gentagne Gange har fundet sammen med *C. Nägeliana*), bør altsaa forsvinde fra den algologiske Litteratur.

C. olivacea n. sp.

Tab. II, fig. 19, 20.

Geléagtige eller noget mere faste, grønlige eller lyst orangebrune smaa Puder ca. 1 mm. i Tværmaal, som til sidst smelter sammen og danner 2—3 mm. tykke Skorper. Cellerne er runde eller kort efter Delingen langstrakte parallelt med Delingsplanen.

Den faste Cellevæg er tynd, farves svagt brun af Klorzinkjod. Uden om hver Celle er der et tykt, lagdelt Gelélag ofte dannende de for den gamle Slægt *Gloeocystis* karakteristiske „Æskesystemer". 1 vægstillet, blegt grøn Kromatofor i hver Celle. Hyppigst findes talrige Oliedraaber, af hvilke flere gerne har brun eller rød Farve. Stivelse findes ikke. Cellens Diameter er ca. 8—10 μ. Formering: Simpel Celledeling.

Ind mellem Cellerne væver sig talrige Svampehyfer; men de synes kun at vokse i Geléen uden at træde i nogen som helst Forbindelse med selve Cellerne.

Nærværende Art har jeg først fundet paa Stevns Klint, hvor den har meget stor Udbredelse, idet den findes næsten overalt paa de overhængende Flader. Foto-

grafiet, tab. IV, fig. 52, der er en Detail fra Væggen af „Klintekongens Hule" ved Højerup, viser dens Voksemaade. Den holder sig navnlig til alle mulige smaa Fordybninger i Kalken. Navnlig ovenfor Flintlaget i Midten ses tydelig den mørke Marmorering, som skyldes *C. olivacea*.

Trods adskillige Forsøg er det ikke lykkedes mig at kultivere den i Laboratoriet.

Naar jeg henfører den til Sl. *Coccomyxa*, er det ikke, fordi jeg tror, den er synderlig nær beslægtet med de to foregaaende Arter, men udelukkende fordi jeg ikke har kunnet finde nogen anden Slægt at henregne den til.

Forekomst:

Stevns Klint, overalt hvor den luder udover. Møens Klint paa lodrette eller lidt overhængende Kridtflader.

Trochiscia Kütz.

Til Slægten *Trochiscia* er der i Tidens Løb bleven henført en Mængde (efter De-Toni 1889, 25) Arter, som væsentlig skulde kendes paa Væggens ydre Skulptur. Angaaende deres indre Cellebygning og Formeringsmaaden var man længe komplet uvidende. Medens en stor Mængde Arter viste sig at være Udviklingsstadier af andre Alger, beskrev og afbildede Wille endelig (1901, pag. 9) nøje en *Trochiscia*-arts Cellebygning og Formeringsmaade. Senere har ogsaa West (1904, pag. 203) meddelt smukke Figurer af et Par *Trochiscia*-arter.

Efter de nævnte Undersøgelser synes der at være to Typer paa Cellebygning indenfor denne Slægt, nemlig:

1) *T. granulata* (Reinsch) Hansg., hvis Kromatofor er krukkedannet som hos en *Chlamydomonas*.
2) *T. aspera* (Reinsch) Hansg. og *T. hirta* (Reinsch) Hansg., der har flere vægstillede Kromatoforer, hver med et Pyrenoid.

Jeg har jævnlig truffet *Trochiscia*-former mellem *Pleurococcus* og andre Luftalger. Jeg henfører dem til to Arter, nemlig *T. hirta* (Reinsch) Hansg. og *T. granulata* (Reinsch) Hansgirg.

Af disse to Arter har jeg studeret den første noget mere indgaaende.

T. hirta (Reinsch) Hansg.

Pleurococcus vestitus Lagerheim 1882, pag. 78. Wittr. et Nordst. Alg. exsicc., Nr. 446.
Acanthococcus Reinsch 1886, pag. 240.

De unge Celler er kuglerunde, ca. 5,7 μ i Tværmaal med 1 vægstillet Kromatofor, hvori man efter Behandling med Jod let ser et Pyrenoid. (Tab. II, fig. 24 a, b.) I lidt ældre Celler ses to Kromatoforer, hver med et Pyrenoid, og senere tiltager Kromatoforernes Antal, saa at der i de største Celler (17,2 μ i Diameter) kan findes 8. (Tab. II, fig. 24 d.) Disse Kromatoforer har en meget skarp Begrænsning, saa man næsten kunde tro, at Cellen var delt i lige saa mange Døtreceller. Ved Fixering og Farvning med Chromalundioxyhæmateïn ses Kærnen tydeligt. (Pyrenoiderne

træder først frem ved en efterfølgende Farvning med Eosin.) Hos de unge Celler ligger den ude til Siden op mod Væggen som tab. II, fig. 22 viser. Mellem de to tykke Kromatoforer er kun efterladt et smalt Rum, der er opfyldt af et kornet Plasma. I de ældre Celler træffer man derimod, som det ses i tab. II, fig. 23, Kærnen i Midten, omgivet af et lignende Plasmaparti, der sender Forlængelser ud til Væggen mellem Kromatoforerne.

Undertiden ser man, at hele Cellens Indre bliver til en kornet, grøn Masse, idet hele Indholdet har delt sig i en Mængde smaa Celler. Disses Frigørelse har jeg iagttaget. I et simpelt Præparat i Vand af Materiale, der stammede fra et Egetræ i Dyrehaven ($^1/_6$ 1913), saa jeg flere af disse Celler pludselig revne paa Siden og med ret stor Hastighed udslynge en Mængde, ofte over 50, smaa Celler (tab. II, fig. 21). Disse lignede aldeles paafaldende *Stichococcus bacillaris*, ikke alene i Cellens Form og indre Bygning, men ogsaa i dens Dimensioner, idet de var 4—5 μ lange og 2—3 μ brede. De havde en vægstillet Pladekromatofor (uden synligt Pyrenoid), der ikke dækkede hele Væggen, men navnlig gerne efterlod et klart Parti ved Cellens ene Ende. Nogle af dem var sammensmeltede 2 og 2, hvilket dog sikkert ikke betyder nogen Copulation, men snarere en ufuldført Deling. Ingen af Sporerne bevægede sig, saa man maa betegne dem som Aplanosporer. Deres videre Udvikling har jeg ikke kunnet følge.

Formodentlig er det denne Art, som Chodat (1902, pag. 283, fig. 196) har henført til *Pleurococcus Nägelii*.

Forekomst:

Træstammers nederste Del: Ry (*Populus*, *Tilia*), Storehedinge (*Populus*), Klinteby (nær Nexø) (*Populus*), Fredensborg (*Æsculus*), Dyrehaven (*Fagus*).

Træstammer iøvrigt: Dyrehaven (*Quercus*), Ry Mølleskov (*Fagus* i tæt Granskov), Kongeskov (Stevns) (lille udgaaet *Quercus*).

Straatage: Sveibæk, Højerup.

Plankeværk: Storehedinge, Birkerød.

T. granulata (Reinsch) Hansg.

Acanthococcus gr. Reinsch 1886, pag. 239. Wille 1901, pag. 8.

En Form, som jeg med nogen Tvivl henfører til denne Art, har jeg kun fundet eet Sted, nemlig paa Stammen af en *Juniperus* i Ry Mølleskov. Den adskilte sig fra den foregaaende ved sin indre Cellebygning, der saa ud som en ensartet grøn Masse kun med et lysere Parti paa den ene Side, netop som Wille beskriver denne Art (1901, pag. 8). Endvidere saas ofte ovale Celler (jvf. Wille l. c. pag. 9). I Farvningspræparaterne kunde jeg se en central Kærne, men intet Pyrenoid. Præparaterne var i det hele ikke vellykkede, saa jeg tillægger ikke dette synderlig Betydning.

Fam. Protococcaceæ.

Cystococcus Näg.

Cystococcus humicola Näg. 1849.

Tab. II, fig. 26.

Det Navn, som staar over disse Linier, er dannet af NÄGELI (1849, pag. 84) for en encellet Alge, af hvilken han giver omtrent følgende Beskrivelse: „Die Zellen .... sind anfänglich sehr klein; ihr Durchmesser beträgt $^1/_{1500}$ bis $^1/_{500}'''$. Sie werden allmälich grösser, und sind zuletzt $^1/_{140}'''$, seltener bis $^1/_{110}'''$ dick. Dann beginnt die Theilung welche sich rasch wiederholt bis innerhalb der äussern Wandung eine grosse Menge kleiner Zellen liegen. — Nachher werden die Zellen kugelig. Die umschliessende Blase (die Membran der ursprunglichen Mutterzelle) wird aufgelöst oder sie platzt, wodurch die Brutzellen, die sich von einander trennen, frei werden. — Die jungen Zellen sind homogen grün. Man erkennt nachher im Innern, wenig excentrisch ein Chlorophyllbläschen, und darauf einen hohlen und hellern, aber nie farblosen, lateralen Raum. Vor der Theilung scheint das Chlorophyllbläschen zu schwinden; wenigstens finden sich einige grössere Zellen, an denen man bloss einen hohlen Raum im Innern bemerkt. Zuweilen ist der grüne Inhalt ölartig; zuweilen ist er ganz oder theilweise orange oder roth gefärbt. Die Membran der jungen Zellen erkennt man bloss als zarte umgrenzende Linie, später als schmale Doppellinie.

Schwärmende Zellen konnte ich an C. humicola keine finden.

Zürich, auf feuchter Erde und an Baumwurzeln in Wäldern".

Af en lang Række ældre Lichenologer identificeredes den grønne Gonidiealge i *Xanthoria parietina* og andre Lichener med NÄGELIS *Cystococcus humicola*. (Se f. Eks. FAMINTZIN und BARANETZSKY 1867, SCHWENDENER 1869, pag. 37). Dette maa sikkert siges at være berettiget for den Tid; men flere Algologer har senere taget Afstand fra denne Opfattelse. Saaledes mener allerede BEYERINCK (1890, pag. 781) at kunne konstatere, at de to Alger ikke kan være identiske, idet han hos Lichenalgen, som han har dyrket i Renkultur, ikke finder „seitliche Vacuole und Zellkern" (Pyrenoid!). Men i en „nachträgliche Bemerkung" maa han dog erkende begge Deles Tilstedeværelse, og hans Anker mod FAMINTZIN og BARANETZSKYS og de andre Lichenologers Opfattelse er da magtesløse.

Allerede i sit Arbejde over Polymorfismen hos Klorofycéer (1899, pag. 517), omtaler HEDLUND, at Navnet *Cystococcus humicola* af flere Forfattere er benyttet om andre Algeformer, end NÄGELIS egen Art; men han indlader sig ikke nærmere med Sagen. Først i 1906, pag. 39 ff. gør han dette. Han har isoleret Lichenalgen i Usnea, Alectoria, Ramalina, Cetraria og flere Lecideaer. Han omtaler endvidere, hvorledes den forekommer frit levende i Naturen, og derefter fortsætter han:

„Diese Alge wird in der Literatur oft mit *Cystococcus humicola* Naeg. verwechselt, einer von ihr ganz verschiedene Alge, die am Boden und am Grunde von Baumstämmen hie und da vorkommt und mit der vorigen die kugelige Form, den wandständigen Kern und das zentrale Pyrenoid gemeinsam hat. *Cystococcus humicola*

bildet nicht (wenigstens nicht in ihrer kugeligen Modifikationsform) Schwärmer, sondern nur unbewegliche Gonidien, die (wie auch aus der Beschreibung NAEGELI's erhellt) durch succedane Zellteilung gebildet werden. Aus einem Teil von ihren Gonidien können zellige Körper (darunter *Hormidium parietinum* Kütz. und *Prasiola crispa* (Lightf.) Menegh.) hervorgehen. Es ist mir sogar einmal gelungen, von den 32 Gonidien eines Individuums 15 in der Kultur zu behalten und fast alle sich zu zelligen Körpern auswachsen zu sehen."

Derefter beskrives nærmere Gonidie-algen og dens Maade at formere sig paa etc.

1912 kom en foreløbig Meddelelse af TRÉBOUX om nærværende Emne. Ogsaa denne Forfatter mener at have konstateret, at Algen i *Xanthoria parietina* ikke er identisk med *Cystococcus humicola*. Han siger herom bl. a. (pag. 74) „NÄGELI's *Cystococcus humicola* zeigt, ähnlich anderen *Chlorococcum*-arten, ein fast hohlkugelförmiges, mit kreisförmigem Ausschnitt versehenes Chromatophor, welches der Zellwand fast anliegt. NÄGELI selbst spricht von einem hohlen Raum im Innern, in bezug auf fig. f."

TRÉBOUX fremhæver i Modsætning hertil, at Gonidiealgen har en massiv, central Kromatofor med et Pyrenoid i Midten, en uregelmæssig indskaaret og udbugtet Overflade og paa den ene Side et dybere Indsnit, hvor Cellekærnen har sin Plads. Op til Væggen har denne Alge et kornet Plasmalag, netop paa det Sted, hvor Kromatoforen findes hos *Chlorococcum*-arterne.

HEDLUND og TRÉBOUX er altsaa enige om, at *Xanthoria*-algen ikke er = *Cystococcus* Näg.; men angaaende denne har de aabenbart forskellige Forestillinger, saa at vi i Grunden her har med tre forskellige Algeformer at gøre, nemlig:

1. *Xanthoria*-algen med central, massiv Kromatofor og excentrisk Kærne.
2. HEDLUND's *Cystococcus* med en lignende Cellebygning, men med genetisk Sammenhæng med *Prasiola*.
3. TRÉBOUX's *Cystococcus*, der har vægstillet Krukke-kromatofor.

Dersom jeg skal udtale en personlig Mening om Spørgsmaalet, vil jeg sige som følger: TRÉBOUX har vist Ret i sin Opfattelse af NÄGELI's Arts Cellebygning. Jeg lægger her særlig Vægt paa NÄGELI's Ord: „einen hohlen und hellern, aber n i e f a r b l o s e n lateralen Raum." Paa Lichenalgen viser Udsnittet i Kromatoforen sig netop i en vis Stilling af Cellen som et farveløst Parti, hvilket det derimod ikke gør hos Arter med Krukkekromatofor. Endvidere mener jeg, at NÄGELI sikkert vilde have set det farveløse Plasmalag, der ligger op mod Væggen hos Lichenalgen, om han havde den for Øje; men paa hans Figurer ses det grønne tæt op mod Væggen.

Enderesultatet af disse Betragtninger bliver da: *Xanthoria-parietina*-Algen er sandsynligvis ikke identisk med *Cystococcus humicola* Näg. Fuld Klarhed herom vil kun naas derved, at NÄGELI's *Cystococcus humicola* med fuld Sikkerhed genfindes. Dette kan i Øjeblikket ikke siges at være sket. Indtil da vil jeg, som TRÉBOUX, bruge Navnet *Cystococcus humicola* Näg. paa samme Maade som hidtil om Algen i *Xanthoria parietina*. Af denne Alge kan jeg da give følgende Beskrivelse:

Cellerne ca. 6—21 μ i Diameter, frie eller samlede i større eller mindre, uregelmæssige Klumper, altid kuglerunde, med tynd, fast Cellulosevæg, en midtstillet, rundagtig, massiv Kromatofor med et stort Pyrenoid. Kromatoforen paa Overfladen uregelmæssig vortet og takket. Cellekærnen ligger i et lille Udsnit af Kromatoforen. Uden om denne er et kornet Plasmalag. Assimilationsprodukt Stivelse. Olie kan under visse Omstændigheder optræde i Cellerne. Formering dels ved succedan Deling af en Celles Indhold i 4—8—16—flere Celler, dels ved Dannelse af en Mængde Zoosporer, uden Øjeplet. Zoosporerne er meget livlige og søger at trænge ind i allehaande Spalter og Kroge, hvor de kommer til Ro.

De første Dyrkningsforsøg med *Cystococcus humicola* blev foretaget af Famintzin og Baranetzsky (1867) med Anvendelse af temmelig primitive Methoder. De isolerede Algen fra *Xanthoria parietina* ved at macerere den i strømmende Vand i længere Tid eller ved at dyrke Snit af den paa fugtig Bark. Derved lykkedes det dem at blive klare over Algens morfologiske Forhold, og de omtaler smukt dens to Formeringsmaader: 1) Zoosporedannelse og 2) Deling i Døtreceller.

Et stort Fremskridt i Dyrkningsmetodikken har Beyerinck (1890, pag. 765) gjort. Han dyrker Gonidiealgen i a. R. paa Gelatine og konstaterer bl. a. visse Betingelser for Zoosporedannelsen. Endvidere mener han at kunne paavise, at *Cystococcus* kræver Pepton og Sukker for at vokse godt, medens Nitrater og Ammoniumsalte kun er et daarligt Næringsstof for den.

Artari (1902) fortsætter Beyerinck's Forsøg og finder, at den fritlevende Alge forholder sig anderledes i ernæringsfysiologisk Henseende end Lichenalgen, idet denne ved at leve i Lichenen skulde have vænnet sig til at ernære sig af Pepton, medens de fritlevende Alger ogsaa kunde udnytte andre Kvælstofforbindelser. Denne Opfattelse kritiseres nu indgaaende af Tréboux (1912), der tvertimod mener, at den fritlevende Alge og Gonidiealgen forholder sig ganske ens overfor de kvælstofholdige Næringsstoffer, saa at der ikke existerer to ernæringsfysiologisk forskellige Racer af *Cystococcus humicola*.

Der foreligger endvidere Dyrkningsforsøg af Charpentier (1903 I og II) og Kossowitsch (1894); men for Kossowitsch's Vedkommende kan vistnok med Bestemthed siges, at det ikke har været vor *Cystococcus*, han har dyrket, og hvad angaar Charpentier, er det vel ogsaa tvivlsomt, om det er denne Alge, han har kultiveret. Han skriver (1903 II, pag. 376), at han har taget Udgangsmaterialet til Kulturerne fra Jord. Dette tyder ikke paa, at det har været Lichenalgen, og hans Beskrivelse af den dyrkede Form kan lige saa vel passe paa en *Chlorella* eller *Chlorococcum* som paa *Cystococcus*. Iøvrigt viser Charpentier's nøjagtige Undersøgelser:

1. (1903 I) at hans *Cystococcus* ikke formaar at assimilere Luftens frie Kvælstof.
2. (1903 II) at den foruden ved Kulsyreassimilation kan skaffe sig Kulstofforbindelser ved Optagelse af forskellige Sukkerarter, at den kan danne Klorofyl i Mørke, og at den meget let optager Kvælstof som Nitrat og i visse Tilfælde som Ammoniak.

Af Interesse er ogsaa HEDLUNDS Resultater vedrørende Lichenalgen, som han har benyttet baade til Undersøgelser over Væksten og til Undersøgelser over „Frosthärdighet".

Navnlig disse sidste har Interesse i denne Sammenhæng, hvorfor jeg kort skal referere dem. Han gør opmærksom paa (1913, pag. 75) at Evnen til at taale Kulde dels hænger sammen med Evnen til at taale hastig Sammenpresning ved osmotisk Tryk og dels med Evnen til at taale hastig Indtørring. *Xanthoria*-algen taaler at lægges direkte i en koncentreret Kalisalpeteropløsning og derefter hurtig at udvandes igen. Den taaler direkte at overflyttes fra + 18° C. til ÷ 18° C. eller endnu lavere Temperatur og atter lige saa hurtigt til + 18° uden at tage ringeste Skade.

Angaaende Artens Udbredelse angiver HEDLUND, at den i Sverige navnlig findes paa yngre Grene af Træer, hvor der endnu ikke vokser Lichener. Næsten altid findes den i Lenticeller og ofte under Epidermis, naar den er i Færd med at skalle af. (HEDLUND 1906, pag. 39). Endvidere angiver han, at den ogsaa findes længere nede paa Træerne blandet mellem andre Alger, men da kun i ringe Antal i Forhold til disse.

TRÉBOUX angiver (1912, pag. 76), at i Egnen ved Charkow er denne Alge meget udbredt, og det er den, der danner Hovedmængden af de grønne Overtræk, der ofte beklæder Træerne lige til Toppen, medens i Nordrusland *Pleurococcus Naegelii* Chod. danner den største Del af disse Overtræk.

Jeg finder Arten:

Paa Kviste af forskellige Træer, mest paa 2.—5. Aarsskud og i Lenticeller eller under afskallende Epidermis: Sindbjerg (Juul Sø; *Betula*), Ry Mølleskov (*Fagus*), Maglevandsfaldet (Møen; *Fagus*), Skoven ved Storeklint (Toppen af en nylig væltet *Fagus*), Møens Klint (*Salix*), Stevns (*Populus*).

Træstammer, mellem andre Alger: Frederiksberg Have, Botanisk Have (*Castanea*), Ry Mølleskov (*Fagus* i tæt Granskov), Rude Skov (*Betula*), Geels Skov (*Fagus*), Stevns (paa ældre Grene af en *Populus* og i Barkens Furer hos en ung *Populus*), Højeruplund (ung *Betula*).

Straatage: Hassing (3 Tage), Sindbjerg (Juul Sø), Højerup.

Granitsten: Botanisk Have.

Dictyococcus (Gerneck) Wille.

Gerneck 1907, pag. 231. Wille 1909, pag. 43.

Som allerede nævnt fandt jeg i „Klintekongens Hule" i Stevns Klint en lille kuglerund Grønalge sammen med *Pleurococcus calcarius*. Denne lille Form henfører jeg rent foreløbigt til *Dictyococcus* Gern., hvor den nogenlunde synes at kunne passe ved Siden af GERNECK's „*Cystococcus humicola*", der af WILLE føres ind under nærværende Slægt.

Jeg kan give følgende Beskrivelse af min:

Dictyococcus n. sp. ?

Tab. II, fig. 25.

Cellerne kuglerunde, 2,6—7,8 μ i Diameter med en tynd Cellevæg, der farves gul af Klorzinkjod, stærkt rød af Rutheniumrødt.

I Cellen findes 1—4 vægstillede Kromatoforer uden Pyrenoid. Assimilationsproduktet er Olie. Stivelse findes aldrig i Cellerne. Ved Celledelingen dannes gerne 8 Døtreceller indenfor Modercellevæggen. Muligvis bliver disse til Sværmesporer, hvilket jeg dog ikke har iagttaget.

Fam. Oocystaceæ.

Chlorella Beyerinck.

Beyerinck 1890, pag. 730.

Utvivlsomt er Antallet af aërofile *Chlorella*-arter ret betydeligt; men at kende disse Arter fra hverandre er næppe muligt uden at anstille Kulturforsøg med dem. Her omtales kun een Art, som jeg identificerer med:

C. ellipsoïdea Gern.

Gerneck 1907, pag. 250. Taf. XI, fig. 45—51.

Denne Art har jeg dyrket i Renkultur. Den isoleredes i Gelatine med uorganiske Næringsstoffer (sur Reaktion) fra Materiale, der stammede fra et grønt Lag paa et Plankeværk ved Begyndelsen af Prinsessestien. Efter ca. 3 Ugers Forløb viste de grønne Kolonier sig, og de dyrkedes videre paa Gelatine og Agar.

Paa Gelatinekulturerne fandtes en Blanding af større og mindre ellipsoïdiske Celler med en fast, tynd Væg, een vægstillet Kromatofor med tydeligt Pyrenoid. (Tab. II, fig. 27.) Omkring dette kan ofte paavises et Lag Stivelse, hvilket Gerneck ikke finder. Formeringen sker derved, at en Celles Indhold deler sig i et større Antal Døtreceller, der frigøres ved Modercellevæggens Sprængning. Der er den Ejendommelighed, at i Reglen een af Døtrecellerne er større end de øvrige (jvf. Hedlund 1899, pag. 514).

I Kulturer paa Agar med samme uorganiske Stoffer (sur Reaktion), var Cellernes Udseende omtrent det samme. Kun viste Kromatoforen sig stærkt lappet i de ældre Celler. (Tab. II, fig. 28.) Senere har jeg ogsaa dyrket Arten paa Agar med uorganisk Næring men med svagt alkalisk Reaktion. I en syv Md. gammel Kultur havde Cellerne det Udseende, som tab. II, fig. 30 viser, altsaa i det hele omtrent som paa de foregaaende Substrater. Derimod viste Cellerne i en Kultur paa Agar (efter Pringsheim 1912 med $^1/_2$% Glukose) sig stærkt omdannede. Kromatoforen var mere eller mindre degenereret, Celleindholdet opfyldt af store Oliedraaber, Væggen partielt stærkt fortykket og Cellerne ofte helt runde. (Tab. II, fig. 29.) Paa Agar med Glukose foregik forøvrigt Væksten langt hurtigere end paa de andre Substrater.

I mine andre Spredninger har jeg jævnlig truffet Former, der lignede denne Art meget. Sandsynligvis vilde man ved nøjere fysiologiske Undersøgelser kunne finde adskillige nærbeslægtede Former, der kun adskilte sig fra hverandre ved deres Forhold i Kulturerne.

Angaaende nærværende Arts Forekomst i Naturen kan jeg kun meddele lidt, da det er meget vanskeligt med Sikkerhed at kende den blandt andre Alger. Efterfølgende Findesteder mener jeg dog at kunne anføre som sikre:

Plankeværk ved Prinsessestien.
Betula ved Sveibæk.
— Højeruplund.
Tilia, Storehedinge (en lidt mindre Form).

Dactylococcus Näg.

Nägeli 1849, pag. 85.

Flere Forfattere, f. Eks. Chodat, Wille har i nyere Tid ment, at Slægten *Dactylococcus* Näg. burde ophæves efter at Grintzesco (1902) har troet at vise, at *Dactylococcus infusionum* Näg. ikke er andet end en Form af *Scenedesmus acutus* Meyen. Det er ikke min Mening her at kritisere Grintzesco's Bevisførelse, men blot at gøre opmærksom paa, at Nägeli udtrykkelig angiver et Sværmestadium for *Dactylococcus infusionum* paa pag. 85.

Den Art, som jeg skal omtale her, er imidlertid ikke denne, men en Art, som er opstillet af A. Braun i Rabenhorst's Kryptogamenflora. Den har ikke noget Sværmestadium, og maaske burde den ikke henføres til nærværende Slægt; men vi følger heri Skik og Brug og kalder den:

Dactylococcus bicaudatus A. Br.

Rabenhorst 1868, pag. 10, 47., Hansgirg 1886, pag. 146.

Den af West 1904, pag. 219 omtalte Form kan næppe være den samme som nærværende Art, da den mangler Pyrenoid. Dens Delingsmodus synes ogsaa at være anderledes efter Figurerne at dømme. Den maa snarere henføres til *Raphidium*.

Jeg kan give følgende Beskrivelse af *D. bicaudatus* efter de Exemplarer, jeg har undersøgt: Cellerne langstrakte, hyppigst halvmaanedannede eller elliptiske af Omrids, ved den ene eller begge Ender trukket stærkt ud. I Reglen er der en tydelig Forskel mellem Cellens to Ender, saa at man kan tale om en Stilk og en Spids. Længde 18—26 μ, Bredde 3,5—6,3 μ. I hver Celle 1 vægstillet pladeformet Kromatofor med et i Almindelighed tydeligt Pyrenoid omgivet af Stivelse. Undertiden ses i Cellerne Oliedraaber.

Formeringen er en Firdeling af Cellen. Først deles Kromatoforen i to, senere i 4. Derefter deles Cellen simultant i fire Døtreceller ved paa hinanden vinkelrette Vægge. Cellen vil da fra en vis Side set frembyde et Billede som tab. II, fig. 32, hvor det ser ud, som om der foregik en Tredeling. Den fjerde Celle findes imidlertid neden under den, der paa Figuren ses i Modercellens Midtlinie.

Jeg har dyrket den paa Objektglas (efter Hedlund), og herved har jeg kunnet fastslaa, at Celler med afrundet øverste Ende kan opstaa ved Deling af en Celle med 2 Spidser. (Tab. II, fig. 34 a, b.)

Ved Spredning af Materiale fra en gl. Polyporus (fra Hvalsøe) paa M. S. A.

(svagt alkalisk Reaktion) fik jeg den isoleret, dog vistnok kun i Sp.—R. Tilsætning af $^1/_2$ % Glukose til Agaren har vist sig at befordre dens Vækst betydeligt. Naar saadanne Kulturer bliver gamle, optræder dog Involutionsformer (tab. II, fig. 33 a).

I en simpel uren Kultur i en Opløsning af uorganiske Næringsstoffer (bl. a. KH_2PO_4, altsaa sur Reaktion) viste den sig at vokse fortræffeligt. Den hører ikke til de Alger, der taaler megen Tørke. Den synes i Naturen at ynde organisk Stofs Tilstedeværelse. Paafaldende er det, at den paa 6 af de 9 Lokaliteter, hvor jeg har fundet den, vokser sammen med *Hormidium flaccidum*.

Jord: Vejskrænt paa Hammeren (mellem *Coccomyxa*).
Sti paa Møens Klint.
Ambjerg (Vordingborg) (paa fugtig Vejskrænt mellem *Coccomyxa*).
Raadnende Polypori: Møens Klint, Hvalsøe.
Nederst paa Træstamme: *Fagus* paa Møens Klint.
Straatage: Højerup, Høgdal (Askebjerg ved Veile).
Granitsten: Granskov i Rude Skov.
Fugtig Mur: Storehedinge.

2. Underorden: Ulothricales.

Fam. Ulothricaceæ.

Stichococcus Nägeli 1849.

Slægten *Stichococcus* er oprindelig dannet af Nägeli, og den omfattede tre Arter: *S. bacillaris, major* og *minor*, der kun adskilte sig fra hverandre ved Størrelsen, og Nägeli selv var endog tilbøjelig til at mene, at de tilsammen kun udgjorde een Art. (Nägeli 1849, pag. 76).

Den følgende Tids Forfattere opfattede alle Slægten paa samme Maade som Nägeli, saaledes Rabenhorst, Kirchner, Hansgirg. En væsentlig anden Opfattelse gjorde Gay (1891) gældende, idet han ind under denne Slægt førte Former, som man tidligere havde regnet til Slægterne *Ulothrix* eller *Hormidium*. Han fandt nemlig i Cellens Bygning en meget stor Overensstemmelse mellem *Stichococcus* Näg. og *Ulothrix flaccida* med Slægtninge.

En Mængde Algologer fulgte Gay, f. Eks. Klercker 1896, Hazen 1902, Collins 1909, West 1904.

Ogsaa Chodat (1902, pag. 268) følger for saa vidt Gay, som han forener *Stichococcus bacillaris* og *Hormidium flaccidum*; men han gør Skridtet endnu mere radikalt og slaar dem sammen til en enkelt Art, som han endog giver et nyt Slægtsnavn (*Hormococcus*). Senere har han imidlertid skiftet Mening, og (1909, pag. 117) udtaler han, at Gay maa have taget fejl, og at Slægterne *Stichococcus* og *Hormidium* bør vel holdes ude fra hinanden.

F. Brand (1913) hævder endelig ligeledes med stor Styrke, at Gay's Opfattelse ikke har nogen Berettigelse, men at man bør vende tilbage til Nägeli's Begrænsning af Slægten.

De Argumenter, som BRAND benytter mod GAY's Opfattelse er væsentlig følgende:

1) Naar GAY har ment hos *S. bacillaris* at finde et tydeligt Pyrenoid, maa dette bero paa en Forveksling, da denne Art ikke har noget Pyrenoid.
2) Det Fænomen, at en Traadalge adskiller sig i sine enkelte Celler, kan ikke bruges som systematisk Kendetegn, da det er et alment Fænomen, som viser sig hos i systematisk Henseende vidt forskellige Traadalger under visse ydre Forhold. (Henvisning til KLEBS 1896, pag. 405–406).
3) Konstaterede KLEBS endvidere (1896, pag. 329–332) at *Hormidium flaccidum* og *nitens* begge var i Stand til at producere Zoosporer, medens ingen har konstateret noget saadant for *Stichococcus bacillaris*.

Da mine egne Iagttagelser bekræfter BRAND's Paastand om, at *S. bacillaris* ikke har noget Pyrenoid, og KLEBS's her anførte Iagttagelser staar ganske uimodsagte, mener jeg ubetinget at maatte slutte mig til BRAND i Systematiken vedrørende Slægten *Stichococcus*. Denne Slægt kommer da efter vor Opfattelse til at omfatte Former, hvis Celler er udstyrede paa flg. Maade: Væggen tynd, Kromatoforen pladeformet, vægstillet, uden Pyrenoid; Cellekærnen midtstillet, Olie Assimilationsprodukt. Formeringen udelukkende simpel Celledeling i een Retning, hvorved kan opstaa kortere eller længere Traade.

Den eneste Art, som BRAND med Sikkerhed vil regne til Slægten *Stichococcus* er *S. bacillaris* Näg. Angaaende *S. fragilis* (A. Br.) Gay, *S. mirabilis* Lagh., *S. minor* Rabh. tør han ikke udtale sig med Bestemthed.

CHODAT omtaler 5 *Stichococcus*-arter i sit Arbejde 1909. Af disse er 2 nye (*S. pallescens* og *S. lacustris*) medens de 3 henføres til kendte Arter (*S. bacillaris, S. minor, S. mirabilis*). For disse Arter angiver han en Række Karakterer hentede fra deres forskellige Udseende og Udvikling i Kulturerne.

Vi maa saaledes regne med ialt følgende Arter af Slægten *Stichococcus*:

Stichococcus bacillaris Näg.			*Stichococcus fragilis* (A. Br.) Gay.
— *minor* -	} muligvis = *S. bac.*		— *mirabilis* Lagh.
— *major* -			— *pallescens* Chod.
			— *lacustris* Chod.

I Naturen at kende disse Arter fra hverandre er i Øjeblikket meget vanskeligt. For det første er CHODATS to Arter væsentlig karakteriserede ved deres Forhold under Renkultur. De herfra hentede Kendetegn vil jo aldrig kunne anvendes ved Undersøgelser i Naturen. Ogsaa de andre Arter er mere eller mindre ufuldkomment karakteriserede. Som Følge deraf har det ikke været mig muligt i Naturen med Sikkerhed at skelne Arterne fra hverandre. Naar jeg da i det følgende angiver *Stichococcus bacillaris*'s Forekomst her i Landet, er dertil at bemærke, at muligvis flere Arter skjuler sig under dette Navn. Selve det at kende en *Stichococcus* fra andre lignende Algeformer kan iøvrigt tit være vanskeligt nok. Ikke faa andre Alger, der kan leve paa de samme Steder, som *Stichococcus bacillaris*, har nøjagtig

den samme Cellebygning: Tynd Cellevæg, vægstillet Kromatofor uden Pyrenoid og en lignende langstrakt Celleform. Der kan saaledes være Tale om Forveksling med *Coccomyxa*, unge Celler af *Chlorella ellipsoidea* (hvor Pyrenoidet tit er meget utydeligt), Sporer af *Trochiscia* og vistnok flere andre Algeformer. (Jvf. CHODAT 1909, pl. XVIII.)

Stichococcus-arter, navnlig dog *S. bacillaris*, har været yndede Objekter for Dyrkningsforsøg, og deres fysiologiske Forhold er derfor ret godt oplyste. I alle Tilfælde kan man dog ikke med Sikkerhed gaa ud fra, at de Forskere, der har beskæftiget sig med Dyrkningsforsøgene ogsaa har anvendt tilstrækkelig Opmærksomhed og Omhu paa Bestemmelsen og Beskrivelsen af de Alger, de har arbejdet med, hvilket forøvrigt ikke alene gælder *Stichococcus*-arterne, men i det hele taget overordentlig mange af de kultiverede Algeformer.

De vigtigste af de Resultater, der er naaet ved Dyrkning af Alger, findes omtalte i O. RICHTER 1911, og saaledes ogsaa for *Stichococcus bacillaris*. Jeg har ikke undersøgt den herhenhørende meget omfattende Litteratur, men giver her en kort Oversigt over de Oplysninger, man efter RICHTER kan faa om *S. bacillaris*'s Fysiologi:

1. Kalcium er ikke noget nødvendigt Næringsmiddel. (RICHTER 1911, pag. 4.) (MOLISCH.)
2. Kalium er derimod nødvendigt og kan ikke erstattes af kemisk nærstaaende Grundstoffer. (MOLISCH) (RICHTER 1911, pag. 8).
3. *S. bacillaris* vokser udmærket i Mørke, ja producerer endog Bladgrønt, naar blot visse organiske Næringsstoffer er til Stede. Ved visse andre organiske Næringsstoffers Tilstedeværelse bliver den i Mørke farveløs, men vokser stadig videre, og i Lys antager den atter sin grønne Farve. (ARTARI) (RICHTER 1911, pag. 33).
4. Det bedste organiske Næringsmiddel for den er Glukose; men ogsaa en Række andre Kulhydrater og Glycerin kan tjene den til Næring. 0,03 % Druesukker er tilstrækkelig for den. 6 % er for meget (MATRUCHOT et MOLLIARD) (RICHTER 1911, pag. 34). Den taaler 20 % Druesukker og indtil 40 % Rørsukker (ARTARI) (RICHTER 1911, pag. 107).
5. *S. bacillaris* synes at foretrække det sure KH_2PO_4 for det alkaliske K_2HPO_4 (KOSSOWITSCH, ARTARI) (RICHTER 1911, pag. 99).
6. Efter ARTARI kan den vokse i en Næringsopløsning, som kun indeholder ialt 0,1 % mineralsk Næringsstof (RICHTER 1911, pag. 107).

Jeg har selv dyrket *Stichococcus minor* Näg. (CHOD. 1909, pag. 118—120) i Renkultur (a. R.). Jeg isolerede den i Gelatine med uorganiske Næringsstoffer (bl. a. KH_2PO_4). Senere viste det sig, at den voksede udmærket ogsaa paa Gelatine med samme uorganiske Næringsstoffer, undtagen at KH_2PO_4 var erstattet af K_2HPO_4. Materialet til Kulturerne stammede fra et Plankeværk i Lyngby, hvor Arten voksede sammen med *Pleurococcus vulg.* Men., *P. Nägelii* Chod., *Chlorella ellipsoidea* Gern.

Jeg identificerer den af mig dyrkede Art med CHODAT's *S. minor* navnlig paa Grund af, at den ikke gør Gelatine flydende. Med hvilken Ret CHODAT iøvrigt

identificerer sin Art med *S. minor* Näg. skal jeg ikke her komme nærmere ind paa, men dog blot gøre opmærksom paa, at CHODAT's (og min egen) Art har en noget større Celletykkelse, end man sædvanligt plejer at tildele *S. minor* Näg.

I en ung Kultur paa Agar med uorganiske Næringsstoffer (PRINGSHEIM 1912) og Glukose viste det sig, at Cellerne indeholdt de for *S. minor* karakteristiske Oliedraaber.

Stichococcus bacillaris Näg.
Nägeli 1849, pag. 76. Tab. IV G.

Angaaende nærværende Arts Forekomst i Danmark foreligger der kun meget sparsomme Oplysninger. I WARMINGS „Strandvegetationen" (1906, pag. 25) findes den omtalt blandt de kalkborende Alger fra Stevns Klint.

Jeg har ganske vist ogsaa truffet den her; men den borede ikke i Kalken, men dannede sammen med Diatoméer og andre Grønalger et Overtræk over Stenen.

Stichococcus bacillaris synes at ynde svagt Lys, eller vel rettere, her er den fri for Konkurrenter og kan derfor udvikle sig frit. Endvidere synes den at holde af at vokse paa trøsket Ved og andre døde, henraadnende Plantedele. Sjældnere finder man den paa fritstaaende Træers Stammer eller unge Kviste eller paa Sten og Mure, da oftest i stærk Skygge. Ogsaa paa Jord har jeg fundet den.

Mørk, tæt Skov:

1. paa levende Træstammer:
   Picea: Tokkekøb Hegn, Kongeskov (Stevns).
   Betula: Asserbo Plantage, Højeruplund.
   Pinus: Melby Overdrev, Rude Skov.
   Fagus: Møens Klint, Ry Mølleskov.
   Tilia: ved Ry Mølle.
   Corylus: Kirkeskov (Stevns).
2. paa udgaaede Træer, Træstubbe eller andre raadnende Plantedele: Tokkekøb Hegn (2 Steder), Kongeskov (Stevns), Køge Aas, Møens Klint (4 Steder).
3. paa Sten: Rude Skov.

I stærk Skygge: Mur i Storehedinge, Plankeværk ved Prinsessestien (herfra den dyrkede *S. minor*).

Mere fritstaaende Træer: *Acer* (ung Kvist) fra Møens Klint, *Populus* ved Vej (Stevns) i Barkens Furer.

Straatag i Højerup.

Jord: Tokkekøb Hegn, Asserbo Plantage, Hammershus Ruin.

Stichococcus mirabilis Lagh.
Tab. II, fig. 35—37.

Fra en lille Træstub ovenfor Møens Klint ved Liselund isolerede jeg en *Stichococcus*-form, der viser ret stor Overensstemmelse med *S. mirabilis* Lagh. efter CHODAT's Beskrivelse af sine Kulturer af denne Form (1909, pag. 118—120).

Allerede paa Overfladen af Spredningsagaren dannede den de karakteristiske *Hormidium*-lignende Kolonier, bestaaende af tynde (ca. 3—5 μ tykke) Traade, der let deles i de enkelte Celler, men dog har betydelig større Sammenhængskraft, end de Celletraade, der dannes af *Stichococcus bacillaris*. Hver Celle indeholder en vægstillet, bøjet Pladekromatofor uden Pyrenoid. Jeg dyrkede den derefter paa Agar med uorganiske Salte (Pringsheim 1912) og i disse Kulturer fremkom først saadanne Celletraade, som beskrevet; men efter 6 Maaneders Kultur var der kun faa normale Celler, men derimod mere eller mindre omdannede Involutionsformer, som tab. II, fig. 35—37 viser. Kromatoforen er ofte delt i flere, Cellerne mere langstrakte, undertiden opsvulmede og flerkærnede. Endvidere er de alle opfyldt af større eller mindre Oliedraaber.

Nærværende Form overensstemmer altsaa med *St. mirabilis* Lagh. i 1) det makroskopiske Udseende af Kolonierne paa Agar, 2) Involutionsformerne paa samme Medium, men adskiller sig efter Chodat's Beskrivelse fra den ved sine kortere og tykkere Celler (normalt: Længde 11—12 μ, Tykkelse 3—5 μ).

Disse Dimensioner er imidlertid i Overensstemmelse med, hvad Lagerheim selv angiver for Arten (Wittr. et Nordst. Alg. exsicc. Lund 1903, pag. 22). En Undersøgelse af selve Exsiccatet (Nr. 1087) viste mig, at Cellernes Form heri habituelt meget ligner de af Chodat (1909, pl. XX B) afbildede.

Der kan da formodentlig ikke rejses nogen Indvending mod Crodat's Anvendelse af Navnet *S. mirabilis* Lagerh., og jeg mener mig ogsaa berettiget til at identificere den af mig dyrkede Form med samme Art[1]).

I den Prøve, som dannede Udgangsmaterialet for den Spredning, hvorved jeg fik Arten isoleret, var det mig ikke muligt senere at genkende Arten med Sikkerhed, lige saa lidt som jeg har kunnet genfinde den andre Steder i Naturen. Angaaende Artens Forekomst her kan jeg altsaa kun oplyse, at den stammer fra en lille Træstub ovenfor Møens Klint.

Hormidium Kütz. (1843).

Angaaende Slægten *Hormidiums* Begrænsning slutter jeg mig nøje til F. Brand (1913). I dennes Afhandling findes ogsaa en Fremstilling af, hvor megen Strid og Uenighed, der gennem Tiderne har hersket angaaende denne og nærstaaende Slægters indbyrdes Forhold og Begrænsning.

Ligesom Brand mener ogsaa jeg, at man vel endog vanskelig kan holde *Hormidium*-slægten adskilt fra *Ulothrix*. I den vegetative Bygning er der ingen Forskel. Kun med Hensyn til Sporulationen er der en Forskel, der muligvis vil vise sig at være gennemgribende, idet *Ulothrix*-arterne danner mange Sværmesporer i hver Celle, *Hormidium flaccidum* derimod oftest kun een (f. Eks. Wille 1912, pag. 449, Tafl. 14, fig. 7, 8).

[1]) Heri er jeg yderligere bleven bestyrket, idet jeg i en ung Kultur paa Agar med uorganiske Næringsstoffer (Pringsheim) og Glukose (det samme Medium som Chodat har anvendt) har fundet mange Celler netop ganske svarende til de af Chodat afbildede.

Af rent praktiske Grunde opretholder jeg her Slægten *Hormidium*, af hvilken jeg skal omtale de kendte Arter *H. flaccidum* Kütz. og *H. crenulatum* Kütz. samt en ny, som jeg vil kalde *H. mucosum* n. sp., der formentlig hidtil er bleven henregnet til *H. flaccidum*.

Hormidium flaccidum Kütz.

Ul. flaccida Kütz. 1849, pag. 349. Gay 1891, pag. 59. *Stichococcus fl.* Hazen 1902, pag. 164.

Til *Hormidium flaccidum* henregnes traadformede Grønalger, som vokser paa Jord eller andet Substrat, hvor deres Traade almindeligst danner tæt vævede Overtræk. Cellerne har tynde Vægge, er i Almindelighed svagt opsvulmede, 5—12 μ (efter Gay 6—14 μ) tykke, $^1/_4$—2 Gange saa lange. Kromatoforen pladeformet, vægstillet, med et stort Pyrenoid.

Formering dels ved Zoosporer med Øjeplet, hvoraf dannes een i hver Celle, dels ved at Traadene adskilles i de enkelte Celler.

Da man, som tidligere omtalt, ikke kan anvende Traadenes Dissociationsgrad som systematisk Kendetegn, har det ikke været mig muligt at holde Gay's *Stichococcus dissectus* ude fra *H. flaccidum*. Den eneste reelle Forskel, der kan paapeges mellem de 2 Arter, er deres forskellige Maade at opføre sig paa, naar de kultiveres i Vand (Gay 1891, pag. 62—63).

Ved en Undersøgelse som denne, kan en saadan Artskarakter slet ikke, eller i hvert Fald kun i enkelte Tilfælde, konstateres, og jeg er da her nødt til at slaa de to nævnte Arter sammen til een: *Hormidium flaccidum*.

Umuligt kan det heller ikke siges at være, at den nævnte Forskel mellem Gay's to Arter ved en nøjere Undersøgelse kan vise sig at bero paa en Tilfældighed, idet Gay's Undersøgelser paa dette Omraade er gjort paa en temmelig grov Maade, uden at særlige Forholdsregler er trufne til at holde fremmed Indflydelse borte.

Klebs har (1896, pag. 326) omtalt to Arter af Slægten *Hormidium*, væsentlig adskilte ved den forskellige Maade, hvorpaa de forholder sig ved Dyrkning i Næringsvædske. *H. nitens* danner en silkeglinsende, sammenhængende Hinde paa Overfladen af Vædsken, medens *H. flaccidum* danner vatagtige Masser paa Bunden af Kulturglassene. Endvidere danner *H. flaccidum* let Sværmesporer, *H. nitens* kun sjældent.

Imidlertid har senere Gerneck (1907, pag. 256) dyrket *H. nitens* (han kalder den *Stichococcus subtilis*), og han finder, at efter længere Tids Kultur i Næringsvædske mister den Evnen til at danne den karakteristiske Hinde paa Vædskeoverfladen, men forholder sig som en *H. flaccidum*. Først ved at dyrkes paa Sand eller Jord genvinder den Evnen til Hindedannelse. Dette synes i høj Grad at svække Betydningen af dette Forhold som systematisk Kendetegn. Thi hvem borger for, at Klebs ikke har dyrket to forskellige Former af samme Art, hvoraf den ene tilfældigvis har vokset under saadanne Betingelser, inden han fik den i Kultur, at den har mistet Evnen til Hindedannelse, medens den anden har vokset under saadanne Forhold, at den har bevaret denne Evne. Muligvis vilde fortsatte Dyrkningsforsøg paa forskelligt Medium have vist, at hans *H. flaccidum* kunde danne Hinde og *H. nitens* undlade det.

Ganske vist angiver nu GERNECK en hel Række Smaaforskelligheder mellem sin *Stichococcus subtilis* og *S. flaccidus*; men de synes mig at være saa smaa, at de i hvert Fald vanskelig vil kunne benyttes i Praksis til en Adskillelse af de to Arter, og i Virkeligheden er de maaske blot tilfældige Smaaforskelligheder, som man meget let vil finde i Kulturer selv af samme Art.

Jeg mener da, at der vel kan være nogen Sandsynlighed for, at der i Virkeligheden kun er een Art, men at KLEBS og GERNECK har antaget tilfældige Vækstformer af samme Art som særegne Arter. I hvert Fald mener jeg, at *Hormidium nitens* ikke kan opretholdes som særlig Art paa det foreliggende Grundlag.

Hormidium flaccidum er ligesom *Stichococcus bacillaris* ofte bleven dyrket i mere eller mindre rene Kulturer. Af Betydning er navnlig KLEBS's Undersøgelser over Betingelserne for Zoosporedannelsen og Celletraadenes Dissociation. (KLEBS 1896, pag. 326 ff.)

Han finder, at Zoosporer dannes:

> 1) Ved Overførelse fra Næringsopløsning til rent Vand og Mørke. 2) Ved Overgang fra fugtig Luft til Vand. 3) Undertiden blot ved Overgang fra Lys til Mørke.

For hans *H. nitens* kan han ingen Regel finde for Zoosporedannelsen. Betingelserne for Celletraadenes Spaltning finder han at være:

> 1) Næringsmangel. 2) Mangel paa Fugtighed.

Flere Forskere har endvidere beskæftiget sig med det Spørgsmaal, om *H. flaccidum* hører til de Alger, der kan undvære *Ca*, og ved MOLISCH's (1895) og BENECKES (1898) Undersøgelser kan det nok betragtes som godtgjort, at den kan det, selv om KLEBS (1896, p. 336) er kommet til et andet Resultat. De af denne anvendte Methoder staar nemlig i Henseende til Nøjagtighed og Omhu langt tilbage for hines.

BENECKE har endvidere (1898, pag. 86) paavist, at *H. flaccidum* trives lige godt i svagt sur og i svagt alkalisk Næringsvædske, vel at mærke, naar Belysningen ikke er meget intensiv.

Er den det, viser det sig, at Algen klarer sig meget bedre i den alkaliske end i den sure Vædske, hvor den hurtig afbleges, dør og synker til Bunds.

H. flaccidum hører til de ret almindelige aërofile Alger, men er næppe en af de mest tørhedstaalende. Oftest finder man den paa Jord mellem Mosprotonema eller *Vaucheria*, undertiden ogsaa alene dannende filtede Overtræk paa Jorden. Den synes at ynde rigeligt organisk Stof.

Paa Straatage findes den næsten altid. Kun paa 1 af de 17 Straatage, hvorfra jeg har indsamlet Alger, fandtes den ikke.

> Klipper (mellem Mos og andre Alger): Almindingen, Rø Plantage.
>
> Jord: Rø Plantage, Plantagen syd for Nexø, Vej ved Dynddalen (Bornholm), Storehedinge, Møens Klint, Skoven ved Ledreborg, Borchs Collegiums Have, Melby Overdrev, Tibirke Mose.
>
> Træstubbe (og andre raadnende Plantedele): Liselund (2 Stubbe), Møens Klint.

Træstammer (i Reglen kun allernederst paa dem): *Pinus* i Strandskoven ved Køge, *Fagus* paa Møens Klint, *Populus* ved Sveibæk St.
Mur (fugtig): Storehedinge.
Granitsten i Granskov: Rude Skov.

H. mucosum n. sp.

Under min Syslen med *Hormidium*-former blev jeg opmærksom paa, at visse af disse ved Behandling med Klorzinkjod eller Kalihydrat viste den Ejendommelighed, at det ydre Væglag bulnede stærkt ud eller helt opløstes. Det viste sig dernæst, at det indre, faste Væglag farvedes violet af Klorzinkjoden, medens det udbulnede Lag forblev ufarvet. Skillevæggene mellem de enkelte Celler viste sig ligeledes faste og farvedes ved Behandlingen; ofte ses nogle af dem efter Udbulningen at rage lidt frem over Traadens faste Overflade. (Figur 21, 22 *b*.) Tydeligst fremtraadte det udbulnede Lag paa de Steder af Traadene, hvor der sad Snavs. Efter Behandlingen med Reagenserne saa man nemlig dette skilt fra Væggen ved et klart Mellemrum.

Fig. 21. *Hormidium mucosum* n. sp. behandlet med Kalihydrat. (Forst. 560 G.)

Dette bragte mig da til at forsøge at gøre Fænomenet tydeligere ad kunstig Vej, og det viste sig, at følgende Methode gav de smukkeste Resultater:

Algerne anbragtes i en tynd Tushemulsion paa Objektglas og dækkedes af et Dækglas. Ved Randen af dette tilsattes en Draabe Klorzinkjod, som sugedes ind under Dækglasset ved Hjælp af et Stykke Filtrerpapir. Dette foretoges paa Mikroskopets Objektbord samtidig med, at jeg igennem Mikroskopet holdt stadigt Øje med Algetraadene. I det Øjeblik, Klorzinkjoden naaede til disse, slog Tushpartiklerne sig ned til nogenlunde sammenhængende Lag paa deres Overflade (idet Vædsken bringer Tushen til, om jeg saa maa sige at „løbe sammen"); men efter ganske kort Tids Forløb blev de med Voldsomhed fjærnet et Stykke derfra igen, idet Udbulningen foregik.

Af en nærmere Undersøgelse af Sagen fremgik det, at ikke alle Hormidier viste denne Udbulning, og at de, der viste den, ogsaa i andre Forhold afveg fra de første.

Disse svarer ganske til de almindelige Beskrivelser af *Hormidium flaccidum* og er allerede omtalte. For de andre mener jeg mig berettiget til at opstille en ny Art, som jeg vil kalde *H. mucosum* n. sp.

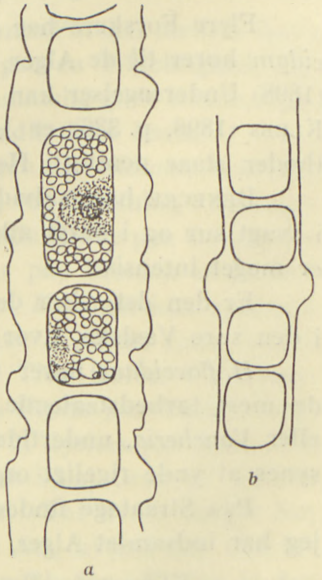


Fig. 22. *Hormidium mucosum* n.sp. *a* levende Celletraad (Celleindholdet kun tegnet i 2 af Cellerne). *b* lignende Celletraad efter Tilsætning af Klorzinkjod (Celleindholdet udeladt). (Forst. 1100 G.)

Af denne kan jeg give følgende Beskrivelse: Grønalger, hvis ugrenede Traade danner filtede, i tør Tilstand lyst grønne Overtræk paa Jord. Cellevæggene tykkere end hos *H. flaccidum*, ofte med en uregelmæssigt vortet og takket Overflade. Den bestaar af to Lag, et indre af Cellulose, et ydre som ved Klorzinkjod eller Kalihydrat bulner stærkt ud eller helt opløses. Cellens indre Bygning er ganske som hos *Hormidium flaccidum* (tab. III, fig. 38); ofte er meget rigelig Olie til Stede. Traadene dissocieres ikke i de enkelte Celler paa samme Maade som hos *H. flaccidum* ved Opløsning af Midtlamellerne. Derimod ser man i Præparaterne ofte Stumper af Traadene dannede paa den Maade, at disse er knækket over midt paa en Celle, saaledes at den itubrudte Celles to Væghalvdele paa de to Traadstykker sidder som rørformede Forlængelser af dem. Hvorvidt Traadene ogsaa sønderdeles paa denne Maade i Naturen, og hvorvidt Traadstykkerne kan tjene til Artens Formering, ved jeg ikke. Traadenes Tykkelse er gennemgaaende noget betydeligere end hos *H. flaccidum*, nemlig 8,0—19,3 μ.

Undertiden finder man af denne Art Former med stærkt fortykkede Cellevægge. Cellerummene er da gerne mere eller mindre afrundede og opfyldt af større eller mindre Oliedraaber, medens Traadens Overflade snart er meget uregelmæssigt vortet og takket, snart er næsten glat eller med smaa Indsnit ud for Midten af hver Celle. Formentlig repræsenterer disse Exemplarer ikke nogen særlig Art eller Varietet, men de har kun faaet særlig tykke Vægge paa Grund af de ydre Forhold, maaske ved langvarig Tørke eller lignende; men herom kan jeg ikke sige noget nærmere.

Disse afvigende Former kan minde meget om *H. crenulatum;* men man kender dem let fra denne bl. a. ved Forholdet overfor Klorzinkjod, idet *H. crenulatum* ikke viser nogen som helst Udbulning, men dens Væg farves stærkt violet helt igennem ved Behandling med dette Stof.

I tab. III, fig. 39 har jeg afbildet de to Ender af een og samme Traad, der i den ene Ende nøjagtigt havde *H. mucosums* sædvanlige Udseende, i den anden derimod det afvigende Udseende. I tab. III, fig. 40 a og b, har jeg afbildet en lignende Traad før og efter Behandling med Klorzinkjod. Fig. 22 a og b endelig forestiller en Form med stærkt fortykkede og udadtil stærkt uregelmæssige Vægge, før og efter Behandlingen med Klorzinkjod.

H. mucosum har jeg dyrket i Renkultur. Jeg isolerede den paa en Agarplade med uorganisk Næring (Pringsheim 1912) og dyrkede den videre i Reagensglas med samme Medium. Heri dannede den en grøn Koloni af ganske samme Udseende, som dem *H. flaccidum* danner. Efter ca. 1 Maaneds Kultur viste de kraftigt voksende Traade tydeligt Klorzinkjod-Reaktionen. Efter 5 Maaneders Kultur var Væksten i det væsentlige ophørt, og Traadene viste sig stærkt krummede og snoede, ligesom Væggene var bleven tykkere. Klorzinkjod bevirkede nu ingen Udbulning af Væggen, formentlig fordi det ydre Væglag var bleven opløst under Kultiveringen[1].

[1] *H. flaccidum* viste i en endnu ældre Kultur paa samme Substrat ikke nogen Antydning til Fortykkelse af Væggen.

Denne Art har jeg kun fundet paa Jord af forskellig Slags.

Lerjord: Helligdomsklipperne ved Rø (hvor den dannede udstrakte grønne Tæpper), Rø Plantage (2 Steder), Ledreborg, Gudhjem, Gærde ved Asserbo Ruin.

Sand: Sandvig, Nexø, Aarsdale.

Mose- og Morjord: Melby Overdrev, Tibirke Mose (2 Pr.).

Skovskrænter: Furesøen, Farum Sø.

Hormidium crenulatum Kütz.

Nærværende Art har indtil den nyere Tid været saa daarligt kendt, at CHODAT i 1902 (CHOD. 1902, pag. 344) kan sige om den: „filaments simples ou bisériés de mème diamètre que ceux du S. murale, dont il paraît à peine distinct et n'en constituer qu'une variété".

Arten er oprindelig opstillet af KÜTZING og i Species Algarum 1849 giver han den flg. Diagnose: „*Ulothrix* pallide viridis, mucosa, diam. $^1/_{180}$—$^1/_{150}$‴, articulis extus subtiliter crenulatis, subhirtis, geminatim approximatis, diametro æqualibus vel duplo brevioribus".

GAY (1888, pag. 72) henfører Arten til Slægten *Schizogonium* paa Grundlag af Studiet af Exsiccaterne i RABENHORST's (Alg. No. 615) og WITTR. et NORDSTEDT's (Nr. 637) Samlinger.

GAY fastholder senere (1891, pag. 88) denne sin Opfattelse, og trods HANSGIRG's Protest vinder denne Opfattelse Tilslutning hos de fleste Algologer i den følgende Tid. Hos GAY finder man iøvrigt vistnok den eneste nogenlunde vellignende Afbildning af Arten, nemlig i GAY 1891, pl. XIII, fig. 131.

CHODAT's ovenfor citerede Bemærking til Arten fik mig til at interessere mig noget mere for den, og $^{17}/_6$ 1912 var jeg saa heldig paa nogle Fyrretræer i Strandskoven ved Køge at finde en Form, som jeg straks antog maatte være *Schizogonium crenulatum* Gay. Imidlertid fik jeg mangfoldige Tvivl om, at det virkelig var den rette Art, jeg havde for mig; men ved Sammenligning med de ogsaa af GAY benyttede Exsiccater kunde jeg dog fastslaa Identiteten. Ikke alene var Væggens Struktur og Reaktion overfor f. Eks. Klorzinkjod den samme, men det lykkedes mig efter Opblødning i Vand og Hærdning i Alkohol ved Hjælp af Kromalundioxyhæmateïn (HANSEN) at fuldføre en Kærnefarvning af Materialet fra WITTR. et NORDSTEDT's Exsiccat, som ganske var overensstemmende med den, jeg ved samme Methode kunde frembringe paa mit friske Materiale. Ved denne Lejlighed var det mig imidlertid meget paafaldende, at der ikke var mindste Antydning af noget Pyrenoid at se i Cellerne, og heller ikke ved at behandle det friske Materiale med Jod kunde et saadant ses. Dette bragte mig til i høj Grad at tvivle om GAY's Resultaters Rigtighed. Imidlertid fremkom paa dette Tidspunkt af mine Undersøgelser en Afhandling af BRAND (1913), hvori der netop gøres opmærksom paa denne Fejltagelse af GAY. Jeg kan altsaa paa Grundlag af mine egne Studier ubetinget bekræfte BRAND's Paastand om, at nærværende Art ikke har sin Plads i Slægten *Schizogonium*, men

snarere i Slægten *Ulothrix* eller *Hormidium*, idet den har en Kromatofor uden Pyrenoid. Man kan let tænke sig GAY's Fejltagelse kommet i Stand paa den Maade, at han efter Farvningen af det daarligt fixerede Materiale har antaget Kærnen for at være et Pyrenoid.

Imidlertid viser mine Exemplarer af Arten noget andet og mere, end BRAND har fundet, og i flere Henseender har BRAND misforstaaet denne Alges Bygningsforhold. Om Kromatoforen udtaler han sig som følger; „Das parietale Chlorophor ist dicker und erheblich gröszer als bei *H. flaccidum*, bedeckt immer die ganze Zellwand und enthält kein Pyrenoid".

Dette er nu ikke ganske rigtigt, selv om jeg, som nævnt, kan bekræfte, at Pyrenoid ikke findes. Iøvrigt udviser mit Materiale, at Kromatoforen ofte langt fra er saa simpel i sin Bygning, som BRAND antager.

Benytter man ikke særlig stærk Forstørrelse, og er der kun lidt Olie i Cellerne, vil man faa et Billede, der svarer til BRAND's (loc. cit. Abb. 1, II), hele Cellen tilsyneladende opfyldt af en kornet, grøn Masse med et lysere Parti i Midten. Det er, mener BRAND, dette lysere Omraade, som GAY har opfattet som et Pyrenoid, medens BRAND opfatter det som et centralt, plasmafyldt Rum. Anvender man imidlertid Olieimmersion, opdager man, at Kromatoforen har en lappet Form (tab. III, fig. 41), og at Rummet i Virkeligheden ikke ligger centralt, men ude til Siden, og heri findes en stor blæreformet Kærne, der ofte kan ses i levende Tilstand. Tilsætning af Jod gør Kromatoforens og Kærnens Forhold yderligere klar og let synlig. (Tab. III, fig. 44.) Kromatoforen farves herved lidt brunlig og indeholder aldrig Stivelse. I Kærnen fremtræder en tydelig Nucleolus. Smukke Farvninger af Celleindholdet har jeg frembragt ved efter Fixering i Kromeddikesyre at farve med Kromalundioxyhæmateïn (HANSEN) og Eosin. (Tab. III, fig. 42.)

Paa de Exemplarer, jeg har fundet i Naturen, er Kromatoforens Forhold ofte temmelig vanskelige at blive klar over, da Cellerne i Reglen er opfyldte af større Oliedraaber, og Væggene er meget tykke og uregelmæssige.

Cellevæggens Bygning hos denne Art mener jeg, BRAND ret væsentlig har misforstaaet. Navnlig kan jeg ikke godt gaa med til at antage, at de tykke Skillevægge mellem nogle af Cellerne skulde skyldes afdøde Celler, hvis Lumen er bleven trykket sammen ved Nabocellernes Turgescens (se BRAND 1913, Abb. 2 n, n). Ganske vist kunde GAY's ovenfor citerede Figur tyde paa noget lignende; men i Teksten nævner han intet om, at disse fortykkede Vægpartier maa opfattes som afdøde, sammenpressede Celler, og i sin tidligere Afhandling (GAY 1888, pag. 72) omtaler han dem som „épaississements intercalaires des cloisons transversales, épaississements qui rappellent ceux des Microspora".

Ganske vist træffer man af og til afdøde Celler, hvis Cellerum er mere eller mindre sammenpresset; men de allerfleste af de „meniskusförmige ausdauernde Körper", som BRAND omtaler, er opstaaede paa en ganske anden Maade.

Efter mine Iagttagelser maa jeg give følgende Skildring af Vægbygningen:

Væggen er meget tyk og tydelig lagdelt. Omkring hver Celle ses et fastere

Vægparti, hvori Striberne danner sluttede Ringe. (Se tab. III, fig. 46.) Men mellem Cellerne, eller mellem to og to af dem, findes tykke Skillevægge, hvis Lagdeling synes at antyde, at Lagene oprindelig naaede helt rundt om de tilstødende Celler, men at den udadvendende Del af Lagene nu er opløst, saa at kun den Del af dem, som laa beskyttet inde mellem Cellerne, har kunnet holde sig. Et forslimet Yderlag, der saa ud som BRAND's Abb. 2, fig. II, har jeg aldrig set. Klorzinkjod farver hele Væggen stærkt blaaviolet, uden at der sker nogen Udbulning af nogen Del af den. Kalihydrat gør Væggen klarere, og Klornatron opløser den helt ved Opvarmning. Dette gælder de Former, jeg har truffet fritlevende i Naturen.

For imidlertid nærmere at studere navnlig Væggens Forhold har jeg anlagt forskellige Kulturer, jeg nu skal omtale:

Et lille Stykke Bark med et ca. 1 mm. tykt Lag af *Hormidium crenulatum*, indsamlet $^{12}/_{10}$ 1912 i Rø Plantage (Bornholm), anbragtes i en Glasdaase med lidt Vand, saa at Algelaget stadig var fugtigt, uden at det dog var dækket af Vandet. Allerede efter en Maaneds Forløb viste der sig forskellige Forandringer med Algen. (Tab. III, fig. 43.) 1) Olien i Cellerne var forsvundet næsten helt, og Cellebygningen derfor meget lettere at undersøge. 2) De fleste Celler havde strakt sig noget og saa anderledes livskraftige og smukt grønne ud end tidligere; men 3) endvidere var der begyndt at indtræde forskellige Processer med Væggen, som antydede en begyndende Dissociation af Traadene. Det syntes, som om kun den tidligere omtalte fastere Vægdel omkring hver Celle skulde blive tilbage, medens Resten, deriblandt ogsaa de fortykkede Skillevægge, begyndte at opløses. I den følgende Tid skred denne Proces videre (tab. III, fig. 44 a, b, c), og efter ca. $^1/_2$ Aars Forløb fandtes kun faa Cellekomplexer, der kunde fortjene Navn af Traade. En af de mest tydelige Traade har jeg afbildet tab. III, fig. 45. Iøvrigt fandt jeg væsentlig Celler, der laa enkeltvis eller 2 og 2 sammen. Karakteristisk for disse enlige Cellers Vægge var endnu, at de gerne paa et eller andet Sted havde en Fortykkelse. (Se tab. III, fig. 44 c). Ofte fandt jeg disse Celler indhyllede i en Gelé, der muligvis repræsenterede den opløste Cellevæg.

$^{28}/_1$ 1913 tegnede jeg med en Podenaal, som lige havde berørt Algelaget i den fugtigt opbevarede Prøve af $^{12}/_{10}$ 1912 flere Streger paa Overfladen af Agar med uorganiske Næringsstoffer (svagt alkalisk Reaktion). (Lignende paa Gelatine med uorganiske Næringsstoffer (svagt alkalisk Reaktion) gav negativt Resultat).

$^{28}/_3$ 1913 var der foruden Svampe og Bakterier kommet grønne Kolonier til Syne. Disse viste sig for største Delen at bestaa af *H. crenulatum*, og at det virkelig var den, var tydeligt at se derpaa, at Cellevæggene af afdøde Celler af de oprindelige Traade endnu fandtes i Forbindelse med de udvoksede kraftige Traade. Flg. 3 Former af Arten fandtes:

1) Regelmæssige Algetraade med omtr. cylindriske Celler, med smukt udviklede Kromatoforer og tydelig Cellekærne, uden større Oliedraaber og med tynde Vægge. Disse Traade var betydeligt tykkere end de fritlevende Traade af denne Art. (Tab. III, fig. 47.) I disse Traade saas tydeligt Kromatoforen

med et Udsnit i den ene Side, i hvilket man i Reglen saa Kærnen som en rund, klar Blære.

2) *Pleurococcus*-lignende Cellegrupper, ligeledes af usædvanligt store Celler. (Tab. III, fig. 48.)

3) Involutionsformer. Traade sammensatte af store, opsvulmede, oliefyldte Celler, i hvilke Kromatoforen i Reglen var stærkt degenereret. (Tab. III, fig. 49).

En Diagnose af *Hormidium crenulatum* Kütz. maa da blive omtrent som følger:

Ugrenede Celletraade 9—18 μ tykke, i hvilke Længdedelinger af Cellerne forekommer.

Cellerne mere eller mindre afrundede, med lagdelt, tyk Væg. Skillevæggene mellem Cellerne af forskellig Tykkelse, ofte saaledes, at Cellerne to og to er adskilte af tynde Vægge. Skillevæggene tilbøjelige til at opløses, hvorved Cellerne adskilles fra hverandre, paa Overfladen ofte uregelmæssigt riflede.

Cellen med et kornet, ofte af Oliedraaber opfyldt Vægplasma, hvori en stor Nucleus med tydelig Nucleolus. En meget tyk, pladeformet, uregelmæssig lappet Kromatofor uden Pyrenoid og uden Stivelse.

Assimilationsprodukt: Olie.

Formering: 1) Dissociation af Traadene.
2) Dannelse af Aplanosporer.

Jeg har kun fundet denne Art paa Barken af forskellige Træer. Hansgirg f. Eks. angiver (1886, pag. 64) at have fundet den ogsaa paa fugtige Mure og Jord. Den Mulighed er vel ikke udelukket, at der her kan foreligge en Forveksling med *H. mucosum*.

Pinus: Strandskoven ved Køge, Rude Skov, Randbøldal, Rø Plantage, Silkeborg.
Fagus: Ledreborg, Grejsdalen, Grib Skov.
Betula: Rude Skov.
Populus: Grejsdalen.

Fam. Prasiolaceæ. (Blastosporaceæ).

Prasiola Ag. (1821).

Under dette Slægtsnavn forener man vistnok bedst en Del Arter, der oprindelig er henført til 3 Slægter: *Prasiola*, *Schizogonium* og *Hormidium* (Wille 1909, pag. 74). Ved Arbejder af Gay (1891) og Imhäuser (1889) er det paavist, at Arterne rimeligvis alle kan antage det for de tre nævnte Slægter karakteristiske Udseende, nemlig

for *Prasiola* — Bladformen.
for *Schizogonium* — Baandformen.
for *Hormidium* — Traadformen.

Endvidere kan det vel anses for at være tvivlsomt, om selv de nævnte Forskeres Arter i Virkeligheden alle lader sig opretholde. Ligheden mellem disse Arter

indbyrdes er i al Fald overordentlig stor, og de Mærker, som maa bruges til Adskillelsen meget lidt distinkte.

Prasiola crispa (Lightf.) Menegh.

Gay 1891, pag. 86. Chodat 1902, pag. 342.

Denne Art kan i *Hormidium*-formen i Virkeligheden kun skilles fra den efterfølgende Art ved Forekomsten af Rhizoïder. Som „*Prasiola*" har jeg aldrig selv fundet den; men i Bot. Musæums Algeherbarium foreligger en Del Indsamlinger netop af denne Form, der aabenbart har tildraget sig Botanikernes Opmærksomhed stærkere end de andre Former.

Forekomst:

Prasiola-formen: Paa Jord og Straatage. Ved Apotheket i Hannherred (leg.?). Helsingør (leg. V. A. Poulsen).

Paa Straatage i Jylland (Prof. Hornemann). Øen Egholm i Limfjorden (Herb. Rostrup).

I Herb. Lyngbye findes en Prøve, mærket: „in terra et saxis, trabibusque villæ Skielling ad pedem rupis Skielling" 18. Juni 1817.

Hormidium-formen: Ved Foden af Landevejstræer: Rø, Fredensborg, Lyngby. Fjældvæg i Gudhjem.

Endvidere omtales Arten som forekommende almindeligt paa Straatage paa Anholt (O. Paulsen 1898, I. P. Jacobsen 1879).

Lyngbye (1819, pag. 32) skriver: „Habitat in tectis stramineis Jutlandiæ vulgaris. Prof. Hornemann".

Prasiola muralis (Kütz.) Wille.

Schizogonium murale Gay 1891, pag. 87. Chodat 1902, pag. 343. Wille 1909, pag. 74.

Denne Art finder jeg langt hyppigere end den foregaaende:

Jord: Kirkegaard i Højerup og Storehedinge.

Stengærde: Sorgenfri.

Nederst paa Træstammer, i Reglen Landevejstræer: Gammelkøgegaard (*Acer*), Sandkroen ved Asserbo, Klinteby v. Nexø (*Populus*), Storehedinge, Holte (*Ulmus*), Ry (*Populus*), Grejsdalen.

Træstammer iøvrigt: Charlottenlund (*Fagus*, Bot. Mus. Herb.), Storehedinge (*Ulmus* og *Tilia*), Lyngby (*Ulmus*), Holte (*Fagus*), Sveibæk St. (*Populus*).

Straatage: Storehedinge, Sveibæk, Sindbjerg (Juul Sø), Højris, Høgdal (Vejle), Hansted Kro.

I Bot. Mus. Herb. findes endvidere en Prøve mrkt. „Hofmansgave. C. R." (= Caroline Rosenberg ?)

Prasiola furfuracea (Fl. dan.) Menegh.

Imhäuser 1889, pag. 266, 287. Gay 1891, pag. 85. Chodat 1902, pag. 343.

Chodat (l. c.) betragter denne Art som en Form af *P. crispa*. Da jeg ikke selv har haft Lejlighed til at undersøge den i levende Tilstand, ser jeg mig ikke i Stand

til at danne mig nogen personlig Mening om Spørgsmaalet, men retter mig efter, hvad de nyere Algologer sædvanlig mener om det, nemlig at *P. furfuracea* er en særlig Art. I Bot. Mus. Herb. findes en Del Indsamlinger af denne Art. De fleste af disse stammer fra Hofmansgave uden yderligere Angivelser, hverken om Lokalitet eller om hvem, der har indsamlet Materialet.

De øvrige Prøver stammer fra:

1. Søthorup Apothek (Haslev) Stentrappe (leg. Rützou).
2. „In rupibus ad Frederiksværn."

Endvidere har jeg mundtlig faaet meddelt, at den i sin Tid skal have vokset paa den Botaniske Musæumsbygning. Men herfra er den forsvunden.

Lyngbye (1819, pag. 32) skriver om dens Forekomst: „Habitat ad parietes ligneos umbrosos, et saxa terræ contigua, prædii Hofmansgave Fioniæ", og i hans Herbarium findes flere Indsamlinger fra denne Lokalitet og andre, nemlig:

1. „sub stillicidio (Tagdryp) aulæ Hofmansgave".
2. „ad lapides & trabes in aula Hofmansgave 1815".
3. „ad Giesing".
4. „21. Februar 1826 under Tagdryppet paa Stene uden for Havedøren i Gies. Præstegaard.

Fam. Trentepohliaceæ.

Trentepohlia Martius 1817.

Trentepohlia aurea (L.) Martius.

Hariot 1890, pag. 192. Collins 1909, pag. 316.

Omtales fra Danmark allerede af Lyngbye (1819, pag. 134), der angiver dens Udbredelse saaledes: Habitat in sylva Fredericksdalina Sellandiæ, Müller. — Ad muscos in udis Hindsholm Fioniæ, Hofmann Bang.

I Lyngbye's Herbarium finder man flere Exemplarer samlede i Hindsholm paa Sten og Mosser. Under Navnet *Conferva pulvinata* findes den ogsaa mærket

„ad palos in lacu Fuursøe" og
„ad palos in balneo Lyngbyari".

I Bot. Musæums Herbarium findes den i Indsamlinger fra:

1. Møens Klint (Jydelejet) $^{13}/_{6}$ 1909 (C. H. Ostenfeld).
2. Bornholm.
3—4. Blottede Granrødder og Stene i Ledreborg Slotshave (Rostrup, V. A. Poulsen).
5. Sorgenfri (ad ligna inundata in sylva).

Endvidere kan jeg omtale, at den findes paa store Sten ved Bredden af Furesøen ved Kollekolle (L. Kolderup Rosenvinge). Jeg selv har fundet den paa Betula i Skoven syd for Silkeborg.

Den hører aabenbart ikke til de almindelige Alger her i Landet. Den optræder altsaa saavel paa Bark af forskellige Træer, som paa Ved, Granitsten og Kridt.

Trentepohlia Iolithus (L.) Wallroth.

Omtales af Lyngbye 1819, pag. 163 med flg. Ord: „Habitat in saxis sylvarum, passim, Müller". Da der ikke i Herbarierne foreligger Exemplarer af denne Plante, og da jeg ikke selv har fundet den, kan jeg intet yderligere meddele om den.

Trentepohlia odorata (Wigg.) Wittr.

Hariot 1890, pag. 195. Collins 1909, pag. 319.

Lyngbye (1819, pag. 164) skriver: „In cortice fagineo in sylva Lundsgaard Hindsholm Fioniæ, Hofmann Bang.

I Herb. Lyngbye findes:

1. 2 Prøver uden Stedsangivelse (Bøgebark).
2. en Prøve mærket: 12. July 1826 in Fago sylvatico in sylva Estrup.
3. aabenbart den Indsamling, der ligger til Grund for hans ovenfor citerede Udtalelse. Herpaa staar: 8' Marts 1817 in cortice fagineo sylvæ Lundsgaard Hindsholmiæ apportavit Hofmann. Dette Exemplar ligner forøvrigt meget den Form, som man har kaldt *T. Bleischii* Rab.

I Bot. Musæums Herbarium finder jeg den i en Del Indsamlinger med nedenstaaende Udskrifter:

1. An Buchenstämmen in Wälder der nördlichen Seeland .... (zwischen Tikjöb und Bistrup). 11/Dec. 1825 Nolte.
2. ad Kierteminde Fioniæ (Bøgebark).
3. Pinus i Billesborg Skov ved Køge (L. Kolderup Rosenvinge). 7/10 94.

Jeg selv har fundet den paa Betula: Grib Skov, Svejbæk. Fagus: Kirkeskov (Stevns).

var. *umbrina* (Kütz.) Hariot.

Findes i 4 Prøver indsamlede af E. Rostrup, i Bot. Musæums Herbarium.

1. In *Betulæ*. Glorup 19/6 70.
2. Stammer af *Picea excelsa* Brønderslev? 11/10 80.
3. Poppel. Helling? Lolland.
4. Træstolpe ved Svendborg. 23/12 64.

Endvidere har Dr. Kolderup Rosenvinge indsamlet den i Tokkekøb Hegn paa en Træstamme.

Det nu nævnte om Artens Forekomst kan resumeres i flg.: Den forekommer mest paa Stammen af forskellige Træer, navnlig i Skove, dog ogsaa paa Ved.

Trentepohlia lagenifera (Hildebrandt) Wille.

Collins 1909, pag. 318. Hariot 1890, pag. 194.

I Botanisk Musæums Herbarium ligger en Prøve, hvis Indhold utvivlsomt maa henføres til denne Art, hvilket Resultat ogsaa O. Nordstedt, der har indsamlet den, er kommet til. Den bærer Paaskriften: „In lignis vetustis caldariorum in horto bot. Hafniensi. 12/11 69."

Jeg selv har paa *Betula* i Højeruplund fundet en Form, som jeg mener at kunne henføre til *T. lagenifera*. Bestemmelsen kan imidlertid ikke siges at være helt sikker, da jeg ikke har set de ejendommelige flaskeformede Gametangier.

3. Underorden: Siphonales.

Fam. Vaucheriaceæ.

Vaucheria D. C.

Af Lyngbye (1819, pag. 75—82) angives adskillige *Vaucheria*-arter at forekomme paa fugtig Jord. Disse Arter er:

Vaucheria hamata, V. terrestris, V. Dillwynii,
V. granulata, V. cæspitosa, V. multicapsularis.

Dels har det imidlertid været mig umuligt at afgøre, om disse Arter virkelig alle fortjener at kaldes aërofile, dels er vistnok de tre sidste Arter Synonymer for andetsteds fra kendte Arter; men heller ikke dette er det lykkedes mig at konstatere.

Vaucheria hamata (Vauch.) De Candolle.
Götz 1897, pag. 34.

Er aabenbart en ægte aërofil Alge. Den forekommer især paa Muldjord i Haver, paa Marker og langs Skovveje. Man finder den smukkest fruktificerende om Efteraaret.

Findesteder:

Havejord: Botanisk Have, Hammershus, Storehedinge, Ledreborg.
Ager- og Engjord: Lejre, Aarsdale.
Skovvej: Kongeskov (Stevns).
Bakkeskrænt ved Hammershus.

Vaucheria terrestris Lyngbye.
Götz 1897, pag. 35.

Denne Art har jeg kun fundet to Steder:

Eng ved Lejre. Græsmark ved Bistrup (Birkerød).

Vaucheria repens Hassall.
Götz 1897, pag. 25.

Findested: Havejord ved Gammelkøgegaard.

LITTERATURLISTE.

1. Acton, Elizabeth, 1909 I: Coccomyxa subellipsoidea, a new member of the Palmellaceæ. (Annals of Botany. Vol. XXIII, London 1909.)
2. — 1909 II: Botrydina vulgaris Brébisson, a primitive Lichen. (Annals of Botany. Vol. XXIII, London 1909.)
3. Artari, A., 1892: Untersuchungen über Entwicklung und Systematik einiger Protococcoideen. (Inaug. Diss. Basel, Moskau. Bull. d. l. Soc. imp. des nat. de Moscou Nouv. série T. 6.)
4. — 1902: Zur Frage der physiologischen Rassen einiger grüner Algen. (Berichte d. deutschen Bot. Ges. Bd. XX. 1902.)
5. Benecke, W., 1898: Über Kulturbedingungen einiger Algen. (Bot. Zeitg. 1898. 56. Jg. I. Abt.)
6. Beyerinck, M. W., 1890: Culturversuche mit Zoochlorellen, Lichenengonidien und andere niederen Algen. (Bot. Zeitung 1890.)
7. — 1898: Notiz über Pleurococcus vulgaris. (Centralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten. Abt. II, Bd. IV, Jena.)
8. Brand, F., 1913: Berichtigungen bezüglich der Algengruppen Stichococcus Näg. und Hormidium Kütz. (Ber. d. d. Bot. Ges. Bd. XXXI. 1913.)
9. Braun, Alex., 1850: Betrachtungen über die Erscheinung der Verjüngung in der Natur.
10. Charpentier, P. Qu., 1903 I: Alimentation azotée d'une algue: le Cystococcus humicola. (Ann. Inst. Pasteur. T. XVII, pag. 321.)
11. — 1903 II: Recherches sur la physiologie d'une algue verte. (Ann. de l'institut Pasteur. 17 Année. 1903. Nr. 6.)
12. Chodat, R., 1894: Materiaux pour servir a L'histoire des Protococcoïdées. (Bull. d. l'Herbier Boissier 1894.)
13. — 1899: Pleurococcus et Pseudo-Pleurococcus. (Bulletin de L'herbier Boissier. Tome VII. 1899.)
14. — 1902: Algues vertes de la Suisse. (Beiträge zur Kryptogamenflora der Schweiz. Bd. I. Heft. 3.)
15. — 1909: Etude critique et expérimentale sur le Polymorphisme des Algues. Genève.
16. Cleve und Grunow, 1880: Beiträge zur Kenntniss der Arctischen Diatomeen. (Kongl. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar. Bd. 17 Nr. 2. Stockholm 1880.)
17. Cleve, P. T., 1894—95: Synopsis of the Naviculoid Diatoms. I—II. (K. Sv. Vet. Akad. Handl. Bd. 26 Nr. 2 og Bd. 27 Nr. 3. Stockholm.)
18. Collins, F., 1909: The green Algæ of North America. (Tufts College studies Vol. II. 1905—1909.)
19. Deichmann Branth, I. S., 1908: Koldinghus's Flora 100 Aar efter Slottets Brand. (Botanisk Tidsskrift. Bd. 28.)
20. De Toni, J. B., 1889: Sylloge Algarum. (Vol. I, sect. II. Chlorophyceæ II.)
21. Ehrenberg, 1854: Microgeologie. 41 Tafeln zur Microgeologie. Leipzig 1854.
22. Famintzin und Baranetzky, 1867: Zur Entwicklungsgeschichte der Gonidien und Zoosporenbildung der Flechten. (Mém. de l'Acad. de St. Pétersbourg. VII Série, Tome XI, Nr. 9.)
23. Gaidukow, 1903: Über die Kulturen und der Uronemazustand der Ulothrix flaccida. (Ber. d. deutsch. Bot. Ges. Bd. XXI, 1903.)
24. Gay, F., 1888 (Bull. Soc. bot. de France XXV, pag. 72).

25. Gay, F., 1891: Recherches sur le développement et la classification de quelques Algues vertes. Paris 1891.
26. Gerneck, 1907: Zur Kenntnis der niederen Chlorophycéen. (Beihefte zur Bot. Centralblatt. Bd. XXI. Abt. 2.)
27. Gregory, W., 1856: Notice of some New Species of British Fresh-Water Diatomaceæ. (Quarterly Journal Micr. Science. Vol. IV. London 1856.)
28. Grintzesco, J., 1902: Recherches expérimentales sur la Physiologie du Scenedesmus acutus Mey. (Bull. Herb. Boiss.)
29. Grunow, A., 1860: Ueber neue oder ungenügend gekannten Algen. (Verh. Zool. Bot. Ges. B. X, Wien 1860.)
30. — 1862: Die österreichischen Diatomaceen. (Verh. Zool. Bot. Ges. B. XII. Wien 1862.)
31. — 1884: Die Diatomeen von Franz Josephs Land. (Denk. Ak. Wiss. Wien. B. XLVIII, Wien 1884).
32. Götz, H., 1897: Zur Systematik d. Gattung Vaucheria. (Inaug. Diss. Flora, 83. Bd. 1897.)
33. Hansen, F. C. C., 1905: Über Eisenhämateïn etc. (Zeitschr. f. wiss. Microscopie. Bd. XXII, 1905.)
34. Hansgirg, A., 1886—1892: Prodromus der Algenflora von Böhmen. I—II. Prag.
35. — 1888: Ueber die aërophytischen Arten der Gattungen Hormidium Ktz., Schizogonium Ktz. und Hormiscia (Fr.) Aresch. (Ulothrix Ktz.) Flora.
36. — 1888 II: Ueber die Süsswasseralgen-Gattungen Trochiscia Kütz. — und Tetraedron Kütz. — (Hedwigia Vol. XXVII.)
37. — 1891: Nachträge zu meiner Abhandlung „Ueber die aërophytischen Arten etc." (Botanisches Centralblatt, 1891 Nr. 27.)
38. Hariot, 1889—90: Notes sur le genre Trentepohlia Martius. (Journal de Botanique, Vol. III—IV.)
39. Hazen, T. E., 1901—1902: The Ulothricaceæ and Chætophoraceæ of the U. S. (Memoirs of the Torrey Bot. Club. Vol. XI. New York 1901—1902.)
40. Hedlund, T., 1899: Om polymorphismen hos aërobiotiska klorofycéer. (Öfvers. af Kongl. Vet.-Akad. Förh. 1899, Nr. 5. Stockholm.)
41. — 1906: Über den Zuwachsverlauf bei kugeligen Algen. (Botaniska studier tillägnade F. R. Kjellmann. Uppsala 1906.)
42. — 1912: Om frosthärdigheten hos våra kalljordsväxter. Festskriften för Th. M. Fries. (Sv. Bot. Tidsskr. 1912.)
43. — 1913: Till frågan om växternas frosthärdighet. (Botaniska Notiser. Lund 1913.)
44. Heiberg, P. A. C. 1863: Conspectus Criticus Diatomacearum Danicarum. (København 1863.)
45. Imhäuser, 1889: Entwicklungsgeschichte und Formenkreis von Prasiola. (Flora. 47. Jahrg. 1889.)
46. Jakobsen, J. P., 1879: Fortegnelse over de paa Læsø og Anholt i 1870 fundne Planter. (Bot. Tidsskrift. Bd. 11, 1879—80.
47. Kirchner, 1878: Algen. (Kryptogamenflora von Schlesien, herausgegeben von F. Cohn. Bd. I. Breslau.
48. Klebs, 1896: Die Bedingungen der Fortpflanzung bei einigen Algen und Pilzen. Jena.
49. Klercker, John af, 1896: Über zwei Wasserformen von Stichococcus. (Flora Bd. 82, Marburg.)
50. Kossowitsch, P., 1894: Untersuchungen über die Frage, ob die Algen freien Stickstoff fixieren. (Bot. Ztg. 1894, Jg. 52, pag. 97.)
51. Kützing, F., 1849: Species Algarum. Lipsiæ 1849.
52. Lagerheim, G. von, 1882: Bidrag til kännedomen om Stockholmstraktens Pediastreer, Protococcacéer och Palmellacéer. (Öfv. Kgl. sv. Vet.-Akad. Förh. Stockholm, Vol. XXXIX.)
53. — 1884: Algologiska och mykologiska etc. (Öfvers. af kong. Vetensk.-Akad. Förhandlingar 1884, Nr. 1.)
54. Lagerstedt, N. G. W., 1873: Sötvattens-Diatomacéer från Spetsbergen och Beeren Eiland. (Bih. till K. svenska Vet.-Akad. Handl. Bd. I. Stockholm 1873.)
55. Lyngbye, H. C., 1819: Tentamen hydrophytologiæ Danicæ. Hafniæ.
56. Meister, Fr., 1912: Die Kieselalgen der Schweiz. (Beiträge zur Kryptogamenflora der Schweiz. Bd. IV. Heft. I. Bern 1912.)
57. Molisch, H., 1895: Die Ernährung der Algen (Süszwasseralgen, I. Abt.) (Sitzb. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. Mat. naturw. Kl. Bd. CIV, Abt. I, Okt. 95.)

58. Nägeli, 1849: Gattungen einzelliger Algen. Zürich.
59. Oltmanns, F., 1905: Morphologie und Biologie der Algen. I—II. Jena.
60. Paulsen, O., 1898: Vegetationen paa Anholt. (Bot. Tidsskrift, 21. Bd., pag. 282.)
61. Petit, 1878: La desiccation fait-elle périr les Diatomées? (Bull. d. l. soc. bot. d. France. XXIV.)
62. Pringsheim, Ernst G., 1912: Kulturversuche mit chlorophyllführenden Mikroorganismen I. (Beiträge zur Biologie der Pflanzen, 11. Bd., Heft. 2, Breslau.)
63. Rabenhorst, L., 1868: Flora europaea Algarum III.
64. Reinsch, P. F., 1886: Ueber das Palmellaceen Genus Acanthococcus. (Ber. d. d. Bot. Ges. Vol. IV.)
65. Richter, Osw., 1911: Die Ernährung der Algen. (Monographien und Abhandlungen zur Internationale Revue der gesamten Hydrobiologie und Hydrographie. Bd. 2. Leipzig.)
66. — 1913: Die Reinkultur und die durch sie erzielten Fortschritte vornehmlich auf botanischem Gebiete. (Progressus rei Botanicae. Bd. 4. Jena.)
67. Schmidle, W., 1901: Über drei Algengenera. (Ber. d. d. Bot. Ges. Bd. 19. Berlin 1901.)
68. Schmidt, Adolf: Atlas der Diatomaceenkunde (Aschersleben 1874, senere Leipzig. (Fortsættes endnu.))
69. Schröder, G., 1886: Ueber Austrocknungsfähigkeit der Pflanzen. (Inaug.-Dissert. Tübingen 1886.)
70. Schwendener, 1869: Die Algentypen der Flechtengonidien. Basel 1869.
71. Sernander, R., 1912: Studier öfver Lafvarnes Biologi. I. Nitrofila Lafvar. (Sv. Bot. Tidsskr. 1912.)
72. Smith, W., 1853—56: Synopsis of the British Diatomaceæ I—II. London.
73. Snow, Miss J. W., 1899: Pseudo-pleurococcus, Nov. gen. (Annals of Botany, Vol. XIII. 1899.
74. Strasburger, E., 1902: Das botanische Praktikum. Jena.
75. Tischutkin, 1897: Ueber Agar-Agarkulturen einiger Algen und Amöben. (Centralblatt f. Bakteriologie etc. Abt. 2, Bd. III, 1897.
76. Tréboux, O, 1912: Die freilebende Alge und die Gonidie Cystococcus humicola in bezug auf die Flechtensymbiose. (Ber. d. deutschen Bot. Ges. 30. Jahrg. 1912.)
77. Van Heurck, H., 1896: A Treatise on the Diatomaceæ. London 1896.
78. Warming, E., 1906: Dansk Plantevækst 1. Strandvegetationen. København og Kristiania.
79. — 1907: Dansk Plantevækst, 2. Klitterne, 1. Halvbind. København og Kristiania 1907.
80. West, G. S. 1904 I: A Treatise on the British Freshwater Algae. Cambridge.
81. West and G. S. West, 1904 II: A Monograph of the British Desmidiaceæ, I. London.
82. Wildeman, E. de, 1886: Note sur deux Espèces terrestres du Genre Ulothrix. (Bulletin de la Société royale de Botanique de Belgique. T. 25. Bruxelles 1886.)
83. Wille, 1897 I: Om Færøernes Ferskvandsalger og om Ferskvandsalgernes Spredningsmaader. (Botaniska Notiser. Lund 1897.)
84. — 1897 II: Conjugatæ og Chlorophyceæ i Engler und Prantl: Die natürlichen Pflanzenfamilien. I. Teil, Abt. 2. Leipzig 1897.
85. — 1901: Studien über Chlorophycéen. (Videnskabsselskabets Skrifter, Mat.-Naturv. Klasse 1900, Nr. 6. Christiania 1901.)
86. — 1909—10: Engler und Prantl: Die natürlichen Pflanzenfamilien. (Nachträge zum I. Teil, Abt. 2. Leipzig.)
87. — 1910: Algologische Notizen XVI—XXI. (Nyt Magazin f. Naturvidenskab, B. 48. Kristiania 1910.)
88. — 1912: Om Udviklingen af Ulothrix flaccida Kütz. (Svensk botanisk Tidsskrift, Bd. 6.)
89. — 1913: Algologische Notizen XXII—XXIV. (Nyt Magazin for Naturvidenskaberne, Bind 51, Hefte 1, 1913. Christiania.)
90. Østrup, E., 1910: Danske Diatoméer. København 1910.

RÉSUMÉ.

Introduction générale.

I. Définition du terme „Algues aérophiles".

Par le nom d'Algues aérophiles ou aériennes nous désignons dans le présent exposé les algues susceptibles de satisfaire leur besoin d'eau en absorbant de l'eau atmosphérique, et qui subissent les périodes de sécheresse assez fréquentes que comporte ce mode de vie sans passer par un état particulier de repos.

II. Approvisionnement d'eau des Algues aériennes.

Ce chapitre passe en revue les données acquises jusqu'à présent au sujet de la faculté que possèdent ces Algues de supporter la dessiccation et, d'autre part, j'y examine comment les choses se passent quand on les cultive dans l'eau.

Les travaux les plus importants qui y sont cités furent publiés par G. Schröder, en 1886, et par F. Gay, en 1891 (pages 61 à 63, 81, 91).

Schröder a fait des expériences sur des Chlorophycées aussi bien que sur des Diatomées. Au sujet de celles-là, il indique que:

Hormidium parietinum supporte la sécheresse durant 6 à 16 semaines;
Cystococcus humicola et Scenedesmus obtusus supportent la sécheresse au-dessus de l'acide sulfurique pendant 6 à 15 semaines;
Pleurococcus vulgaris supporte la sécheresse à l'air, au-dessus de l'acide sulfurique, pendant 20 semaines.

Mes expériences personnelles sont venues confirmer, sur tous les points essentiels, celles de Schröder. Prasiola crispa (Lightf.) Menegh., récolté sur l'écorce d'un Tilia, puis conservé pendant un peu plus de 3 semaines dans un sac de papier à l'air confiné d'une chambre, fut disséminé sur la surface d'agar nutritif et germa d'une façon vigoureuse. Au bout de trois mois, cette Algue ne put plus être amenée à germer.

D'après Schröder, les Diatomées succombent, si la terre où elles se trouvent est soumise à un dessèchement si intense, que la proportion d'eau y contenue s'abaisse au-dessous de 10 pour cent.

En examinant de petits échantillons prélevés à la surface d'un sol hébergeant des Diatomées vivantes, et en faisant le dosage de la teneur en eau de ces échantillons, j'ai pu constater que plusieurs Diatomées aériennes peuvent rester en vie, même si la terre ne contient que 5,2% d'eau. Ceci s'applique à Hantzschia amphioxys et à Navicula mutica. Navicula Atomus s'est trouvé pouvoir en tous cas supporter un abaissement du pourcentage d'eau à 6,8%.

A. Diatomeae.

I. Partie générale.

1. Historique.

J'ai fait observer que des Diatomées terricoles ont été mentionnées par Ehrenberg (1854) et par Gregory (1856), tandis que dans les publications postérieures relatives aux Diatomées on ne trouve que de très rares indications sur ce sujet. Cette remarque s'applique aussi aux deux principaux travaux traitant des Diatomées du Danemark, publiés par Heiberg (1863) et Östrup (1910).

2. Méthodes.

L'examen des Diatomées a été effectué suivant deux méthodes différentes, à savoir:

1. Simple récolte de petits échantillons de terre en des endroits où la présence de Diatomées était à présumer. (On n'a pas tardé à constater qu'elles dominaient surtout sur les sols couverts d'un faible enduit de Conferves ou de protonèmes de Mousses).
2. Récolte de petits échantillons de terre dans des flacons de Freudenreich, dans le but de démontrer l'existence des Diatomées même sur un sol où, en raison du petit nombre de ces organismes, une recherche directe eût donné un résultat négatif. Les flacons furent examinés après avoir séjourné deux ou trois mois à la lumière. Les Diatomées s'étaient alors, dans la plupart des cas, multipliées à tel point qu'on put facilement en démontrer la présence. J'avais prélevé ces échantillons, autant que possible, dans des lieux ne présentant aucune végétation visible à l'œil nu, en sorte que cette recherche semble démontrer assez clairement que des Diatomées peuvent se rencontrer, pour ainsi dire, sur toute terre nue du Danemark. Les terrains boisés paraissent, en règle générale, montrer un beaucoup plus petit nombre d'espèces que la terre à blé et le terreau de jardin. Par contre, la réaction chimique de la terre ne paraît pas entrer pour beaucoup dans le nombre et la répartition des espèces.

3. Habitat et Mode de vie.

Sur des roches de granit, j'ai trouvé surtout les espèces suivantes, souvent en société avec des Mousses et des Algues: Eunotia gracilis, Navicula contenta, var. biceps, Navicula mutica, var. elliptica, Melosira Dickiei, Hantzschia amphioxys, var. genuina, Navicula nivalis, Achnanthes coarctata, Pinnularia borealis.

Sur des rochers calcaires du bord de la mer: Denticula subtilis, Navicula Atomus, Nitzschia Kützingiana, Nitzschia inconspicua, Amphora Normanii.

Les terres à blé et de jardin donnent asile, nous l'avons vu, à une grande quantité de Diatomées aérophiles appartenant à bien des espèces différentes, dont on trouve la liste complète au bas de la page 283.

Sur le sol des forêts et bois, les Diatomées font souvent défaut, particulièrement aux endroits couverts de feuilles mortes en voie de décomposition. Il en est de même lorsque le sol est sablonneux. — Sur les terrains boisés j'ai rencontré 13 espèces, dont les noms sont indiqués au milieu de la page 284.

Sur la terre sèche des landes et bruyères, les Diatomées semblent faire défaut, tandis que dans les régions marécageuses des bruyères on rencontre parfois les espèces suivantes: Pinnularia subcapitata, P. borealis, P. microstauron, Eunotia gracilis, Neidium affine, var. amphirhyncus minor.

Les toits de chaume présentent d'ordinaire une végétation luxuriante de Diatomées, composée surtout des quatre espèces que voici: Hantzschia amphioxys, varr. genuina et xerofila, Pinnularia borealis, Navicula mutica, varr. Cohnii et Goeppertiana, Achnanthes coarctata.

Sur les murs humides apparaissent: Hantzschia amphioxys, varr. xerofila og genuina, Navicula Atomus, Nitzschia Kützingiana.

Sur des briques et briquaillons à demi couverts de terre, j'ai trouvé: Achnanthes linearis, Amphora Normanii, Navicula Atomus, N. cincta, var. Heufleri, N. mutica, var. Cohnii, Nitzschia inconspicua.

II. Partie spéciale.

Navicula.

Caloneis Cl. 1894.

Navicula Borrichii n. sp. Diagnose en latin page 285.

Trouvé dans 8 échantillons, provenant surtout de champs et de jardins.

La var. subcapitata (Fig. 3) se distingue seulement par ses frustules rostrato-subcapités et par sa dimension généralement un peu plus grande. Long. 23μ,1; lat. 6μ,1; str. 19 in 10μ.

Navicula fontinalis Grun. Fig. 4.

Trouvé par Östrup (1910) dans 5 échantillons, par moi dans 7 échantillons de terre.

Neidium Pfitzer 1871.

Neidium affine Ehrb., var. amphirhyncus f. minor.

Trouvé dans un seul échantillon.

Naviculae mesolejae Cl. 1894.

Navicula mutica Kütz.

var. elliptica n. var.; voir diagnose latine page 286, Fig. 5.

var. minima n. var.; - — — — 287, - 6.

var. Cohnii Hilse, trouvée par Östrup (1910) dans 5 échantillons.

J'ai rencontré l'espèce dans 42 échantillons, provenant presque tous *a*) de terre grasse neutre de champs ou de jardins, ou bien *b*) de toits de chaume.

J'ai trouvé en tout les variétés désignées ci-après:

var. Cohnii (28 échantillons), var. elliptica (1 échantillon), var. Goeppertiana (14 échantillon), var. minima (10 échantillons), var. ventricosa (12 échantillons).

Navicula nivalis Ehr.

Östrup: 1 échantillon.

Moi: 10 échantillons.

Naviculae entolejae Cl. 1894.

Navicula contenta Grun.

Östrup (1910) a observé l'espèce primitive en 2 endroits, var. biceps également dans 2 échantillons.

Nous-même avons trouvé l'espèce primitive dans 2 échantillons, var. biceps dans 8 échantillons.

Naviculae bacillares Cl. 1894.

Navicula terrestris n. sp. Fig. 7 et 8. Diagnose latine, p. 288.

Trouvé dans 16 échantillons, prélevés la plupart sur des terres de champs et de jardins.

Naviculae microstigmaticae Cl. 1894.

Stauroneis agrestis n. sp. Fig. 9. Diagnose latine, p. 289.

Trouvé en un seul endroit, dans un champ.

Stauroneis aërophila n. sp. Fig. 10. Diagnose latine, p. 289.

Trouvé dans 2 échantillons de terre à blé.

Naviculae minusculae Cl. 1895.

Navicula Atomus Näg. Fig. 11.

Östrup: 4 échantillons.

Nous-même: 41 échantillons, provenant principalement de champs et de jardins.

Navicula pelliculosa (Bréb.) Hilse. Fig. 12.

Östrup: 2 échantillons.

Nous-même: 1 échantillon.

Navicula Vaucheriae n. sp. Fig. 13. Diagnose latine, p. 291.

1 échantillon (terreau de jardin).

Naviculae lineolatae Cl. 1895.

Navicula cincta (Ehrb.) Kütz., var. Heufleri Grun. Fig. 14 et 15.

f. curta (Fig. 15) se distingue de la var. Heufleri par sa forme plus courte, plutôt elliptique, et par ce que les stries sont moins rayonnantes.

Long. 12 μ; lat. 4 μ, 5; str. 10 in 10 μ.

Östrup a observé cette espèce dans 8 échantillons.

Nous-même avons trouvé var. Heufleri dans 17 échantillons, f. curta dans 14 échantillons, provenant les uns et les autres principalement de jardins.

Navicula cryptocephala Kütz., var. veneta Kütz. Fig. 16.

Östrup: 2 échantillons.

Nous-même: 6 échantillons, provenant de jardins et de prairies.

Navicula Falaisensis Grun.

1 échantillon (terreau de forêt à réaction acide).

Navicula Gastrum Ehrb., var. exigua Greg.

Östrup: 31 échantillons.

Nous-même: 1 échantillon (terre arable).

Pinnularia Ehrb. 1843.

Pinnularia borealis Ehrb.

Östrup: 32 échantillons.

Nous-même: 28 échantillons (terre, toits de chaume).

Pinnularia Brebissonii Kütz.

f. typica — Östrup: 80 échantillons.

Nous-même: 2 échantillons.

var. diminuta f. minutissima.

Long. 15—17 μ; lat. 4—5 μ; str. environ 10 in 10 μ, divergeantes au milieu, convergeantes aux pointes (Fig. 17).

12 échantillons (terreau de jardins, de champs et de forêts).

Pinnularia intermedia Lgst. Fig. 18.

Östrup: 5 échantillons.

Nous-même: 3 échantillons.

Fig. nostr. 19 représente une forme que je crois devoir rapporter à P. intermedia.

Long. 21 μ, 5; lat. 6 μ, 1; str. 9 in 10 μ.

Trouvé en un seul endroit (forêt).

Pinnularia microstauron Cl.

Östrup: 8 échantillons.

Nous-même: 1 échantillon.

Pinnularia subcapitata Greg.

Östrup: 29 échantillons.

Nous-même: 4 échantillons.

Amphora Ehrb. 1840.

Amphora Normanii Rabh.
Östrup: 1 échantillon.
Nous-même: 5 échantillons.

Achnanthes Bory St. Vincent (1822).

Achnanthes coarctata Bréb.
Östrup: 1 échantillon.
Nous-même: 8 échantillons.
Achnanthes lanceolata Bréb.
Östrup: 162 échantillons.
Nous-même: 1 échantillon.
Achnanthes linearis W. Sm.
Östrup: 5 échantillons.
Nous-même: 1 échantillon (briques).

Hantzschia Grun. 1877.

Hantzschia amphioxys (Ehr.) Grun.
Östrup ne fait pas mention de la var. xerofila. Il a rencontré l'espèce primitive dans ..... 93 échantillons
Nous-même avons observé la var. genuina Grun. dans..... 15 —
var. xerofila Grun. dans ..... 54 —
Les stations les plus fréquentes sont des terres à blé et de jardin, ainsi que des toits de chaume.

Nitzschia (Hassall 1845 W. Sm.) Grun. 1850.

Nitzschia communis Rab., var. abbreviata Grun.
Lieu de la récolte: Prairie (1 échantillon).
Nitzschia debilis (Arnott) Grun.
Östrup: 2 échantillons, dont l'un provenait d'une localité «aérienne».
Nous-même: 3 échantillons.
Nitzschia Hantzschiana Rabh.
Östrup: 1 échantillon.
Nous-même: 2 échantillons.
Nitzschia inconspicua Grun. Fig. 20.
Östrup: 2 échantillons.
Nous-même: 6 échantillons.
Nitzschia Kützingiana Hilse.
Østrup: 3 échantillons.
Nous-même: 16 échantillons.
Nitzschia Palea W. Sm.
Östrup: 102 échantillons.
Nous-même: 3 échantillons.
Nitzschia lanceolata W. Sm., var. incrustans Grun.
Trouvé sur un sol prairial.
Östrup ne mentionne pas la var. incrustans.

Eunotia Ehrb. 1837.

Eunotia gracilis (Ehrb.) Rabh.
Östrup: 32 échantillons.
Nous-même: 1 échantillon (roche, parmi des Mousses).

Denticula Kütz. 1844.

Denticula subtilis Grun.

Östrup: 1 échantillon.

Nous-même: 1 échantillon (pierre calcaire).

Melosira Agardh. 1824.

Melosira Dickiei (Thwaites) Kütz.

Trouvé dans 1 échantillon prélevé sur une roche granitique, parmi des Mousses.

III. Remarques finales.

En confrontant, pour chacune des espèces mentionnées dans la partie spéciale, les données publiées par Östrup (1910) au sujet de leur présence dans l'eau, avec les résultats auxquels je suis arrivé relativement à leur existence sur la terre ferme, j'ai tiré des conclusions sur le mode de vie qui convient le mieux à chaque espèce en particulier, qu'elle soit aérophile ou hydrophile. Il est à remarquer toutefois que, si Östrup a soumis à l'examen plus de mille échantillons d'eau douce, je n'ai pu examiner jusqu'à présent, pour ma part, que cent échantillons contenant des Diatomées aériennes. Par conséquent, pour faire une comparaison, il faudra multiplier par 10 les chiffres établis par moi, ou bien diviser par le même nombre ceux constatés par Östrup.

Voici les conclusions que j'ai cru pouvoir tirer de cette comparaison:

I. Il existe une association de Diatomées spécialement aériennes, laquelle se compose d'autres espèces que celles vivant dans l'eau. Cela n'empêche évidemment pas qu'il y ait aussi des Diatomées amphibies, qui prospèrent également bien dans l'eau et sur la terre, et de même il va sans dire que dans des échantillons de Diatomées aquatiques, surtout s'ils sont prélevés dans des eaux douces ou saumâtres, on rencontrera parfois des frustules provenant de Diatomées terrestres, et qui ont été entraînés dans l'eau, par la pluie, par exemple.

Les espèces dont j'ai lieu d'admettre qu'au Danemark elles mènent une vie principalement aérienne, sont énumérées p. 296—297 (la liste se termine par Stauroneis aërophila). Celles qui n'ont été trouvées que dans un ou deux échantillons sont marquées d'un point d'interrogation.

On trouvera à la page 297 une liste de neuf espèces — appartenant aux genres Achnanthes, Denticula, Hantzschia, Navicula, Neidium, Nitszchia et Pinnularia — qui prospèrent aussi bien dans l'eau douce que sur la terre.

A la même page j'ai aussi cité quatre Diatomées d'eau douce — une de chacun des genres Achnanthes, Eunotia, Navicula et Nitzschia — qui apparaissent quelquefois en des stations aériennes.

Enfin, j'ai énuméré aux pages 297 et 298 (commençant par Caloneis) les espèces qui, en outre de celles nommées ci-dessus, sont accompagnées, dans l'ouvrage de Östrup (1910), de notes susceptibles d'être interprétées dans ce sens qu'il aurait reconnu à ces espèces un mode de vie aérophile. Il est assez singulier que, sur ces vingt-et-une espèces, à peu près la moitié (dix) soient des espèces ou des variétés nouvelles découvertes par Östrup.

II. Un coup d'œil sur les listes que je viens de citer fera apercevoir que presque toutes les Diatomées aérophiles qui les composent appartiennent aux Pennatae et, de plus, qu'elles rentrent dans la sous-famille des Raphideae. C'est dire que ces formes sont douées de la faculté de locomotion. Il semble donc naturel de penser que dans cette faculté même elles possèdent une arme puissante dans la lutte pour l'existence, en ce sens que la mobilité leur permet, par exemple, d'aller pendant une période de sécheresse s'établir dans des lieux plus humides.

III. Enfin, il est à noter que les Diatomées aériennes ont toutes, sans aucune exception, des dimensions petites ou même très petites. La plus grande est le Hantzschia amphioxys, var. genuina, qui atteint une longueur de 80 μ; la seconde est Pinnularia borealis, qui mesure 60 μ. Toutes les autres sont considérablement plus petites. — Ce fait apparaît encore plus nettement, si l'on compare les dimensions des espèces aérophiles avec celles de leurs congénères hydrophiles. Même des variétés d'une même espèce peuvent offrir des différences notables de grandeur. C'est ainsi que parmi les variétés de Hantzschia amphioxys ce sont précisément les deux plus petites qui vivent dans l'air; de même, le Pinnularia borealis doit incontestablement être compté parmi les espèces les plus exiguës de ce genre. Chez plusieurs Diatomées j'ai même rencontré une exiguïté de taille tout à fait extraordinaire; telles sont les Pinnularia Brebissonii, Neidium affine, Navicula cincta.

Il se peut que les dimensions peu considérables des Diatomées aériennes soient en rapport avec leur mode de vie; car il semble qu'on puisse poser en règle générale que les organismes de petite taille supportent la dessiccation mieux que les grands (comp. Hedlund 1913).

B. Chlorophyceae.

I. Partie générale.

1. Mode de vie.

Les Algues aérophiles forment un groupe écologique à part, et ce qui les caractérise par opposition aux autres Algues, ce sont précisément les conditions d'existence toutes particulières qui leur sont offertes dans leurs stations naturelles, surtout au point de vue de l'humidité, en ce sens que ces Algues se trouvent exposées, pendant des périodes plus ou moins longues, à une dessiccation plus ou moins intense.

Je partagerai l'association des Algues aérophiles en un certain nombre de sociétés moindres, selon les conditions d'humidité, étant d'avis que ce sont celles-ci, plus qu'aucun autre facteur, qui déterminent quelles sont les formes algologiques qui peuvent se développer dans un endroit donné, et quelles sont celles qui n'en sont pas capables. Au défaut de mesures hygrométriques, je tâcherai néanmoins de réaliser cette divison, en cherchant à me faire une idée des conditions d'humidité par une autre voie, c'est-à-dire, en me fondant sur les règles générales établies à ce sujet par la physique et la climatologie.

D'une façon générale, on peut sans doute dire que les Algues exposées à la plus faible dessiccation sont celles qui croissent directement sur la terre, ou sur des objets logés dans le sol même sans s'élever sensiblement au-dessus de celui-ci. Dans l'humidité qui pénètre les couches plus profondes du sol, ces Algues auront toujours de quoi se garantir contre une trop forte dessiccation, bien que la composition très hétérogène du sol puisse déterminer, dans chaque cas particulier, des conditions hygrométriques très diverses. — De plus, les Algues qui croissent directement sur la terre recevront presque toutes les nuits de l'humidité sous la forme de rosée, alors que celles qui s'attachent à des objets s'élevant au-dessus du sol, n'en auront que relativement peu ou pas du tout.

Ces dernières Algues se trouveront pourtant encore assez bien placées au point de vue de la dessiccation, à la condition que la distance qui les sépare de la surface du sol ne soit pas trop grande pour que l'attraction capillaire puisse leur faire absorber une quantité appréciable de l'humidité de la terre. La distance dont il s'agit peut être très différente; on peut supposer cependant que, en général, elle ne dépasse pas un demi-mètre environ.

Quant aux Algues qui vivent à des hauteurs plus considérables, soit sur des rochers, des troncs d'arbre ou du bois mort, elles se trouveront naturellement soumises à une dessiccation plus intense, dessiccation qui atteint son summum pour celles qui habitent les

rameaux et les feuilles des cimes des arbres, où l'action desséchante du vent se fera sentir tout particulièrement.

Ainsi, au point de vue écologique, les Algues aérophiles pourront convenablement être réparties dans les groupes suivants:

1. Algues qui croissent directement sur la terre, ou bien sur des objets qui se trouvent dans le sol même:
   a) Sur la terrre même { α. terre acide. β. » neutre ou alcaline.
   b) Sur sol pierreux { α. granit. β. calcaire.
   c) Sur toits de chaume?
2. Algues qui vivent à une faible distance — ½ mètre au plus — au-dessus du sol:
   a) Sur un support pierreux { α. granit. β. murs.
   b) Sur du bois mort.
   c) Sur du liège.
3. Algues qui se développent à des hauteurs plus considérables, dépassant ½ m.:
   a) Sur du bois mort.
   b) Sur des troncs d'arbre.
4. Algues habitant des endroits exposés à la dessiccation par le vent:
   a) Les rameaux des cimes d'arbre.
   b) Les feuilles » » »

1. Algues qui croissent directement sur la terre ou sur des objets s'élevant peu au-dessus.

a) Sur la terre. C'est là certes un terme assez vague, et au point de vue écologique on peut classifier les terrains de bien des façons différentes, en tenant compte soit de leurs conditions chimiques, soit des conditions physiques. Les récoltes que j'ai faites m'obligent cependant à tenter principalement une classification basée sur les propriétés chimiques des divers terrains, savoir:

α. Terrains à réaction acide.
β. Terrains à réaction alcaline ou neutre.

Effectivement, ainsi que le démontrent mes listes d'Algues, la flore algologique est sensiblement différente sur ces deux groupes de terrains.

Les espèces trouvées sur terre acide sont énumérées p. 301, I, et la liste II comprend celles des terrains alcalins ou neutres.

Les algues qui sont particulièrement caractéristiques pour la terre acide sont: Zygogonium ericetorum, Mesotaenium violascens et deux espèces de Coccomyxa, tandis que les terrains neutres ou alcalins sont surtout habités par Mesotaenium macrococcum ainsi que par des espèces de Hormidium et de Vaucheria. Les Prasiola se rencontrent particulièrement près des habitations, et surtout, paraît-il, sur les terrains très riches en substances azotées.

Il est encore à remarquer que les Algues du sol ne prospèrent généralement qu'à la condition de n'avoir pas à lutter contre d'autres végétaux susceptibles de leur disputer l'air et la lumière dont elles ont besoin. Il paraît qu'elles sont surtout aptes à envahir les localités où la terre a été mise à nu, et où elles sont les premières à venir s'installer.

b) Sol pierreux. En ce qui concerne le Danemark, il s'agit notamment, au point de vue algologique, de quelques rochers granitiques et calcaires du bord de la mer. Les conditions d'humidité qu'ils offrent aux Algues qui les habitent, sont probablement analogues à celles qui règnent sur la terre même, abstraction faite des endroits où il y a des sources.

α. Rochers granitiques. Ceux-ci sont rarement tout à fait dénués de végétation; le plus souvent ils sont tapissés de Lichens, et aux endroits où ces derniers ne prospèrent pas, les Algues viennent prendre leur place. Les facteurs qui tendent surtout à nuire aux Lichens et à favoriser les Algues sont:

1. Absence de lumière.
2. Humidité excessive.
3. Ce que j'appellerai «l'air des villes», facteur dont je ferai une mention plus détaillée dans le chapitre traitant des associations d'Algues hébergées par les troncs d'arbre.

Voici la liste des Algues que j'ai rencontrées sur des rochers granitiques:

Mesotaenium chlamydosporum.	Coccomyxa Nägeliana.
Cylindrocystis Brebissonii.	Trochiscia sp.
Pleurococcus (Nägelii ?)	Hormidium flaccidum.
Coccomyxa dispar.	Prasiola crispa.

β. Rochers calcaires. J'ai surtout pu examiner les rochers dits Stevns Klint et Mœns Klint.

Le Stevns Klint se divise au point de vue algologique en trois zones:

I. En bas, il y a un talus composé de craie et baigné par le flot lorsqu'il fait des tempêtes de l'est. Ici, et surtout aux endroits où il y a des sources, on rencontre des végétations d'Algues, que je ne considère cependant pas comme aérophiles.

II. La partie supérieure de cette couche crayeuse, ainsi que le calcaire de Cerithium qui la surmonte et la face inférieure du calcaire à bryozoaires, là où cette dernière formation surplombe, donnent asile à une véritable végétation aérophile, composée d'une petite Mousse qui est venue s'associer à Coccomyxa olivacea, lequel occupe une zone continue longeant le rocher dans toute son étendue.

III. Le sommet du rocher est formé par des parois verticales de calcaire à bryozoaires, qui semblent héberger particulièrement des Lichens imparfaitement développés; il ne m'a pas été donné de faire de cette troisième zone l'objet d'une exploration approfondie.

Il est dans Stevns Klint, près de Höjerup, une localité bien particulière nommée «Klintekongens Hule» (la Grotte du Roi de la Montagne) (voir la planche IV, fig. 53). Le plafond de cette caverne est incrustée par des couches épaisses de Coccomyxa olivacea, tandis que le fond présente des couches vertes de Pleurococcus calcarius et de Dictyococcus sp. (voir plus bas, à l'article Pleurococcus). —

Le Mœns Klint n'offre, en majeure partie, que des végétations très clair-semées d'Algues, probablement en raison de la forte érosion que subit la craie. J'ai observé Coccomyxa olivacea, Trentepohlia aurea et des Cyanophycées.

c. Les toits de chaume se distinguent souvent par un grand luxe de végétation d'Algues, fait qui tend à prouver que les végétaux qui nous occupent trouvent ici une ample nourriture et des conditions d'humidité qui leur conviennent. Diverses autres considérations me portent aussi à penser que, au point de vue hygrométrique, les toits doivent être mis dans la même catégorie que la terre et les rochers.

Sur les toits on rencontre les espèces que voici:

Cystococcus humicola	Pleurococcus Nägelii
Dactylococcus bicaudatus	Pleurococcus vulgaris
Hormidium flaccidum,	Prasiola crispa
Mesotaenium chlamydosporum	Prasiola muralis
Mesotaenium macrococcum, var. micrococcum	Stichococcus bacillaris
Pleurococcus lobatus	Trochiscia hirta.

En outre: Cyanophyceae et Diatomeae.

2. Algues qui vivent à une si faible hauteur au-dessus du sol, que la capillarité leur permet de tirer de l'eau de la terre, et qu'elles sont à même de profiter de la rosée qui se dépose assez abondamment pendant la nuit.

a) Milieux pierreux divers.

α. Granit. Sur des pierres granitiques détachées j'ai trouvé les espèces qui suivent:

Pleurococcus lobatus
Pleurococcus Nägelii
Pleurococcus vulgaris
Dactylococcus bicaudatus
Stichococcus bacillaris
Hormidium flaccidum
Cystococcus humicola
Prasiola crispa
Prasiola furfuracea
Trentepohlia aurea
Trentepohlia Jolithus.

β. Sur des murs j'ai rencontré les quelques espèces suivantes à des endroits où il y avait un peu d'humidité provenant du sol:

Dactylococcus bicaudatus
Pleurococcus Nägelii
Hormidium flaccidum
Stichococcus bacillaris
Prasiola furfuracea et Diatomeae.

b) Sur le bois mort on rencontre souvent une végétation luxuriante de diverses espèces d'Algues. Ainsi que nous l'avons vu plus haut, on peut distinguer deux associations différentes: l'une qui, ayant besoin d'une quantité d'humidité relativement forte, ne peut vivre qu'à une faible distance au-dessus du sol, et l'autre qui, moins exigeante sous ce rapport, est capable de subsister à des hauteurs plus grandes. Toutefois, la distinction entre ces deux associations n'est pas très nettement tranchée; aussi les réunirons-nous ici sous une même rubrique, ainsi que, plus loin, toutes celles qui croissent sur les arbres.

Les supports dont il s'agit ici sont, par exemple, les clôtures en planches, les poteaux, les souches. En outre, j'ai rencontré des sociétés d'Algues de tous points semblables sur des Polypores en voie de décomposition.

Comme des espèces particulièrement caractéristiques pour les parties humides de ce genre de substratums (p. 360 du Sommaire, 2 b), on peut citer:

Coccomyxa dispar
Coccomyxa Nägeliana
Dactylococcus bicaudatus
Stichococcus mirabilis
Hormidium flaccidum
Prasiola crispa
Prasiola furfuracea
Trentepohlia aurea.

Mêlés à ces espèces, on trouve souvent aussi les membres de l'association qui supporte mieux la sécheresse (Sommaire 3 a, p. 360). Ce sont.

Pleurococcus vulgaris
Pleurococcus Nägelii
Pleurococcus lobatus
Trochiscia hirta
Chlorella ellipsoidea
Stichococcus bacillaris
Trentepohlia odorata var. umbrina
Trentepohlia lagenifera?

La végétation d'Algues qui se rencontre sur les arbres, est particulièrement intéressante parce qu'on peut distinguer ici entre plusieurs divisions assez nettement tranchées de l'association. Je crois pouvoir établir trois classes d'humidité (et d'élévation), savoir:

1. Celle qui s'étend de la surface du sol à ½ mètre environ.
2. La partie du tronc supérieure à ½ mètre.
3. Les ramillons les plus jeunes, et les feuilles.

(Ces trois classes correspondent aux nos 2, 3, 4 du Sommaire, p. 360).

Avant de passer à la mention de chacune de ces divisions, il convient de faire quelques remarques générales sur les conditions dans lesquelles les Algues sont en état de vivre sur les arbres.

Sur les jeunes pousses des branches, on remarque généralement une végétation d'Algues peu abondante. Elle ne tarde cependant d'ordinaire pas à être supplantée par des Lichens, qui formeront bientôt sur les branches et le tronc une couverture si compacte, que les Algues ne peuvent plus y prospérer. Quelquefois cependant, les Lichens font défaut, et alors les Algues sont aptes à prendre un développement très actif.

Souvent même ce sont les Algues qui l'emportent. C'est surtout le cas:

1. A l'intérieur des épaisses forêts, où c'est probablement la faible quantité de la lumière qui empêche les Lichens de se développer.

2. Près des habitations, et particulièrement dans les villages et les petites villes. Quant à la cause qui agit ici pour arrêter le développement des Lichens et favoriser celui des Algues, elle est douteuse. Sernander (1912) est d'avis qu'elle réside principalement dans une forte imprégnation de poussières azotées, qui tueraient les Lichens. Pour ma part, j'estime pourtant que l'ammoniaque et peut-être d'autres substances encore, se trouvant parfois dans l'air même des villages, peuvent entrer pour beaucoup dans ce fait.

Il paraît que dans les grandes villes les Algues ne trouvent pas, en général, de conditions favorables à leur existence. On peut observer ce fait, par exemple, à Copenhague: dans les parcs situés à l'intérieur de cette ville, les Algues viennent mal, alors que dans les parties écartées de la ville elles prospèrent à merveille. Ce qui nuit à ces végétaux, ce sont sûrement la poussière de charbon et d'autres matières provenant de la fumée de charbon.

Il est à remarquer ici que, au point de vue biologique, la région inférieure des troncs d'arbre forme généralement, en quelque sorte, un contraste avec les parties plus élevées. Sur la première on trouve presque toujours une végétation d'Algues, lors même que les secondes sont revêtues de Lichens (fait signalé par Sernander, 1912).

Cette végétation se rencontre sur les arbres forestiers aussi bien que sur ceux qui bordent les routes et chemins. Sur ceux-là j'ai observé les espèces suivantes:

Pleurococcus vulgaris
Pleurococcus Nägelii
Stichococcus bacillaris
Trochiscia hirta
Chlorella sp.
Dactylococcus bicaudatus
Hormidium flaccidum.

Sur les arbres des chemins, les Algues prospèrent le mieux à proximité des maisons et des villages. On y trouve:

Pleurococcus vulgaris
Pleurococcus Nägelii
Prasiola crispa
Prasiola muralis
Trochiscia hirta (comp. West 1904, p. 100).

En ce qui concerne les troncs et les branches principales des arbres, la végétation d'Algues n'atteint un développement quelque peu vigoureux que là où les Lichens ne prospèrent pas, et cela surtout dans les deux cas mentionnés ci-dessus. Les végétations présentent des différences assez marquées dans ces diverses conditions. Avant d'entrer dans le détail de ce sujet, il convient de signaler un phénomène bien particulier qui s'observe pour ainsi dire généralement sur les troncs, tant dans les villes que dans les forêts, et qui consiste en ce que, notamment sur les arbres penchants dans une direction quelconque (le plus souvent vers

l'est) et qui sont plus ou moins couverts d'un enduit d'Algues vertes, on remarque fréquemment, le long du côté en bas, une raie bien nettement délimitée, de couleur obscure, par un temps humide presque noire. Aux jours de pluie on aperçoit que c'est cette raie qui conduit l'eau du haut du tronc jusqu'au sol, tandis qu'il ne coule guère d'eau le long des autres côtés du tronc. Or, en examinant ces raies, j'ai constaté qu'elles sont presque dépourvues de toute végétation d'Algues. (Dans un cas particulier j'y ai rencontré une grande quantité de grains minéraux fort minimes, qui évidemment y avaient été entraînés par la pluie.) Il paraît donc que les Algues ne peuvent point subsister là où l'eau coule le long du tronc. Est-ce que l'eau même nuit à leur développement, ou en sont-elles peut-être entraînées par terre, ou bien les diverses matières charriées par l'eau y sont-elles pour quelque chose? C'est ce qu'il m'a été impossible de décider.

Passons maintenant à la mention des végétations d'Algues qu'on trouve sur les arbres des forêts et sur ceux qui croissent dans les villes. Les associations qui habitent ces derniers sont celles qui ont la composition la plus homogène. C'est ainsi qu'à Copenhague elles ne se composent que de deux espèces: Pleurococcus lobatus et Cystococcus humicola, auxquelles dans les villes plus petites viennent souvent s'associer Prasiola muralis, ainsi que Pleurococcus vulgaris et Pleurococcus Nägelii.

Dans les forêts, au contraire, on rencontre un plus grand nombre d'espèces, qui pourtant ne vivent pas toutes ensemble. Certains faits semblent indiquer que l'espèce des arbres entre pour beaucoup dans la distribution des diverses espèces d'Algues; mais il y a aussi d'autres facteurs qui entrent en jeu pour la déterminer, facteurs que mes recherches ne suffisent toutefois pas pour élucider.

Les Algues que j'ai observées le plus fréquemment sur les arbres des forêts sont: Pleurococcus Nägelii, Stichococcus bacillaris, Trochiscia hirta, des espèces de Trentepohlia.

Voici la liste complète de celles rencontrées par moi sur des troncs d'arbre (excepté la partie voisine du sol):

Mesotaenium macrococcum	Cystococcus humicola
Mesotaenium chlamydosporum	Chlorella ellipsoïdea
Pleurococcus vulgaris	Stichococcus bacillaris
Pleurococcus Nägelii	Hormidium crenulatum
Pleurococcus lobatus	Prasiola muralis
Coccomyxa dispar	Trentepohlia aurea
Coccomyxa Nägeliana	Trentepohlia odorata
Trochiscia hirta	Trentepohlia odorata, var. umbrina
Trochiscia granulata	Trentepohlia lagenifera.

Les espèces qui croissent sur les ramillons extrêmes ou sur les feuilles des arbres, seront évidemment celles qui sont les plus exposées à la dessiccation, attendu qu'elles sont plus que les autres soumises à l'action du vent. Sur les pousses les plus jeunes, les Algues font ordinairement défaut. Mais déjà sur les rejetons datant de l'année précédente, on peut, sous l'épiderme qui s'écaille et dans les jeunes lenticelles, rencontrer une végétation de deux Algues: Cystococcus humicola Näg. et Pleurococcus lobatus Chod., parfois accompagnées de jeunes individus de Trentepohlia. De ces Algues, le Cystococcus et le Trentepohlia peuvent former des zoospores, et il en est probablement de même du Pleurococcus; on comprend donc facilement comment leur immigration sur les jeunes ramillons a pu s'effectuer, à savoir au moyen des zoospores (comp. Hedlund 1906, p. 39 et 41).

Sur les Conifères (Picea, Pinus, Abies) on voit souvent une pareille végétation s'étendre sur les aiguilles même; ici elle se compose toutefois presque exclusivement de Pleurococcus lobatus. Ce qui détermine l'apparition des Algues sur les feuilles des Conifères, ce n'est pas tant l'âge des pousses que leur position sur l'arbre: les ramillons les plus exposés des ex-

trémités des branches principales sont généralement dépourvus d'Algues, tandis que les pousses, même très jeunes, qui se trouvent plus près du tronc en sont parfois recouvertes. — Sur les feuilles d'autres arbres toujours verts, j'ai en vain cherché des Algues.

2. Méthodes.

a) Culture pure.

J'ai cultivé à l'état de culture pure plusieurs espèces d'Algues vertes. A cet effet, je me suis d'abord servi de gélatine additionnée de sels inorganiques:

Nitrate de calcium	1 gr, 5	par 1000 gr. d'eau et 100 gr. de gélatine.
Chlorure de patassium	0 gr, 5	
Sulfate de magnium	0 gr, 5	
Phosphate de potassium (KH_2PO_4)	0 gr, 5	
Chlorure de fer	Trace	

Les Algues suivantes se sont trouvées prospérer dans le milieu sus-indiqué:

Stichococcus minor Chod.
Chlorella ellipsoïdea Gern.
Coccomyxa Nägeliana (Artari) Wille.

Plus tard, j'ai employé un milieu à base d'agar, généralement préparé comme suit:

Agar lavé... (Richter 1911, p. 31)	15 gr.
KNO_3	1 gr.
$MgSO_4$	0 gr, 25
K_2HPO_4	0 gr, 25
Eau distillée	1000 gr.

Après avoir placé ce mélange dans des capsules Petri, j'y ai disséminé, à l'aide d'un spray en verre préalablement stérilisé, les Algues délayées dans de l'eau également stérilisée.

b) Culture d'après Hedlund.

Dans les «Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar», 1899, p. 509, T. Hedlund a publié un mémoire contenant principalement la description d'une méthode inventée par lui pour la culture et l'observation prolongées des individus d'Algues aériennes, méthode qui comporte notamment ce double avantage, qu'elle permet de suivre pas à pas, dans le courant de plusieurs mois, l'évolution d'un individu d'Algue particulier et, d'autre part, de faire usage des objectifs les plus forts.

Brièvement indiquée, cette méthode consiste à cultiver les Algues aériennes sur des lames de verre (porte-objets) préalablement préparées avec de l'argile, ou bien sur des bandelettes d'écorce de bouleau. Les Algues se fixent sur les porte-objets en s'y desséchant. Les porte-objets aussi bien que les bandelettes d'écorce, sont placés à l'air humide, exposés à la lumière, et arrosés journellement avec de l'eau pluviale ou une solution nutritive peu concentrée.

II. Partie spéciale.

1. Remarques préliminaires.

Par suite de la manière généralement peu compliquée dont s'opère leur reproduction, la classification des Algues aérophiles présente de grandes difficultés. Les algologues anciens se basaient principalement sur les formes extérieures de ces organismes, les dimensions et le groupement des cellules, les ramifications des filaments, *etc.*

Déjà en 1849, Nägeli employa, pour la distinction spécifique de ces plantes, la nature du contenu cellulaire; mais ce n'est qu'à la suite des travaux de Gay (1888, 1891), qu'on se rendit

généralement compte de l'importance primordiale que possèdent les caractères tirés de la structure intime de la cellule.

De nos jours, la valeur des caractères d'ordre physiologique est préconisée par Chodat et ses élèves.

Enfin, Hedlund (1899) a fait une tentative de réaliser la distinction spécifique des Algues en question en se plaçant à un point de vue nouveau, c'est-à-dire en tenant compte, avant tout, des processus ayant lieu dans la structure intime de la cellule au cours de la division, de la formation des zoospores, *etc.* La classification à laquelle il arrive, semble plutôt rompre celle généralement reçue jusque-là.

2. Liste des Chlorophycées aérophiles du Danemark.

1) Ordre Heterocontae.

Famille Confervaceae.

Conferva.

C. bombycina Ag.

Croissait dans des conditions aérophiles, sur un chemin forestier, en société avec Hormidium mucosum. Venait bien sur M. S. A.[1]) (d'après Pringsheim 1912).

2) Ordre Acontae.

Famille Mesotaeniaceae.

Mesotaenium Näg. 1849.

M. macrococcum (Kütz.) Roy & Bissett, var. micrococum (Kütz.) West & G. S. West.
Se trouve directement sur la terre; de plus, sur l'écorce de Pin et sur les toits de chaume.

M. chlamydosporum De Bary.

Trouvé sur terre, granit, écorce de Pin, toit de chaume.

M. violascens De Bary.

Sur sol bruyéreux acide.

Cylindrocystis Menegh. 1838.

Cylindrocystis Brebissonii Menegh.

Habitat: terre (neutre).

var. minor West & G. S. West.

Roche de granit; terre neutre, terre acide.

Fam. Zygnemaceae.

Zygogonium.

Zygogonium ericetorum Kütz.

Z. ericetorum b. terrestre Krchn. est censé par les auteurs croître sur sol humide, en particulier celui des bruyères et des marécages. En été, se desséchant complètement, cette espèce forme parfois des croûtes ou des tapis tout à fait secs (voir planche IV, fig. 51).

Il est cependant douteux que cette forme essentiellement terricole soit bien réellement aérophile.

Elle se rencontre sur les dunes anciennes et les collines de sable situées dans l'intérieur du pays (Warming 1907, p. 90, 119, 161), et, d'autre part, dans les bruyères et les marécages (Lyngbye, Rostrup).

---

[1]) Agar additionné de sels minéraux (O. Richter 1913, p. 314).

3) Ordre Isokontae.

Sous-ordre: Protococcales.

Fam. Pleurococcaceae.

Pleurococcus Menegh.

Le genre Pleurococcus a été continuellement l'objet de vives disputes, au point de vue de sa délimitation aussi bien que de sa place dans le système et de la délimitation des espèces qui le composent. C'est principalement à Chodat que, malgré les erreurs qui ne manquent pas dans ses anciens travaux, revient l'honneur d'être parvenu à élucider, jusqu'à un certain point, ces multiples questions. Il sera inutile d'en donner ici un exposé d'ensemble, puisqu'on peut trouver dans les ouvrages de Chodat (en particulier, dans celui de 1909) tous les éclaircissements voulus sur ce sujet. Nous nous bornerons à citer quelques-uns des faits principaux.

Les travaux de Borzi et de Chodat ont démontré clairement qu'il existe deux Algues bien distinctes qui ont été désignées sous le nom de Pleurococcus vulgaris: l'une, signalée par Meneghini en 1842, qui possède un pyrénoïde dans son chromatophore, et l'autre, décrite par Nägeli en 1849, qui n'a point de pyrénoïde. Ces deux espèces présentent des cycles de formes parfaitement parallèles.

Cependant, s'il est vrai que Chodat a rendu à l'algologie un service signalé en tirant au clair les relations de ces deux espèces, il paraît incontestable que, notamment dans ses travaux antérieurs (1894, 1902), il a eu le tort d'y rapporter des formes qui leur sont absolument étrangères. Le fait est que, pour ce qui concerne ces recherches, il s'est borné à faire de simples observations dans la nature, et qu'il a cru pouvoir réunir des formes qui se rencontraient souvent ensemble et dont les cellules présentaient souvent une certaine ressemblance dans leur structure interne. Il est hors de doute que cette manière de procéder l'a, dans plus d'un cas, induit en erreur. Dans son travail le plus récent (1909), il a eu recours à la culture pure, et les résultats qu'il a ainsi obtenus concordent en partie avec ceux auxquels il était arrivé précédemment (par exemple, quant à la tendance qu'accuse telle espèce à s'allonger en filaments). Mais sur d'autres points, et même de très essentiels, ses nouvelles observations se trouvent en complet désaccord avec celles qu'il avait publiées antérieurement. C'est ainsi que chez P. Nägelii Chod. il ne trouve plus le stage Trochiscia (la colonie de Pleurococcus aux parois verruqueuses figurée par lui, Pl. I, fig. C., ne mérite pas ce nom).

En ce qui regarde le P. vulgaris, il ne trouve pas non plus dans les cultures pures toutes les nombreuses formes et phases évolutives qu'il leur avait attribuées dans ses «Algues vertes» (1902, p. 279 à 281). Il maintient aux cellules sphériques de la Pl. II, fig. 12, la désignation de stage Cystococcus; mais elles correspondent mal aux formes représentées sous cette appellation dans Chodat 1902, fig. 192 et 193. Au sujet de celles-ci, Tréboux (1912, p. 75) affirme qu'elles sont des représentations excellentes de l'Algue de Xanthoria parietina, qui n'a rien à faire avec Pleurococcus vulgaris ni avec Schizogonium. Etant donné ainsi que les états de Cystococcus n'appartiennent pas au cycle évolutif de P. vulgaris, il s'en suit que les indications relatives à la formation de zoospores de cette dernière espèce ne peuvent plus être maintenues.

Dans son ouvrage de 1909, Chodat cherche à démontrer que P. vulgaris Menegh. est identique au Schizogonium radicans. Il s'est probablement rendu compte, toutefois, que les preuves alléguées pour le prouver ne sont pas concluantes, et qu'il n'est parvenu qu'à rendre la chose vraisemblable.

Il me semble qu'il est indispensable de prouver, entre autres, ou bien que les Pleurococcus figurés à la Pl. II sont identiques au Pleurococcus vulgaris, ou bien, inversement, qu'il n'existe point de Pleurococcus vulgaris autonome, ne se rattachant pas à Schizogonium. Dans l'explication de sa Pl. III représentant Schizogonium radicans, Chodat dit expressément: «Provenant de la même écorce qui a servi à isoler les Pleurococcus de la Planche II». Selon moi, son argumentation eût été plus concluante, s'il avait isolé le Pleurococcus d'un arbre

ne portant aucune autre Algue, pour démontrer ensuite qu'au cours de son évolution ce Pleurococcus se transforme en Schizogonium, et, d'autre part, que ce dernier, récolté sur un autre arbre, est capable de donner naissance à un Pleurococcus. Il est aussi à regretter que l'auteur n'indique point le grossissement de ses figures. Seule l'explication de la Pl. IV dit: «Dessins faits à chambre claire (Imm. à l'eau obj. 4)», indication qui pourtant ne permet aucune conclusion quant au grossissement.

J'estime, pour ma part, que Schizogonium est bien capable de produire des groupes de cellules ressemblant à Pleurococcus, et aussi des cellules sphériques rappelant Cystococcus; mes ces formes ne sont pas identiques, respectivement, au Pleurococcus vulgaris et au Cystococcus humicola Näg. (à propos de cette espèce, voir plus loin)[1]. A l'appui de ma manière de voir, je peux citer encore les recherches de Hedlund (1899, p. 516), qui montrent qu'il existe, d'un côté, des formes de Pleurococcus et de Cystococcus qui se rattachent à Prasiola, et, d'autre part, un autre Pleurococcus vulgaris qui constitue une espèce indépendante.

Nous donnons ci-après un aperçu des espèces de Pleurococcus qui ont été signalées en Danemark:

A. Chromatophore sans pyrénoïde
   a. Cellules relativement grandes (9 à 12 μ), rarement disposées en paquets multicellulaires. Un ou deux chromatophores, quelquefois à bords lobés; un gros noyau cellulaire muni d'un nucleolus bien distinct, et non serré contre la paroi..... *P. lobatus* Chod.
   b. Cellules plus petites (4 à 8 μ), souvent groupées en assez gros paquets multicellulaires; un chromatophore pariétal en plaque mince; noyau cellulaire de petite dimension, serré à la paroi..... *P. Nägelii* Chod.

B. Chromatophore avec pyrénoïde
   a. Cellules relativement grandes (8 à 20 μ), à chromatophore étoilé. Cellules isolées ellipsoïdes. Sporulation se produit dans des cellules demeurées reliées à d'autres *P. calcarius* n. sp.
   b. Cellules plus petites (4 à 7 μ) à chromatophore quelquefois à bords lobés. Seules les cellules rondes isolées forment des spores..... *P. vulgaris* Menegh.

P. vulgaris Menegh. (1842).

Il n'est pas toujours facile de distinguer le P. vulgaris d'avec le P. Nägelii, parce que chez la première de ces deux espèces le pyrénoïde est souvent difficile à apercevoir. On peut pourtant généralement le faire apparaître très nettement au moyen d'un traitement à l'iodure de potassium iodé ou par coloration avec l'éosine (après durcissement à l'alcool ou à l'acide chromique mélangé d'acide acétique). (Planche I, fig. 2 et 3).

Le P. vulgaris Menegh. est très commun sur les troncs d'arbre, les palissades et cloisons en bois, les pierres, les toits de chaume.

P. Nägelii Chod. (1902).
Planche I, fig. 4.

Wille a démontré, en 1913 (p. 7 et suivantes), que le Protococcus viridis Ag. est identique au Pleurococcus Nägelii Chod. et, en conséquence, il estime qu'il convient de désigner désormais cette espèce par Protococcus viridis Ag. Je crois pourtant, surtout pour des raisons pratiques, qu'il vaut mieux lui conserver l'appellation de Chodat.

C'est une espèce très commune. Abondamment disséminée sur les troncs et autres objets redressés, elle les revêt d'un enduit d'une belle couleur verte. Elle se rencontre moins souvent sur le sol même. Elle semble avoir besoin d'un peu plus d'humidité pour son

[1]) D'ailleurs, Chodat lui-même reconnaît, au fond, le bien-fondé de ces objections (1913, p. 249).

développement que l'espèce précédente. Je l'ai récoltée sur des toits de chaume, des troncs de très diverses espèces d'arbres, du bois mort, des pierres de granit, des murs.

P. Calcarius n. sp.

Je n'ai trouvé cette espèce bien singulière que dans un seul endroit, savoir Klintekongens Hule («la Grotte du Roi de la Falaise»), Stevns Klint, près de Höjerup. La Planche IV, fig. 53, donne une photographie de cette localité. C'est une caverne profonde de 5 mètres environ, et, à l'entrée, d'une hauteur à peu près égale. Le fond est sensiblement au niveau du calcaire de cerithium. Les parois intérieures et les pierres calcaires qui s'en sont détachées se trouvent, lorsque le temps est humide, revêtues d'un enduit épais de deux à trois millimètres et présentant une couleur d'un vert intense, enduit qui dans les périodes de sécheresse est recouvert d'une couche de poussière de chaux grise ou blanche. Examinée au microscope, cette couche se montre composée de Pleurococcus calcarius, de Dictyococcus sp. et de Chroococcacées.

Voici la description de ce Pleurococcus:

Cellules isolées ellipsoïdes; longueur 8 à 12 μ, largeur 5 μ,5 à 8 μ; paroi solide de cellulose; chromatophore central, à bords fortement lobés, avec un pyrénoïde bien marqué et entouré d'une couche d'amidon. La coloration avec la Chrome-alun-dioxyhématéine[1]) et l'éosine rend visible un noyau pariétal (Planche I, fig. 14). Ces cellules se divisent en deux à la façon habituelle des Pleurococcus, de telle sorte que les deux cellules sœurs demeurent reliées l'une à l'autre, leurs faces contiguës restant aplaties (La dimension des cellules peut maintenant atteindre 20 μ). Souvent on peut voir nettement que chacune des cellules filles est munie d'une membrane particulière (en dedans de la membrane de la cellule mère). Cela peut se continuer par des bipartitions selon trois directions, de sorte qu'il en résulte parfois des groupements de 4—8 cellules, et même davantage; le plus souvent cependant, les groupes ne sont formés que par 2 ou 4 cellules. Quelquefois on voit le contenu d'une cellule se diviser en un assez grand nombre (soit environ 8 à 10) de petites cellules (Planche I, fig. 13). Je n'ai pu observer la libération de celles-ci; mais j'ai remarqué que leur structure était en tous points analogue à celle des cellules ellipsoïdes mentionnées ci-dessus. J'estime qu'elles doivent être considérées comme des aplanospores.

Des expériences de culture pure que j'ai entreprises, ont échoué tout à fait. — Il est fort probable que les matières fécales et l'urine que laissent souvent les visiteurs de la caverne fournissent une importante contribution à l'alimentation des Algues qui l'habitent.

L'espèce qui nous occupe ici rappelle beaucoup le P. vulgaris Menegh. Elle en diffère pourtant 1° par la forme ellipsoïde des cellules isolées; 2° par sa dimension plus considérable, et 3° par le fait que la sporulation sa produit déjà dans des cellules demeurées réunies à d'autres cellules, alors que chez P. vulgaris les cellules rondes isolées seulement forment des spores.

Note. Il n'est pas tout à fait impossible que l'espèce susmentionnée soit identique aux «akinètes de multiplication» du Prasiola crispa figurés et décrits par Wille (1901, p. 17, Pl. I, fig. 49 à 51). Cependant, je n'ai jamais pu observer la moindre apparence d'une formation de filament chez P. calcarius, que, par conséquent, je dois considérer jusqu'à preuve du contraire comme une forme autonome.

P. lobatus Chod.

Planche I, fig. 5 à 10.

Les cellules de cette espèce contiennent un ou deux chromatophores épais pariétaux, quelquefois à bords lobés. Les chromatophores recouvrent presque la membrane entière, sauf la partie aplatie qui forme la cloison entre deux cellules contiguës. Il se trouve ici une

[1]) Voir F. C. C. Hansen 1905.

portion de plasma granuleux qui, surtout à la suite d'un traitement à l'iodure de potassium iodé, laisse apercevoir distinctement le noyau muni d'un gros nucléole. Le noyau apparaît encore plus nettement sur des éléments fixés et colorés (Pl. I, fig. 8 et 9). Dans le chromatophore, qui est dépourvu de pyrénoïde, on remarque quelquefois, éparpillés çà et là, de petits grains d'amidon. Entre les chromatophores et la membrane cellulaire on aperçoit souvent une mince couche de plasma. La membrane est composée de cellulose. Parfois il se rencontre des cellules isolées, généralement de forme oblongue (Planche I, fig. 5 b, d); leur chromatophore et noyau ne diffèrent pas de ceux des cellules ordinaires.

Les cellules ont une tendance à ne se diviser que dans deux directions; la division selon la troisième direction de l'espace n'a lieu qu'assez rarement (Planche I, fig. 10). On peut rencontrer de temps à autre une cellule se divisant simultanément en plusieurs petites cellules (zoospores?) (Planche I, fig. 6).

Il est très probable que cette espèce de Pleurococcus possède la faculté de produire des zoospores. Effectivement, dans une colonie formée après dissémination sur une surface d'agar (M. S. A. d'après Pringsheim 1912), déjà un faible grossissement a permis d'observer une foule de zoospores très mobiles. Transférée sur de l'agar additionné de $^1/_2$ pour cent de glucose, la colonie se développa bien, offrant tout à fait l'aspect d'une culture parfaitement pure. Toutefois, je ne puis pas prouver que les zoospores provinssent réellement du P. lobatus. — Une culture réalisée d'après la méthode de Hedlund sur des porte-objets où il y avait un certain nombre d'individus de P. lobatus, présenta également de nombreuses zoospores; mais pas plus ici que dans le cas précédent je ne réussis à en démontrer péremptoirement la provenance.

Au point de vue de ses stations naturelles, le P. lobatus présente certaines particularités qui méritent d'être mentionnées. Dans quelques parcs situés à l'intérieur de Copenhague c'est presque la seule Algue qu'on trouve sur les troncs, dont elle couvre particulièrement le côté exposé au nord. En société avec Cystococcus humicola, elle se rencontre dans la nature fréquemment sur les jeunes rameaux, sous l'épiderme qui se détache, dans les lenticelles, enfin sur les aiguilles de divers Conifères. Hors des villes, elle n'est pas commune sur les troncs d'arbre. Elle croît aussi sur les toits de chaume, le bois mort, les pierres.

Coccomyxa Schmidle.

Pour ce qui concerne la délimitation du genre Coccomyxa, nous suivrons celle établie par Wille (1909, p. 38), bien qu'elle ne nous paraisse pas tout à fait satisfaisante.

C. dispar Schmidle.

Cette espèce se rencontre sous la forme d'un mucilage recouvrant des Mousses dans les marais et sur les rochers; de plus, sur les souches, les écorces, la terre.

C. Nägeliana (Artari) Wille.

C. subellipsoïdea Acton (1909 I, p. 573) présente, sous tous les rapports, une si grande analogie avec le C. Nägeliana, que je crois juste de les regarder provisoirement comme constituant une seule et même espèce. Les indications de Mlle Acton relatives aux zoospores sont mises en doute par Wille (1910, p. 301).

Après avoir isolé cette espèce de deux échantillons différents, j'en ai préparé des cultures pures:

1. Des éléments provenant d'un rocher escarpé de l'île de Bornholm furent disséminés dans de la gélatine additionnée de substances nourricières inorganiques (réaction acide). Au bout d'un mois, on y constata la formation de petites colonies d'une couleur vert foncé, dont je continuai la culture sur la gélatine et l'agar. Il a ainsi été constaté que cette Algue peut prospérer sur un milieu acide aussi bien que sur

un milieu faiblement alcalin. Dans les cultures sur gélatine, les cellules se trouvèrent bientôt remplies d'huile (Planche I, fig. 15). Pour ce qui est des cultures sur agar, il paraît que la formation d'huile n'a lieu que lorsqu'elles sont devenues très vieilles. La fig. 16 montre deux cellules provenant d'une culture sur agar âgée de quatre mois. On voit bien distinctement le noyau cellulaire; mais l'huile fait complètement défaut. — La fig. 17 représente des cellules développées dans une culture sur agar âgée de sept mois. Ici on trouvait aussi des formes à involution, dont on peut voir deux dans la fig. 18. Toutes les cellules qui composaient cette culture, renfermaient beaucoup de gouttes d'huile.

2. Dissémination sur M. S. A. (réaction légèrement alcaline) d'éléments provenant de l'écorce de Corylus. Au bout d'un mois et demi, on put constater sur l'agar l'apparition, entre autres, d'une colonie de C. Nägeliana qui, transférée sur de l'agar additionné de $^1/_2$% de glucose, prit un beau développement.

Stations naturelles: Terre (surtout humus acide); rochers couverts de mousse; souches.

Note. Le Botrydina vulgaris, mentionné, entre autres, par Wille (1909—10, p. 38), est un Lichen primitif dont — ainsi que cela a été démontré par Elizabeth Acton (1909, p. 579) — la gonidie est constituée par Coccomyxa Nägeliana.

C. olivacea n. sp.
Planche II, fig. 19 et 20.

Coussinets gélatineux ou de consistance relativement solide, de couleur verdâtre ou brun orangé clair, mesurant environ 1 mm. de diamètre, finissant par se fusionner de manière à former des croûtes épaisses de 2 à 3 mm. Cellules sphériques; après la division, elles ne tardent pas à s'allonger parallèlement au plan de division. La membrane cellulaire est solide, bien qu'assez mince; elle est colorée faiblement en brun par le chlorure de zinc iodé. Chaque cellule est entourée d'une épaisse couche de gelée stratifiée, formant les «systèmes de boîtes» qui caractérisaient l'ancien genre Gloeocystis. Un seul chromatophore pariétal d'un vert pâle dans chaque cellule. On aperçoit d'ordinaire un grand nombre de gouttes huileuses, dont quelques-unes sont brunes ou rouges. L'amidon fait défaut. Diamètre de la cellule: env. 8 à 10 μ. Division des cellules simple. Les cellules sont entremêlées de nombreuses hyphes de champignons, lesquelles toutefois ne semblent croître que dans la gelée, sans entrer en relation aucune avec les cellules elles-mêmes.

J'ai trouvé cette espèce d'abord sur Stevns Klint, où elle se rencontre un peu partout notamment sur les parties surplombantes de la falaise. La photographie Planche IV, fig. 52, qui représente une partie de la face intérieure de la «Grotte du Roi de la Falaise» près Højerup, montre le mode de croissance de cette Algue, qui se loge de préférence dans toutes les petites cavités du calcaire. C'est surtout au-dessus de la couche de silex au milieu de la figure qu'on aperçoit bien distinctement les taches marbrées obscures dues au C. olivacea.

Cette espèce ne s'est pas laissée cultiver au laboratoire.

Stations naturelles: Rochers calcaires et crétacés.

Trochiscia Kütz.

Pour distinguer entre les espèces composant le genre Trochiscia, les anciens algologues s'en tenaient principalement à la sculpture extérieure de la membrane cellulaire. Plus tard cependant, on est arrivé à se rendre compte de l'importance qu'il faut attacher, au point de vue systématique, au contenu des cellules.

La structure intime de la cellule a été éclaircie dans quelques-unes de ces espèces par Wille (1901, p. 9) et West (1904, p. 203). D'après leurs recherches, le genre Trochiscia semble présenter, à cet égard, deux types bien distincts, représentés par les espèces suivantes:

1. T. granulata (Reinsch) Hansg., espèce ayant un chromatophore urcéiforme comme celui d'un Chlamydomonas;

2. T. aspera (Reinsch) Hansg. et T. hirta (Reinsch) Hansg., possédant plusieurs chromatophores pariétaux munis chacun d'un pyrénoïde.

T. hirta (Reinsch) Hansg.

Les cellules jeunes sont globuliformes, mesurant env. 5 μ, 7 de diamètre et munies d'un chromatophore pariétal, dans lequel le traitement à l'iode rend nettement visible un pyrénoïde (Planche II, fig. 24 a, b). Dans les cellules un peu plus âgées, on aperçoit deux chromatophores pourvus chacun d'un pyrénoïde. Plus tard, le nombre des chromatophores augmente, au point que dans les cellules les plus grandes (17 μ, 2 de diamètre) on en trouve quelquefois 8 (Planche II, fig. 24 d). Les chromatophores présentent une délimitation nettement marquée à tel point que la cellule semble presque être divisée en autant de cellules filles. Dans les cellules jeunes le noyau est situé tout près de la membrane (Planche II, fig. 22). Les deux chromatophores, qui sont d'une épaisseur considérable, ne sont séparés que par un intervalle très étroit rempli de protoplasme granuleux. Dans les cellules plus âgées, au contraire, le noyau se trouve au centre, et il est entouré d'une semblable portion de plasma, d'où partent des prolongements jusque vers la paroi entre les chromatophores (Planche II, fig. 23).

Le contenu cellulaire se divise quelquefois en une foule de petites cellules (souvent plus de cinquante), qui sortent par une fente produite dans la cellule mère (Planche II, fig. 21). J'ai bien des fois eu l'occasion d'observer leur mise en liberté. Elles ont beaucoup de ressemblance avec le Stichococcus bacillaris, tant au point de vue de la forme que de la structure interne: long. 4—5 μ, lat. 2—3 μ. Il y avait un seul chromatophore en plaque pariétal (sans pyrénoïde visible), qui ne tapissait pas toute la paroi, mais laissait une partie incolore à l'une des deux extrémités de la cellule. J'estime que les spores doivent être considérées comme des aplanospores.

C'est probablement cette même espèce que Chodat (1902, p. 283, fig. 196) a rapportée au Pleurococcus Nägelii.

Elle se rencontre sur les troncs, en particulier sur leur partie inférieure; de plus, sur les toits et les palissades.

T. granulata (Reinsch) Hansg.

Habitat: Le tronc d'un Juniperus.

Fam. Protococcaceae.

Cystococcus Näg.

C. humicola Näg.

Planche II, fig. 26.

Espèce établie par Nägeli en 1849 (p. 84). Les anciens lichénologues l'avaient identifiée avec l'Algue faisant partie du Xanthoria parietina (Famintzin et Baranetzsky, 1867; Schwendener, 1869, p. 37), manière de voir qui fut plus tard mise en doute par Beyerinck (1890, p. 781) et Hedlund (1899, p. 517, et 1906, p. 39 et suivantes). Enfin, Tréboux (1912) croit avoir établi que ces deux Algues n'ont rien à faire l'une avec l'autre, parce que, dit-il, chez le Cystococcus de Nägeli les cellules ont une structure toute différente de celle de l'Algue qui fait partie du Lichen.

Il paraît que chez les auteurs précités il est question de trois formes d'Algues différentes, savoir:

1. L'Algue de Xanthoria, qui présente un chromatophore massif central et un noyau excentrique;

2. Le Cystococcus de Hedlund, espèce dont la structure cellulaire est analogue à celle de l'espèce précédente, mais qui fait partie du cycle évolutif de Prasiola;

3. Le Cystococcus Nägeli (d'après Tréboux), qui est doué d'un chromatophore pariétal urcéiforme.

Autant que je puis en juger, l'opinion émise par Tréboux relativement à la structure cellulaire de l'espèce de Nägeli est bien correcte. Ce qui me porte à le croire, ce sont surtout ces paroles de Nägeli: «Einen hohlen und hellern, aber nie farblosen Raum». En effet, chez l'Algue du Lichen l'échancrure du chromatophore fait précisément l'effet d'une partie incolore, ce qui n'est point le cas pour les espèces pourvues d'un chromatophore urcéiforme. D'ailleurs, je pense que, s'il avait eu sous les yeux l'Algue lichénique, Nägeli n'aurait pas manqué d'apercevoir la couche de plasma incolore qui s'y trouve serrée à la membrane cellulaire, alors que dans ses figures c'est le corps vert qui s'observe tout contre cette paroi.

Vu ces faits, il paraît donc que l'Algue du Xanthoria parietina n'est probablement pas identique à Cystococcus humicola Näg.; néanmoins, en attendant que cette question soit complètement élucidée, je crois devoir, avec Tréboux, appliquer le nom de Cystococcus humicola Näg. à l'Algue du Xanthoria parietina.

Cette Algue pourra être décrite comme suit: Cellules toujours globuleuses ayant un diamètre de 6 à 21 μ, libres ou réunies en paquets irréguliers de forme et de grandeur variables. Membrane cellulosique mince et ferme. Chromatophore massif arrondi, central, muni d'un grand pyrénoïde. Surface du chromatophore irrégulière, verruqueuse, dentelée. Le noyau cellulaire s'aperçoit dans une petite échancrure du chromatophore. Celui-ci est entouré d'une couche de plasma granuleux. Produit d'assimilation: amidon. Dans de certaines conditions les cellules peuvent contenir de l'huile. Reproduction soit par cloisonnement centripète du contenu cellulaire en 4—8—16 cellules, ou même davantage, soit par formation d'un grand nombre de zoospores dépourvues de stigma. Les zoospores sont douées d'une grande mobilité et cherchent à pénétrer dans toutes sortes de fentes et de coins pour s'y installer à demeure.

Cultivé d'abord par Famintzin et Baranetzsky (1867), plus tard par Beyerinck (1890, p. 765) et Artari (1902), le Cystococcus est regardé par ce dernier comme constitué par deux races bien différentes au point de vue de la nutrition, façon de voir qui cependant est critiquée par Tréboux (1912). En outre, des cultures ont été effectuées par Charpentier (1903, I et II) et Kossowitsch (1894). Il convient de citer encore les résultats obtenus par Hedlund relativement au grand pouvoir de résistance que possède l'Algue lichénique en question (1913, p. 75). Ce savant a constaté, en effet, qu'elle supporte d'être mise dans une solution concentrée de nitrate de potasse, et qu'ensuite elle peut être, sans périr, trempée rapidement dans de l'eau. De plus, la température à laquelle on la cultive, peut être brusquement abaissée de + 18° C. à ÷ 18° C. et même plus bas encore, puis remontée subitement à + 18°, sans que cette Algue en éprouve le moindre dommage.

Elle vit sur les rameaux de différents arbres, en particulier sur les pousses datant de deux à cinq ans, dans les lenticelles, ou sous l'épiderme en voie de se détacher. On la rencontre également, parmi d'autres Algues, sur les troncs, les toits de chaume et les pierres granitiques.

Dictyococcus (Gerneck) Wille.

D. n. sp.? Planche II, fig. 25.

Cellules sphériques, mesurant 2 μ, 6 à 7 μ,8, pourvues d'une membrane mince, qui se colore en jaune par le chlorure de zinc iodé, en rouge intense par le rouge de ruthénium. Dans chaque cellule il se trouve un à quatre chromatophores pariétaux sans pyrénoïde. Produit d'assimilation: huile. Les cellules ne contiennent jamais d'amidon. La division de la cellule aboutit d'ordinaire à la formation, au dedans de sa membrane, de 8 cellules filles.

Fam. Oocystaceae.

Chlorella Beyerinck.

C. ellipsoïdea Gern.

J'ai cultivé cette espèce en culture pure, soit sur de la gélatine additionnée de matières nutritives inorganiques à réaction acide (Planche II, fig. 27), soit sur de l'agar additionné de matières tout à fait analogues (Planche II, fig. 28), soit enfin sur agar additionné de matières inorganiques à réaction légèrement alcaline (Planche II, fig. 30). Dans tous ces cas je pus constater que l'aspect extérieur de l'Algue cultivée était sensiblement le même: cellules ellipsoïdes de grandeur variable, à paroi mince et solide; chromatophore unique en plaque pariétale; pyrénoïde ordinairement bien distinct. Contrairement à Gerneck, j'ai pu souvent constater que le pyrénoïde était entouré d'une couche d'amidon. La reproduction se fait par division du contenu cellulaire en un assez grand nombre de cellules filles, dont une est ordinairement plus grande que les autres. Dans une culture sur agar (avec $^1/_2$% de glucose, suivant Pringsheim 1912), les cellules s'étaient transformées considérablement (Planche II, fig. 29): outre qu'elles montraient de grosses gouttes d'huile, le chromatophore avait dégénéré, et la membrane s'était en partie fortement épaissie. Dans la culture sur agar et glucose, la croissance avait lieu plus vite que sur les autres milieux.

Cette espèce se rencontre sur le bois mort et sur les troncs.

Dactylococcus Näg.

D. bicaudatus A. Br.

La forme mentionnée par West 1904, p. 219, semble être différente de celle-ci, car le pyrénoïde lui manque. A en juger par les figures qu'il donne, le mode de division de son espèce paraît aussi différer. Il faudra plutôt la ranger dans le genre Raphidium.

D'après les individus de D. bicaudatus que j'ai examinés, je peux donner la description suivante de cette espèce: Cellules oblongues, le plus souvent en forme de croissant ou ellipsoïdes, fortement étirées à l'un des deux bouts au moins. Ceux-ci sont généralement nettement différents l'un de l'autre, rappelant un stipe et une pointe, respectivement. Longueur 18 à 26 μ, largeur 3 μ,5 à 6 μ,3. Chaque cellule est pourvue d'un seul chromatophore en plaque pariétale, entouré d'amidon. Les cellules renferment parfois des gouttes huileuses. La reproduction se fait par quadripartition de la cellule. D'abord le chromatophore se partage en deux, puis en quatre. Ensuite la cellule se divise tout à la fois en quatre cellules filles séparées par des cloisons perpendiculaires l'une à l'autre. Vue d'un certain côté, la cellule présentera alors l'aspect représenté Planche II, fig. 32, c'est-à-dire qu'en apparence il y a tripartition, la quatrième cellule étant dérobée à la vue par celle qu'on peut observer à la ligne médiane de la cellule mère.

J'ai pratiqué la culture de cette espèce sur des porte-objets (d'après Hedlund); sur M.S.A. (réaction faiblement alcaline); de plus, sur le même substratum additionné de $^1/_2$% de glucose et, enfin, dans une solution de matières nutritives inorganiques (réaction acide).

Dans ses stations naturelles elle supporte mal la sécheresse et semble aimer la présence de substances organiques.

Elle croît sur la terre, les Polypori en voie de décomposition, les troncs, toits de chaume, pierres granitiques, murs humides.

2. Sous-ordre: Ulothricales.

Fam. Ulothricaceae.

Stichococcus Näg.

Le genre Stichococcus fut établi par Nägeli (1849), qui y rangeait trois espèces: S. bacillaris, major et minor. Gay (1891) y rattacha des espèces appartenant aux anciens genres

Ulothrix ou Hormidium, et cette classification a été adoptée par un grand nombre d'algologues modernes, y compris Chodat (1902, p. 268), qui va même plus loin encore. Cependant, il a plus tard changé d'avis (1909, p. 117), et il prétend maintenant, d'accord avec F. Brand (1913), que les genres Stichococcus et Hormidium doivent être écartés l'un de l'autre. Pour ma part, je partage cette opinion.

D'après les données contenues dans les publications relatives à ce sujet (en particulier, Brand 1913 et Chodat 1909), il faut compter avec 7 espèces de ce genre, savoir:

Stichococcus bacillaris Näg. } peut-être comprises
— minor — } toutes trois dans le
— major — } S. bacillaris Näg.
— fragilis (A. Br.) Gay.
— mirabilis Lagh.
— pallescens Chod.
— lacustris —

Dans leurs stations naturelles, il est pour le moment très difficile de distinguer ces espèces les unes des autres. A ce propos, il est à remarquer d'abord que les deux espèces établies par Chodat ne sont, au fond, caractérisées que par la manière dont elles se comportent au laboratoire, à l'état de culture pure; or, les caractères constatés dans ces conditions plus ou moins artificielles ne sauraient évidemment jamais être utilisés dans des recherches pratiquées dans la nature même. D'ailleurs, les autres espèces sont, elles aussi, plus ou moins imparfaitement caractérisées. Par suite, il ne m'a pas été possible, dans la nature, de distinguer avec certitude entre les diverses espèces de ce genre. Ainsi, lorsque j'indiquerai plus bas les stations de Stichococcus bacillaris en Danemark, il se peut que cette dénomination comprenne plusieurs espèces.

Différentes espèces de Stichococcus ont à maintes reprises fait l'objet d'expériences de culture variées, en sorte que les conditions physiologiques qui leur sont propres se trouvent assez bien éclaircies. Pour les détails, je dois renvoyer le lecteur à O. Richter, 1911.

J'ai cultivé à l'état de pureté le Stichococcus minor Näg., en l'isolant dans de la gélatine mélangée de matières nourricières inorganiques (entre autres, KH_2PO_4, donc réaction acide). Il s'est trouvé prospérer aussi sur gélatine à réaction légèrement alcaline.

S. bacillaris Näg.

Cette espèce semble s'accommoder bien de la lumière faible. Elle affectionne le bois pourri et les organes végétaux en voie de décomposition. Elle est plus rare sur les troncs et les jeunes rameaux d'arbres isolés. On peut la rencontrer aussi sur les pierres et les murs, surtout s'ils sont couverts d'ombre. Enfin, je l'ai trouvée sur le sol même et sur des toits de chaume.

S. mirabilis Lagh.

Planche II, fig. 35 à 37.

D'une souche se trouvant au sommet de Mœens Klint, j'ai isolé un Stichococcus que j'ai déterminé comme étant S. mirabilis Lagh., m'en rapportant principalement à la description que donne Chodat de ses cultures de cette espèce (1909, p. 118 à 120).

Hormidium Kütz. (1843).

A l'exemple de F. Brand (1913), je considère le genre Hormidium comme ne se distinguant du genre Ulothrix que par ce fait que celui-là ne forme qu'une seule zoospore dans chaque cellule.

H. flaccidum Kütz.

Par ce nom spécifique on désigne certaines Algues filiformes qui croissent sur la terre ou d'autres milieux, que leurs filaments recouvrent ordinairement d'un enduit très compact.

Les cellules, à membrane mince, sont généralement légèrement renflées, épaisses de 5 à 12 μ (d'après Gay, 6 à 14 μ), 1/4 à 2 fois aussi longues. Chromatophore en plaque pariétale, à grand pyrénoïde. Reproduction soit par zoospores présentant un stigma et dont il se forme une dans chaque cellule, soit par dissociation des filaments.

A cette espèce je crois devoir réunir le S. dissectus Gay, étant d'avis que les caractères utilisés par Gay pour l'en écarter ne peuvent guère entrer en ligne de compte dans la délimitation spécifique.

Klebs (1896, p. 326) a décrit deux espèces de Hormidium: H. nitens et flaccidum, dont la première forme un voile sur la surface du liquide nutritif, tandis que la seconde n'en forme pas. Cependant, ce critérium ne suffit plus pour éloigner ces deux espèces l'une de l'autre, depuis que Gerneck (1907, p. 256) a constaté que le Hormidium nitens — qu'il appelle Stichococcus subtilis — peut dans certains cas perdre sa faculté de former un voile, et qu'il peut la recouvrer ensuite. Du reste, les caractères qu'indique Gerneck pour son Stichococcus subtilis et son S. flaccidum, me semblent si insignifiants, qu'il est impossible d'écarter les deux espèces l'une de l'autre.

Des cultures du H. flaccidum ont été effectuées par Klebs (1896), Molisch (1895) et Benecke (1898).

H. flaccidum, tout en étant une des Algues aérophiles les plus répandues, ne saurait être compté parmi celles qui supportent le mieux la sécheresse. On le rencontre le plus souvent sur la terre, parmi les protonèmes de Mousses ou mêlé à des Vaucheria, parfois aussi seul, formant des enduits feutrés sur la terre. Il semble avoir besoin d'abondantes matières organiques. Sur les toits de chaume on le trouve pour ainsi dire toujours; de même aussi sur les rochers (parmi des Mousses et parmi d'autres Algues), les souches, la partie inférieure des troncs, les murs, les pierres granitiques.

H. mucosum n. sp.

Des filaments non ramifiés, formant à l'état sec, sur le sol, des enduits d'un vert clair. Membrane cellulaire plus épaisse que chez H. flaccidum, présentant souvent une surface irrégulièrement verruqueuse et dentelée. La membrane se compose de deux couches: l'une cellulosique, et l'autre qui entoure celle-là et qui, traitée par le chlorure de zinc iodé ou par l'hydrate de potasse, se gonfle fortement ou se dissout tout à fait (fig. 21 et 22, p. 340). La structure intime de la cellule est la même que chez H. flaccidum (Planche III, fig. 38); la cellule est souvent remplie d'huile. A la différence du H. flaccidum, les filaments ne se dissocient pas par dissolution des lamelles médianes. Par contre, on remarque souvent dans les préparations, qu'une des cellules du milieu d'un filament s'est brisée en deux morceaux restés unis chacun à son fragment de filament, de telle sorte que chacun de ces fragments est terminé, en apparence, par un prolongement tubiforme, lequel est formé, en réalité, par la moitié de la membrane cellulaire brisée. L'épaisseur des filaments est, en général, un peu plus considérable que chez H. flaccidum, soit 8 μ à 19 μ, 3.

Quelquefois on rencontre des formes ayant des membranes fortement épaissies; les fig. 22 et Planche III, fig. 39, en montrent des exemples.

Le H. mucosum prospère sur l'agar additionné de matières nourricières inorganiques (Pringsheim, 1912). Au bout de cinq mois de culture, la croissance avait presque cessé, et les filaments s'étaient fortement courbés et enroulés en spirale, de même que la membrane s'était épaissie. Le chlorure de zinc iodé ne fit plus gonfler la membrane, probablement parce que la couche extérieure de celle-ci s'etait dissoute au cours de la culture.

Dans la nature, cette Algue ne vit que sur différentes terres (argile, sable, terre marécageuse, humus acide, coteaux boisés).

H. crenulatum Kütz.

Espèce établie par Kützing; mentionnée par lui en 1849. Gay la place dans le genre Schizogonium, manière de voir qui a été approuvée par les algologues postérieurs, excepté Hansgirg et plus récemment Brand (1913), qui affirme que cette espèce ne peut point rentrer dans le genre Schizogonium, parce que c'est à tort, dit-il, que Gay pense avoir trouvé un pyrénoïde dans le chromatophore. C'est ce dernier résultat que viennent confirmer mes recherches personnelles, pour lesquelles je me suis servi d'echantillons vivants, comme aussi — à l'exemple de Gay — de l'exsiccat Wittr. & Nordstedt nº 637 et de celui de Rabenhorst. (Alg. Nº 615), avec ce résultat que Gay doit probablement avoir pris le noyau pour un pyrénoïde.

Cependant, sous tous les autres rapports, l'interprétation que Brand donne de la structure de la membrane et du contenu cellulaires de cette Algue, est tout à fait erronée.

Effectivement, si le grossissement auquel on examine ces cellules n'est pas particulièrement fort, et si celles-ci ne contiennent qu'une faible quantité d'huile, les choses se présenteront bien de la façon indiquée par Brand (*loc. cit.*, Abb. 1, II): la cellule se montrera apparemment toute remplie d'une masse granulée verte, avec, au milieu, une partie plus claire, que Brand regarde comme un espace central rempli de plasma. L'emploi de l'immersion à l'huile permettra cependant de constater que le chromatophore est de forme lobée (Planche III, fig. 41) et que le compartiment sus-indiqué n'est pas situé au milieu, mais vers le côté; de plus, on y découvrira un gros noyau vésiculaire, qui est souvent visible à l'état vivant. L'addition d'iode permettra d'observer encore plus nettement tout ce qui se rapporte au chromatophore et au noyau. Le chromatophore ne contient jamais d'amidon. Le noyau montre un nucléole bien distinct. — J'ai pu produire de belles colorations du contenu cellulaire en le fixant au moyen d'acide acétique chromé, puis colorant à la chrome-alun-dioxyhématéine (Hansen) et à l'éosine (Planche III, fig. 42).

En ce qui concerne la structure de la membrane, j'ai fait les constatations suivantes: La membrane est très épaisse et se montre nettement stratifiée. Autour de chaque cellule on aperçoit une couche plus ferme de la membrane, où les stries forment des anneaux (Planche III, fig. 46). Mais entre les cellules, ou bien entre des paires de cellules, il y a des cloisons épaisses, dont la stratification semble indiquer qu'originellement les couches entouraient complètement les cellules contiguës, et que plus tard la partie extérieure des couches s'est dissoute, de sorte que seule la partie se trouvant entre les cellules s'est conservée intacte. Je n'ai jamais pu observer une couche externe conglutinée comme celle indiquée par Brand (Abb. 2, fig. II). Le chlorure de zinc iodé colore la paroi entière d'un bleu violet, sans qu'elle se gonfle. L'hydrate de potasse fait apparaître la membrane avec plus de netteté, et un chauffage en présence d'eau de Javelle la fait dissoudre entièrement.

Dans le but d'étudier de plus près la structure de la membrane et les phénomènes qui s'y rattachent, j'ai institué diverses cultures:

Un petit morceau d'écorce revêtue d'une couche, épaisse d'environ 1 mm., de H. crenulatum, fut placé dans une petite caisse vitrée renfermant un peu d'eau de manière à maintenir constamment humide la couche d'Algue, sans que celle-ci y fût immergée. Déjà au bout d'un mois, je pus constater que diverses modifications s'étaient produites dans l'Algue examinée (Planche III, fig. 43): 1. L'huile primitivement contenue dans les cellules avait presque complètement disparu. — 2. La plupart des cellules s'étaient allongées un peu et avaient pris une belle couleur verte et un aspect bien plus vigoureux qu'auparavant. — 3. Mais en même temps les filaments avaient commencé à se dissocier. Il semblait que la partie ferme de la membrane entourant chaque cellule dût seule rester intacte, et que les autres parties, y compris les cloisons épaissies, fussent sur le point de se dissoudre. Pendant la suite, je vis ce processus se poursuivre (Planche III, fig. 44 a, b, c), si bien qu'au bout de six mois il ne restait qu'un petit nombre d'agglomérations de cellules qui méritaient le nom de filaments. L'un des filaments les plus distincts est représenté à la Planche III, fig. 45. Les autres cellules étaient

pour la plupart isolées ou groupées par paires. La membrane de ces cellules avait cela de particulier qu'en un point quelconque elle présentait un épaississement (Planche III, fig. 44 c). Souvent elles étaient enveloppées d'une gelée, qui probablement représentait la membrane dissoute.

De plus, je fis des cultures brutes en raies des mêmes éléments sur de l'agar additionné de matières inorganiques (réaction légèrement alcaline). Sur ce milieu il se développa, outre des champignons et des bactéries, trois formes différentes de l'Algue qui nous occupe:

1. Des filaments réguliers formés de cellules sensiblement cylindriques à membrane mince, pourvues de chromatophores bien développés et d'un noyau bien distinct, mais sans gouttes d'huile considérables (Planche III, fig. 47).

2. Des agglomérations, ressemblant au Pleurococcus, de cellules rappelant par leur grosseur extraordinaire celles des filaments mentionnés en 1. (Planche III, fig. 48).

3. Formes d'involution: Filaments composés de grosses cellules renflées et remplies d'huile; chromatophore d'ordinaire fortement dégénéré (Planche III, fig. 49).

H. crenulatum Kütz.

Filaments non ramifiés, épaisses de 9 à 18 μ. Les cellules, plus ou moins arrondies, à membrane épaisse stratifiée, se divisent quelquefois dans le sens longitudinal. Les cloisons des cellules sont d'une épaisseur variable; les cellules sont souvent séparées par des parois minces. Les cloisons ont souvent une tendance à se dissoudre, ce qui amène les cellules à se dissocier. Leur surface est souvent irrégulièrement cannelée.

La cellule présente un plasma pariétal granuleux, souvent rempli de gouttes huileuses. Gros noyau muni d'un nucléole bien distinct. Chromatophore en plaque très épaisse, à bords irrégulièrement lobés, dépourvu de pyrénoïde et sans amidon. Produit d'assimilation: huile.

Multiplication par dissociation des filaments et par formation d'aplanospores.

Je n'ai trouvé le H. crenulatum que sur le liège de divers arbres (Pinus, Fagus, Betula, Populus). Hansgirg (1866, p. 64) dit l'avoir observé aussi sur des murs humides et sur le sol. Il se pourrait, je pense, qu'il l'ait confondu avec le H. mucosum.

Fam. Prasiolaceae (Blastosporaceae).

Prasiola Ag. (1821).

Les différentes espèces qui composent ce genre peuvent se présenter sous trois formes nettement distinctes, qui étaient autrefois considérées comme autant de genres:

Prasiola = la forme foliacée.
Schizogonium = la forme rubanée.
Hormidium = la forme filamenteuse.

P. crispa (Ligthf.) Menegh.

Sous la forme Hormidium, cette espèce ne se distingue de l'espèce suivante que par le fait que celle-là est pourvue de rhizoïdes.

Elle se trouve sur les toits de chaume, la terre, les pierres, les poutres, au pied des arbres bordant les routes.

P. muralis (Kütz.) Wille.

Plus répandue que l'espèce précédente; terre, clôtures de pierres, troncs, toits.

P. furfuracea (Fl. Dan.) Menegh

Murs, pierres, poutres près des habitations. Je n'ai pas moi-même trouvé cette espèce.

Fam. Trentepohliaceae.

Trentepohlia Martius 1817.

T. aurea (L.) Martius.

Pas très commune en Danemark. Ecorce de divers arbres, bois mort, pierres granitiques et craie.

T. Iolithus (L.) Wallroth.

Mentionnée par Lyngbye 1819, p. 163:
« Habitat in saxis sylvarum, passim ».

T. odorata (Wigg.) Wittr.

Ecorce de Fagus, Pinus, Betula.

var. umbrina (Kütz.) Hariot.

Ecorce de Betula, Picea, Populus; bois mort.

T. lagenifera (Hildebr.) Wille.

Trouvée en un endroit sur bois, en un autre endroit sur Betula.

3. Sous-ordre: Siphonales.

Fam. Vaucheriaceae.

Vaucheria D. C.

V. hamata (Vauch.) D. C.

C'est manifestement une véritable Algue aérophile. Elle se rencontre surtout sur l'humus des jardins, sur les champs et le long des chemins forestiers. — Elle fructifie principalement en automne.

V. terrestris Lyngbye.

Trouvée sur une prairie et un champ servant de pacage.

V. repens Hassall.

Sur le terreau d'un jardin.

Indhold.

Pag.

Forord ... 271
Almindelig Indledning ... 272
I. Definition af Begrebet aërofile Alger ... 272
II. Aërofile Alger i Forhold til deres Forsyning med Vand ... 273
A. Diatomeæ ... 279
I. Almindelig Del ... 279
1. Historisk Indledning ... 279
2. Methoder ... 280
3. Forekomst og Levevis ... 281
II. Speciel Del ... 285
III. Slutning ... 296
B. Chlorophyceæ ... 299
I. Almindelig Del ... 299
1. Forekomst og Levevis ... 299
2. Methoder ... 309
II. Speciel Del ... 312
1. Indledende Bemærkninger ... 312
2. Liste over danske aërofile Chlorophycéer ... 313
1. Orden: Heterokontæ ... 313
2. Orden: Akontæ ... 314
Fam. Mesotæniaceæ ... 314
„ Zygnemaceæ ... 315
3. Orden: Isokontæ ... 316
1. Underorden: Protococcales ... 316
Fam. Pleurococcaceæ ... 316
„ Protococcaceæ ... 327
„ Oocystaceæ ... 331
2. Underorden: Ulothricales ... 333
Fam. Ulothricaceæ ... 333
„ Prasiolaceæ ... 345
„ Trentepohliaceæ ... 347
3. Underorden: Siphonales ... 349
Fam. Vaucheriaceæ ... 349
Litteraturliste ... 350
Resumé ... 353
Figurforklaring.

Tavle I.

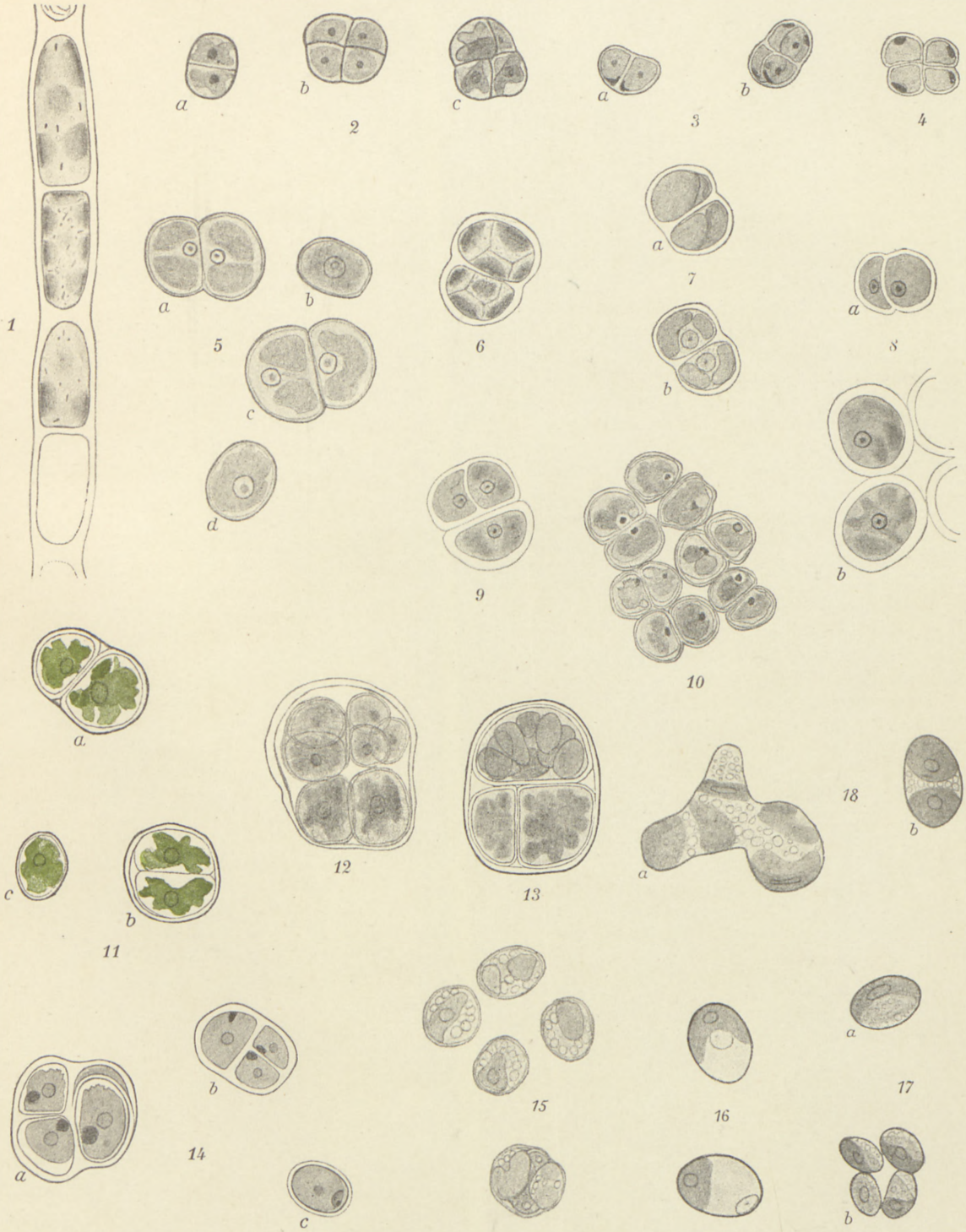
Planche I.

TAVLE I.

	Fig.
Conferva bombycina Ag. Fra Kultur paa M.S.A. (1150 Gange).	1
Pleurococcus vulgaris Men. Behandlet med Jodjodkalium (1150 Gange).	2
Samme. Fixeret med Kromeddikesyre, farvet med Kromalundioxyhæmateïn og Eosin. (1100 Gange).	3
Pleurococcus Nägelii Chod. Behandlet som foregaaende (1100 Gange).	4
Pleurococcus lobatus Chod. Behandlet med Jodjodkalium (1100 Gange).	5
Samme. Viser Sporedannelse.	6
Samme. a. ved høj Indstilling. b. samme to Celler ved dybere Indstilling (1150 Gange).	7
Samme. Kromeddikesyre, Kromalundioxyhæmateïn, Eosin (1100 Gange).	8
Samme. Behandlet som foregaaende.	9
Samme, fra Naal af Hvidgran. Samme Behandlingsmaade (1100 Gange).	10
Pleurococcus calcarius n. sp. (1100 Gange).	11
Samme (1150 Gange).	12
Samme (1100 Gange).	13
Samme. Kromeddikesyre, Kromalundioxyhæmateïn, Eosin (1150 Gange).	14
Coccomyxa Nägeliana (Artari) Wille fra Kultur paa Gelatine m. uorganiske Næringsstoffer (sur Reakt.) (1100 Gange).	15
Samme fra Kultur paa Agar. Behandlet med Jodjodkalium (1100 Gange).	16
Samme fra Kultur paa Agar (alkalisk Reaktion) (1150 Gange).	17
Samme fra samme Kultur (1150 Gange).	18

PLANCHE I.

Conferva bombycina Ag. Provenant d'une culture sur M. S. A. (Grossissement $^{1150}/_{1}$).	1
Pleurococcus vulgaris Menegh. Traité par l'iodure de potassium iodé. ($^{1150}/_{1}$.)	2
Idem. Fixé au moyen d'acide chromique mélangé d'acide acétique, coloré à la chrome-alun-dioxyhématéine et à l'éosine. ($^{1100}/_{1}$.)	3
Pleurococcus Nägelii Chod. Même traitement. ($^{1100}/_{1}$.)	4
Pleurococcus lobatus Chod. Traité par l'iodure de potassium iodé. ($^{1100}/_{1}$.)	5
Id. Montre formation de spores.	6
Id. *a*. Ajustement haut. *b*. Ajustement plus profond (les mêmes deux cellules). ($^{1150}/_{1}$.)	7
Id. Acide chromique mélangé d'acide acétique, chrome-alun-dioxyhématéine, éosine. ($^{1100}/_{1}$.)	8
Id. Même traitement.	9
Id., provenant d'une aiguille de Picea alba. Même traitement. ($^{1100}/_{1}$.)	10
Pleurococcus calcarius n. sp. ($^{1100}/_{1}$.)	11
Id. ($^{1150}/_{1}$.)	12
Id. ($^{1100}/_{1}$.)	13
Id. Acide chromique mélangé d'acide acétique, chrome-alun-dioxyhématéine, éosine. ($^{1150}/_{1}$.)	14
Coccomyxa Nägeliana (Artari) Wille, provenant d'une culture sur gélatine additionnée de matières nutritives inorganiques (réaction acide). ($^{1100}/_{1}$.)	15
Id., culture sur agar. Traité par l'iodure de potassium iodé. ($^{1100}/_{1}$.)	16
Id., culture sur agar (réaction alcaline). ($^{1150}/_{1}$.)	17
Id., même culture. ($^{1150}/_{1}$.)	18



1. Conferva bombycina. 2—3. Pleurococcus vulgaris Men. *4. P. Nägelii* Chod. *5—10. P. lobatus* Chod. *11—14. P. calcarius* n. sp. *15—18. Coccomyxa Nägeliana* (Artari) Wille.

Tavle II.

Planche II.

TAVLE II.

	Fig.
Coccomyxa olivacea n. sp. Fra Stevns Klint ved Rødvig (1100 Gange).	19
Samme (1100 Gange).	20
Trochiscia hirta (Reinsch) Hansg. Aplanosporernes Frigørelse (560 Gange).	21
Samme. Kromeddikesyre, Kromalundioxyhæmateïn, Eosin (1150 Gange).	22
Samme. Kromeddikesyre, Kromalundioxyhæmateïn (1100 Gange).	23
Samme. Forskellige Stadier af Udviklingen. Behandlet med Jodjodkalium (1100 Gange).	24
Dictyococcus sp. (1150 Gange).	25
Cystococcus humicola Näg. Fra Hedlundsk Kultur (1100 Gange).	26
Chlorella ellipsoïdea Gern. Forskellige Celler fra Kultur paa Gelatine (1100 Gange).	27
Samme. Fra Kultur paa Agar med uorg. Næring (sur Reaktion) (1100 Gange).	28
Samme. Fra 5 Mdr. gammel Kultur paa M.S.A. med Glukose (1150 Gange).	29
Samme. Fra 7 Mdr. gammel Kultur paa M. S. A. (svagt alkalisk Reaktion) (1150 Gange).	30
Dactylococcus bicaudatus A. Br. Efter levende Exemplar (1100 Gange).	31
Samme. Fra uren Kultur i Vand med uorganiske Næringsstoffer (sur Reaktion) (1100 Gange).	32
Samme. Fra Kultur paa M. S. A. med $^1/_2$ % Glukose (1150 Gange).	33
Samme. a. Celle i Hedlundsk Kultur $^{25}/_4$ 1913. b. samme Celle $^{28}/_4$ 1913. Den nederste Celle ses i stærk Forkortning (560 Gange).	34
Stichococcus mirabilis Lagh. (1150 Gange).	35
Samme (1150 Gange).	36
Samme (1150 Gange).	37

PLANCHE II.

Coccomyxa olivacea n. sp. Habitat: Stevns Klint, près Rœdvig. ($^{1100}/_1$.)	19
Id. ($^{1100}/_1$.)	20
Trochiscia hirta (Reinsch) Hansg. Mise en liberté des aplanospores. ($^{560}/_1$.)	21
Id. Acide chromique mélangé d'acide acétique, chrome-alun-dioxyhématéine, éosine. ($^{1150}/_1$.)	22
Id. Acide chromique mélangé d'acide acétique, chrome-alun-dioxyhématéine. ($^{1100}/_1$.)	23
Id. Divers stades d'évolution. Traité par l'iodure de potassium iodé. ($^{1100}/_1$).	24
Dictyococcus sp. ($^{1150}/_1$.)	25
Cystococcus humicola Näg. Cultivé d'après Hedlund. ($^{1100}/_1$.)	26
Chlorella ellipsoïdea Gern. Différentes cellules d'une culture sur gélatine. ($^{1100}/_1$.)	27
Id. Cultivé sur agar additionné de matières inorganiques (réaction acide). ($^{1100}/_1$.)	28
Id. Culture âgée de 5 mois sur M. S. A. additionné de glucose. ($^{1150}/_1$.)	29
Id. Culture âgée de 7 mois sur M. S. A. (réaction légèrement alcaline). ($^{1150}/_1$.)	30
Dactylococcus bicaudatus A. Br. Dessiné d'après un exemplaire vivant. ($^{1100}/_1$.)	31
Id. Culture impure en eau additionnée de matières nutritives inorganiques (réaction acide) ($^{1100}/_1$.)	32
Id. Cultivé sur M. S. A. additionné de $^1/_2$ % de glucose. ($^{1150}/_1$.)	33
Id. *a.* Cellule d'une culture d'après Hedlund, le 25 avril 1913. *b.* Même cellule, 28 avril 1913. La cellule inférieure est vue de raccourci. ($^{560}/_1$.)	34
Stichococcus mirabilis Lagh. ($^{1150}/_1$.)	35
Id. ($^{1150}/_1$.)	36
Id. ($^{1150}/_1$.)	37

19—20. Coccomyxa olivacea n. sp. *21—24. Trochiscia hirta* (Reinsch) Hansg. *25. Dictyococcus* sp. *26. Cystococcus humicola Näg. 27—30. Chlorella ellipsoïdea* Gern. *31—34. Dactylococcus bicaudatus* A. Br. *35—37. Stichococcus mirabilis* Lagh.

Tavle III.

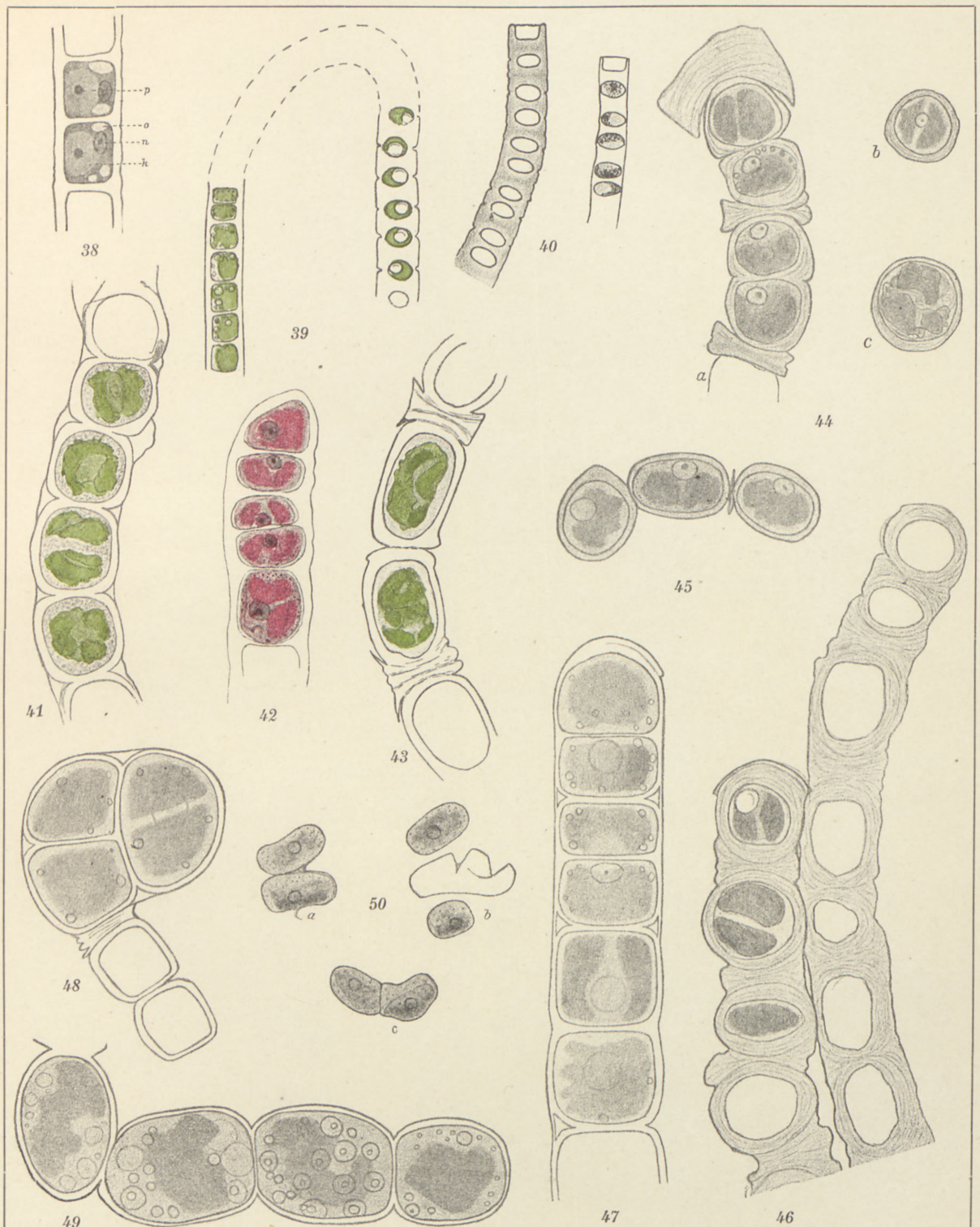
Planche III.

TAVLE III.

	Fig.
Hormidium mucosum n. sp. Fixeret med Kromeddikesyre, farvet med Kromalundioxyhæmateïn og Eosin. *n* = Kærne *o* = Oliedraaber *k* = Kromatofor i optisk Snit *p* = Pyrenoid (1150 Gange).	38
Samme (560 Gange).	39
Samme. a. Før Tilsætning af Klorzinkjod. b. Samme Traad efter Tilsætning af Klorzinkjod (560 Gange).	40
Hormidium crenulatum Kütz. Efter levende Materiale (1100 Gange).	41
Samme. Kromeddikesyre, Kromalundioxyhæmateïn, Eosin (1100 Gange).	42
Samme. Har haft rigelig Fugtighed i en Maaned. Tegnet efter Glycerinpræparat (1100 Gange).	43
Samme. Har haft rigelig Fugtighed i 3 Maaneder. Tegnet efter frisk Materiale efter Tilsætning af Jodjodkalium (1100 Gange).	44
Samme. Har henstaaet med rigelig Fugtighed i godt 5 Maaneder. Efter levende Materiale (1100 Gange).	45
Samme. Tegnet efter tørret Materiale. Celleindholdet delvis udeladt (1100 Gange).	46
Samme. Fra Kultur paa Agar (1100 Gange).	47
Samme. Fra Agar (1100 Gange).	48
Samme. Fra Agar (1100 Gange).	49
Alge fra Spredning paa M. S. A. Se pag. 8.	50

PLANCHE III.

Hormidium mucosum n. sp. Fixé au moyen d'acide chromique mélangé d'acide acétique, coloré à la chrome-alun-dioxyhématéine et à l'éosine. *n* = noyau *o* = gouttelettes d'huile *k* = chromatophore, section optique *p* = pyrénoïde. ($^{1150}/_{1}$.)	38
Id. ($^{560}/_{1}$.)	39
Id. *a.* Avant addition de chlorure de zinc iodé. *b.* Même filament après addition de chlorure de zinc iodé. ($^{560}/_{1}$.)	40
Hormidium crenulatum Kütz Dessiné d'après des éléments frais. ($^{1100}/_{1}$.)	41
Id. Acide chromique mélangé d'acide acétique, chrome-alun-dioxyhématéine, éosine. ($^{1100}/_{1}$.)	42
Id. A vécu dans des conditions d'humidité abondante pendant un mois. Dessiné d'après une préparation à la glycérine. ($^{1100}/_{1}$.)	43
Id. Humidité abondante pendant trois mois. Dessiné d'après des éléments frais, après addition d'iodure de potassium iodé. ($^{1100}/_{1}$.)	44
Id. Humidité abondante durant un peu plus de cinq mois. D'après des éléments frais. ($^{1100}/_{1}$.)	45
Id. Dessiné d'après des éléments séchés. Contenu cellulaire en partie absent. ($^{1100}/_{1}$.)	46
Id. Culture sur agar. ($^{1100}/_{1}$.)	47
Id. Agar. ($^{1100}/_{1}$.)	48
Id. Agar. ($^{1100}/_{1}$.)	49
Algue disséminée sur M. S. A.; voir p. 8.	50



38—40. Hormidium mucosum n. sp. *41—49. Hormidium crenulatum* Kütz. *50.* Gen.? sp.?

Tavle IV.

Planche IV.

PLANCHE IV.

Fig. 51. *Zygogonium ericetorum*, sur la bruyère de Borris.
— 52. *Coccomyxa olivacea*, sur paroi lade «la Grotte du Roi de la Falaise», Stevns Klint.
— 53. «La Grotte du Roi de la Falaise», Stevns Klint.

Fig. 51. *Zygogonium ericetorum* paa Borris Hede.

Fig. 52. *Coccomyxa olivacea* paa Kridtvæg i Klintekongens Hule, Stevns Klint.

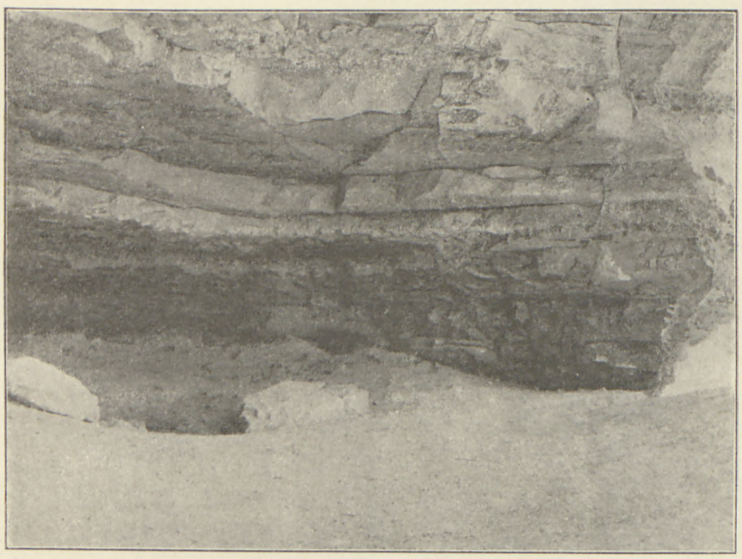


Fig. 53. Klintekongens Hule, Stevns Klint.