SUB | NIEDERSÄCHSISCHE STAATS- UND UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK GÖTTINGEN

Werk

Titel: Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Ph
Jahr: 1916
Kollektion: Mathematica
Digitalisiert: Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Werk Id: PPN252457811_1916
PURL: http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN252457811_1916

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN252457811
PURL: http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN252457811
OPAC: http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=252457811

Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.
Each copy of any part of this document must contain there Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.
Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Georg-August-Universität Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen
Germany
Email: gdz@sub.uni-goettingen.de

9 c

Nachrichten

von der

Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften

zu Göttingen.

Mathematisch-physikalische Klasse

aus dem Jahre 1916.

Berlin,
Weidmannsche Buchhandlung.
1916.

NIEDERSÄCHS.
STAATS-U.UNIV.
BIBLIOTHEK
GÖTTINGEN

Druck der Dieterichschen Univ.-Buchdruckerei (W. Fr. Kaestner) in Göttingen.

Z 1954. 2583 a II

Bors.-Box.

Register

über

die Nachrichten von der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.

Mathematisch-physikalische Klasse

aus dem Jahre 1916.

Seite

Bohr, H., Über die Koeffizientensumme einer beschränkten Potenzreihe 276

Coehn, A., und K. Stuckardt, Die Einwirkung des Lichtes auf die Bildung und Zersetzung der Halogenwasserstoffe 99

Debye, P., Quantenhypothese und Zeemann-Effekt 142

— Die Feinstruktur wasserstoffähnlicher Spektren 161

— und P. Scherrer, Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. I. 1

— — — II. 16

Engel, F., Über die zehn allgemeinen Integrale der klassischen Mechanik 270

Falckenbenberg, H, und E. Hilb, Die Anzahl der Nullstellen der Hankelschen Funktionen 190

Fejér, L., Über Interpolation 66

Koebe, P., Begründung der Kontinuitätsmethode im Gebiete der konformen Abbildung und Uniformisierung 266

Mohrmann, H., Gewundene Kurven vom Maximalindex . . . 197

Riesz, M., Neuer Beweis des Fatouschen Satzes 62

Rosenthal, A., Beiträge zu Carathéodory's Meßbarkeitstheorie . 305

Scherrer, P., Das ideale Gas als bedingt periodisches System im Sinne der Quantentheorie 154

Tammann, G., Über die Schmelzpunkte der Glieder homologer Reihen 172

— Über die Resistenzgrenzen von Mischkristallen und die Molekularverteilung in Raumgittern 199

— Über eine farblose Form des Quecksilberjodides 292

— Über die Lösungswärme 294

Voigt, W., Über merkwürdige Polarisationserscheinungen, die an anisotropen Flüssigkeiten beobachtet sind 27

Wiechert, E., Perihelbewegung und die allgemeine Mechanik . . 124

Seite
Windaus, A., Die Überführung des Cholesterins in Koprosterin . 92
— Über das verschiedene physiologische Verhalten einiger stereoisomerer Alkohole der Cholesterinreihe 301
Zsigmondy, R., Einige bemerkenswerte Eigenschaften des kolloiden Goldes 38
— Die Keimmethode zur Herstellung kolloider Metalllösungen bestimmter Eigenschaften 177

Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. I.

Von

P. Debye und **P. Scherrer.**

Hierzu 3 Photogramme auf Tafel I, Fig. 1—3.

Vorgelegt von Herrn D. Hilbert in der Sitzung vom 4. Dezember 1915.

Vor einiger Zeit hat der eine von uns an dieser Stelle auf eine Methode aufmerksam gemacht, die dazu dienen kann sowohl über die Zahl, wie über die gegenseitige Anordnung der Elektronen im Atom auf experimentellem Wege Aufschluß zu erlangen [1]). Die Möglichkeit einer solchen Messung beruht, wie damals hervorgehoben wurde darauf, daß, wenn eine Regelmäßigkeit der Anordnung der Elektronen im Atom vorhanden ist, dieselbe auch dann noch erkennbar bleibt, wenn viele solcher Atome in regelloser Orientierung mit einander gemischt vorkommen.

Im Einzelnen konnte nämlich gezeigt werden, daß wenn eine solche Substanz mit der vorausgesetzten inneren Regelmäßigkeit der Elektronenanordnung versehen mit monochromatischen Röntgenstrahlen bestrahlt wird die dadurch hervorgebrachte Sekundärstrahlung nicht (im wesentlichen) gleichmäßig von der Substanz aus in den Raum hinein ausgestrahlt wird, sondern Maxima und Minima zeigen muß. Dieselben liegen auf Kegeln, deren Axe mit der Richtung der primären Strahlung zusammenfällt und deren

1) Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen vom 27. II. 1915, Ann. der Phys. 46, 1915, S. 809.

Spitze sich im Innern des als klein angenommenen Sekundärstrahlers befindet. Damit die fraglichen Maxima und Minima zustande kommen ist noch obendrein nötig, daß die Wellenlänge der benutzten Primärstrahlung von derselben Größenordnung, wie die gegenseitigen Elektronenabstände ist. Daß diese zweite Forderung experimentell erfüllbar sein dürfte, wurde damals geschlossen aus einem Vergleich der Wellenlänge der Fluoreszenz-Röntgenstrahlung mit den nach den Bohrschen Quantenansätzen zu erwartenden Elektronenabständen.

Versuche, welche inzwischen von uns in dieser Richtung angestellt wurden, zeigten den erwarteten Erfolg. Nebenbei aber fanden sich in einigen Fällen über den erwarteten Effekt übergelagert anders geartete Interferenzen, welche durch die Schärfe der auftretenden Maxima klar erkennen ließen, daß für sie nicht die regelmäßige Anordnung der doch voraussichtlich recht kleinen Zahl von Elektronen im Atom verantwortlich gemacht werden konnte. In dieser vorliegenden ersten Mitteilung wollen wir uns auf die Beschreibung und Erklärung dieser einen Erscheinung allein beschränken; auf die eigentlichen Elektroneninterferenzen und verwandte Erscheinungen beabsichtigen wir in einer späteren Mitteilung näher einzugehen.

Es muß sich bei den fraglichen Interferenzen um eine Erscheinung handeln bei der eine recht große Zahl von Strahlungszentren zusammenwirkt. Ist dem aber so, dann liegt es nahe in den Fällen wo die Interferenzen beobachtet wurden, dieselben zurückzuführen auf die krystallinische Struktur der durchstrahlten Substanz, auch wenn letztere, wie es stets der Fall war als anscheinend amorphes Pulver benutzt wird, oder sogar als „amorph" in der Chemie bezeichnet wird. Dieser von uns tatsächlich angenommene Standpunkt mag befremdlich erscheinen mit Rücksicht auf das von Friedrich, Knipping und Laue in ihrer ersten Arbeit angegebene Versuchsergebnis [1]) wonach ein fein gepulverter Krystall keine Interferenzen mehr aufkommen ließ. In Wirklichkeit läßt sich aber einerseits diese Behauptung, wie die hier mitgegebenen Aufnahmen zeigen, nicht aufrecht erhalten, andererseits folgt die Erscheinung mit Notwendigkeit aus der von Laue entworfenen Theorie der Krystallinterferenzen, wie im Folgenden ausgeführt wird. Mit Rücksicht auf unser Endziel bemerken wir, daß die in dieser Notiz besprochenen Beobachtungen auch als experimen-

1) Sitz. Ber. d. Kgl. Bayer. Ak. d. W. 1912, S. 315.

teller Beweis für die Richtigkeit der an die Spitze gestellte Behauptung angesehen werden können.

Erklärt man sich mit den nachfolgenden Überlegungen einverstanden, dann liefert die Beobachtung der fraglichen Interferenzen ein einfaches Mittel, um mit absoluter Sicherheit über den krystallinischen oder amorphen Zustand einer Substanz zu entscheiden. Die in § 3 vorgeführte Diskussion dreier Photogramme soll zeigen, wie man über die einfache Feststellung einer jener Tatsachen hinausgehend die photographische Aufnahme benutzen kann, um den inneren Aufbau des Einzelkrystalls zu erforschen. Tatsächlich gelingt es mit Hilfe einer einzigen Photographie die gegenseitige Lage und die Abstände der Atome im Krystall zu bestimmen, ähnlich wie das bekanntlich Bragg durch die elektrometrische Untersuchung der Reflexion an den verschiedenen Netzebenen eines großen Krystalls gelungen ist. Man kann mit gutem Grund sogar behaupten, daß diese ganze Frage mit Hilfe eines vollständig amorph aussehenden Pulvers nach unsrer Methode erheblich leichter beantwortet werden kann, als es durch Beobachtungen an einem großen gut ausgebildeten Krystalle möglich ist.

Hat man für irgend eine Substanz die Atomanordnung bestimmt, dann kann man dieselbe in Pulverform auch umgekehrt benutzen als Gitter zur Analysierung der auffallenden Strahlung nach Wellenlängen. Da natürlich von einer Orientierung der „amorphen" Substanz keine Rede ist und auf dem Diagramm eine einzige Linie des auffallenden Spektrums an vielen (z. B. an 10) getrennten Orten als klarer schmaler Strich vorhanden ist, dürfte die nachher zu beschreibende Anordnung auch zur Bestimmung der Wellenlängen, welche in der auffallenden Strahlung vorkommen, mit Vorteil anwendbar sein. Unsere Anordnung stellt so aufgefaßt wohl das einfachste Spektroskop überhaupt dar.

§ 1. Die Versuche.

Die zu untersuchende in Pulverform vorliegende Substanz, (es wurden u. a. untersucht Graphit, von Kahlbaum bezogenes: amorphes Bor, amorphes Silicium, Borstickstoff, Lithiumfluorid usw.) wurde in Form eines Stäbchens gepreßt mit etwa 2 mm Durchmesser und etwa 10 mm Länge[1]). Das Stäbchen wurde aufgestellt in der Mitte einer zylinderförmigen Camera von 57 mm Durchmesser, welche durch einen Deckel lichtdicht abgeschlossen werden konnte.

1) Gelegentlich war es nötig, dem Stäbchen durch einen dünnen Collodiumüberzug einen festeren Halt zu geben.

Der Eintritt wurde den Röntgenstrahlen in diese Camera in horizontaler Richtung gestattet durch ein längeres in der Mitte mit einer Bohrung von 2,5 mm versehenes Bleiröhrchen, das in eine Messingröhre eingegossen war. Aus der Camera trat das scharf begrenzte Strahlenbündel, ohne die Wandung derselben zu berühren hinaus, verlief dann weiter in ein längeres aus schwarzem Papier angefertigtes, an die Camera angeschraubtes Rohr und durchsetzte schließlich den ebenfalls aus dünnem schwarzen Papier gebildeten Boden desselben. In dieser Weise war dafür gesorgt, daß keine merkliche Sekundärstrahlung an der Camera selbst erzeugt wurde. Tatsächlich zeigte ein mehrmals wiederholter Kontrollversuch, ohne zerstreuende Substanz, der sich über dieselbe Zeitdauer (gewöhnlich zwei, gelegentlich vier Stunden) erstreckte wie der Zerstreuungsversuch, keine Spur zerstreuter Strahlung.

Das Strahlenbündel traf das oben erwähnte Stäbchen in der Mitte; die von demselben ausgehende Sekundärstrahlung wurde photographisch aufgenommen auf zwei halbkreisförmig gebogene an die Wand der Camera anliegenden Films. Auf denselben konnte die Strahlung aufgefangen werden in einem Winkelbereich von 9^0 bis 171^0 einer Filmlänge von etwa 80 mm entsprechend. Die an beiden Seiten fehlenden Bereiche von der jeweiligen Winkelausdehnung 2×9^0 waren durch das Vorhandensein der oben erwähnten Ein- und Austrittsvorrichtung bedingt. Gelegentlich wurde zur Vervollständigung der Übersicht über die ganze Erscheinung eine besondere Aufnahme mit einem kleineren, die Austrittsöffnung bedeckenden Filmstück gemacht.

Die Primärstrahlung wurde erzeugt mit Hilfe von Röntgenröhren, welche einem von Herrn Rausch von Traubenberg entworfenem Modell im Wesentlichen nachgebildet waren. Sie blieben während des Betriebs dauernd an der Pumpe. Die Strahlung verließ die Röhre durch ein Aluminiumfenster von 0,05 mm Dicke. Der Abstand Antikathode — zerstreuende Substanz betrug etwa 12 cm.

Die erste Figur von oben auf der beigegebenen Tafel zeigt eine Aufnahme mit *LiF* als zerstreuende Substanz[1]). Der linke Rand der Reproduktion ist derjenige, welche der Austrittsöffnung am nächsten lag. Von der Mitte dieser Öffnung aus zählen wir im Folgenden stets die Winkel, der linke Rand entspricht also 9^0. Man sieht wie auf dem Film kreisförmige, scharfe Interferenzstreifen auftreten, welche sich gegen 90^0 hin gerade

1) Das *LiF* bildete ein feines Pulver von dem Aussehen gebrannter Magnesia.

strecken um nach Überschreiten von 90° und bei Annäherung an 180° allmählich wieder in kreisförmige Linien mit wachsender Krümmung überzugehen. Die Aufnahme zeigt also, wie vom *Li F*-Stäbchen als Mittelpunkt aus besonders große Intensitäten auf einzelnen Kegeln in den Raum hinausgestrahlt werden. Der Durchschnitt eines solchen Kegels mit dem zylindrisch gebogenen Film entspricht einer solchen photographierten Linie. Der Winkelbereich, in dem von einem Raumelement des Stäbchens merkliche Strahlung ausgeht, muß jeweilig sehr gering sein. Tatsächlich ist nämlich die Breite der photographierten Linien identisch mit der Dicke des zerstreuenden Stäbchens und kann also für spektroskopische Zwecke wesentlich verringert werden.

Bei diesem Versuch stammte die Primärstrahlung von einer Kupferantikathode.

In Fig. 2 ist das Photogramm reproduziert, welches mit demselben *Li F*-Stäbchen jetzt aber bei Bestrahlung mit Röntgenlicht von einer Platinantikathode erhalten wurde.

Die Fig. 3 zeigt eine Reproduktion der Zerstreuung von „amorphen Silicium" mit Kupferstrahlung erhalten.

Ganz ähnliche Erscheinungen lieferten auch die anderen oben genannten Substanzen.

Bekanntlich hat zuerst Friedrich[1]) bei der Durchstrahlung von Wachs und Paraffin Ringe um den Durchstoßungspunkt der Primärstrahlen mit der Platte photographiert. Es blieb damals völlig unklar, wie dieselben zustande kamen. Es fehlen zwar bei Friedrich entscheidende Experimente, auch ist die Konstitution der benutzten Substanzen unbekannt. Trotzdem glauben wir nach der Schärfe der Ringe in der Reproduktion urteilend, daß auch dort regellos gelagerte Kryställchen für die Erscheinung verantwortlich zu machen sind[2]).

§ 2. Die Theorie.

Die Laue-Braggsche Theorie der Krystallinterferenzen führt bekanntlich zu den folgenden beiden Hauptsätzen:

I. Fällt ein Röntgenstrahl auf einen Krystall auf, dann können „reflektierte" Strahlen entstehen, die man so konstruieren kann, als ob sie durch gewöhnliche optische Reflexion an den Netzebenen desselben hervorgebracht wären.

1) Phys. Ztschr. 14, 1913, S. 317.

2) Man bemerke, daß nach dieser Aussage unser Standpunkt bezüglich der Friedrichschen Beobachtung sich nicht völlig mit dem in der Notiz vom 27. II. 1915 angenommenen deckt.

II. Die in dieser Weise konstruierten Strahlen sind indessen nur dann wirklich vorhanden, wenn die an zwei zugehörige auf einander folgender Netzebenen reflektierte Strahlen einen Gangunterschied aufweisen, der ein ganzzahliges Vielfaches der auffallenden Wellenlänge ist.

Die Formeln, welche diese Sätze ausdrücken, schreiben wir hier nur für das reguläre System hin[1]); sie lauten dann folgendermaßen: Nennt man den Winkel des monochromatisch vorausgesetzten einfallenden Strahls mit der gerade betrachteten Netzebene φ, die (ganzzahligen) Indices dieser Ebene h_1, h_2, h_3, die Wellenlänge λ und die Seitenlänge des elementaren Kubus des kubischen Raumgitters a, dann sind zunächst nur solche Winkel möglich, welche die Bedingung

$$\sin\varphi = \frac{\lambda}{2a}\sqrt{h_1^2+h_2^2+h_3^2} \tag{1}$$

erfüllen. Dabei betrachten wir die Indices 3, 2, 1 z. B. als verschieden von 6, 4, 2 oder 9, 6, 3, damit in Formel (1) zugleich die Interferenzen höherer Ordnung mit enthalten sind.

Befinden sich die strahlenden Zentren nur in den Ecken des Raumgitters und sind sie alle gleicher Natur, dann ist durch (1) alles erledigt. Sobald indessen im Elementarkubus mehrere strahlende Zentren enthalten sind, können noch gewisse von den nach (1) möglichen Reflexionsrichtungen ausfallen, nämlich solche, in denen durch Interferenz eine Auslöschung stattfindet. Diesem wird Rechnung getragen durch die zu (1) hinzukommende Bemerkung, daß die Intensität des reflektierten Strahles dem Quadrate des absoluten Betrages des sogenannten Strukturfaktors S proportional ist. Letzterer ist durch die Gleichung

$$S = \sum_n e^{i2\pi(p_n h_1 + q_n h_2 + r_n h_3)} \tag{2}$$

definiert, in der h_1, h_2, h_3 die schon obengenannten Indices der reflektierenden Netzebene bedeuten, während

$$p_n a,\ q_n a,\ r_n a$$

die Koordinaten des n^{ten} zum Aufbau des Gitters notwendigen Eckpunktes im Elementarwürfel sind. Die Summe $\sum_n$ ist über

---

1) Der allgemeine Fall läßt sich ebenfalls ohne Mühe erledigen. Es ist dazu nur eine geeignete Kombination derjenigen Formeln nötig, welche M. v. Laue in der Enc. d. math. Wiss. V 24, S. 457 ff. zusammengestellt hat.

alle diese Punkte zu erstrecken und enthält also ebenso viel Glieder als Gitter ineinander geschachtelt wurden.

Abschließend wird die Bemerkung über die Intensität vervollständigt durch die Angabe, daß dieselbe außerdem noch proportional ein Ausdruck ist von der Form

$$\frac{e^{-\alpha T(h_1^2+h_2^2+h_3^2)}}{h_1^2+h_2^2+h_3^2},$$

in welchem α eine dem Krystall eigentümliche die Beweglichkeit des Atoms messende Konstante und T die absolute Temperatur bedeutet. Derselbe zeigt, wie die reflektierte Intensität mit zunehmender Quadratsumme der Indices abnimmt [1]).

Läßt man nun auf ein regelloses Gemisch von kleinen Krystallen monochromatische Röntgenstrahlung auffallen und greift eine bestimmte Netzebene h_1, h_2, h_3 heraus, dann wird nach (1) dieselbe nur dann reflektieren können, wenn sie so orientiert ist, daß der Winkel zwischen dieser Ebene und dem einfallenden Strahl den aus (1) folgenden Wert φ hat. Nun kommt es aber natürlich auf die absolute Orientierung der Kryställchen im Raum nicht an; die an h_1, h_2, h_3 reflektierten Strahlen erfüllen deshalb einen Kegel, dessen halber Öffnungswinkel ϑ den Wert 2φ hat, da die Axe des Kegels von dem einfallenden Strahl und jede Erzeugende von einem reflektierten Strahl gebildet wird.

Im übrigen ist der fragliche Kegelmantel nicht allein Träger der an der betreffenden $h_1-h_2-h_3$-Netzebene reflektierten Strahlung. Es fallen vielmehr alle Strahlungen in diesem Mantel zusammen, welche von Netzebenen herrühren, die aus h_1, h_2, h_3 durch Permutation oder Ersetzung der positiven durch negative Indices entstehen. In jedem dieser Fälle nämlich bleibt

$$h_1^2+h_2^2+h_3^2$$

und damit auch nach (1) der Winkel $\vartheta = 2\varphi$ ungeändert. Man zählt leicht ab, daß es im allgemeinen 48 solche Netzebenen im obigen Sinne gibt. Das ist der allgemeine Fall; diese Zahl kann aber u. a. erheblich kleiner ausfallen. Es gelten die folgenden Regeln:

α) Sind zwei Indices gleich, dann ist die Zahl der Ebenen $\frac{48}{2} = 24$

1) P. Debye, Ann. d. Phys. 43, 1914, S. 49.

β) Sind die drei Indices gleich, dann ist die Zahl der Ebenen $\frac{48}{2.3} = 8$

γ) Kommt unter den Indices eine Null vor, dann ist die fragliche Zahl nachträglich noch mit $\frac{1}{2}$ zu multiplizieren.

δ) Kommen unter den Indices zwei Nullen vor, dann ist die fragliche Zahl nachträglich noch mit $\frac{1}{4}$ zu multiplizieren.

Eine über 48 hinausgehende Vermehrung der dem betreffenden Kegel zugehörigen reflektierenden Ebenen tritt dann ein, wenn es zwei verschiedene Triplets von Indices gibt deren Quadratsumme den gleichen Wert hat (Beispiel: 3, 3, 3 und 5, 1, 1). Ordnet man nun schließlich die Indicestriplets nach steigender Quadratsumme, dann entspricht jeder folgenden dieser Summen nach (1) ein Kegel mit größerer Öffnung. Unsre Behauptung geht dahin, daß die von uns photographierten Linien die Schnittlinien solcher Kegel mit unsrem kreisförmig gebogenen Film darstellen.

Ist dem so, dann muß es möglich sein nach Ausmessung der den Einzellinien entsprechenden Kegelöffnungen 2ϑ, festzustellen, daß die aufeinander folgenden Werte von $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ in Übereinstimmung mit (1) sich wie ganze Zahlen verhalten. Unsre Aufnahmen erfüllen, wie im nächsten Paragraph gezeigt wird, tatsächlich diese Forderung.

Über dieses hinausgehend zeigt sich aber, daß eventuell zwischendurch gewisse Kombinationen von ganzen Zahlen in den nach steigender Quadratsumme geordneten Indicestriplets als Linien auf dem Photogramm vollständig fehlen. Das ist jeweilig nur auf Grund einer speziellen Bauart des Strukturfaktors zu verstehen, der dann für solche Richtungen verschwinden muß. So ist man imstande aus den fehlenden Linien auf den Bau von S und damit auf die gegenseitige Lage der als strahlende Zentren angenommene Atome zu schließen. Letzteres ist im Wesen identisch mit der Braggschen Schlußweise. Der skizzierte Weg führte z. B. zu der Feststellung (vgl. den nächsten § 3), daß LiF ein Gitter bildet wie NaCl, KCl u. s. w., dessen Eckpunkte abwechselnd mit Li-Atomen und F-Atomen besetzt sind, während das sogenannte amorphe Silicium eine Gitterstruktur aufweist, welche mit der von Diamant identisch ist. Diese letzte Feststellung ist besonders deshalb interessant, weil Si im periodischen System unmittelbar unter C steht.

§ 3. Diskussion dreier Beispiele.

a) Fig. 1 zeigt eine Reproduktion des bei Bestrahlung eines aus äußerst fein gepulvertem *Li F* gepreßten Stäbchens erhaltenen Films in natürlicher Größe. Die Primärstrahlung bestand wesentlich nur aus der *K*-Serie der *Cu*-Antikathode. Auf dem Original waren im ganzen 16 Linien zu erkennen. Die Ausmessung der Photographie ergab für den jeweiligen halben Öffnungswinkel ϑ des zugehörigen Kegels die in Spalte 2 der Tabelle I in Grad angegebenen Werte. Die erste Spalte enthält die Bezeichnung s. s. = sehr schwach, s. = schwach, m. = mittel, st. = stark, welche eine ungefähre Schätzung der Linienschwärzung bedeuten sollen. Die Hauptintensität der *Cu*-Strahlung wird bekanntlich nach Moseley geführt von der α-Linie (Wellenlänge $1{,}549 \cdot 10^{-8}$ cm), die zu derselben Serie gehörige zweite Linie an Intensität ist die β-Linie mit einer Wellenlänge von $1{,}402 \cdot 10^{-8}$ cm. Der erste Schritt zur Entwirrung der in Tabelle I gegebenen Werte von $\sin\frac{\vartheta}{2}$ bestand nun darin, daß nach Verhältnisse von der Größe $\frac{1{,}402}{1{,}549}$ gesucht wurde, denn wenn die α- und β-Linie an der gleichen Netzebene reflektiert vorkommen, müssen sich nach (1) die zugehörigen Verhältnisse von $\sin\frac{\vartheta}{2}$ wie die Wellenlängen verhalten.

Das führte unter Berücksichtigung der angegebenen Intensitätsverhältnisse zu einer Ausscheidung von 6 Linien. Die übrigen in der Tabelle I großgedruckten Zahlen wurden nun als zur α-Linie allein gehörig betrachtet. Jetzt galt es, für diese die Indices der reflektierenden Ebenen zu finden. Es zeigte sich bald, daß nur ein Gitter abwechselnd mit *Li*- und *F*-Atomen in konstanten Abständen besetzt paßte. Die *Li*-Atome sowie die *F*-Atome eines solchen Gitters gehen nämlich je aus der Parallelverschiebung eines Würfels mit besetzten Mitten der Seitenflächen hervor. Von den *Li*-Atomen sind also als Grundstock im Elementarwürfel 4 Exemplare anzunehmen, für welche das Schema gilt

$$\begin{array}{lll} p_1 = 0, & q_1 = 0, & r_1 = 0, \\ p_2 = 0, & q_2 = \tfrac{1}{2}, & r_2 = \tfrac{1}{2}, \\ p_3 = \tfrac{1}{2}, & q_3 = 0, & r_3 = \tfrac{1}{2}, \\ p_4 = \tfrac{1}{2}, & q_4 = \tfrac{1}{2}, & r_4 = 0. \end{array}$$

Tabelle I (*Li F*, Kupferstrahlung).

Schwärzung	ϑ in Grad	$\sin\frac{\vartheta}{2}$	h_1, h_2, h_3	$\frac{\sin\vartheta/2}{\sqrt{h_1^2+h_2^2+h_3^2}}$	Zahl der Ebenen	Intensität
s. s.	30,0	0,259	1, 1, 1.	0,150	8	—
s.	33,8	0,290	1, 1, 1.	0,168	8	—
st.	37,8	0,323	1, 1, 1.	0,187	8	3,85
st.	44,2	0,377	2, 0, 0.	0,189	6	10,2
s.	56,2	0,472	2, 2, 0.	0,167	12	—
st.	63,8	0,528	2, 2, 0.	0,187	12	10,2
s. s.	67,4	0,554	3, 1, 1.	0,167	24	—
s. s.	71,4	0,583	2, 2, 2.	0,168	8	—
m.	76,6	0,620	3, 1, 1.	0,187	24	3,15
m.	80,8	0,647	2, 2, 2.	0,187	8	4,51
m.	97,8	0,753	4, 0, 0.	0,188	6	1,86
s.	111,0	0,824	3, 3, 1.	0,189	24	1,82
st.	116,0	0,848	4, 2, 0.	0,190	24	8,10
st.	114,6	0,932	4, 2, 2.	0,190	24	6,75
s. s.	153,2	0,973	4, 4, 0.	0,172	12	—
st.	166,6	0,993	3, 3, 3. 5, 1, 1.	0,191	8 24	1,71

Entsprechend gilt für die *F*-Atome

$$\begin{aligned} p_1 &= \tfrac{1}{2}, & q_1 &= \tfrac{1}{2}, & r_1 &= \tfrac{1}{2}, \\ p_2 &= \tfrac{1}{2}, & q_2 &= 1, & r_2 &= 1, \\ p_3 &= 1, & q_3 &= \tfrac{1}{2}, & r_3 &= 1, \\ p_4 &= 1, & q_4 &= 1, & r_4 &= \tfrac{1}{2}. \end{aligned}$$

Bildet man nun mit Hilfe dieser Angaben den Strukturfaktor S, dann findet man

$$S = (A_{Li} + e^{i\pi(h_1+h_2+h_3)} A_F) \left\{1 + e^{i\pi(h_2+h_3)} + e^{i\pi(h_3+h_1)} + e^{i\pi(h_1+h_2)}\right\}, \tag{3}$$

wenn A_{Li} die vom *Li*-Atom und A_F die vom *F*-Atom zerstreute Amplitude bedeutet.

Aus der angegebenen Form von S folgt

α) Netzebenen mit gemischten Indices reflektieren nicht,

β) Netzebenen mit ungeraden Indices reflektieren eine Intensität, welche proportional 16 $(A_{Li} - A_F)^2$ ist,

γ) Netzebenen mit geraden Indices reflektieren eine Intensität, welche proportional 16 $(A_{Li}+A_F)^2$ ist.

Nun ist A_{Li} sicher wesentlich kleiner als A_F, der die Atomgewichte von Li resp. $F:7$ resp. 19 betragen, die unter β) und γ) genannten Ebenen sollen also beide merklich reflektieren.

Ordnet man nun die Indicestriplets nach steigenden Quadratsummen und läßt mit Rücksicht auf α) die gemischten Indices fort, dann bekommt man die in Tabelle I in der vierten Spalte groß gedruckten Zusammenstellungen. Ist nun das Modell richtig, dann muß jede beobachtete Linie denselben Wert von

$$\frac{\sin \vartheta/2}{\sqrt{h_1^2+h_2^2+h_3^2}}$$

liefern. Das dem tatsächlich so ist, zeigen die großgedruckten Zahlen der fünften Spalte. Der kleine Gang der Zahlen von 0,187 bis 0,191, der übrigens nur etwa 2 % ausmacht ist außerdem leicht erklärlich durch den Umstand, daß das Stäbchen in der Camera nicht genau im Mittelpunkt gestanden hat.

Eine Kontrolle liefert die Ausführung derselben Rechnung an den in kleinem Druck angegebenen auf die β-Linie bezüglichen Zahlen der Tabelle. Auch sie liefern eine gute Konstanz des oben genannten Verhältnisses und bestätigen damit das Modell von Neuem. Die zu alleroberst in der Tabelle I aufgeführte, sehr schwache Linie bildet die einzige Ausnahme. Sie ist nicht mit Sicherheit reell. Wir führen sie trotzdem mit auf, weil die Tabelle den tatsächlichen Gang der Beobachtungen entsprechen soll, bei welcher zuerst der Film ausgemessen wurd ohne eeine Tabelle der erwarteten Gesetzmäßigkeit zur Hand zu haben, während nachher die Gesetzmäßigkeiten an Hand der Zahlen festgestellt wurden ohne die Aufnahme weiter zu berücksichtigen.

Tabelle I wird vervollständigt durch eine 6. Spalte, in der für jede Linie die Zahl der mitwirkenden Netzebenen angegeben ist. In der 7. Spalte stehen die mit Hilfe dieser Zahl und mit Rücksicht auf das im vorigen Paragraph hervorgehobene Resultat über die Abhängigkeit der Intensität von $h_1^2+h_2^2+h_3^2$ für dieselbe ausgerechneten Werte. Da es sich nur um Werte handelte, welche den rohen Intensitätsschätzungen der ersten Spalte gegenüber zu stellen sind, wurde $\alpha = 0$ gesetzt und damit der Einfluß der Wärmebewegung außer Acht gelassen. A_{Li} wurde gleich 7; A_F gleich 19 gesetzt. Die Zahlen widerspiegeln nur im Groben den Gang der Angaben aus Spalte 1.

Aus den auf die α-Linie bezüglichen Mittelwert der Spalte 5 folgt unter der Annahme $\lambda_\alpha = 1{,}549 \cdot 10^{-8}$ cm aus (1) für die Seitenlänge des Elementarkubus des LiF:

$$a = 4{,}11 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Aus den β-Linien der Aufnahme folgt mit $\lambda_\beta = 1{,}402 \cdot 10^{-8}$ cm

$$a = 4{,}17 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Beide Größen stimmen innerhalb der zu erwartenden Beobachtungsfehler mit einander überein.

b) Die zweite Figur der Tafel zeigt eine Aufnahme der Zerstreuung an demselben LiF-Stäbchen, nunmehr aber mit Platinstrahlung bestrahlt. Man sieht, wie jetzt die Linien näher zusammengerückt und in größerer Zahl als bei der vorigen Aufnahme vorhanden sind. Daß dieses mit dem kleineren Wert für $\lambda_\alpha = 1{,}316 \cdot 10^{-8}$ cm der hier wirkenden L-Strahlung von Platin ohne weiteres zusammenhängt, zeigt die Tabelle II zahlenmäßig. Dieselbe ist genau so wie die

Tabelle II (LiF, Platinstrahlung).

Schwärzung	ϑ in Grad	$\sin\frac{\vartheta}{2}$	h_1, h_2, h_3	$\frac{\sin\vartheta/2}{\sqrt{h_1^2+h_2^2+h_3^2}}$	Zahl der Ebenen	Intensität
m.	28,6	0,247	1, 1, 1.	0,143	8	—
st.	32,8	0,283	1, 1, 1.	0,164	8	3,85
st.	38,2	0,327	2, 0, 0.	0,163	6	10,2
m.—s.	43,6	0,372	2, 2, 0.	0,132	12	—
m.	54,2	0,456	2, 2, 0.	0,165	12	10,2
s.	65,8	0,543	3, 1, 1.	0,164	24	3,15
s.	69,2	0,568	2, 2, 2.	0,164	8	4,51
s. s.	75,8	0,614	4, 2, 0.	0,137	24	—
s. s.	81,8	0,655	4, 0, 0.	0,164	6	1,86
s. s.	90,6	0,710	3, 3, 1.	0,163	24	1,82
m.—s.	93,6	0,729	4, 2, 0.	0,163	24	8,10
m.—s.	105,8	0,797	4, 2, 2.	0,163	24	6,75
s. s. s.	109,6	0,817	5, 3, 1.	0,138	48	—
s.	115,4	0,845	3, 3, 3. 5, 1, 1.	0,163	8 24	1,71
m.	134,4	0,922	4, 4, 0.	0,163	12	2,54
m.	149,2	0,964	5, 3, 1.	0,163	48	1,71
st.	155,4	0,975	4, 4, 2, 6, 0, 0.	0,162	24 12	5,63

vorhergehende eingerichtet und enthält die der α-Strahlung zukommenden Linien ebenfalls groß gedruckt. Die auf Grund der Wellenlänge $\lambda_\beta = 1{,}121 \cdot 10^{-8}$ cm der β-Linie zuzuschreibenden Streifen sind im kleinen Druck angegeben. Spalte 5 zeigt, wie vorzüglich konstant der Wert von $\sin\frac{\vartheta}{2} / \sqrt{h_1^2+h_2^2+h_3^2}$ für die α-Linie ist. Alle Ebenen, welche überhaupt strahlen können, sind tatsächlich in der Tabelle vertreten. Aus dem aus der Tabelle folgenden Mittelwert 0,1634 für jenes Verhältnis ergibt sich mit $\lambda_\alpha = 1{,}316 \cdot 10^{-8}$ cm für die Seitenlänge a des Elementarkubus bei LiF:

$$a = 4{,}03 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Bei der vorher besprochenen Aufnahme desselben Materials mit *Cu*-Strahlung wurde dafür als Mittelwert

$$a = 4{,}14 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

erhalten.

c) Fig. 3 zeigt eine Aufnahme mit „amorphen" Silicium als strahlende Substanz. Schon rein äußerlich betrachtet zeigt sie den Zusammenhang der photographierten Interferenzen mit der Krystallstruktur durch das Auftreten kleiner stärker geschwärzter Pünktchen, welche auf den Linien zerstreut sind. Diese rühren offenbar von etwas größeren Kryställchen her, die in ihrer zufälligen Lagerung gerade richtig orientiert waren, um die *Cu*-Strahlung reflektieren zu können. So liefert diese Aufnahme schon qualitativ betrachtet eine Bestätigung unsrer Ansicht. Daß diese auch quantitativ stattfindet, soll durch die Zahlen der Tabelle III gezeigt werden. Sie ist ebenso angeordnet wie Tabelle I. Der einzige Unterschied besteht darin, daß nun nicht dasselbe Modell wie bei LiF zur Erklärung paßte. Es fehlen jetzt nämlich nicht allein die gemischten Indices bei den nach steigender Quadratsumme geordneten Triplets der Spalte 5, sondern außerdem noch die geraden Indices, deren Summe $(h_1+h_2+h_3)$ kein Vielfaches von 4 ist. Das Fehlen dieser Indices bei der Reflexion im monochromatischem Licht ist aber für das Braggsche Diamantmodell charakteristisch. Dasselbe enthält nämlich im Elementarwürfel 8 Grundpunkte, von denen aus das Gitter aufgebaut werden kann, mit den relativen Koordinaten

$$\begin{array}{lll} p_1 = 0, & q_1 = 0, & r_1 = 0, \\ p_2 = 0, & q_2 = \frac{1}{2}, & r_2 = \frac{1}{2}, \\ p_3 = \frac{1}{2}, & q_3 = 0, & r_3 = \frac{1}{2}, \end{array}$$

$$\begin{array}{lll} p_4 = \frac{1}{2}, & q_4 = \frac{1}{2}, & r_4 = 0, \\ p_5 = \frac{1}{4}, & p_5 = \frac{1}{4}, & r_5 = \frac{1}{4}, \\ p_6 = \frac{1}{4}, & q_6 = \frac{3}{4}, & r_6 = \frac{3}{4}, \\ p_7 = \frac{3}{4}, & q_7 = \frac{1}{4}, & r_7 = \frac{3}{4}, \\ p_8 = \frac{3}{4}, & q_8 = \frac{3}{4}, & r_8 = \frac{1}{4}. \end{array}$$

Dieser Zusammenstellung entsprechend hat der Strukturfaktor die Form:

$$S = \left\{1 + e^{i\frac{\pi}{2}(h_1+h_2+h_3)}\right\} \left\{1 + e^{i\pi(h_2+h_3)} + e^{i\pi(h_3+h_1)} + e^{i\pi(h_1+h_2)}\right\}$$

und zeigt die eben genannten zur Einordnung der Zahlen der Tabelle nötigen Eigenschaften.

Tabelle III (*Si*, Kupferstrahlung).

Schwärzung	ϑ in Grad	$\sin\frac{\vartheta}{2}$	h_1, h_2, h_3	$\frac{\sin\vartheta/2}{\sqrt{h_1^2+h_2^2+h_3^2}}$	Zahl der Ebenen	Intensität
s. s.	26,0	0,225	1, 1, 1.	0,130	8	—
st.	28,8	0,248	1, 1, 1.	0,143	8	1,38
s. s.	43,2	0,369	2, 2, 0.	0,130	12	—
st.	47,8	0,405	2, 2, 0.	0,143	12	1,50
s.	51,8	0,437	3, 1, 1.	0,132	24	—
m.—st.	56,2	0,471	3, 1, 1.	0,142	24	1,09
s. s.	63,0	0,522	4, 0, 0.	0,131	6	—
m.	68,6	0,563	4, 0, 0.	0,141	6	0,275
m.	76,6	0,620	3, 3, 1.	0,142	24	0,630
s. s. s.	81,2	0,651	4, 2, 2.	0,133	24	—
m.—st.	87,4	0,691	4, 2, 2.	0,141	24	1,00
m.	94,8	0,736	3, 3, 3. 5, 1, 1.	0,142	8 24	0,595
s. s. s.	99,0	0,760	4, 4, 0.	0,134	12	—
s.—m.	107,2	0,805	4, 4, 0.	0,142	12	0,375
m.—st.	114,0	0,839	5, 3, 1.	0,142	48	0,690
m.—st.	127,4	0,896	6, 2, 0.	0,142	24	0,600
s. s. s.	132,4	0,915	4, 4, 4.	0,132	8	—
m.	136,0	0,927	5, 3, 3.	0,141	24	0,278
s.	146,2	0,957	7, 1, 4.	0,134	48	—
m.	158,8	0,983	4, 4, 4.	0,142	8	0,167

Aus dem Mittelwert der zu Cu_α gehörigen groß gedruckten Zahlen der 5. Spalte ergibt sich für die Kantenlänge des Elementarkubus bei *Si* der Wert

$$a = 5{,}46 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Die auf die β-Linie bezüglichen in kleinem Druck angegebenen Zahlen ergeben mit der eben genannten Zahl in guter Übereinstimmung den Wert

$$a = 5{,}31 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Der kürzeste Abstand zweier *Si*-Atome beträgt somit $2{,}33 \cdot 10^{-8}$ cm.

Göttingen, Phys. Inst. theor. Abt. 3. Dez. 1915.

Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. II.

Von

P. Debye und **P. Scherrer.**

Hierzu eine Figur und 2 Photogramme, Figur 4 und 5 auf Tafel I.

Vorgelegt von Herrn D. Hilbert in der Sitzung vom 18. Dezember 1915.

Nachdem experimentell klargestellt ist, daß ein ungeordnetes Gemisch kleinster Krystallstückchen Interferenzen zu erzeugen im Stande ist, die vollständig quantitativ diskutierbar sind, liegt es nahe als zweiten Schritt auf dem Wege zum Atominneren das Einzelmolekül als solches folgen zu lassen. Tatsächlich ist doch, angesichts der großen Erfolge, welche die Strukturformel bei der Lösung chemischer Fragen aufweist, unbedingt zu fordern und zu erwarten, daß sie uns auch ein richtiges geometrisches Bild der Atomanordnung im Molekül liefert. Ist dem aber so, dann besteht zwischen einem Krystall und einem chemischen Molekül kein prinzipieller Unterschied. Beide doch haben die charakteristische Eigenschaft gemeinsam die Atome in einer regelmäßigen Anordnung zu enthalten. Allerdings ist bei Krystallen diese Regelmäßigkeit viel einfacherer Art als beim Einzelmolekül, auch ist ein gewaltiger Unterschied in der Zahl der Einzelteilchen, welche in beiden Fällen am Aufbau beteiligt sind und schließlich ist wohl ein einzelner Krystall aber nicht ein Einzelmolekül experimentell zu fassen. Gerade der letzte Punkt ist nun aber als Schwierigkeit durch unsre Grundüberlegung überwunden und so steht der Untersuchung des Moleküls kein ernst zu nehmendes Hindernis mehr im Wege.

Es muß möglich sein auch mittels eines Gemisches regellos orienrierter Einzelmoleküle bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen beobachtbare Interferenzen zu erzeugen und letztere zu verwenden, um die Anordnung der Atome festzustellen. Die Methode weist dabei über das chemisch erreichbare hinaus, indem sie z. B. zugleich gestattet die in Frage kommenden Abstände der Atome absolut in cm anzugeben.

Die Theorie, welche der Erreichung dieses Zieles dienen soll, ist vollständig in einer früheren Mitteilung über Zerstreuung von Röntgenstrahlen [1]) enthalten. Das Resultat der dortigen Überlegungen wird in § 2 kurz zusammengefaßt.

§ 1. Versuche.

Als einwandfreie Substanzen kommen mit Rücksicht auf unsre erste Mitteilung nur gewöhnliche Flüssigkeiten in Betracht, bei denen der Vorwurf einer mikrokrystallinischen Struktur ausgeschlossen ist. Der Apparat, welcher dortselbst, sofern er für feste Körper Verwendung gefunden hat, beschrieben ist, wies mit Rücksicht auf die Benutzung von Flüssigkeiten einige Zusatzteile auf.

Im Deckel der Camera befindet sich ein Loch mit Stutzen, in den ein kleines zylinderförmiges Messinggefäß eingesetzt werden kann. Dasselbe hat oben eine kleine Zuflußröhre, nach unten endigt es in einer Düse von 2 mm Bohrung, deren Mittellinie mit der Axe der Camera zusammenfällt. Seitlich an diesem Gefäße ist ein Überlauf angebracht in Form eines einige Male um dasselbe geschlungenen Röhrchens. Damit ist erreicht, daß zwar Flüssigkeit nach Außen austreten, aber kein Licht in den Zerstreuungsapparat eintreten kann.

Der Boden der Camera weist in seinen Mittelpunkt eingesetzt einen Trichter auf, dessen Rand nach Innen umgebogen ist, erstgenannter korrespondiert durch ein zweimal geknicktes Rohr mit der Außenluft.

Wird das obere Gefäß mit Flüssigkeit gefüllt, dann läuft dieselbe durch ein zur Regulierung der Stromlinien angebrachtes Metallnetz in die Düse, verläßt letztere in Form eines glatten freien Strahls, wird ohne daß sie spritzen kann aufgefangen durch den

1) Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. Gött. vom 27. Febr. 1915, Ann. d. Phys. 46, 1915, S. 809. Für den einfachsten Spezialfall zweier strahlenden Zentren wurden die entsprechenden Überlegungen ausgeführt von Hrn. Ehrenfest. Die betreffende Notiz wurde ebenfalls am 27. Febr. 1915 der Amsterdammer Akademie vorgelegt.

eben genannten Trichter und nach außen weitergeleitet. Ein nicht aussetzender Betrieb wird dadurch ermöglicht, daß die den Zerstreuungsapparat verlassende Flüssigkeit im Reservoir einer kleinen Pumpe aufgefangen wird, die dauernd Flüssigkeit in das obere Sammelgefäß hinein pumpt und so einen Kreislauf zu Stande bringt.

An Stelle des Stäbchens unsrer früher beschriebenen Versuche ist also jetzt der Flüssigkeitsstrahl getreten. Die von der bestrahlten Stelle desselben ausgehende zerstreute Strahlung wird wie früher auf zwei Films aufgefangen und photographiert. Gelegentlich wurde auch ein Film vor das Loch gestellt, durch welches der Röntgenstrahl die Camera verläßt. So war es möglich die nächste Umgebung der Austrittsstelle $\vartheta = 0^0$ zu untersuchen.

Auch wurde vereinzelt die zu untersuchende Flüssigkeit in ein enges paraffiniertes Röhrchen aus dünnem Papier gegossen und als „Stäbchen" aufgestellt. So ist es möglich, sehr geringe Flüssigkeitsmengen (einige mm^3) zu untersuchen ohne Verlust und ohne daß die Wandung des Behälters wesentlich stört. Bei den Versuchen, welche wir hier besprechen, ist indessen die „Strahl"-methode stets benutzt worden, damit jede Komplikation von vornherein vermieden ist.

Die Tafel zeigt in den unteren zwei Reproduktionen das Resultat eines Zerstreuungsversuchs mit Benzol. Die beiden Bilder stellen Aufnahmen dar, bei denen der Röntgenstrahl den Film durchsetzte, wobei er den mittleren stark schwarzen Fleck erzeugte. Um diesen vom direkten Fleck durch einen klaren Zwischenraum getrennt, zieht sich ein unscharfer Interferenzring. Daß dieser nicht mit einer eventuellen Zerstreuung des primären Strahles in der photographischen Schicht zusammenhängt, zeigt erstens der eben erwähnte klare Zwischenraum. Zweitens lieferte ein Versuch ohne zerstreuenden Flüssigkeitsstrahl nur den Mittelfleck. Drittens zeigen auch die Aufnahmen mit seitlichen Films, bei denen der Primärstrahl überhaupt frei ein- und austritt den fraglichen Ring, soweit er eben diese Films noch treffen kann.

Die rechte Aufnahme wurde mit Kupfer K-Strahlung, die linke mit Platin L-Strahlung erhalten. Die Durchmesser der Ringe betragen 17,9 mm und 14,9 mm und haben das Verhältnis 1,20. Dasselbe steht in Übereinstimmung mit dem Verhältnis der benutzten Wellenlängen $\frac{1{,}549 \cdot 10^{-8}}{1{,}316 \cdot 10^{-8}} = 1{,}18$. Damit wird der Interferenzcharakter der Ringe zahlenmäßig belegt.

Die seitliche Aufnahme zeigt noch schwache Interferenzen weit

über den reproduzierten Ring hinaus, dieselben sind aber so wenig ausgeprägt, daß sie bei einer Reproduktion schlecht sichtbar sein würden. Sie sind aber natürlich für die ganze Frage von großer Wichtigkeit, wir beabsichtigen in einer ausführlicheren Mitteilung die photometrierte Intensitätsverteilung durch eine Kurve darzustellen und zu diskutieren[1]).

Schon an den reproduzierten Aufnahmen ist indessen der besondere Charakter der neuen Interferenzen zu erkennen. Von einer Schärfe, wie sie uns bei den Reproduktionen der Zerstreuungen „amorpher" Pulver entgegentrat, ist nicht mehr die Rede. Dadurch schon zeigen sie, daß sie nur durch Zusammenwirkung weniger Zentren entstanden sein können.

Außer bei Benzol wurden ähnliche Interferenzen festgestellt, u. A. bei Hexan, Methylalkohol, Aethylalkohol, Wasser. Das Wasser zeichnet sich dadurch aus, daß das erste Interferenzmaximum erst bei dem verhältnismäßig großen Winkel $\vartheta = 27^0$ auftritt.

§ 2. Die Theorie und ihre Anwendung auf Benzol.

In der oben zitierten Arbeit wurde Folgendes festgestellt:

Bestrahlt man N Teilchen mit monochromatischer Strahlung von der Wellenlänge λ und enthält jedes dieser Teilchen eine Reihe von Elektronen, welche in unveränderlichen gegenseitigen Abständen angeordnet sind, dann ist das Verhältnis V der in der ϑ-Richtung im Abstande R ankommenden Intensität zur auffallenden gleich

$$(1) \qquad V = \frac{N\varepsilon^4}{\mu^2 c^4}\,\frac{1}{R^2}\,\frac{1+\cos^2\vartheta}{2}\sum_n\sum_m \frac{\sin\left[2ks_{n\,m}\sin\frac{\vartheta}{2}\right]}{\left[2ks_{n\,m}\sin\frac{\vartheta}{2}\right]}.$$

Dabei ist ε die Ladung und μ die Masse eines Elektrons, c die Lichtgeschwindigkeit und $k = 2\pi/\lambda$. Die Größe $s_{n\,m}$ bedeutet den Abstand des $n$ten vom $m$ten Elektron, die Summen sind über alle Elektronen eines Teilchens zu erstrecken.

Die in der jetzigen Mitteilung besprochenen Interferenzen beziehen sich auf den Fall, daß die Atome noch als Ganzes für uns in Betracht kommen, das heißt, wir achten nur auf diejenigen Erscheinungen, bei denen $ks_{n\,m} = 2\pi\frac{s_{n\,m}}{\lambda}$ Null gesetzt werden kann

1) Mein Freund P. P. Koch hat die Ausmessung mit Hilfe seines registrierenden Photometers veranlaßt.

für alle Elektronen, die zu einem Atom gehören, ein Übergangsfall auf dessen besondere Wichtigkeit unsre Versuche uns aufmerksam machten. In dieser Näherung geht (1) über in

$$(2) \qquad V = \frac{N\varepsilon^4}{\mu^2 c^4}\frac{1}{R^2}\frac{1+\cos^2\vartheta}{2}\sum_n\sum_m z_n z_m \frac{\sin\left[2ks_{nm}\sin\frac{\vartheta}{2}\right]}{\left[2ks_{nm}\sin\frac{\vartheta}{2}\right]},$$

wenn nunmehr die Atome selbst die Indices n oder m tragen, s_{nm} der Abstand vom $n$ten zum $m$ten Atom bedeutet und z_n resp. z_m die Zahl der Elektronen ist, welche das $n$te resp. $m$te Atom enthält. Für uns ist hier nicht der Absolutwert des Verhältnisses V von Bedeutung; bemerken wir dann, daß die Zahl der Elektronen mit großer Wahrscheinlichkeit dem Atomgewicht A proportional gesetzt werden darf, dann geht (2) über in

$$(2') \qquad V \sim \frac{1+\cos^2\vartheta}{2}\sum_n\sum_m A_n A_m \frac{\sin\left[2ks_{nm}\sin\frac{\vartheta}{2}\right]}{\left[2ks_{nm}\sin\frac{\vartheta}{2}\right]}.$$

Die Formel zeigt, wie wesentlich nur die Atome mit größerem Atomgewicht zur Interferenz beitragen und enthält implicite die Behauptung, daß für genügend lange Wellen die von einem Atom zerstreute Energie dem Quadrate des Atomgewichts proportional ist, wie das schon früher behauptet wurde[1]).

Die zu (2') führende Ersetzung von der Elektronenzahl z durch das Atomgewicht A ist natürlich nur näherungsweise gestattet, in Wirklichkeit müßte man statt A „Stellenzeiger im periodischen System" lesen um genau zu sein. Für unsre Frage ist aber zunächst das Atomgewicht A in (2') genau genug.

In Benzol (C_6H_6) bilden nach Annahme chemischerseits die 6 C-Atome ein reguläres Sechseck, es schien uns interessant, dieses wenn möglich mittels Interferenzen nachzuweisen und die Abstände der C-Atome von einander zu messen. Die Theorie läßt auf Grund von (2') Folgendes erwarten.

Zunächst bemerken wir, daß in der Summe als Faktoren der Sinusfunktion die Zahlen

$$12 \times 12 = 144; \quad 12 \times 1 = 12; \quad 1 \times 1 = 1$$

mit Rücksicht auf $C = 12$ und $H = 1$ vorkommen. Von den

1) Man beachte indessen die loc. cit. formulierten Bedingungen für das Zutreffen dieser Behauptung. Für die übliche Röntgenstrahlung dürften dieselben für die Atome mit niedrigem Atomgewicht erfüllt sein.

entsprechenden Gliedern werden wir nur die mit dem Faktor 144 beibehalten, die anderen verschwinden dagegen völlig oder halten doch jedenfalls beinahe gänzlich zurück, d. h. wir brauchen nur die sechs C-Atome allein zu berücksichtigen. Streichen wir den nunmehrigen allen Gliedern gemeinsamen Faktor 144, dann wird

$$V \sim \frac{1+\cos^2\vartheta}{2} \sum_n \sum_m \frac{\sin\left[2k s_{n\,m} \sin\frac{\vartheta}{2}\right]}{\left[2k s_{n\,m} \sin\frac{\vartheta}{2}\right]}.$$

Numerieren wir die Atome von 1 bis 6, dann ist, wenn der Abstand 1—2 gleich a gesetzt wird

$$s_{11}=0,\quad s_{12}=a,\quad s_{13}=a\sqrt{3},\quad s_{14}=2a,\quad s_{15}=a\sqrt{3},\quad s_{16}=a$$
$$s_{21}=a,\quad s_{22}=0,\quad s_{23}=a,\quad s_{24}=a\sqrt{3},\quad s_{25}=2a,\quad s_{26}=a\sqrt{3}$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

Die obige Summe ergibt also ausgerechnet

$$(3)\qquad V \sim \frac{1+\cos^2\vartheta}{2}\left\{1+2\frac{\sin\left[2ka\sin\frac{\vartheta}{2}\right]}{\left[2ka\sin\frac{\vartheta}{2}\right]}+2\frac{\sin\left[2\sqrt{3}ka\sin\frac{\vartheta}{2}\right]}{\left[2\sqrt{3}ka\sin\frac{\vartheta}{2}\right]}+\frac{\sin\left[4ka\sin\frac{\vartheta}{2}\right]}{\left[4ka\sin\frac{\vartheta}{2}\right]}\right\},$$

wenn der Faktor 6 wieder weggelassen wird.

Zur Berechnung wurde zunächst die Funktion $\frac{\sin u}{u}$ ausgewertet und durch eine Kurve dargestellt für Werte von $u=0$ bis $u=28\pi$ [1]). Setzt man

$$4ka\sin\frac{\vartheta}{2}=u,$$

dann wird

$$(3')\qquad V \sim \frac{1+\cos^2\vartheta}{2}\left\{1+2\frac{\sin\frac{u}{2}}{\frac{u}{2}}+2\frac{\sin\frac{\sqrt{3}}{2}u}{\frac{\sqrt{3}}{2}u}+\frac{\sin u}{u}\right\}.$$

1) Frau P. Scherrer-Sonderegger hatte die Freundlichkeit, die nötigen Rechnungen zum Teil zu übernehmen.

Die Klammer ist nunmehr mit Hilfe der für $\frac{\sin u}{u}$ konstruierten Kurve leicht als Funktion von u zu zeichnen. Das geschah für das Intervall $u = 0$ bis $u = 20\pi$, damit ist die nötige theoretische Grundlage zum Verständnis der beobachteten Interferenzfigur gebildet, denn wenn auch im allgemeinen eine Kenntnis von $ka = 2\pi a/\lambda$ nötig ist, damit der Verlauf von V als Funktion des Winkels ϑ selbst übersehen werden kann, so erübrigt sich das doch für kleine Werte von ϑ, für welche $\cos\vartheta = 1$ und $\sin\vartheta = \vartheta$ gesetzt werden darf. Hier ist näherungsweise

$$u = 2ka\vartheta$$

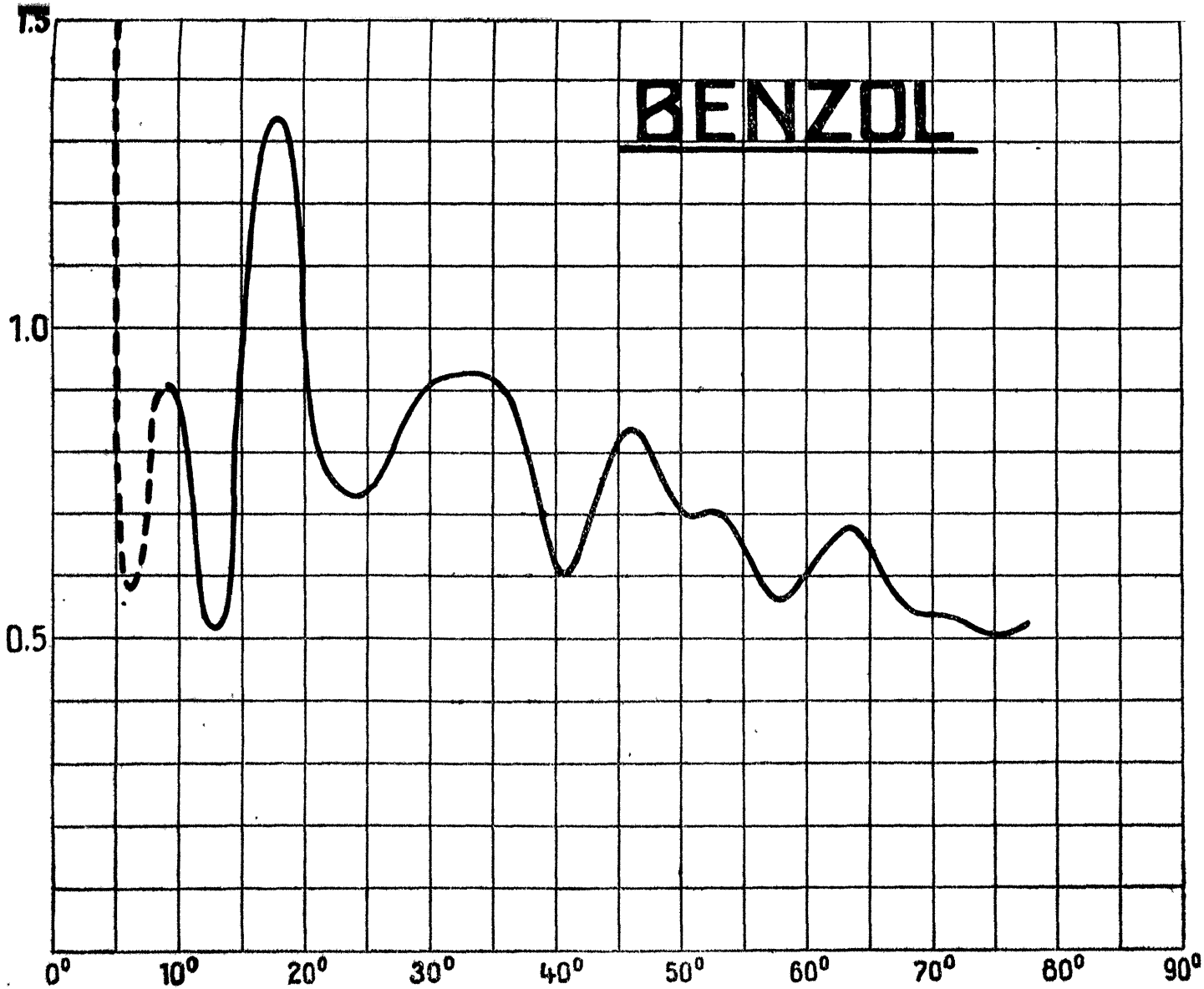
und die Klammer als Funktion von u stellt von selbst den anfänglichen Verlauf aɪs Funktion von ϑ dur, da ja $u \sim \vartheta$ ist. (Vgl. die Figur auf S. 8, welche indessen ohne Benutzung dieser Näherung gezeichnet ist.)

§ 3. Theorie und Erfahrung.

Die Figur für V fängt bei $\vartheta = 0$ mit der Ordinate 6 an. Nach einem sehr steilen Abfall bis auf 0,6 zeigt sie zunächst eine kleinere und dann eine stärker ausgeprägte Erhebung, an welche wieder recht willkürlich aussehende weitere Erhöhungen und Vertiefungen anschließen. Indem wir hier nicbt über das in der Reproduktion gebotene hinausgehen, identifizieren wir die zweite stärkste Erhebung mit dem dort sichtbaren Ringe. Zur weiteren Begründung dieser Wahl seien zwei Bemerkungen angeführt.

a) Die Kurve ist berechnet nach (3'), d. h. für den Fall, daß die Strahldicke als unendlich klein im Vergleich mit dem Radius der Camera angesehen werden kann. Tatsächlich ist bei dem kleineren Winkelabstand des Interferenz-Ringes vom M,ttelpunkt das nicht ohne Fehler möglich. Eine graphische Konstruktion, deren Einzelnheiten wir übergehen, zeigte, daß durch die Berücksichtigung der Strahldicke das erste kleinere Maximum erheblich an Höhe einbüßt, während das zweite im Wesentlichen von der Umkonstruktion unberührt bleibt.

b) Die Temperaturbewegung der C-Atome, welche wie aus der großen Molekularwärme $\left(27\ \frac{\text{Cal}}{\text{Grad}}\right)$ zu schließen ist, erhebliche Amplituden aufweisen dürften, wird im selben Sinne, wie das früher für Krystalle ausgeführt wurde, eine mit ϑ stark wachsende Verflachung der ganzen Kurve zur Folge haben.


BENZOL
1.5
1.0
0.5
0°
10°
20°
30°
40°
50°
60°
70°
80°
90°

Das wesentliche Maximum findet sich nun der Rechnung nach bei

$$u = 5{,}0\,\pi,$$

andererseits beträgt, wie aus der Ausmessung der Aufnahme für Cu-Strahlung hervorgeht der Winkelabstand des Interferenzmaximums vom Mittelpunkt

$$\vartheta = 18^0.$$

Aus diesen beiden Angaben berechnet sich

$$\frac{a}{\lambda} = 3{,}98$$

und da die benutzte Wellenlänge $1{,}55 \cdot 10^{-8}$ cm beträgt

$$a = 6{,}2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Aus der Aufnahme schließen wir also, daß der Durchmesser des Kohlenstoffringes den verhältnismäßig großen Wert hat

$$2a = 12{,}4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Von besonderem Interesse für das Urteil über den Bau des Benzolmoleküls wird die obige Angabe, wenn man ihr den Rauminhalt gegenüberstellt, den ein Benzolmolekül in der Flüssigkeit zur Verfügung steht. Die Dichte des Benzols beträgt bei 20° 0,880, andererseits befinden sich in 78 g Benzol $6{,}18 \cdot 10^{23}$ Moleküle, also steht einem Molekül im Mittel ein Raum von

$$\frac{78}{0{,}880 \cdot 6{,}18 \cdot 10^{23}} = 144 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

zu. Die Fläche, welche einem Ringe vom Durchmesser

$$2a = 12{,}4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

angehört, beträgt $121 \cdot 10^{-16}$ cm², also kann die „Dicke" eines solchen ringförmigen Moleküls höchstens

$$\frac{144 \cdot 10^{-24}}{121 \cdot 10^{-16}} = 1{,}19 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

sein. Auch diese Überlegung läßt also auf ein sehr flach gebautes Molekül schließen.

Eine weitere Ergänzung kann man z. B. auch folgendermaßen erzielen. Aus der gemessenen inneren Reibung von Benzoldampf schließt man (das Molekül als harte Kugel betrachtet) auf eine Raumerfüllung von $172 \cdot 10^{-24}$ cm³. Stellt man sich nun im Anschluß an dem Obigen das Benzolmolekül unter dem Bilde eines

Rotationsellipsoïds dar mit den Halbaxen a, a und $\frac{a}{10}$, dann gehört zum Volumen $172 \cdot 10^{-24}$ cm³ ein Wert von $a = 7{,}4 \cdot 10^{-8}$ cm.

Die Fig. 1 ist unter Zugrundelegung des oben genannten bei Bestrahlung mit Kupferstrahlung erhaltenen Wertes

$$\frac{a}{\lambda} = 3{,}98,$$

d. h.

$$u = 31{,}8\,\pi \sin\frac{\vartheta}{2}$$

entworfen. Sie enthält V direkt als Funktion von ϑ. Derjenige Teil, der auf einer seitlichen Aufnahme nicht kommen konnte, wegen der Eintrittsöffnung, ist gestrichelt eingetragen.

Der Vergleich der dem Hauptmaximum theoretisch folgenden Erhöhungen soll an Hand einer photometrierten seitlichen Aufnahme demnächst nachgeholt werden. Feinere Fragen, wie z. B. die, ob die 6 C-Atome in einer einzigen Ebene oder in zwei parallelen Ebenen angeordnet sind, werden sich vielleicht so entscheiden lassen.

Die weiteren über die Alkohole u. s. w. gesammelten Erfahrungen übergehen wir hier, nur der Fall des Wassers soll noch eine nähere Erläuterung finden.

Da in Wasser das Atomgewicht von O so stark über das von H überwiegt, war von vornherein nicht zu erwarten, daß H_2O überhaupt erkennbare Interferenzen liefern würde. Trotzdem erhielten wir, wie schon erwähnt, einen klar erkennbaren Interferenz-Ring. Wenn auch die Möglichkeit einer von H_2O-Molekül herrührenden Interferenz nach unseren bisherigen Versuchen nicht zwingend auszuschließen ist, so neigen wir doch zu der Ansicht, daß hier vielmehr die oftgenannten mehrfachen Wassermoleküle, welche auch mit Rücksicht auf das dem Wasser zukommende feste elektrische Moment theoretisch zu erwarten sind, die Ursache der Interferenz bilden. Dreifache Wassermoleküle sollten, wenn wir wieder nur auf die O-Atome achten und dieselben bis auf weiteres in den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks von der Seitenlänge a anordnen nach (2′) zu einer Intensitätsverteilung von der Form

$$V \sim \frac{1+\cos^2\vartheta}{2}\left\{1+2\,\frac{\sin\left[2ka\sin\frac{\vartheta}{2}\right]}{\left[2ka\sin\frac{\vartheta}{2}\right]}\right\}$$

Anlaß geben. Der früher angegebene Ringdurchmesser würde mit Rücksicht hierauf den Wert

$$a = 4{,}1 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

liefern.

Eine endgültige Entscheidung wird sich dadurch herbeiführen lassen, daß Wasser von gewöhnlicher Temperatur mit Wasser höherer Temperatur verglichen wird. Ist die Existenz mehrfacher Moleküle die Ursache, dann muß im letzteren Falle die Interferenzerscheinung wenigstens stark an Intensität einbüßen.

Daß die verschiedensten Flüssigkeiten Maxima und Minima der zerstreuten Intensität liefern, ist Tatsache. Daß dieselben als Interferenzen aufzufassen sind, wird durch die Abhängigkeit des Winkels, unter dem sie auftreten, von der Wellenlänge der primären Strahlung bewiesen. Ihre geringe Schärfe weist auf das Zusammenwirken nur weniger Zentren. Es dürfte deshalb die vorgeschlagene Erklärung zutreffen und die Verwertung jener Interferenzen im obigen Sinne zu einer Vertiefung unsrer Kenntnisse des molekularen Aufbaus führen.

Göttingen, Physik. Inst. theoret. Abth. 16. Dez. 1915.

Über merkwürdige Polarisationserscheinungen, die an anisotropen Flüssigkeiten beobachtet sind.

Mit einer Figur im Text.

Von

W. Voigt.

Vorgelegt in der Sitzung am 11. März 1916.

1) Die optischen Eigenschaften der sogenannten flüssigen Kristalle oder anisotropen Flüssigkeiten sind trotz wiederholter Behandlung einzelner Fragen noch keineswegs theoretisch vollständig aufgeklärt. Am weitesten ist das Verständnis derjenigen Erscheinungen gediehen, welche planparallele Schichten zeigen, deren Struktur an Regelmäßigkeit mit derjenigen einer irgendwie orientierten Platte aus einem einachsigen Kristall vergleichbar ist. Handelt es sich um weiter nichts als um gewöhnliche lineare Doppelbrechung, so liegen in den genannten Fällen überhaupt keine Unklarheiten vor. Das Verständnis wird schwieriger, wenn die Schicht nebeneinander zirkulare Doppelbrechung und Dichroismus zeigt, noch mehr, wenn die zu erklärende Erscheinung nicht an einer planparallelen Schicht stattfindet, sondern an einem in einer geeigneten Flüssigkeit oder Schmelze suspendierten Tropfen, dessen Konstitution (bis auf eine etwa erkennbare rotatorische Symmetrie um einen Durchmesser) unbekannt ist. Gibt es doch Autoren [1]), die jene Tropfen als völlig inhomogen, aus verschiedenen durch Häute getrennten Flüssigkeiten bestehend annehmen.

Theoretische Untersuchungen von Försterling [2]), die durch Beobachtungen von Stumpf [3]) veranlaßt sind, beschäftigen sich

1) G. Wulff, Zeitsch. f. Krist. **46**, 261, 1909.

2) C. Försterling, Gött. Nachr. 1912, 217.

3) F. Stumpf, Diss. Gött. 1911, Ann. d. Phys. **37**, 351, 1912.

hauptsächlich mit den allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der Fortpflanzung ebener Wellen in einem optisch-einachsigen zugleich aktiven und absorbierenden Kristall; es gelingt ihnen, die an Schichten von *p*-Cyanbenzalaminozimtsäure-Akt-Amylester bei normalem und schiefem Durchgang beobachteten Polarisations- und Absorptionserscheinungen in den Hauptzügen zu erklären. Einen kurzen Hinweis darauf, daß sich die sog. „Quadrantenfärbung", die von Lehmann an Tropfen von *p*-Azoxyphenetol entdeckt und später von Anderen bei vielen Substanzen auch an planparallelen Schichten gefunden worden ist, aus der Zusammenwirkung von Aktivität und Dichroismus ergibt, hatte ich bereits vorher veröffentlicht[1]). Eine äußere Veranlassung läßt mich auf dieses letztere Problem nochmals zurückkommen. Ich habe den Eindruck bekommen, daß von mancher Seite daran festgehalten wird, es bedürfe zur Deutung der bez. Erscheinungen einer überaus komplizierten und einigermaßen phantastischen Vorstellung über die Konstitution der Tropfen und Schichten jener anisotropen Flüssigkeiten. Gewiß handelt es sich gerade bei den sog. Quadrantenfärbungen um Erscheinungen, die z. T. in sich widerspruchsvoll erscheinen, und ebenso sind Anordnungen wie die der suspendierten Tropfen einer strengen theoretischen Behandlung kaum zugänglich; indessen ergibt sich durch gleichzeitige Berücksichtigung von Aktivität und Dichroismus — die beide durch die Beobachtung direkt nachgewiesen sind — doch so glatt das Wesentliche der beobachteten Erscheinungen, daß m. E. nicht das geringste Bedürfnis für unsichere Hypothesen vorliegt.

Was die oben als „in sich scheinbar widerspruchsvoll" bezeichneten Erscheinungen angeht, so handelt es sich um Folgendes[2]).

Tröpfchen von (hellgelblichem) *p*-Azoxyphenetol in der anisotropen Phase, die in einer indifferenten Flüssigkeit oder Schmelze suspendiert sind, zeigen zwischen gekreuzten Nicols das dunkle Kreuz optisch einachsiger Kristalle, bei abwechselnd gelber und weißer Tönung der durch die Kreuzarme resp. die Polarisationsebenen der Nicols begrenzten Quadranten. Beseitigt man den Polarisator oder den Analysator (bei ungeänderter Orientierung des andern Nicols), so bleibt die Quadrantenfärbung merklich ungeändert bestehen. Sie ist also dieselbe, wenn der Analysator oder der Polarisator für sich allein in gekreuzter Orientierung

1) W. Voigt, Verh. deutsche Phys. Ges. **14**, 649, 1912.

2) O. Lehmann, „Flüssige Kristalle" Leipzig 1904; Ann. der Physik **18**, 808, 1905.

benutzt werden; die Quadranten sind aber bez. der Tönung vertauscht, wenn Analysator oder Polarisator für sich in paralleler Orientierung zur Anwendung kommen. Dies ist die eine fundamentale Beobachtung.

Die zweite bezieht sich auf eine Anordnung, wo eine anisotropflüssige Schicht zwischen einer ebenen Platte und einer Linse hervorgebracht ist, also variable Dicken der Beobachtung zugänglich sind. Hier entstehen zwischen Nicols beliebiger relativer Orientierung dunkle Ringe gleicher Drehung der Polarisationsebene. Bei Anwendung nur eines Nicols sind gelbe Büschel oder Quadranten sichtbar, die nahe dem Zentrum, also bei kleinsten Dicken, die Polarisationsebene des Nicols und die dazu normale Richtung zu Symmetrielinien haben und dieselben sind, wenn Polarisator oder Analysator in gleicher Orientierung benutzt werden. Weiter ab vom Zentrum, also bei größeren Dicken, findet diese Symmetrie nicht mehr statt, bleibt die bez. Erscheinung auch bei Vertauschung von Polarisator und Analysator nicht erhalten.

Es soll nun nachstehend gezeigt werden, wie diese Erscheinungen sämtlich aus dem Zusammenwirken der Aktivität und des Dichroismus der anisotropen Flüssigkeit folgen. Dabei wird angenommen, daß der suspendierte Tropfen die Natur einer aus einem einachsigen Kristall geschnittenen homogenen Kugel hat, und daß das parallel einfallende Licht an seiner Oberfläche so gebrochen wird, daß der Vorgang mit dem der Fortpflanzung konvergenten Lichtes in einer planparallelen Schicht vergleichbar ist. Da es sich nur um die Ableitung von Symmetrieverhältnissen handelt, so ist diese Annahme völlig unbedenklich.

Der Entwicklung sei eine einfache geometrische Überlegung vorausgeschickt. Zwei Schwingungen mit den komplexen Komponenten u_h, v_h, für welche gilt

$$\frac{v_1}{u_1} = ik, \quad \frac{u_2}{v_2} = ik, \quad k < 1, \tag{1}$$

sind bei reellem k bekanntlich elliptisch mit den Richtungen der u und v als großen Hauptachsen; die Ellipsen sind einander ähnlich, liegen gekreuzt und werden in entgegengesetzter Richtung umlaufen; k ist ihr Achsenverhältnis B/A.

Ist k komplex, etwa

$$k = k_1 + ik_2, \quad \text{Mod}\,(k) = |k| < 1, \tag{2}$$

dann bezeichnen die Ansätze (1) auch zwei ähnliche, in entgegengesetzten Richtungen umlaufene Schwingungsellipsen, deren große

Achsen aber aus den u- und v-Richtungen herausgedreht sind um Winkel $\pm \Phi$, gegeben durch

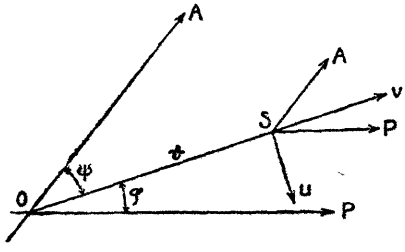
$$\text{(3)} \qquad \operatorname{tg} 2\Phi = \frac{-2k_2}{1-|k|^2};$$

zugleich bestimmt sich das Achsenverhältnis $B/A = \operatorname{tg} \Psi$ aus

$$\text{(4)} \qquad \sin 2\Psi = \pm \frac{2k_1}{1+|k|^2},$$

wobei das Vorzeichen so zu wählen ist, daß die rechte Seite positiv wird.

2) Wir denken uns nun in der für qualitative Überlegungen zumeist ausreichenden Weise die Kristall p l a t t e durch ein Stück einer K u g e l s c h a l e ersetzt und das einfallende Licht von deren Mittelpunkt ausgehend; auf diese Weise haben wir nur mit senkrechten Incidenzen zu rechnen. Die Figur stelle den Bereich der Kugelschale in der Umgebung der optischen Achse O dar; S sei die Spur des betrachteten Strahles oder der bez. Wellennormale; $\angle S, O = \vartheta$ bestimmt die Fortpflanzungsrichtung; A und P seien die Ebenen von Polarisator und Analysator, u und v die der außerordentlichen und ordentlichen Polarisation im Kristall bei fehlender Aktivität. Unter Benutzung der Bezeichnung $\curlywedge v, P = \varphi$ sind dann die Schwingungskomponenten nach u und v



$$\text{(5)} \qquad u = P \sin \varphi, \quad v = P \cos \varphi,$$

unter P die einfallende Schwingung verstanden. Diese Schwingungen sind nun in zwei elliptische von der oben beschriebenen Art zu zerlegen, d. h. es ist zu setzen

$$\text{(6)} \qquad u = (a + ibk)\, P, \quad v = (iak + b)\, P,$$

worin sich bestimmt

$$\text{(7)} \qquad \begin{aligned} a(1+k^2) &= \sin\varphi - ik\cos\varphi = s - ikc, \\ b(1+k^2) &= \cos\varphi - ik\sin\varphi = c - iks, \end{aligned}$$

und c und s Abkürzungen sind.

Die beiden elliptischen Schwingungen erfahren nun im Kristall zugleich verschiedene Verzögerungen und verschiedene Schwächungen, die sich durch komplexe Faktoren α und β an den bez. Amplituden

ausdrücken lassen. Wir schreiben demgemäß für die aus der Platte austretenden Schwingungen

$$u_1 = (a\alpha + ib\beta k)\,P, \quad v_1 = (ia\alpha k + b\beta)\,P; \tag{8}$$

von ihnen nimmt der Analysator A die Komponente

$$A = -u_1 \sin\psi + v_1 \cos\psi = -u_1 s_1 + v_1 c_1, \tag{9}$$

wobei c_1 und s_1 wieder Abkürzungen sind und $\psi = \angle\, v, A$. Die beobachtete Intensität kann durch

$$I = |A|^2 \tag{10}$$

gemessen werden.

Nun gibt die Zusammenstellung der vorstehenden Werte

$$A = \frac{P}{1+k^2}\Big[-\alpha(s-ikc)(s_1-ikc_1) + \beta(c-iks)(c_1-iks_1)\Big], \tag{11}$$

und es ist hiervon das Modulquadrat zu berechnen.

Setzt man

$$\alpha = Fe^{-if}, \quad \beta = Ge^{-ig}, \tag{12}$$

so sind F, G die (reellen) Schwächungsfaktoren, f, g die Phasenverzögerungen beider Wellen. Ferner sei geschrieben

$$\begin{aligned} s-ikc &= Ae^{-ia}, \quad s_1-ikc_1 = A_1 e^{-ia_1}, \\ c-iks &= Be^{-ib}, \quad c_1-iks_1 = B_1 e^{-ib_1}, \\ a+a_1+f &= p, \quad b+b_1+g = q. \end{aligned} \tag{13}$$

Dann wird, falls wieder $\mathrm{Mod}\,(K) = |K|$ gesetzt wird,

$$I = \frac{|P|^2}{|1+k^2|^2}\Big\{F^2A^2A_1^2 + G^2B^2B_1^2 - 2FGABA_1B_1\cos(p-q)\Big\}. \tag{14}$$

Hierin ist

$$\begin{aligned} A^2 &= (s+k_2c)^2 + k_1^2c^2, \quad A_1^2 = (s_1+k_2c_1)^2 + k_1^2c_1^2, \\ B^2 &= (c+k_2s)^2 + k_1s^2, \quad B_1^2 = (c_1+k_2s_1)^2 + k_1^2s_1^2; \end{aligned} \tag{15}$$

ferner

$$\begin{aligned} AB\cos(a-b) &= (1+|k|^2)\,sc + k_2, \quad AB\sin(a-b) = k_1(c^2-s^2), \\ A_1B_1\cos(a_1-b_1) &= (1+|k|^2)s_1c_1 + k_2, \quad A_1B_1\sin(a_1-b_1) = k_1(c_1^2-s_1^2). \end{aligned} \tag{16}$$

Hieraus folgt

$$\begin{aligned} &2FGABA_1B_1\cos(p-q) \\ &= 2FG\big\{\cos(f-g)\,[((1+|k|^2)sc+k_2)((1+|k|^2)s_1c_1+k_2) - k_1^2(c^2-s^2)(c_1^2-s_1^2)] \\ &\quad -\sin(f-g)\,k_1[(c^2-s^2)((1+|k|^2)s_1c_1+k_2) + (c_1^2-s_1^2)((1+|k|^2)sc+k_2)]\big\}. \end{aligned} \tag{17}$$

Da F und G die reellen Schwächungsfaktoren der beiden in dem Medium fortgepflanzten elliptischen Wellen, $(f-g)$ ihre Phasendifferenz, beides für den Austritt aus der Schicht, darstellen, so haben die drei Glieder der Klammer in (14) wesentlich verschiedene physikalische Bedeutung. Insbesondere unterscheidet sich das letzte Glied von den beiden ersten dadurch, daß es allein vom Gangunterschied abhängt, somit allein die eigentlichen Interferenzen ausdrückt. Da $(f-g)$ mit der Neigung der Fortpflanzungsrichtung gegen die optische Achse ($\vartheta = \overline{OS}$ in Figur) variiert, so stellt das letzte Glied eine mit ϑ periodisch wechselnde Intensität, resp. helle und dunkle Ringe um O dar, deren Aussehen wegen der in den Faktoren von $\cos(f-g)$ und $\sin(f-g)$ auftretenden s, c, s_1, c_1 natürlich noch von der Lage der betrachteten Stelle S gegen die Richtungen von P und A abhängen. Die ersten beiden Glieder in (14) besitzen nur diese letztere Abhängigkeit.

Der allgemeine und strenge Ausdruck für I ist ungemein kompliziert. Etwas einfacher wird die Formel, wenn man speziell gekreuzte Lage der Polarisatoren, d. h. $\psi + \varphi = \frac{1}{2}\pi$, somit $c_1 = s$, $s_1 = c$ voraussetzt. Hier wird

$$A^2 = B_1^2, \quad B^2 = A_1^2,$$

demgemäß auch der Faktor von F^2 gleich dem von G^2, dazu

$$2FG\,AB\,A_1B_1\cos(p-q)$$
$$= 2FG\cos(f-g)\,[((1+|k|^2)\,sc+k_2))^2 - k_1^2\,(c^2-s^2)^2]. \tag{18}$$

Man sieht, daß neben Gliedern in s^2 und c^2 auch solche mit sck_2 multipliziert auftreten; sie drücken eine Verschiedenartigkeit zwischen dem ersten und dritten Quadranten einer-, dem zweiten und vierten andererseits aus, d. h. also die sogenannte Quadrantenfärbung bei Schichten zwischen gekreuzten Polarisatoren.

3) Will man nach dem im Eingang Gesagten die so gewonnene Formel für gekreuzte Nicols auf die Lehmannschen Beobachtungen an Tropfen anwenden, so kann man berücksichtigen, daß bei ihnen der Lichtweg im Kristall so lang und das Licht so inhomogen war, daß Ringe gleichen Gangunterschiedes, welche durch die in $\cos(f-g)$ und $\sin(f-g)$ multiplizierte Glieder dargestellt werden, nicht erkennbar waren. Man darf dann in (14) das dritte Glied der Klammer fortlassen und schreiben

$$I = \frac{|P|^2}{|1+k^2|^2}(F^2+G^2)(s^2+|k|^2c^2+2sck_2)\,(c^2+|k|^2s^2+2sck_2). \tag{19}$$

Nahe der optischen Achse ist bei mäßigem Dichroismus

$|k|^2 = k_1^2 + k_2^2$ wenig von Eins verschieden; dort ist also roh angenähert

$$(20) \qquad I = \frac{|P|^2}{|1+k^2|^2}(F^2+G^2)(1+2sck_2)^2$$

und hieraus ergibt sich, daß der erste und dritte Quadrant sich unter einander gleich, aber vom zweiten und vierten verschieden verhalten. Dies kann, soweit die Voraussetzungen richtig sind, als eine Erklärung der Lehmannschen Beobachtungen über Quadrantenfärbungen an Tropfen zwischen gekreuzten Nicols gelten.

Um die Erscheinungen zu gewinnen, die bei Benutzung nur des einen Nicols eintreten, ist in den obigen Formeln das (doppelte) Mittel für alle Positionen des anderen Nicols zu nehmen. Wird z. B. nur der Analysator benutzt, so ist in Bezug auf φ, kommt nur der Polarisator zur Anwendung, so ist in Bezug auf ψ zu mitteln.

So erhält man die beiden Formeln

$$(21) \quad \overline{I}_a = \frac{|P|^2}{|1+k^2|^2}\{[F^2((s_1+k_2c_1)^2+k_1^2c_1^2)+G^2((c_1+k_2s_1)^2+k_1^2s_1^2)](1+|k|^2) - 4FGk_2[\cos(f-g)((1+|k|^2)s_1c_1+k_2)-\sin(f-g)k_1(c_1^2-s_1^2)]\},$$

$$(22) \quad \overline{I}_p = \frac{|P|^2}{|1+k^2|^2}\{[F^2((s+k_2c)^2+k_1^2c^2)+G^2((c+k_2s)^2+k_2^2s^2)](1+|k|^2) - 4FGk_2[\cos(f-g)((1+|k|^2)sc+k_2)-\sin(f-g)k_1(c^2-s^2)]\}.$$

Diese Formeln sind bis auf die Vertauschung von c_1 und c, s_1 und s identisch; sie ergeben also, wenn man die Figur S. 30 heranzieht, das allgemeine Resultat, daß bei bloßer Anwendung von Polarisator oder Analysator in gleicher Position, das eine Mal die Intensitäten sich im positiven Rotationssinne ebenso folgen, wie das andere Mal im negativen. Die in beiden Fällen wahrnehmbaren Erscheinungen sind also bei parallelen Ebenen von Polarisator und Analysator verschieden, ausgenommen wenn sie in Bezug auf die Polarisationsebene des betr. Nicols symmetrisch sind, d. h. die Ausdrücke (21) und (22) gerade Funktionen von φ resp. ψ sind.

Es ist bemerkenswert, daß die Ausdrücke (21) und (22) einen vom Gangunterschied abhängigen Anteil enthalten. Hieraus folgt, daß Medien, die den hier gemachten Voraussetzungen entsprechen, also insbesondere durch ein von Null verschiedenes k_2 resp. merkliche Drehung der Polarisationsellipsen aus dem Hauptschnitt charakterisiert sind, bei Benutzung von Polarisator oder Analysator allein (allerdings sehr schwache) Interferenzringe zeigen müssen. Dies ist ein sehr merkwürdiges Resultat.

Ist das benutzte Licht wieder so wenig homogen und die Platte so dick, daß die Ringe nicht sichtbar sind, so wird die wahrnehmbare Erscheinung allein durch die von $(f-g)$ unabhängigen Glieder dargestellt. Hier gilt also

$$(23)\quad \bar{I}_p = \frac{|P|^2(1+|k|^2)}{|1+k^2|^2}\,[F^2((s+k_2c)^2+k_1^2c^2)+G^2((c+k_2s)^2+k_1^2s^2)]$$

und ein analoger Ausdruck für $\bar{I}_a$.

Beschränkt man sich auf die Annäherung, die oben zur Formel (20) geführt hatte, so gibt dies

$$(24)\qquad \bar{I}_p = \frac{|P|^2(1+|k|^2)}{|1+k^2|^2}(F^2+G^2)(1+2sck_2),$$

analog für $\bar{I}_a$. Dies zeigt, daß die Symmetrie der Erscheinung genau dieselbe ist, wie bei gekreuzten Nicols, und es ergibt sich speziell das Lehmannsche Beobachtungsresultat, daß die Fortnahme des Polarisators oder des Analysators die Quadrantenfärbung nicht wesentlich ändert. In der Tat wird die Vertauschung von $(1+2sck_2)^2$ mit $(1+2sck_2)$ bei schwachem Dichroismus keinen merklichen Einfluß üben, wobei noch ins Gewicht fällt, daß bei gekreuzten Nicols das dunkle Kreuz einen Teil des Bildes deckt. Vergleicht man die Erscheinungen, wenn einmal Polarisator, das andere Mal Analysator allein in gleicher Lage zur Anwendung kommen, so sind in beiden Fällen die gerad- und die ungeradzahligen Quadranten mit einander vertauscht.

4) Die vorstehende Betrachtungsweise ist eine ziemlich rohe Annäherung. Deshalb mag die Formel (23) jetzt noch diskutiert werden, ohne zunächst Vernachlässigungen einzuführen.

Die Extremwerte von $\bar{I}_p$ bestimmen sich durch die Formel

$$(25)\qquad \frac{2sc}{c^2-s^2} = \operatorname{tg} 2\bar{\varphi} = \frac{2k_2(G^2+F^2)}{(G^2-F^2)(1-|k|^2)}.$$

Hierin sind k_1, k_2, F, G sämtlich von dem Winkel ϑ zwischen der Fortpflanzungsrichtung S und der optischen Achse O abhängig und die genauere Diskussion erfordert das Eingehen auf diese Abhängigkeit. Ohne eine solche ist aber Eines sofort erkennbar. Es liegen auf jedem Kreis ϑ = konst. zwei Maxima und zwei Minima von $\bar{I}_p$ in gleichen Abständen; es werden also zwei diametral gegenüberliegende dunkle Büschel wahrnehmbar sein.

Bei nur mäßigem Drehungsvermögen können die Gleichungen, welche den komplexen Brechungsindex $n = n(1-i\varkappa)$ und die Schwingungsform einer ebenen homogenen Welle in einem ein-

achsigen aktiven Kristall bestimmen, in der Form geschrieben werden

$$u\left(1-\frac{\mathfrak{n}^2}{\mathfrak{n}_e^2}\right)=+i\mathfrak{n}rv, \qquad v\left(1-\frac{\mathfrak{n}^2}{\mathfrak{n}_o^2}\right)=-i\mathfrak{n}ru; \tag{26}$$

dabei sind v und u die komplexen Komponenten der parallel und normal zum Hauptschnitt polarisierten Schwingung, $\mathfrak{n}_e$ und $\mathfrak{n}_o$ sind die Werte, die $\mathfrak{n}$ ohne Eingreifen der Aktivität für die ordentliche und die außerordentliche Welle besitzen würde, r ist das Maß der Aktivität, — ebenso wie $\mathfrak{n}_o$ und $\mathfrak{n}_e$ eine komplexe Größe. $\mathfrak{n}_e$ ist parallel der optischen Achse (für $\vartheta=0$) gleich $\mathfrak{n}_o$, r und $\mathfrak{n}_e$ variieren bei kleinen ϑ in mit ϑ^2 proportionalen Gliedern. Sind $\mathfrak{n}_o$ und $\mathfrak{n}_e$ wenig verschieden, so folgt für die beiden Wurzeln v_1/u_1 und v_2/u_2 die S. 3 eingeführte Beziehung $v_1 v_2/u_1 u_2 = 1$.

Setzt man $\frac{1}{\mathfrak{n}_e^2}=p^2+q$, $\frac{1}{\mathfrak{n}_o^2}=p^2-q$, so gibt die Elimination von u/v aus (26)

$$\left(\frac{1}{\mathfrak{n}^2}-p^2\right)^2=q^2+\frac{r^2}{\mathfrak{n}^2},$$

also

$$\frac{1}{\mathfrak{n}^2}=p^2\pm\sqrt{q^2+\frac{r^2}{\mathfrak{n}^2}}\,, \tag{27}$$

wobei die ganze Wurzelgröße für kleine ϑ klein neben p ist. Man kann sonach auch schreiben

$$\frac{1}{\mathfrak{n}^2}=p^2\pm\sqrt{q^2+r^2p^2}\,. \tag{28}$$

Unter Rücksicht hierauf gibt die erste Gleichung (26)

$$u(\pm\sqrt{q^2+r^2p^2}-q)=irpv. \tag{29}$$

Da q mit ϑ verschwindet, r aber nicht, so kann man für hinreichend kleine ϑ schreiben

$$\frac{1}{\mathfrak{n}^2}=p^2\pm rp, \quad u(\pm rp-q)=irpv. \tag{30}$$

oder

$$\mathfrak{n}=n(1-i\varkappa)=\frac{1}{p}\left(1\mp\frac{r}{2p}\right), \quad \pm i\frac{v}{u}=1\mp\frac{q}{rp}. \tag{31}$$

Dabei steht $1-\frac{q}{rp}$ anstelle des oben benutzten komplexen Elliptizitätskoeffizienten k und es ist in früherer Annäherung

$$k_2 = -\left|\frac{q}{rp}\right|_i, \quad 1-|k|^2 = 2\left|\frac{q}{rp}\right|_r. \tag{32}$$

G und F sind die reellen Schwächungskoeffizienten für die beiden elliptischen Wellen (1) und (2) in der Schicht von der Dicke l, also von der Form von Exponentialgrößen mit den Exponenten $l n_1 \varkappa_1$ und $l n_2 \varkappa_2$); bei nicht zu starker Absorption ist dann $G^2 - F^2$ proportional mit $l(n_2\varkappa_2 - n_1\varkappa_1) = l\,|r/p^2|_i$, aber $G^2 + F^2$ ist unter der gleichen Annahme nur unwesentlich von 2 verschieden.

Wir erhalten somit aus (25)

$$\operatorname{tg} 2\bar{\varphi} \sim \frac{\left|\frac{q}{rp}\right|_i}{\left|\frac{q}{rp}\right|_r \left|\frac{r}{p^2}\right|_i}. \tag{33}$$

Nun ist bei mäßiger Absorption der imaginäre Anteil in p und q sehr klein neben dem reellen, man kann also in Annäherung schreiben

$$\operatorname{tg} 2\bar{\varphi} \sim \frac{p^2\left|\frac{1}{r}\right|_i}{\left|\frac{1}{r}\right|_r |r|_i} = -\frac{p^2}{|r|_r} \tag{34}$$

und da $|r|_r$ stets außerordentlich klein neben p^2 ist, so findet sich $\operatorname{tg} 2\bar{\varphi}$ für alle Dicken l sehr groß, d. h.

$$\bar{\varphi} = \frac{2h-1}{4}\pi, \text{ für } h = 1, 2, \ldots$$

Damit ist gezeigt, daß unter den gemachten Voraussetzungen die Maxima und die Minima der Intensität in den Mitten der durch die Polarisationsebene des benutzten Nicols und der dazu normalen Richtungen begrenzten Quadranten liegen, — ebenso wie dies durch die rohe Annäherung (24) ausgedrückt wird.

5) Eine zweite Anwendung der Formeln sei auf den dem früheren entgegengesetzten Fall gemacht, daß die Schicht sehr dünn ist und die Beobachtung bei senkrechter Incidenz stattfindet. Dies entspricht dem zentralen Teil der S. 3 besprochenen Anordnung Lehmanns, bei der die untersuchte Substanz zwischen einer Planplatte und einer Linse eingeschlossen war. Es mag daran erinnert werden, daß in diesem zentralen Teile bei Benutzung nur eines Nicols eine Quadrantenfärbung beobachtet wurde, die im Gegensatz zu dem im Vorstehenden Begründeten symmetrisch zur Polarisationsebene des benutzten Nicols verteilt war und sich nicht änderte, wenn der Nicol erst als Polarisator, dann als Analysator benutzt wurde.

Die Formeln (21) und (22) führen zu diesem Resultat, wenn man in denselben die Annahme einführt, daß der Dichroismus gering und somit k_2 klein neben Eins ist; ferner, daß die Schicht einem isotropen aktiven Körper soweit analog ist, daß man für die Rechnung $k = 1$ setzen, also die Fortpflanzung zirkularer Wellen annehmen kann. Für den zentralen Teil der Anordnung kann man außerdem $\cos(f-g)$ mit Eins vertauschen. Dann gibt (21) bei Beschränkung auf erste Ordnung in Bezug auf k_2 zunächst

$$\overline{I}_a = \frac{2|P|^2}{|1+k^2|^2}\{(F^2+G^2)+2k_2(F-G)^2 s_1 c_1 + 2FGk_2 \sin(f-g)(c_1^2-s_1^2)\}, \tag{35}$$

und $\overline{I}_p$ findet sich bis auf die Vertauschung von c_1, s_1 mit c, s übereinstimmend. Hierin ist aber $F-G$ von derselben Ordnung wie k_2, das zweite Glied der Klammer also von der Ordnung des vernachlässigten. Beseitigt man dasselbe, so resultieren Ausdrücke, die $s_1 c_1$ resp. $s c$ nicht mehr enthalten, somit eine zur benutzten Polarisationsebene symmetrische Intensitätsverteilung — und zwar dieselbe für Polarisator und für Analysator — darstellen.

In größerer Entfernung vom Zentrum der Anordnung kommen dann Glieder mit den Produkten $s_1 c_1$ resp. $c s$ zur Geltung; hier wird also die Farbenverteilung unsymmetrisch zur benutzten Polarisationsebene sein und sich ändern, wenn man den Nicol einmal als Polarisator, sodann als Analysator anbringt.

Hiermit sind alle im Eingang beschriebenen Erscheinungen durch die Zusammenwirkung von Aktivität und Dichroismus erklärt.

Göttingen, im Februar 1916.

Einige bemerkenswerte Eigenschaften des kolloiden Goldes.

Von

R. Zsigmondy.

Vorgelegt in der Sitzung vom 29. Januar 1916.

Vor Jahren habe ich eine Methode angegeben [1]), nach welcher man klare, hochrote kolloide Goldlösung herstellen kann, die Aufkochen und Eindampfen bis zur Hälfte des Volumens und darüber ertragen ohne zu koagulieren und sich lange Zeit unverändert halten [2]). Später wurde eine Verbesserung dieser Methode [3]) eingeführt, durch welche gewisse Unsicherheiten, die der spontanen Keimbildung anhaften, ausgeschaltet werden können.

Der wesentliche Kunstgriff bei beiden Methoden bestand neben geeigneter Verdünnung und Anwendung besonders reinen Wassers in der Verwendung einer kleinen Menge Alkali, die am besten in Form von Kaliumcarbonat [4]) zugesetzt wird und sowohl bei Her-

---

1) Zsigmondy, Liebig's Ann. **301**, 30 (1898).

2) Für die Zeitbeständigkeit, die bei manchen Hydrosolen eine überraschend große ist, scheint Gleichkörnigkeit eine wichtige Rolle zu spielen. Centrifugierte Lösungen halten sich in gut geschlossenen Gefäßen aus Jenaer Glas oft jahrelang unverändert, andere koagulieren viel früher, besonders die ungleichförmigen. Wahrscheinlich spielen gröbere Goldteilchen die Rolle von Kongulationszentren. (Vergl. Wiegner, Kolloid-Z. **8**. 227. 1910). Daß auch gewisse koagulierende Verunreinigungen die Beständigkeit in höchstem Maße beeinflussen, braucht kaum erwähnt zu werden; auch in dieser Arbeit sind Beispiele dafür angegeben.

3) Z. f. phys. Chem. **56**, 65; 1906.

4) v. Naumoff hält es für besser, statt Kaliumcarbonat Kaliumhydrat anzuwenden, um die bei der Herstellung der Goldlösung schädliche Kohlensäure auszuschließen. Ich habe K_2CO_3 aus zwei Gründen beibehalten, erstens, weil es viel reiner ist als das Aetzkali des Handels, und zweitens, weil die Kohlensäure

stellung des kolloiden Goldes mit Formaldehyd wie mit andern Reduktionsmitteln vorzügliche Hydrosole ergab[1]), die mannigfache Anwendung in der Kolloidchemie — einige auch in der medizinischen Diagnostik — fanden.

Da diese feindispersen Gebilde in ihren wesentlichen Merkmalen mit den Graham'schen kolloiden Lösungen übereinstimmen, wurden sie seinerzeit als kolloide Goldlösungen[2]) (oder kürzer „kolloides Gold") bezeichnet. Diese Bezeichnung, die sich inzwischen allgemein eingebürgert hat, trägt den Eigenschaften und dem Verhalten der genannten Systeme viel besser Rechnung als der zuweilen gebrauchte Ausdruck „Goldsuspensionen", weil in der Chemie unter Suspensionen viel gröbere, absetzende, durch Papierfilter abfiltrierbare Aufschlämmungen verstanden werden, bei denen auch das Merkmal zeitlicher Unbeständigkeit sehr in den Vordergrund tritt[3]). Die Bezeichnung Goldsuspension würde die falsche Vorstellung erwecken, daß man es mit groben, absetzenden Goldteilchen des Edelmetalles zu tun hätte.

Die kolloiden Goldlösungen verdanken ihre Existenzfähigkeit und Beständigkeit der Kleinheit ihrer Teilchen, wie auch dem Vorhandensein negativer elektrischer Ladungen. Bei sehr beträchtlicher Vergrößerung der Teilchenmasse (z. B. auf das tausendfache) gehen sie, trotz vorhandener elektrischer Ladungen in absetzende Suspensionen über, ebenso bei Entladung der Ultramikronen[4]), in welchem Falle sich zahlreiche Goldteilchen flockenartig zu sedimentierenden Aggregaten (Sekundärteilchen) zusammen-

---

nicht schadet, wenn man bei Siedehitze arbeitet, da sie beim Aufkochen größtenteils vertrieben und damit unschädlich wird.

1) Auch bei Reduktion des Goldes mit Phosphor werden hitzebeständige und amikroskopische Goldlösungen erhalten, während Faraday, der ohne Alkali reduzierte, Hydrosole erhielt, die das Kochen nicht aushielten und allerlei Veränderungen unterworfen waren.

Bredig hat auf meinen Rat bei seiner Goldzerstäubung dem Wasser etwas Alkali zugesetzt und auf diese Weise rote Hydrosole erhalten, während sie ohne Alkali in der Regel schon während der Zerstäubung durch Bildung von Sekundärteilchen blau wurden.

2) Gleichbedeutend mit Goldhydrosolen.

3) Auch der Ausdruck „Suspensoid" zur Bezeichnung von Hydrosolen, die den allgemeinen Charakter der kolloiden Goldlösungen aufweisen, sollte wegen seiner Vieldeutigkeit vermieden werden; er erweckt u. a. die Vorstellung, daß das betreffende System sich von anderen Kolloiden durch besonders grobe Zerteilung oder zeitliche Unbeständigkeit unterscheidet, was bezüglich der klaren Goldhydrosole im allgemeinen unzutreffend ist.

4) Die z. B. durch Elektrolytzusätze herbeigeführt werden kann.

ballen, ein Vorgang, der äußerlich kenntlich ist an einem Farbenumschlag der Goldlösung von Rot in Blau. — Es ist klar, daß alle Verunreinigungen, welche die elektrische Ladung der Teilchen herabsetzen auch die Beständigkeit der Hydrosole[1]) ungünstig beeinflussen werden; dies gilt insbesondere von Säuren und Neutralsalzen, während geringe Mengen von Alkali die Teilchenladung erhöhen und daher stabilisierend wirken. Diese Umstände müssen bei Herstellung stabiler Goldhydrosole[1]) beachtet werden.

Die erwähnten Regeln gelten bezüglich der schutzkolloidfreien Goldhydrosole; daß Schutzkolloide die Beständigkeit des kolloiden Goldes außerordentlich erhöhen, von der elektrischen Ladung unabhängig machen und selbst die Elektrolytfällung weitgehend verhindern können, darf ich als bekannt voraussetzen. Auf sie soll hier zunächst nicht näher eingegangen werden.

Seit meiner ersten Mitteilung über diesen Gegenstand sind zahlreiche Methoden angegeben worden, die zur Herstellung des kolloiden Goldes führen können. Im Prinzip ist dabei (sofern nicht stabilisierende Schutzkolloide zur Anwendung kommen) die Bedingung weitgehender Verdünnung mit destilliertem Wasser in der Regel eingehalten werden, nicht immer die des Fernhaltens von Verunreinigungen, insbesondere kleiner Mengen von Säure, auch blieb die stabilisierende Wirkung der Alkalien häufig unbeachtet.

Dadurch sind zahlreiche Goldhydrosole von sehr wechselnden Eigenschaften bekannt geworden, einige darunter von großer Unbeständigkeit oder Empfindlichkeit gegen Stoffe, die genügend reine kolloide Lösungen ganz unverändert lassen.

Wurden mit derartigen Flüssigkeiten, ohne Beachtung ihrer Instabilität Versuche angestellt, so konnte man leicht zu unzutreffenden Urteilen über die Eigenschaften des kolloiden Goldes im allgemeinen gelangen. Dies gilt vor allem von Goldhydrosolen, welche von ihrer Darstellung her kleine Säuremengen enthalten, deren Einfluß in der vorliegenden Mitteilung aufgeklärt werden wird.

In Folgendem soll über eine Untersuchung berichtet werden, welche zum Zweck hatte, die bezüglich des Verhaltens von kolloidem Golde beim Schütteln mit organischen Lösungsmitteln gemachten, einander widersprechenden Beobachtungen zu erklären.

In der 14. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft richtete E. Jordis[2]) eine Anfrage an die anwesenden

---

1) Hydrosole sind nach Graham wässrige kolloide Lösungen, Alkosole alkoholische etc., vgl. auch Anm. 2 der vorhergehenden Seite.

2) Z. f. Elektrochemie **13**, 540; 1907.

Mitglieder, betreffend die ihm unerklärliche, von Winkelblech[1]) beschriebene Beobachtung, daß sich alle Kolloide ausfällen lassen, wenn man sie mit flüssigen Kohlenwasserstoffen schüttelt.

In der darauf folgenden Diskussion teilte W. Biltz mit, daß nicht nur kolloides Kupfersulfid, sondern auch kolloides Gold und Platin sich wundervoll mit Chloroform und anderen mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten ausschütteln lassen, und Luther-Leipzig machte darauf aufmerksam, daß sich auf diese Weise nicht nur Kolloide, sondern auch Suspensionen ausfällen lassen.

Dieser Gegenstand wurde dann weiter verfolgt u. a. von F. B. Hofmann bezüglich der Suspensionen[2]) und von W. Reinders[3]) bezüglich dieser und der kolloiden Lösungen[4]).

Reinders teilt mit, daß beim Schütteln von kolloidem Gold mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Benzin Schwefelkohlenstoff, Aether u. a. das Gold sich stets an der Grenzfläche von Wasser und Lösungsmittel abscheidet und daselbst ein blaues, goldglänzendes Häutchen bildet.

Diese Beobachtung, wie die weiter oben mitgeteilte von Biltz, steht nun in Widerspruch mit den von mir gewonnenen Erfahrungen. Wird kolloides Gold, das nach einer der oben erwähnten Methoden hergestellt ist, in einer Eprouvette mit Benzol, Benzin, Toluol, Aether oder Schwefelkohlenstoff geschüttelt, so findet man, daß das Goldhydrosol ganz unverändert bleibt und keine Spur des Edelmetalles an die Grenzfläche geht vorausgesetzt, daß gröbere Ultramikronen nicht vorhanden sind und das Lösungmittel rein ist. Auch bei stundenlangem, heftigen

---

1) Z. f. angew. Chem. **19**, 1953; 1906.

2) Z. physikal. Cem. **83**, 384; 1913.

3) Koll. Z. **13**, 235; 1913.

4) Aeltere Beobachtungen bezüglich des Suspensionen wurden von Stark (Wied. Ann. 65, S. 287, 1898) und Rhumbler (Archiv für Entwicklungsmechanik **7**, S. 103; 1898) gemacht. — Das Haften suspendierter Teilchen an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten hat große, technische Bedeutung für die Aufarbeitung von Erzen erlangt, und es existiert darüber eine ausgedehnte Literatur (vergl. z. B. M. Moldenhauer, Koll. Z. **13**, S. 229, 1913). Man kann Sulfide von Quarz und den Bestandteilen der Gangart trennen, indem man dieselben mit Oel und Luft emulgiert. Die Sulfide hängen sich an die Schaumbläschen und steigen an die Oberfläche, wärend der Quarz im Wasser suspendiert bleibt. Im Allgemeinen hat sich gezeigt, daß ein Mineral um so leichter von dem Quarz geschieden werden kann, je schwerer es von Wasser benetzbar ist. Darüber lagern sich noch andere Einflüsse wie die der Qualität der Oele, der Temperatur und Rührintensität etc. Eine Theorie dieser Erscheinungen ist von Descoudres gegeben worden.

Schütteln von kolloidalem Gold in einer Schüttelmaschine mit Benzol, Aether und Toluol in einer Stickstoffatmosphäre ist kaum eine Veränderung des Hydrosols zu bemerken. Nach achtzigstündigem heftigen Schütteln waren nur einzelne gröbere Teilchen bei dem Versuch mit Aether an die Grenzfläche gegangen, die Hauptmenge des kolloiden Goldes blieb vollkommen unverändert. Bei dem Versuch mit Toluol war kaum etwas, bei Benzol garnichts von der Grenzfläche aufgenommen. Da gröberes suspendiertes Gold hingegen sofort an die Oberfläche geht, so hat man im Schütteln mit Toluol, etc. ein Mittel, um kolloides Gold von gröberen Teilchen zu befreien.

Spuren von Verunreinigungen können dagegen das kolloide Gold sofort als blaues Häutchen an die Grenzfläche bringen; dies wurde z. B. beobachtet bei Anwendung von Aethylaether, der längere Zeit im Laboratorium gestanden hatte und eine ganz geringe Menge Säure enthielt. Durch einfaches Schütteln mit Kalilauge und Abdestillieren konnte der Aether von der schädlichen Verunreinigung befreit werden und hatte nunmehr keinerlei ungünstige Wirkung auf das kolloide Gold[1]).

Hierin tut sich ein beträchtlicher Einfluß der Verunreinigungen der organischen Lösungsmittel auf das geschilderte Phänomen kund. Dieser allein konnte aber die Verschiedenheit zwischen meinen und den Reinders'schen Versuchen nicht veranlaßt haben.

Reinders hatte zu seinen Versuchen kolloides Gold, das durch Einleiten von Kohlenoxyd in eine verdünnte Goldchloridlösung bereitet war (Donau's Verfahren) oder durch Reduktion der letzteren mit Phosphor (Faraday's Verfahren) verwendet.

Die auf diese Weise erhaltenen Hydrosole enthalten eine kleine Menge Säure (HCl), während das nach meinem Verfahren gewonnene kolloide Gold einen kleinen Ueberschuß von Kaliumcarbonat enthält; es war wahrscheinlich, daß die Hydroxylionen, die nach vielfachen Beobachtungen stabilisierend auf Kolloide mit negativ geladenen Teilchen wirken, die größere Beständigkeit meiner Kolloidlösung bedingt haben könnten, während andrerseits die von Reinders verwendeten Hydrosole wegen ihres Wasserstoffionen-

---

1) Das gleiche Resultat erhielt ich mit käuflichem Amylalkohol, der beim Schütteln in unreinem Zustande das Gold augenblicklich koagulierte, während er diese Wirkung nach seiner Reinigung mit KHO und Destillation verloren hatte. Mehrstündiges Schütteln mit kolloidem Gold und Luft bewirkt dann allerdings wieder teilweise Koagulation des Goldes, wahrscheinlich wegen neuerlicher Bildung der schädlichen Verunreinigung.

gehalts gegenüber Benzol, Aether etc. instabil sein konnten. In der Tat schien ein derartiger Einfluß bemerkbar zu sein, falls man das Gold, wie üblich, in einer Probierröhre mit Benzol überschichtete, das Glas mit dem Finger verschloß und eine halbe Minute lang kräftig schüttelte. (Behandlung A). Sowohl kolloides Gold nach dem Formolverfahren hergestellt, (das ich kurz Au F nennen werde) nach Zusatz von etwas HCl ($H^{\cdot}$-Gehalt ca. 10^{-3} Mol/Lt), wie das nach dem Donau'schen Verfahren hergestellte kolloidale Gold (Au Do) ließen sich auf diese Weise vollkommen ausschütten.

Behandlung B. Ganz anders verhielten sich die schwach sauren Goldhydrosole aber, wenn sie in einer gut gereinigten, mit Glasstopfen versehenen Glasflasche eine Minute lang kräftig mit Benzol geschüttelt wurden. Das kolloide Gold erwies sich als vollkommen stabil, falls es rein genug war und nicht mehr als 10^{-3} Mol $H^{\cdot}$/Lt enthielt. Auch länger fortgesetztes Schütteln brachte das Gold nicht zur Koagulation.

Ebenso wurde das saure Goldhydrosol nicht verändert, wenn man die Eprouvette nicht wie nach Verfahren A mit dem Finger, sondern mit einem Kork verschloß.

Weitere Versuche machten es zweifellos, daß die Haut eines selbst sorgfältig mit Benzin, Alkohol und destilliertem Wasser gereinigten Fingers eine Substanz an das Goldhydrosol abgab, die, wenn auch in minimaler Menge zugegen, die Fähigkeit hatte, das schwach saure Goldhydrosol unter Blaufärbung zu koagulieren, während Au F ganz unverändert bleibt.

Destilliertes Wasser, welches kurze Zeit mit der Hand in Berührung war, koagulierte gleichfalls das Donau'sche Goldsol, auch ohne Benzolzusatz[1]).

Bei Prüfung der Frage, welche Substanz in so minimaler Menge diese höchst auffallende Wirkung hervorgebracht haben könnte, ergab sich, daß alle von mir untersuchten Eiweißkörper in Konzentrationen von nur wenigen hunderttausendstel Prozent Farbenumschlag in Violett hervorriefen, während viele andere Substanzen sich als wirkungslos erwiesen. (S. Abschnitt IV B).

Es hat sich also in allen Fällen, in denen rote, kolloide Goldlösungen (gleichgültig ob bei schwach saurer oder alkalischer Reaktion) sich mit Benzol, Toluol oder Aether koagulieren ließen, herausgestellt, daß diese Koagulation auf Verunreinigungen ent-

1) Ebenso verhielten sich Schweiß und Harn und andere Körperflüssigkeiten von Milch genügten 0,2 mg um 10 CC Au Do violett zu färben.

weder des kolloidalen Goldes oder der damit in innige Berührung gebrachten Flüssigkeit zurückzuführen ist [1]).

Die in Wasser gelösten Verunreinigungen (bei sauren Goldlösungen z. B. Eiweißsubstanzen) bewirken zunächst Koagulation des Goldes, das dann in Form gröberer Teilchen stets an die Grenzfläche geht, daselbst ein metallschimmerndes Häutchen bildend; die in der organischen Flüssigkeit (Aether, Benzol, Amylalkohol etc.) enthaltenen Verunreinigungen können, falls sie an der Oberfläche sich anreichern, wie flüchtige Fettsäuren u. dgl., auch direkte Vereinigung der Flüssigkeitströpfchen mit dem Gold und damit Koagulation veranlassen.

I. Beschreibung der Erscheinungen.

In den meisten Fällen, wo Koagulation des Goldes beim Schütteln mit organischen Lösungsmitteln eintritt, beobachtet man folgendes: Schon während des Schüttelns tritt Farbenumschlag von Rot in Blau ein und gleichzeitig Vereinigung des Goldes mit den emulgierten Tröpfchen der zweiten Flüssigkeit. Meist folgt in kurzer Zeit Klärung der Emulsion, indem bei Benzol z. B. die an ihrer Oberfläche mit Gold bekleideten Tröpfchen emporsteigen, sich zu größeren Tropfen und schließlich ganz mit der Benzolschicht vereinigen. Dabei tritt eine bedeutende Verkleinerung der Grenzfläche ein, und das Gold reichert sich an ihr an, so daß die Berührungsfläche der beiden Phasen, wie schon Reinders hervorhebt, ein starkes metallisches Reflexionsvermögen bekommt. Diese goldhaltige Schicht hat die Eigenschaften einer sich an der Grenzfläche ausbreitenden ölartigen mit den beiden anderen nicht mischbaren Flüssigkeiten. Sie hat das Aussehen von flüssiger Bronce und kann beliebig oft durch Umschütteln zerstört werden; sie bildet sich von neuem, sobald die Tröpfchen der Emulsion zusammenfließen. Auch steigt sie in der Regel an der Glaswand empor, diese gleichmäßig bedeckend, soweit Wasser und Benzol sich an der Wand ausbreiten. Aus dieser Beweglichkeit und Expansionsfähigkeit der zusammenhängenden Schicht ergibt sich, daß die einzelnen Goldteilchen (Sekundärteilchen) noch durch Flüssigkeitshüllen getrennt sein müssen. Zuweilen nimmt dieses gold-

1) Vergl. damit eine Mitteilung von v. Weimarn und Alexejew, wonach alle Kolloide beim Schütteln mit Flüssigkeiten, welche in Wasser unlöslich sind, koagulieren sollen, Gold bereits nach 1—5 minutenlangem Schütteln. (Chem. Zentralbl. 1914, I, 1627). Auch dieses Resultat ist zweifellos auf Verunreinigungen des verwendeten Goldhydrosols resp. der organ. Lösungsmittel zurückzuführen.

haltige Häutchen aber auch die Eigenschaften einer festen Membran an. Dies wurde bei Anwendung von Toluol öfters beobachtet: vorsichtiges Schütteln ließ innerhalb des Toluols größere, von einer goldhaltigen Membran umgebene Toluoltropfen entstehen, die infolge adhärierender Luft an die Oberfläche stiegen und dort platzten; das goldhaltige Häutchen kontrahierte sich dann ein wenig und fiel wie die Haut eines geplatzten Luftballons auf die Grenzfläche herab. Wenn also die Goldteilchen einander genügend stark genähert werden, so verliert sich die flüssige Beschaffenheit der Membran. Diese für die Theorie der Membranen wichtigen Beobachtungen sollen noch näher untersucht werden.

Die Farbe dieser Häutchen, wie auch Reinders beobachtet hat, ist in der Regel blau im durchfallenden und bronzeglänzend im auffallenden Licht. Bei Gegenwart von Schutzkolloid, das eine Vereinigung der Primärteilchen[1]) verhindert, rot im durchfallenden und grüngolden im reflektierten Licht.

II. Einfluss der Teilchengrösse.

Wie schon erwähnt, haben die Ultramikronen der nicht verunreinigten roten Goldlösungen keine Neigung an die Grenzfläche zu gehen. Dagegen wurde gefunden, daß in allen Fällen das koagulierte Gold, also gröbere durch flockenartige Vereinigung der Primärteilchen entstehende Sekundärteilchen, sofort quantitativ an die Grenzfläche gingen, gleichgültig, ob das Metall durch Elektrolyte oder durch Ultrafiltration oder Eindampfen koaguliert worden war.

Man kann also allgemein sagen: reines kolloidales Gold ist stabil gegen Ausschütteln, koaguliertes dagegen instabil.

Da bei Elektrolytzusatz eine Verkleinerung der elektrischen Potentialdifferenz unter das „kritische Potential“ eintritt, so könnte man diesem Umstand zunächst die Instabilität des koagulierten Goldes zuschreiben, umsomehr als Elektrolyte auch die Potentialdifferenz der Benzoloberfläche herabsetzen.

Dieser Einfluß kann aber nicht der wesentliche sein, denn in allen Fällen, wo störende Elektrolyte (oder auch Kolloide) ausgeschlossen wurden, zeigte sich dieselbe Gesetzmäßigkeit. In Wasser

---

1) Der ursprünglichen, rot färbenden, massiv mit Metall erfüllten Teilchen, die bei der Koagulation flockenartig zu blau färbenden Sekundärteilchen zusammentreten. Die Ausdrücke rühren von W. Mecklenburg her; ich habe früher im gleichen Sinne die Bezeichnung α- und β-Teilchen gebraucht. Schutzkolloide gehen zuweilen leicht an die Grenzfläche und nehmen die Goldteilchen mit.

suspendiertes Gold mittleren Zerteilungsgrades geht an die Grenzfläche, gleichgültig auf welchem Wege es hergestellt wird: durch Ultrafiltration eines Hydrosols und Aufschlämmen des Koagulierten in Wasser; durch Elektrolytfällung, auch nach dem Wegwaschen der fällenden Elektrolyte; durch Eindampfen in einer Platinschale und Aufschlämmen des Koagulierten.

Um alle Einflüsse von Fremdstoffen auszuschalten, wurde Golddraht nach Bredig in reinem, in einer Quarzschale befindlichem Wasser zerstäubt. Man erhält dadurch ein hellgrauviolettes Hydrosol, das noch sehr viel suspendiertes Gold der verschiedensten Teilchengrößen enthält, auch geschmolzene, mikroskopische Goldkügelchen, die schnell zu Boden sinken. Durch Schütteln mit Benzol kann das Hydrosol sofort von den langsam sedimentierenden Teilchen befreit werden, indem diese an der Grenzfläche sich ansammeln und dort festgehalten werden, oder, falls viel grobes Gold vorhanden ist, als zusammenhängende Häutchen zu Boden sinken. Das zurückbleibende Hydrosol enthält nur mehr die feinsten Ultramikronen, die nicht mehr sedimentieren und auch nicht an die Grenzfläche gehen.

Blattgold, in Wasser oder verdünntem Alkohol aufgeschwämmt, begibt sich beim Schütteln mit Benzol vollständig an die Grenzfläche oder geht in das Benzol über.

Die Erklärung für die Tatsache, daß die gröberen Teilchen der Suspension sich mit den Benzoltröpfchen zusammenlagern, die feineren der kolloiden Lösung dagegen nicht, scheint mir sehr naheliegend zu sein, wenn man annimmt, daß die Goldteilchen Anziehungskräfte auf die Benzolteilchen ausüben, die stets eine Vereinigung herbeiführen würden, wenn nicht Wasserhüllen und negative elektrische Ladung, die sowohl bei Gold wie bei Benzol vorhanden ist, der Vereinigung entgegenwirkten.

Sind die Teilchen kleiner als der Radius der Wirkungssphäre, so wird die Anziehungskraft erhöht, wenn mehrere zu einem Komplex zusammentreten und kann dann zu einer Vereinigung mit den Benzolteilchen führen, wenn die Resultierende der Anziehungskräfte den Einfluß der abstoßenden Kräfte überwiegt[1]).

So erklärt sich auch die von Wiegner[2]) beobachtete Wirkung gröberer Ultramikronen, die in elektrolythaltigen, instabilen Hydrosolen als Koagulationszentren dienen, ferner die Möglichkeit,

1) Vergl. die ähnlichen Ausführungen über Koagulation von Fr. Powis, Z. phys. Chem. **89**, 204; 1914.

2) G. Wiegner, Kolloid.-Z. **8**, 227; 1910.

aus violettrot gewordenen Solen durch Schütteln mit Benzol die gröberen, blaufärbenden Teilchen zu entfernen, so daß die ursprüngliche rote Farbe der kolloidalen Goldlösung zuweilen wiederhergestellt werden kann.

Andrerseits kann Verkleinerung der abstoßenden Kräfte, wie die Erniedrigung der elektrischen Ladung der Teilchen unter das kritische Potential gleichfalls Koagulation herbeiführen.

III. Elektrische Ladung.

Da für die Beurteilung der obigen Reaktionen auch u. a. die Kenntnis der elektrischen Ladung der Teilchen von Wichtigkeit ist, so wurde diesem Gegenstand einige Aufmerksamkeit geschenkt. Benzol, wie auch Gold und viele andere Körper sind in reinem oder schwach alkalischem Wasser stets negativ geladen und wandern zur Anode.

Elektrolyte bewirken allmähliche Entladung, zuweilen Umladung, und Koagulation tritt meist ein, bevor die Teilchen entladen sind[1]).

Besonders energisch wirken bekanntlich mehrwertige Kationen und von den einwertigen auch das Wasserstoffion. Bezüglich des Benzols liegen mir keine Erfahrungen vor, dagegen hat R. Ellis bei Emulsionen von fettsäurefreiem Cylinderöl Versuche über die Entladung der Oeltropfen durch Wasserstoffionen gemacht. Die Resultate finden sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Man ersieht aus derselben, daß sowohl Glas wie Oel selbst in beträchtlich angesäuertem Wasser negativ geladen sind. Benzol dürfte sich ähnlich verhalten, und bei Gold bin ich zu einer Potentialkurve gelangt, die ähnlich wie bei Cylinderöl verläuft. Das kolloidale Gold ist also auch in saurer Lösung negativ geladen, es wird bei zunehmendem Säuregehalt nur allmählich entladen und koaguliert, ehe es seine Ladung verliert. Bei einer $H^{\cdot}$-Konzentration von annähernd 10^{-3} Mol/Lt hatte das Gold noch eine Beweglichkeit gegen die Anode, die 2/3 des in der ursprünglichen Lösung Au F vorhandenen Wertes betrug. Aehnliches hat v. Galecki bei der Koagulation von Gold mit $BaCl_2$, ($SrCl_2$), $CaCl_2$ und $MgCl_2$ gefunden. Koagulation tritt also ein, lange bevor die Teilchen entladen sind, wie dies auch Powis bezüglich der Oelemulsionen gezeigt hat.

---

1) Powis l. cit.; von Galecki Z. f. anorg. Chem. Bd. **74**, p. 174.
2) R. Ellis, Z. physikal. Chem. **78**, 321; 1911.

Tabelle.

Elektrolytkonzentration	Kontaktpotentiale[1]) Oel — Wasser	Glas — Wasser
n/10 HCl	0,000	0,000
n/40 „	0,0022	0,0022
n/100 HCl	0,0088	0,0025
n/200 „	0,0185	0,0125
neutral	0,050	0,064
n/1000 Na HO	0,072	0,049
n/500 „	0,068	0,049
n/100 Na HO	0,042	0,029
n/20 „	0,022	0,0155

IV. Darstellung der kolloiden Goldlösungen.

Die zu vorliegenden Versuchen verwendeten Hydrosole wurden hergestellt entweder nach dem Formol-Verfahren unter Anwendung von 3 CC Keimflüssigkeit auf 120 CC Wasser[2]), oder nach dem Donau'schen Verfahren[3]).

Die nach dem ersten Verfahren gewonnene kolloide Goldlösung enthält in einem Liter neben 58,5 mg Gold noch von der Herstellung her 2,8 Milliaequivalent K_2CO_3

0,44 „ HCOOK

1,16 „ KCl.

Die Donau'sche Lösung nach dem Vertreiben von CO und CO_2 neben 61 mg Gold nur 1,2 Milliaequivalent Chlorwasserstoff.

Zur Darstellung dieses Hydrosols wurde Kohlenoxydgas bei Zimmertemperatur in eine Lösung von 2,5 CC einer 0,6%igen Lösung von Goldchlorwasserstoff in 120 CC Wasser eingeleitet. Man erhält eine purpur bis violettrote Flüssigkeit mit zahlreichen grünen neben roten und gelben Teilchen mittlerer Größe. Die Flüssigkeit ertrug längeres Aufkochen ohne zu koagulieren; bei mehrfacher Herstellung erhielt man stets Produkte gleicher Beschaffenheit.

Dieses Hydrosol (Au Do) zeigt wegen seines Säuregehalts vielfach ganz andere Reaktionen als das Hydrosol (Au F) z. B. Farben-

1) Öl und Glas sind negativ geladen.

2) Z. phys. Chem. **56**, 65; 1910; 1898. Zsigmondy: Kolloidchemie, Leipzig 1912, S. 94—96.

3) J. Donau, Monatshefte für Chem. **26**, S. 525. 1905.

umschlag mit Eiweiß u. dgl.; man kann aber durch Hinzufügen der nötigen Menge Alkalikarbonat die Eiweißempfindlichkeit vollständig aufheben; umgekehrt läßt sich aus Au F eine eiweißempfindliche Goldlösung herstellen durch vorsichtiges Hinzufügen von 3,5 bis 4 CC n/10 Salzsäure zu 100 CC Goldhydrosol. Das so gewonnene Reagens Au F_s zeigt wegen seiner hochroten Färbung den Farbenumschlag durch Eiweiß noch schöner als Au Do.

Modifikation des Donau'schen Verfahrens.

Eine viel gleichmäßigere, feinere und stabilere Zerteilung des Goldes erhält man, wie ich fand, wenn man vor der Reduktion der Flüssigkeit etwas Kaliumkarbonat zusetzt (3 CC einer 0,18 normalen Lösung auf 120 CC H_2O) und nach Einleiten von Kohlenoxyd aufkocht. Diese kolloide Lösung war hochrot und verhielt sich ganz ähnlich wie die nach dem Formol-Verfahren hergestellte.

V. Stabilisierende Ionen.

Zur Zeit als ich die sauren Goldsole für benzolinstabil hielt und den Einfluß der Eiweißstoffe der Epidermis auf die Reaktion mit Benzol noch nicht kannte, wurden zahlreiche Versuche nach dem Verfahren A gemacht, durch welche festgestellt werden sollte, welche Ionen stabilisierend auf das kolloide Gold wirken, indem schwach saure Goldlösungen (Au Do oder Au F_s nach Zusatz von geeigneten Salzen) mit Benzol in der mit dem Daumen verschlossenen Eprouvette geschüttelt wurden. Die Versuche haben nur mehr bedingten Wert, und ich will darum kurz erwähnen, daß die Eiweißreaktion auf kolloides Gold (und damit auch auf die Ausschüttelbarkeit durch Benzol) umso weniger leicht eintritt, je weniger sauer das Hydrosol ist, daß neutrale Lösungen durch Eiweiß gemeinsam mit Benzol nur schwer koaguliert werden, und daß Hydroxylionen ferner Carbonat- und Citrationen stabilisierend wirken, die letzteren sogar bei saurer Reaktion ($H^{\cdot}$ ca. 10^{-5} bis 10^{-4} Mol/Lt. oder etwas höher; weniger deutlich stabilisieren Formiat- und Acetat-, garnicht aber Chlorionen.

VI. Reaktionen des kolloidalen Goldes.

Die außerordentlich große Empfindlichkeit des schwach sauren kolloiden Goldes gegen Verunreinigungen durch Proteinstoffe, die Unempfindlichkeit und Beständigkeit des schwach alkalischen gegenüber den gleichen Einflüssen, gab Veranlassung zu einer näheren Untersuchung dieser Verhältnisse. Zum Vergleich wurden heran-

gezogen die nach dem Formolverfahren hergestellte Lösung Au F und eine daraus durch Ansäuern [1]) gewonnene Lösung Au Fs, ferner das Donau'sche Hydrosol Au Do.

Es war für mich interessant, zu erfahren, ob das saure Goldkolloid gegen alle koagulierenden Einflüsse empfindlicher wäre als das alkalische; die Benzolstabilität beider Arten von Kolloidlösungen sprach dagegen. Ferner ist bekannt, daß manche Proteinstoffe ausgezeichnete Schutzkolloide sind; es erschien wichtig zu prüfen, ob zwischen Schutzwirkung auf Au F und koagulierender Wirkung auf Au Fs oder Au Do irgend eine Beziehung bestände.

A. Elektrolytfällung.

Die Wirkung einiger Elektrolyte auf kolloides Gold ergibt sich aus Tabelle I, in welcher die Anzahl CC der in Spalte I angeführten Elektrolyte angegeben sind, die zu 10 CC der bewegten Goldlösung langsam tropfenweise hinzugefügt eine Farbänderung in schmutzig violettrot bis violett erzeugen.

Aus dem Vergleich der Spalten II, III und IV ergibt sich, daß die Gegenwart kleiner Mengen von Lauge oder Säure wenig Einfluß auf die Elektrolytfällung ausübt; abgesehen von den Versuchen mit Aluminium- oder Eisenchlorid, die in der schwach alkalischen Goldlösung keine Farbenänderung herbeiführen, sondern die Bildung von purpurfarbigen Niederschlägen, deren Entstehung auf Bildung von kolloiden Aluminium- und Eisenoxyd zurückzuführen ist. (Analoga des Cassius'schen Goldpurpurs).

Tabelle I.

I Elektrolyt	II Au Do	III Au Fs	IV Au F
1. KCl n/10	3,2—3,5	2,2—2,5	3,0—3,7
2. Na Cl normal	0,3—0,4	0,15—0,18	0,3—0,4
3. $Cu Cl_2$ n/100	1,1—1,3	1,2—1,5	0,2—0,3
4. $Ba Cl_2$ n/100	1,1—1,3	1,2—1,3	1,3—1,5
5. $Sr Cl_2$ n/100	1,2—1,4	1,2—1,3	1,3—1,5
6. $Fe Cl_3$ n/100	0,07—0,1	—	bei 0,5—1 CC
7. $Al Cl_3$ n/100	0,08—0,14	0,08—0,12	Purpurflocken

1) 0,35 CC n/10 HCl auf 10 CC Au F.

Bei $CuCl_2$ findet sich gleichfalls eine Ausnahme, die ihre Erklärung darin finden könnte, daß wahrscheinlich Hydroxyl- und Carbonationen an der Ladung der Goldteilchen in AuF beteiligt sind und durch das mit ihnen eine unlösliche Verbindung eingehende Cupriion leichter entladen werden als die Teilchen in Au Fs und Au Do.

Qualitative Proben mit verschiedenen Substanzen ergaben, daß die saure Goldlösung gegen zahlreiche Stoffe unempfindlich ist, so gegen Kaliumstearat, Natriumoleat, Glycerin, Ovolezithin, gegen Ammoniak, Pyridin, Dimethylamin, Harnstoff, gegen Dextrin, Reisstärke, Kartoffelstärke (letztere beide in Suspension), gegen Aminosäuren, Glykokoll, Alanin und Leuzin; sehr empfindlich jedoch gegen Milch, Speichel, Schweiß und andere Körperflüssigkeiten, ferner gegen eine Suspension von Weizenmehl, wohl infolge ihres Gehalts an Eiweißstoffen.

B. Wirkung der Proteine.

Besonders interessant gestaltet sich die Untersuchung der Wirkung von Eiweißstoffen auf Au Do und Au Fs, weil die Proteinstoffe bekanntlich in der Regel schützend gegen die Elektrolytfällung der hochroten Goldlösung Au F wirken, und weil die Bestimmung der Goldzahl, die als Maß der Schutzwirkung angesehen werden kann[1]), gestattet, sehr erhebliche und charakteristische Unterschiede zwischen den einzelnen Proteinstoffen festzustellen[2]).

So sind die Goldzahlen[3]) von Gelatine 0,005—0,01, von krystallisiertem Eialbumin 2—8, von Globulin 0,04—0,08, während einzelne Eiweißkörper, insbesondere Abbauprodukte der genuinen Proteine, wie Albumosen und Peptone, die Eigentümlichkeit haben, die Lösung Au F auch ohne Elektrolytzusatz violett zu färben. Dies wurde zuerst von Schulz und Zsigmondy an einer vermutlich albumosehaltigen Albuminfraktion des Eiklar beobachtet, später von Ed. Zunz[4]) an zahlreichen Albumosen und Peptonen.

Es ist im höchsten Grad bemerkenswert, daß alle diese enormen Unterschiede im Verhalten gegen die Goldlösung Au F stark zu-

1) Zsigmondy, Z. f. analyt. Chem. **40**, S. 697; 1901.

2) Vergl. auch Schulz u. Zsigmondy, Hofmeister's Beiträge **3**, S. 137; 1902. Fernere Liter. in Zsigmondys Kolloidchemie, Leipzig 1912, S. 112—121.

3) D. h. diejenige Anzahl von mg Schutzkolloid, die den Farbenumschlag 10 CC der hochroten Goldlösung (durch 1 CC 10%iger Kochsalzlösung) in Violett eben nicht zu verhindern vermag.

4) E. Zunz, Archives internat. de Physiol. **1**, S. 427—439; 1904 u. Bull. Soc. Roy. de Sc. Med. et Nat. **64**, S. 174—186; 1906.

rücktreten, sobald man sie etwas ansäuert (3,5 CC n/10 HCl auf 100 CC Goldlösung), oder wenn man statt Au F das Hydrosol Au Do verwendet, indem dann eine Eigenschaft besonders stark hervortritt, die Fähigkeit, in minimalen Mengen dem Goldsol zugesetzt Koagulation unter Farbenumschlag in Violett oder Blau zu bewirken.

Diese eminente Verschiedenheit von Au F und Au Fs ist nicht etwa in einer Veränderung des kolloiden Goldes bedingt, das seinen Zerteilungsgrad und seine negative Ladung in schwach saurer Lösung beibehält, sich also hier als das stabile Kolloid erweist, sondern in den Eigenschaften der Eiweißkörper, die sich in schwach saurer Lösung ganz anders verhalten, als in neutraler oder schwach alkalischer.

Die folgenden Angaben beziehen sich alle auf die Veränderung, welche die einzelnen Eiweißkörper in je 10 CC der Goldlösungen Au Do und Au Fs hervorrufen. Die Menge Eiweißsubstanz, welche Farbenumschlag in Dunkelviolettrot oder Violett bewirkt, ist stets in mg angegeben und wird als Umschlagszahl, U Zahl (U Z) bezeichnet; zu ihrer Ermittlung wurden sehr verdünnte Lösungen[1]) unter Umschütteln in die in einem kleinen Erlenmeyerkolben befindliche Goldlösung tropfenweise zugefügt. Eine genauere Bestimmung der U-Zahlen ist nicht erstrebt worden, weil die Werte von der Bereitungsweise und dem Feinheitsgrade der Goldlösungen sowie von vielen anderen Faktoren beeinflußt werden.

Gelatine. Während 0,01 mg Gelatine als ausgezeichnetes Schutzkolloid den Farbenumschlag, welchen Kochsalz in Au F hervorruft, zu verhindern vermag, bewirken bereits 0,002—0,004 mg dieses Kolloids in Au Do und Au Fs Violettfärbung; von einer auf 1/1000% verdünnten Gelatinelösung genügen 0,2 bis 0,4 CC, um Farbenänderung in Dunkelviolett oder Blauviolett zu erzeugen. Setzt man hingegen viel Gelatine auf einmal zu, so vereinigt sich soviel davon mit den Goldteilchen, daß diese nicht mehr unter Farbumschlag zusammentreten können, wodurch die Reaktion verdeckt wird.

Aehnlich wirksam verhält sich Haemoglobin[2]), (U-Z. 0,0015—0,003)und Albumin aus Eiern[2]) (U-Z- 0,002—0,003), dessen Gold-

---

1) Es sei besonders darauf hingewiesen, daß starke Verdünnung der Eiweißlösung erforderlich ist, weil bei konzentrierteren Lösungen, oder wenn man zuviel auf einmal zusetzt, öfters Schutzwirkungen eintreten, die die Reaktion verdecken.

2) Käufliches Präparat von E. Merck, mehrere Jahre alt.

zahl 0,1—0,2 war. Von Albumin-Merck ist also hundertmal mehr erforderlich um Au F gegen die Kochsalzfällung zu schützen als gebraucht werden, um Au Fs oder Au Do für sich blauviolett zu färben.

Wurde Au F mit 0,003 mg Albumin-Merck versetzt, so blieb die Lösung schön hochrot; nach Hinzufügen von 0,35 CC n/10 HCl trat aber Blaufärbung ein, entsprechend dem Verhalten der sauren Goldlösung Au Fs, während die gleiche Menge HCl allein die Lösung unverändert läßt. Auch andere Schutzkolloide, wie protalbinsaures Natron und Kasein, verhielten sich ähnlich.

Eine Lösung von Kasein in sehr wenig Ammoniak hatte die Goldzahl 0,015. Bei der Bestimmung der U-Zahl zeigten sich gewisse Schwierigkeiten; so erwies sich die 0,01%ige Kaseinlösung als sehr wirksam, die 1/1000%ige Lösung aber als ganz wirkungslos. Bei näherer Prüfung ergab sich, daß das Kasein (wohl infolge des Kohlensäuregehaltes des Verdünnungswassers) zu gröberen Teilchen zusammengetreten war. (Tyndallkegel sehr deutlich). Hinzufügen von wenig Ammoniak zur Kaseinlösung stellte die erwartete Wirksamkeit wieder her (U-Zahl 0.002—0,004).

Gelegentlich der Bestimmung der Goldzahl wurde der lange gesuchte reversible Farbumschlag der kolloiden Goldlösung entdeckt. (Vergl. Abschnitt VIII).

Zur Uebersicht seien die U-Zahlen und zum Vergleich die Goldzahlen der untersuchten Proteine zusammengestellt.

	U. Z.	Goldzahl
Gelatine	0,002 —0,004	0,005—0,01
Haemoglobin-Merck	0,0015—0,003	
Albumin-Merck	0,002 —0,003	0,1—0,2
Kasein	0,002 —0,004	0,01—0,03

Man sieht, daß die U-Zahlen sehr klein sind und alle derselben Größenordnung angehören. Die saure Goldlösung kann demnach als äußerst empfindliches Reagens auf Eiweißkörper dienen, und ihre Anwendung wird sich in Fällen empfehlen, wo die Gegenwart anderer gleichfalls eine Farbenänderung der kolloiden Goldlösung bewirkenden Substanzen ausgeschlossen ist.

Die zunächst höchst merkwürdig erscheinende Tatsache, daß dieselben Substanzen, welche Au F gegen Farbumschlag schützen, die sauren Goldhydrosole koagulieren, erklärt sich in einfacher Weise aus der gegenseitigen Fällung entgegengesetzt geladener Kolloide. Eiweiß ist in neutraler und schwach alkalischer Lösung ebenso wie Gold negativ geladen;

der isoelektrische Punkt liegt bei einer Wasserstoffionenkonzentration von etwa 2.10^{-5}[1]).

In Lösungen, die eine höhere Wasserstoffionenkonzentration besitzen, ist Eiweiß positiv geladen. Es sind demnach in saurer Lösung die Bedingungen zur gegenseitigen Fällung entgegengesetzt geladener Kolloide vorhanden, in alkalischer oder neutraler Lösung aber nicht. Wie bei der von W. Biltz näher studierten gegenseitigen Fällung existiert hier eine Fällungszone und ein Optimum der Fällung bei Mengenverhältnissen, die der U-Zahl entsprechen.

Wenn man will, kann man die Eiweißteilchen auch als sehr große Moleküle eines amphoteren Elektrolyten ansehen. Die Gegenwart von Säure würde dann zur Ausbildung hochmolekularer polyvalenter Kationen führen, die als vielwertig und außerdem stark adsorbierbar ein sehr hohes Fällungsvermögen besitzen.

Witte-Pepton. Wie schon erwähnt, hat E. Zunz gefunden, daß die Mehrzahl der Albumosen und Peptone in kolloider Goldlösung Au F auch ohne Elektrolytzusatz einen Farbenumschlag in violet oder blau erzeugen[2]). Zunz bestimmte auch die Menge Albumosen, welche erforderlich sind, um diese Farbenänderungen herbeizuführen und fand z. B. für

Thioalbumose	2,6—4,0
Albumose B_1	0,08—0,32
Pepton α	0,24—0,52
Pepton β^b	3,6—7,4
Pepton β^c	4,4—2,8.

Ich untersuchte das Verhalten des Handelsproduktes Wittepepton, eines Gemisches von Albumosen und Peptonen. Die Farbänderungen, welche eine 0,1 %ige Wittepeptonlösung in 10 CC Goldlösung Au F hervorruft, sind in folgender Tabelle angeführt.

CC Pepton	Farbe von Au F + Pept. ohne Na Cl	Farbe nach Zusatz von Na Cl
0,02	Rot	Alle in wenigen Sekunden blau werdend.
0,0	„	
0,2	„	
1,0	Purpur, nach 5 Min.	
4,0	Violett	

1) Für Serumalbumin und Glutin von Michaelis und seinen Mitarbeitern bestimmt. (Biochemisches Centralblatt **24**, 80; **30**. 143, 1910; **33**, 181 und **47**, 250, 1912.

2) Eine Ausnahme machen Protalbumose und Heteroalbumose mit den Goldzahlen 1,60—3,36 und 0,01—0,075.

Goldschutz ist nicht vorhanden. Nach diesen Versuchen verhält sich also das untersuchte Präparat ähnlich wie Thioalbumose oder Pepton β, indem etwa 4 mg den Farbenumschlag von Au F herbeiführen. Außerordentlich viel größer ist aber seine Wirkung in saurer Goldlösung;

Wittepepton verdünnt auf 1/1000 %

0,2 CC Violettrott
0,35 CC Blauviolett } (Au Do, 10 CC).

Wir kommen bei Wittepepton zu ähnlich kleinen U-Zahlen (0,002 bis 0,004) wie bei den Eiweißkörpern.

Peptone und Albumosen stimmen also mit den Eiweißstoffen in engerem Sinne überein in ihrer Fähigkeit, saure Goldlösung zu koagulieren, sie unterscheiden sich von ihnen aber durch die Fähigkeit, in der Lösung Au F einen Farbenumschlag hervorzurufen, während letztere in der Regel Schutzwirkung ausüben.

Diese Eigentümlichkeit der höhermolekularen Hydrolysenprodukte der natürlichen Eiweißstoffe wird dem Verständnis nähergerückt, wenn man das Verhalten basischer Farbstoffe mit in Betracht zieht, die gleichfalls auf saure wie alkalische Goldlösung fällend wirken.

Die gegenseitige Fällung von Au F und basischen Farbstoffen ist schon lange bekannt[1]). In älteren Versuchen ist festgestellt worden, daß Fuchsin und Gold sich gegenseitig ausfällen in geeigneten Verhältnissen vollständig, so daß die darüberstehende Flüssigkeit farblos wird, daß der schwarze Niederschlag überschüssiges Fuchsin enthält, das sich durch Alkohol extrahieren läßt, daß der Zerteilungsgrad des Goldes wie die Schnelligkeit des Durchmischens einen gewissen Einfluß auf die Fällung ausüben[2]).

In der Regel wurden 10 CC Au F durch 0,02—0,05 mg Fuchsin dunkelviolett gefärbt und vollständig gefällt.

Auch neuere Versuche mit Au F und Rosanilinchlorhydrat führten zu einem ähnlichen Resultat; wurde die Lösung Au F aber angesäuert, so brauchte man viel weniger Farbstoff, um vollständige gegenseitige Fällung herbeizuführen. Wurden je 10 CC Au Do oder Au Fs tropfenweise mit Rosanilinchlorhydratlösung (1/500 %) versetzt, so ergaben sich folgende Resultate:

---

1) Vergl. Zsigmondy, Kolloidchemie, S. 222, Leipzig 1912. Näher untersucht wurde die Farbstofffällung von Buxton und Teague.

2) Feinere Goldhydrosole brauchen etwas mehr Fuchsin als gröbere; mischt man sehr schnell, so erhält man besser übereinstimmende Resultate als bei langsamem Mischen. Zu starkes Verdünnen der Fuchsinlösung ist zu vermeiden, weil der Farbstoff dann unwirksam wird.

CC Farbstofflösung	Färbung von Au Do	mg Farbstoff
0,05	Rot	
0,1	Violettrot	0,002
0,14	Blauviolett	0,0028
	Färbung von Au Fs	
0,09	Rot	
0,12	Violettrot	0,0024
0,15	Blauviolett	0,0030

Wieder ergibt sich eine sehr kleine U-Zahl 0,002—0,003, die wohl zufällig mit den bei Pepton und Eiweiß erhaltenen übereinstimmt. Bei Fuchsin sind es die Kationen, welche sich mit den Goldteilchen vereinigen, diese unter das kritische Potential entladen und mit ihnen zusammen ausfallen; ähnliches kann man auch bezüglich der Wirkung der Peptone und Albumosen annehmen. Diese werden, wie auch vielfach die Eiweißstoffe gegenwärtig als hochmolekulare amphotere Elektrolyte angesehen[1]), deren Lösungen neben undissociiertem Salz auch Anionen und Kationen enthalten[2]). In saurer Lösung ist die Zahl der Kationen stark vermehrt, in alkalischer stark vermindert; dementsprechend werden saure Lösungen viel stärker fällend auf negative Ultramikronen wirken als alkalische.

VII. Beziehungen zu den Arbeiten andrer Forscher.

Daß Reinders, insbesondere aber v. Weimarn und Alexejew durch Unberücksichtigtlassen des Einflusses von Verunreinigungen zu nicht ganz zutreffenden Urteilen über das Verhalten des kolloiden Goldes gegen organische Lösungsmittel gelangt sind, wurde schon eingangs erwähnt. Es erübrigt, noch auf eine Arbeit von Pauli auf Flecker einzugehen.

Pauli und Flecker[3]) haben gefunden, daß Serumeiweiß, das durch lange Dialyse von Salzen weitgehend befreit ist, auf gleichfalls dialysierte Kolloide, Sulfide und Metalle (speziell kolloidales Gold) nicht schützend, sondern fällend wirkt. Die genannten Autoren sind geneigt anzunehmen, daß die Fällung darin begründet sei, daß das Eiweiß den anorganischen Hydrosolen die zu ihrer Beständigkeit erforderlichen Salze entziehe.

---

1) Vergl. Höber, Physik. Chem. der Zelle. Leipzig 1906; S. 121.

2) Man darf darüber aber nicht vergessen, daß die eigentlichen Eiweißlösungen wegen ihrer Unfähigkeit zu dialysieren zu den Kolloiden gehören.

3) Biochem. Zeitschr. **41**, 461; 1912.

Bei kolloiden Edelmetallen halte ich diese Annahme nicht für zutreffend, da dieselben auch ohne Elektrolyte als Hydrosole beständig sind, was u. a. aus der Existenz der Bredig'schen und The Svedberg'schen Metallsole hervorgeht. Es scheint mir vielmehr eine Eiweißfällung ähnlich der hier beschriebenen vorzuliegen, und die Annahme ist nicht ganz von der Hand zu weisen, daß das Serumalbumin bei einer achtwöchigen Dialyse gewisse Veränderungen erleidet, die sein Verhalten gegenüber kolloidem Gold beeinflussen könnten, etwa in dem Sinne, daß Charaktere, wie sie bei der von Schulz und Zsigmondy beobachteten Albuminfraktion oder bei Albumosen und Pepton beobachtet wurden, in den Vordergrund treten. Das Pauli'sche elektrolytfreie Albumin zeigt ja gegenüber dem nicht so stark dialysierten so viele Eigentümlichkeiten, die von Pauli und seinen Mitarbeitern in ihren gründlichen Arbeiten näher gekennzeichnet wurden, daß man an das Mitwirken von Substanzen, die im nativen Eiweiß nicht oder nur in geringen Mengen vorhanden sind, wohl denken könnte.

Nach Heubner und Jacobs[1]) hat das Serumalbumin eine starke Schutzwirkung gegenüber dem kolloiden Golde Au F und es wäre interessant, die Goldzahl des Pauli'schen dialysierten Albumins unter Anwendung von undialysiertem Au F zu bestimmen[2]).

Sowohl Ovoalbumin wie auch Serumalbumin sind keine einheitlichen Substanzen, sondern lassen sich bekanntlich durch fraktionierte Fällung mit Ammonsulfat in mehrere Bestandteile zerlegen. Darunter sind die wichtigsten die kristallisierten Albumine und amorphe Fraktionen, die verschiedene Goldzahlen aufweisen. Daneben machen sich noch Substanzen bemerkbar, die die Eigenschaft besitzen, das kolloide Gold Au F auch ohne Elektrolytzusatz blau zu färben und die vielleicht durch Hydrolyse aus den vorhandenen Albuminarten gebildet werden. Alle diese Substanzen sind jedenfalls in dem Pauli'schen Eiweiß enthalten. Die sehr lange andauernde Dialyse könnte nun die Bildung der das Gold verändernden Produkte begünstigen und darauf könnten wohl die von Pauli beobachteten Eigentümlichkeiten zurückzuführen sein.

---

1) Biochem. Zeitschr. **58**, 352; 1913. Goldzahlen verschiedener Fraktionen zwischen 0,02 u. 0,16.

2) Die Abwesenheit der Elektrolyte im dialysierten Eiweiß würde den Vergleich nicht stören, da das kolloide Gold Au F genügend Elektrolyte enthält und nur sehr kleine Eiweißmengen zugesetzt werden, so daß der Salzgehalt der Goldlösung durch das zugesetzte Eiweiß, auch wenn es elektrolythaltig ist, kaum verändert wird.

Die Bestimmung der Goldzahl des lange dialysierten Albumins [1]) nach Zusatz der wegdialysierten Salze (event. im Verein mit fraktionierter Kristallisation des Eiweiß) könnte entscheiden, ob eine derartige Veränderung stattgefunden hat, oder ob die Elektrolytfreiheit des Albumins allein das eigenartige Verhalten des Paulischen Eiweiß bedingt.

VIII. Der reversible Farbenumschlag.

Massiv erfüllte kleinere Goldteilchen (Primärteilchen) der roten Hydrosole zwischen 1—40 $\mu\mu$ beugen grünes Licht ab [2]); flockenartiger Zusammentritt derselben zu Sekundärteilchen erzeugt Farbenumschlag der Goldlösungen in Blau. Die entstehenden Aggregate erscheinen im Ultramikroskop gelb oder kupferfarbig. Zur Erzielung der Farbenänderung ist es nicht erforderlich, daß die Teilchen einander berühren (bis zur untrennbaren Vereinigung genähert werden) wie bei der Elektrolytkoagulation. Eine sehr weitgehende reversible Annäherung genügt schon, um die Farbenänderungen rot-blau im durchfallenden Licht herbeizuführen. Dies ist von Kirchner und Zsigmondy [3]) an goldhaltigen Gelatinehäutchen gezeigt worden, die beim Eintrocknen blau, beim Anfeuchten wieder rot werden.

H. Siedentopf hat der Anschauung Ausdruck verliehen, daß hier nicht die Teilchenabstände, sondern eine Formänderung der Goldteilchen beim Eintrocknen als Ursache des Farbenumschlags anzusehen seien. Gegen diese Auffassung sind schon an anderer Stelle Bedenken erhoben worden [4]).

Es schien trotzdem von Wichtigkeit, nach einem reversiblen Farbenumschlag des Goldes zu suchen unter Umständen, bei welchen das Eintrocknen als eventuelle Ursache einer Deformation der Goldteilchen ganz vermieden wird. Präparate, die unter Wasser reversiblen Farbenumschlag zeigen, kann man mit Hilfe von Kasein in folgender Weise darstellen:

1) Zur Bestimmung der Goldzahl müßte, um vergleichbare Werte zu erhalten, undialysiertes Au F verwendet werden, da durch Dialyse bei Luftzutritt sowohl K_2CO_3 entfernt, wie CO_2 aufgenommen wird, wodurch die Wasserstoffionenkonzentration stark vergrößert würde. Es ist natürlich auf genaue Übereinstimmung mit bekannten Werten des Serumalbumins kein großes Gewicht zu legen, wohl aber würde der Versuch, die Goldzahl zu bestimmen, qualitative Verschiedenheiten der betreffenden Eiweißkörper vielleicht erkennen lassen. —

2) Farbe des Hydrosols im durchfallenden Lichte ist rot; Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide. Vgl. auch die Ausführungen und Literaturangaben Zsigmondy, Kolloidchemie, S. 99—108.

3) Drude's Ann. **15**, 573; 1904.

4) Zsigmondy, Kolloidchemie S. 108.

10 CC Au F werden mit 0,1—0,25 CC einer 0,01%igen Kaseinlösung) gemischt und mit 0,3—0,6 CC einer zehntelnormalen Salzsäure versetzt, worauf Violett- oder Blaufärbung eintritt. Hinzufügen einiger Tropfen Ammoniak erzeugt wieder Rotfärbung. Der reversible Farbenumschlag erinnert an den von Congorot oder Benzopurpurin mit Säuren und Alkalien und ist zuweilen ganz überraschend schön.

Da Kasein- und Goldlösung nicht immer die gleiche Beschaffenheit haben, empfiehlt es sich, die Verhältnisse zur Erzielung eines guten Farbenumschlags in einigen Vorversuchen auszuprobieren. Die Salzsäure bewirkt Verringerung der Teilchenzahl auf 1/20 bis 1/100 und entsprechend das Auftreten von sehr hellen gelben Sekundärteilchen, in welchen eine große Zahl von Primärteilchen enthalten sind. Durch Ammoniakzusatz werden diese Aggregate wieder in kleinere Sekundärteilchen und Primärteilchen gespalten, was mit einer Farbenänderung Blau-Rot verknüpft ist. Es ist anzunehmen, daß bereits eine Auflockerung der Aggregate durch Ammoniak (entsprechend einer Art Quellung der Sekundärteilchen) bereits eine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach dem blauen Ende des Spektrums und damit eine Farbenänderung gegen Purpurrot bewirkt; einige Versuche in dieser Richtung scheinen für diese Auffassung zu sprechen.

Man kann den reversiblen Farbenumschlag auch mit der Goldlösung Au Fs erhalten, wenn man etwas mehr Kasein als zur Erreichung der U-Zahl und nachträglich Ammoniak zusetzt.

In allen diesen Fällen verhindert das vom Gold aufgenommene Kasein bei richtig gewählten Versuchsbedingungen einen irreversiblen Zusammentritt der Goldteilchen, so daß durch Ammoniak eine Trennung der Primärteilchen in den blaufärbenden Sekundärteilchen ermöglicht wird.

Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, daß genügend reines kolloides Gold beim Schütteln mit Benzol und anderen organischen Flüssigkeiten nicht koaguliert. Die Angaben, daß Goldhydrosole sich mit den genannten Flüssigkeiten ausschütteln lassen, beruhen auf Nichtbeachtung des Einflusses gewisser Verunreinigungen, welche selbst koagulierend wirken, insbesondere auf säurehaltige Goldlösungen.

2. Gröbere Zerteilungen des Edelmetalls, absetzende Suspen-

1) 0,1 gr Kasein nach Hammarsten in wenig überschüssigem Ammoniak gelöst und hierauf auf 1 Liter mit Wasser verdünnt.

sionen und Blattgold lassen sich im Gegensatz zu den in reinen Goldlösungen enthaltenen Ultramikronen mit Benzol leicht ausschütteln, selbst wenn sie negativ geladen sind wie die Benzoltröpfchen. Koaguliertes Gold wird sofort von den Benzoltröpfchen aufgenommen und verdichtet sich an der Grenzfläche (Abschnitt II und III).

3. Die weitere Untersuchung betrifft die Abhängigkeit der Reaktionen des kolloiden Goldes von einem geringen Alkali- oder Säuregehalt. Es zeigten sich dabei z. T. ganz unerwartete Erscheinungen.

a) Die Koagulation der Goldlösung durch Salze der Leichtmetalle wird durch die Gegenwart von Salzsäure (bis 10^{-3} Mol/Lt) wenig beeinflußt; ebenso hat dieselbe keinen merklichen Einfluß auf das Verhalten gegen Benzol.

b) Sowohl schwach alkalische wie schwach saure Goldlösungen werden nicht oder nur schwierig koaguliert durch Kohlehydrate, Salze höherer Fettsäuren, einsäurige organische Basen, stickstofffreie Schutzkolloide und Aminosäuren kleineren Molekulargewichts. (VI A).

c) In höchstem Grade wirkt aber die Gegenwart geringer Säuremengen auf die Reaktion des Goldes gegen Eiweißstoffe aller Art, auch Albumosen und Peptone, indem deren Ultramikronen in saurer Lösung umgeladen werden. Die Koagulation von Gold durch Eiweiß ist auf fällende Wirkung entgegengesetzt geladener Kolloide zurückzuführen.

Während die Goldzahlen der Eiweißschutzkolloide, die ein Maß für die schützende Wirkung der letzteren auf kolloides Gold Au F darstellen, verschiedenen Größenordnungen angehören, sind die Umschlagszahlen der verschiedenen Eisweißstoffe einander nahezu gleich, 0,002—0,004 mg aller untersuchten Eiweißstoffe genügen, um 10 CC der sauren Goldlösung Au Fs unter Blaufärbung zu koagulieren. Aehnlich wie Peptone wirken auch basische Farbstoffe. (Abschnitt VI B).

4. Eine sowohl chemisch wie physikalisch interessante Tatsache ist die reversible Farbenänderung, welche kaseinhaltige hochrote Goldlösungen durch Säuren und Alkalien erleiden. Bei bestimmten Mengenverhältnissen von Gold und Kasein bewirken kleine Mengen von Säuren geradeso wie bei Congorot und Benzopurpurin Farbenumschlag in Blau, der durch Zusatz von Ammoniak wieder rückgängig gemacht wird. Da die Zusammensetzung des Edelmetalles dabei keine Aenderung erleidet, und der Farbenumschlag nur auf Aggregation der Goldteilchen beruht, so dürfte

dieses Beispiel der Imitation einer chemischen Reaktion allgemeines Interesse besitzen. Es liegt hier wohl das erste Modell eines Indikators auf Wasserstoff- oder Hydroxylionen vor, dessen Farbenänderung sicher nicht auf Konstitutionsänderungen des Moleküls oder auf Dissociation des färbenden Bestandteils zurückzuführen ist.

Neuer Beweis des Fatouschen Satzes.

Von

Marcel Riesz in Stockholm.

Vorgelegt von Herrn E. Landau in der Sitzung am 12. Februar 1916.

In seiner Habilitationsschrift, die er im Jahre 1854 zur Erlangung der „venia legendi“ der philosophischen Fakultät der Universität Göttingen einreichte, und die zuerst in den Abhandlungen der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen erschien, hatte Riemann einen Satz über trigonometrische Reihen dargelegt, der von überaus großer Tragweite ist[1]). Aus diesem Satze hatte später Fatou[2]) einen Satz über Potenzreihen hergeleitet, den ich im Folgenden wiedergebe.

Für den Fatouschen Satz habe ich[3]) schon in einer früheren Arbeit einen ziemlich einfachen Beweis gegeben, indem ich den Riemannschen Gedankengang dem speziellen Zwecke angepaßt habe. Ich habe den Satz auch in verschiedenen Richtungen erweitert[4]). Unter anderem habe ich für Dirichletsche Reihen einen Satz gegeben, der den Fatouschen Satz als Spezialfall umfaßt.

In der vorliegenden Mitteilung gebe ich einen neuen, sehr einfachen Beweis für den Fatouschen Satz, der auf ganz anderen

---

1) Über die Darstellbarkeit einer Function durch eine trigonometrische Reihe. Abhandlungen der Kgl. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen. Bd. 13. Vgl. Werke 1. Aufl., S. 237—239 und für die vorbereitenden Sätze S. 234—237.

2) Séries trigonométriques et séries de Taylor. Acta Math., Bd. 30. Vgl. S. 389—391.

3) Über einen Satz des Herrn Fatou. J. f. Math., Bd. 140.

4) A. a. O. und: Sur les séries de Dirichlet et les séries entières. Comptes Rendus, Bd. 149.

Prinzipien beruht, wie mein vorhergehender Beweis. Ich will auch beiläufig bemerken, daß dieser neue Beweis sich auch für alle oben erwähnten Verallgemeinerungen fast ebenso einfach gestaltet, jedoch gehe ich auf dieselben hier nicht ein.

Der Grundgedanke von Riemann wird auch in dem vorliegenden Beweise verwertet, obzwar in einer von der Riemannschen völlig verschiedenen Weise. Dieser Grundgedanke besteht darin, daß das Verhalten der Reihe, deren Konvergenz in einem gewissen Punkte untersucht wird, durch Multiplikation mit einer geeigneten Funktion in zwei Hilfspunkten verbessert wird, wodurch die Reihe im Allgemeinen leichter zugänglich wird. Durch die Multiplikation werden die Konvergenzeigenschaften der Reihe im untersuchten Punkte nicht wesentlich beeinflußt, also weder verbessert noch verschlimmert.

Der Fatousche Satz lautet:

Genügen die Koeffizienten einer Potenzreihe

$$f(z) = a_0 + a_1 z + \cdots + a_n z^n + \cdots$$

der Bedingung

$$\lim_{n=\infty} a_n = 0,$$

so konvergiert die Potenzreihe an jeder regulären Stelle des Einheitskreises und zwar gleichmäßig an den Stellen eines Regularitätsbogens[1]).

Jeder Regularitätsbogen (x_1, x_2) des Einheitskreises ist in einem größeren Regularitätsbogen (z_1, z_2) enthalten. Wir verlängern dann die Halbmesser $(0, z_1)$ und $(0, z_2)$ über die Punkte z_1 und z_2 hinaus und wählen die Zahl $R > 1$ so nahe an 1, daß die Funktion $f(z)$ im Innern und auf der Begrenzung des Kreissektors, der durch die Halbmesser $(0, z_1)$, $(0, z_2)$ bezw. durch deren Verlängerungen und einen Bogen mit dem Halbmesser R begrenzt wird, noch immer regulär sei. Die verlängerten Halbmesser $(0, z_1)$ und $(0, z_2)$ mögen den Bogen mit dem Halbmesser R in den Punkten z_1' und z_2' schneiden.

Wir bilden nun die Funktionen

$$g_n(z) = \frac{(f(z) - (a_0 + a_1 z + \cdots + a_n z^n))(z - z_1)(z - z_2)}{z^{n+1}}$$

und werden beweisen, daß, wie klein auch die positive Zahl ε sein mag, bei hinreichend großem n, auf der ganzen Begrenzung des Kreissektors

1) Ein Bogen des Einheitskreises heiße ein Regularitätsbogen, wenn in allen seinen Punkten, mit Einschluß der Endpunkte, die Funktion $f(z)$ regulär ist.

$$|g_n(z)| < \varepsilon \tag{1}$$

wird. Da nun der absolute Betrag einer regulär analytischen Funktion sein Maximum auf der Begrenzung erreicht, so folgt aus (1) für einen beliebigen Punkt x des Bogens (z_1, z_2)

$$|g_n(x)| < \varepsilon$$

oder

$$|f(x) - (a_0 + a_1 x + \cdots + a_n x^n)| < \frac{\varepsilon}{|x - z_1||x - z_2|},$$

d. h. unser obiger Satz.

Wir müssen also nur noch (1) für die Begrenzung des Kreissektors darlegen.

Laut unserer Voraussetzung können wir, wie klein auch die positive Zahl δ sein mag, eine positive ganze Zahl ν so bestimmen, daß

$$|a_m| < \delta \text{ für } m > \nu.$$

Setzen wir dann $|z| = r$ und wählen $n > \nu$, so ist für $|z| = r < 1$

$$|f(z) - (a_0 + a_1 z + \cdots + a_n z^n)|$$
$$= |a_{n+1} z^{n+1} + a_{n+2} z^{n+2} + \cdots| < \delta (r^{n+1} + r^{n+2} + \cdots) = \delta \frac{r^{n+1}}{1-r}.$$

Für die Punkte der Strecke $(0, z_1)$ ist $z = z_1 r$, $|z - z_1| = 1 - r$, $|z - z_2| \leqq 2$, folglich

$$|g_n(z)| < \delta \frac{r^{n+1}}{1-r} \frac{2(1-r)}{r^{n+1}} = 2\delta. \tag{2}$$

Dieselbe Ungleichung gilt natürlich aus Symmetriegründen auch für die Punkte der Strecke $(0, z_2)$.

Es sei jetzt $1 \leqq r \leqq R$. Bezeichnen wir dann das Maximum von $|f(z)|$ im Kreissektor mit M und die größte der Zahlen $|a_0|$, $|a_1|, \ldots |a_\nu|$ mit A, so ist

$$|f(z) - (a_0 + a_1 z + \cdots + a_n z^n)|$$
$$< M + A(1 + r + \cdots + r^\nu) + \delta (r^{\nu+1} + r^{\nu+2} + \cdots + r^n)$$
$$< M + (\nu + 1) A r^\nu + \delta \frac{r^{n+1}}{r-1} \leqq M + (\nu + 1) A R^\nu + \delta \frac{r^{n+1}}{r-1}.$$

Für die Punkte der Strecke (z_1, z_1') ist $z = z_1 r$, $|z - z_1| = r - 1$, $|z - z_2| \leqq 2R$, mithin ist für diese Punkte

$$|g_n(z)| < \frac{r-1}{r^{n+1}} 2R(M + (\nu + 1) A R^\nu) + 2R\delta.$$

Es ist nun für alle Werte $r \geqq 1$

$$\frac{r-1}{r^{n+1}} < \frac{r-1}{r^{n+1}-1} = \frac{1}{1+r+\cdots+r^n} < \frac{1}{n},$$

folglich ist bei hinreichend großem n

$$\frac{(r-1)}{r^{n+1}} 2R(M+(\nu+1)AR^\nu) < \delta,$$

also für alle Punkte der Strecke (z_1, z_1') und mithin auch für alle Punkte der Strecke (z_2, z_2')

$$|g_n(z)| < (2R+1)\delta. \tag{3}$$

Liegt endlich z auf dem Bogen (z_1', z_2'), so ist $|z-z_1| \leqq 2R$, $|z-z_2| \leqq 2R$, also nach den obigen Abschätzungen

$$|g_n(z)| < \frac{(2R)^2}{R^{n+1}}\left(M+(\nu+1)AR^\nu + \delta\frac{R^{n+1}}{R-1}\right)$$
$$= \frac{4R^2}{R^{n+1}}(M+(\nu+1)AR^\nu) + \frac{4R^2}{R-1}\delta.$$

Für hinreichend große Werte von n ist das erste Glied des letzten Ausdruckes kleiner als das zweite, folglich

$$|g_n(z)| < \frac{8R^2}{R-1}\delta. \tag{4}$$

Wählt man δ genügend klein, so ergeben die Ungleichungen (2), (3) und (4) die Ungleichung (1), also, nach dem obigen, den Fatouschen Satz.

Ueber Interpolation.

Von

Leopold Fejér in Budapest.

Vorgelegt in der Sitzung am 15. Januar 1916 durch Herrn Landau.

§ 1. Die Lagrangesche Parabel und die Treppenparabel.

1. Es seien $x_1, x_2, \ldots x_n$ voneinander verschiedene reelle Abszissen, und $y_1, y_2, \ldots y_n$ reelle Ordinaten. Durch die n Punkte mit den rechtwinkligen Koordinaten (x_1, y_1), (x_2, y_2), $\ldots$ (x_n, y_n) geht eine bestimmte Parabel $(n-1)$-ter Ordnung, die s. g. Lagrangesche Parabel, die zu diesen Punkten gehört. Die ganze rationale Funktion $(n-1)$-ten Grades von x, welche diese Parabel darstellt, wird durch die Lagrangesche Formel

$$L(x) = \sum_{k=1}^{n} y_k \frac{\omega(x)}{\omega'(x_k)(x-x_k)} \tag{1}$$

gegeben. Hier bedeutet

$$\omega(x) = C(x-x_1)(x-x_2)\ldots(x-x_n), \tag{2}$$

und C eine willkürliche, von Null verschiedene Konstante.

Durch die Punkte (x_1, y_1), (x_2, y_2), $\ldots$ (x_n, y_n) *geht eine bestimmte Parabel* $(2n-1)$*-ter Ordnung, deren zu diesen Punkten gehörigen Tangenten zur Abszissenaxe parallel laufen. Diese Parabel nenne ich die Treppenparabel, die durch die Punkte mit den Koordinaten* (x_1, y_1), (x_2, y_2), $\ldots$ (x_n, y_n) *geht.* Sie wird durch die ganze rationale Funktion $(2n-1)$-ten Grades von x

$$H(x) = \sum_{k=1}^{n} y_k \left(1 - \frac{\omega''(x_k)}{\omega'(x_k)}(x-x_k)\right)\left(\frac{\omega(x)}{\omega'(x_k)(x-x_k)}\right) \tag{3}$$

dargestellt[1]), wo wieder $\omega(x) = \text{const.}\,(x-x_1)(x-x_2)\ldots(x-x_n)$.

1) Diejenige ganze rationale Funktion $(2n-1)$-ten Grades, welche an den Stellen $x_1, x_2, \ldots x_n$ die Werte $y_1, y_2, \ldots y_n$ und deren Ableitung an diesen Stellen

[Die Formel (3) stellt also diejenige ganze rationale Funktion $(2n-1)$-ten Grades von x dar, die an den Stellen $x_1, x_2, \dots x_n$, der Reihe nach, die Werte $y_1, y_2, \dots y_n$ annimmt, und deren Ableitung an diesen Stellen verschwindet, d. h. die an den Stellen $x_1, x_2 \dots x_n$ die Werte $y_1, y_2, \dots y_n$ doppelt annimmt].

In dieser Arbeit werde ich mich hauptsächlich mit den Treppenparabeln beschäftigen. Die Verteilung der Abszissen $x_1, x_2, \dots x_n$ werde ich hier nicht beliebig, sondern verschiedenartig spezialisiert wählen.

Die Theorie der Interpolation wurde in neuerer Zeit durch die bedeutenden Arbeiten von Runge, Borel, de la Vallée-Poussin und Faber sehr wesentlich gefördert[1]).

Vorliegende Arbeit liefert einen weiteren Beitrag zu dieser Theorie.

Zum Verständnis dieser Arbeit reichen die elementarsten Vorkenntnisse der Analysis aus.

2. Nach (1) ist

$$L(x) = \sum_{k=1}^{n} y_k l_k(x), \tag{1}$$

wo

$$l_k(x) = \frac{\omega(x)}{\omega'(x_k)(x-x_k)}, \qquad (k = 1, 2, \dots n). \tag{1'}$$

Die Polynome $l_1(x), l_2(x), \dots l_n(x)$, die ausschließlich von den gewählten Abszissen $x_1, x_2, \dots x_n$ abhängen, nenne ich die *„Grundpolynome" der Interpolation* (1). Da für $y_1 = y_2 \dots = y_n = 1$ das Polynom $L(x)$ identisch gleich 1 ist, also ist

$$l_1(x) + l_2(x) + \cdots + l_n(x) \equiv 1, \tag{4}$$

---

die Werte $y_1', y_2', \dots y_n'$ annimmt wird durch die Formel

$$\sum_{k=1}^{n} y_k \left(1 - \frac{\omega''(x_k)}{\omega'(x_k)}(x-x_k)\right)\left(\frac{\omega(x)}{\omega'(x_k)(x-x_k)}\right)^2 + \sum_{k=1}^{n} y_k' \left(\frac{\omega(x)}{\omega'(x_k)(x-x_k)}\right)^2,$$

$$\omega(x) = C(x-x_1)\dots(x-x_n),$$

dargestellt. S. Ch. Hermite: Sur la formule d'interpolation de Lagrange, Journal für die reine und angewandte Mathematik; Bd. 84, 1878. — In vorliegender Arbeit setze ich stets $y_1' = y_2' \dots = y_n' = 0$, und gedenke später andere spezielle Fälle zu behandeln.

1) Über die Literatur im Allg. S. Encyclopédie des sciences mathématiques etc. Tome I, volume 4, fascicule 1: D. Selivanow, J. Bauschinger, H. Andoyer: Calcul des différences et interpolation, 1906, und den soeben erschienenen Artikel in der Encyclopädie der mathematischen Wissenschaften, Bd. II 3, Heft 2, von C. Runge und Fr. A. Willers: Numerische und graphische Quadratur etc., 1915.

d. h. *die Summe der Grundpolynome der Interpolation* (1) *ist identisch gleich* 1.

Nach (3) ist

$$H(x) = \sum_{k=1}^{n} y_k h_k(x), \tag{3}$$

wo

$$h_k(x) = \left(1 - \frac{\omega''(x_k)}{\omega'(x_k)}(x - x_k)\right)\left(\frac{\omega(x)}{\omega'(x_k)(x - x_k)}\right)^2, \tag{3'}$$

$$(k = 1, 2, \ldots n).$$

Die Polynome $h_1(x), h_2(x), \ldots h_n(x)$, die ausschließlich durch $x_1, x_2, \ldots x_n$ bestimmt sind, nenne ich die *Grundpolynome der Interpolation* (3). Da für $y_1 = y_2 \ldots = y_n = 1$ das Polynom $H(x)$ identisch gleich 1 wird, also ist

$$h_1(x) + h_2(x) + \cdots + h_n(x) \equiv 1, \tag{5}$$

d. h. *die Summe der Grundpolynome der Interpolation* (3) *ist identisch gleich* 1.

§ 2. Die Treppenparabeln für vier spezielle Abszissenverteilungen.

3. Erster spezieller Fall. Es seien $x_1, x_2, \ldots x_n$ die Nullstellen des n-ten Legendreschen Polynoms $P_n(x)$. Diesen Fall werde ich auch den Gaußschen Fall nennen. Das Intervall, in welchem ich die Treppenparabel beobachte, ist das Intervall $-1 \leqq x \leqq +1$.

Jetzt ist $\omega(x) = P_n(x)$. Also, bekanntlich,

$$(1 - x^2)\omega'' - 2x\omega' + n(n+1)\omega = 0. \tag{6}$$

Bezeichnet nun x_k eine Wurzel von $\omega(x) = P_n(x) = 0$, so ist, auf Grund der Differentialgleichung (6),

$$(1 - x_k^2)\omega''(x_k) - 2x_k\omega'(x_k) = 0,$$

also

$$\frac{\omega''(x_k)}{\omega'(x_k)} = \frac{2x_k}{1 - x_k^2},$$

und

$$1 - \frac{\omega''(x_k)}{\omega'(x_k)}(x - x_k) = \frac{1 - 2x\,x_k + x_k^2}{1 - x_k^2}.$$

Im Gaußschen Falle ist also, mit Rücksicht auf (3'),

$$h_k(x) = \frac{1-2xx_k+x_k^2}{1-x_k^2}\left(\frac{P_n(x)}{P_n'(x_k)(x-x_k)}\right)^2, \tag{7}$$
$$(k = 1, 2, \ldots n).$$

Nun ist aber, für $|x| \leqq 1$,

$$1-2xx_k+x_k^2 \geqq 1-2|x_k|+|x_k|^2 = (1-|x_k|)^2 > 0,$$

also ist

$$h_k(x) \geqq 0, \quad -1 \leqq x \leqq +1, \quad k = 1, 2, \ldots n. \tag{8}$$

Ich habe also erhalten

Theorem I. *Sind $x_1, x_2, \ldots x_n$ die Nullstellen des n-ten Legendreschen Polynoms $P_n(x)$, so lautet die Formel der durch die Punkte $(x_1, y_1), (x_2, y_2) \ldots (x_n, y_n)$ gehenden Treppenparabel*

$$H(x) = \sum_{k=1}^{n} y_k h_k(x), \tag{9}$$

wo

$$h_k(x) = \frac{1-2xx_k+x_k^2}{1-x_k^2}\left(\frac{P_n(x)}{P_n'(x_k)(x-x_k)}\right)^2, \tag{10}$$
$$k = 1, 2, \ldots n.$$

Die Grundpolynome $h_1(x), h_2(x), \ldots h_n(x)$ sind im Intervalle $-1 \leqq x \leqq +1$ alle nichtnegativ, d. h.

$$h_k(x) \geqq 0, \quad -1 \leqq x \leqq +1, \quad k = 1, 2, \ldots n, \tag{11}$$

und da doch

$$h_1(x) + h_2(x) + \cdots + h_n(x) = 1, \tag{12}$$

also ist[1])

$$0 \leqq h_k(x) \leqq 1, \quad -1 \leqq x \leqq +1, \quad k = 1, 2, \ldots n. \tag{13}$$

4. Zweiter spezieller Fall. Es seien $x_1, x_2, \ldots x_n$ die Nullstellen des n-ten Tschebyscheffschen Polynoms $T_n(x) = \cos n(\arccos x)$, d. h.

1) Interessant ist auch die Radausche Verteilung der Abszissen $x_1, x_2, \ldots x_{n-1}, x$ [S. R. Radau: Étude sur les formules d'approximation qui servent à calculer la valeur numérique d'une intégrale définie. Journal de Mathématiques pures et appliquées, 3ième série, Tome 6., 1880. S. pag. 303]. Bei Radau ist $x_1 = 1$, $x_n = -1$, und $x_2, x_3, \ldots x_{n-1}$ sind die Wurzeln der Gleichung $P_{n-1}'(x) = 0$, wo $P_{n-1}(x)$ das $(n-1)$-te Legendresche Polynom bedeutet. In diesem Falle ist also $\omega(x) = \text{const.}(1-x^2)P_{n-1}'(x)$. *Die Grundpolynome der Treppenparabeln sind auch für die Radausche Abszissenverteilung im Intervalle*

$$-1 \leqq x \leqq +1$$

alle nichtnegativ.

$$x_k = \cos(2k-1)\frac{\pi}{2n}, \qquad k = 1, 2, \dots n. \tag{14}$$

Jetzt ist $\omega(x) = T_n(x)$, (gleich $\cos n\theta$, genommen als Polynom n-ten Grades von $x = \cos\theta$), und also

$$(1-x^2)\omega'' - x\omega' + n^2\omega = 0. \tag{15}$$

Setze ich hier $x = x_k$, so erhalte ich

$$\frac{\omega''(x_k)}{\omega'(x_k)} = \frac{x_k}{1-x_k^2}.$$

Also ist

$$1 - \frac{\omega''(x_k)}{\omega'(x_k)}(x-x_k) = \frac{1-xx_k}{1-x_k^2},$$

und, mit Rücksicht auf (3'),

$$h_k(x) = \frac{1-xx_k}{1-x_k^2}\left(\frac{T_n(x)}{T_n'(x_k)(x-x_k)}\right)^2.$$

Da, für $|x| \leqq 1$,

$$1 - xx_k \geqq 1 - |x_k| > 0,$$

also ist auch jetzt

$$h_k(x) \geqq 0, \quad -1 \leqq x \leqq +1, \qquad k = 1, 2, \dots n.$$

Übrigens ist

$$(T_n'(x_k))^2 = \frac{n^2}{1-x_k^2},$$

so daß also

$$h_k(x) = \frac{1}{n^2}(1-xx_k)\left(\frac{T_n(x)}{x-x_k}\right)^2.$$

Ich habe also erhalten das

Theorem II. *Sind $x_1, x_2, \dots x_n$ die Nullstellen des n-ten Tschebyscheffschen Polynoms $T_n(x) = \cos n(\arccos x)$, d. h.*

$$x_k = \cos(2k-1)\frac{\pi}{2n}, \qquad k = 1, 2, \dots n,$$

so lautet die Formel der durch die Punkte $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots (x_n, y_n)$ gehenden Treppenparabel

$$H(x) = \sum_{k=1}^{n} y_k h_k(x), \tag{17}$$

wo

$$h_k(x) = \frac{1}{n^2}(1-xx_k)\left(\frac{T_n(x)}{x-x_k}\right)^2, \quad (k = 1, 2, \dots n). \tag{18}$$

Es ist weiter

(19) $$\sum_{k=1}^{n} h_k(x) \equiv 1,$$

und

(20) $$0 \leqq h_k(x) \leqq 1, \quad -1 \leqq x \leqq +1, \quad k = 1, 2, \ldots n.$$

5. Dritter spezieller Fall (Newtonscher Fall). Die Punkte $x_1, x_2, \ldots x_n$ seien äquidistant, und es sei namentlich

(21) $$x_k = -1 + k\frac{2}{n+1}, \qquad (k = 1, 2, \ldots n).$$

Wenn überhaupt

$$\omega(x) = C(x-x_1)(x-x_2)\ldots(x-x_n),$$

und die Werte $x_1, x_2, \ldots x_n$ voneinander verschieden sind, so ist

22) $$\frac{\omega''(x_k)}{\omega'(x_k)} = 2\left[\frac{1}{x_k-x_1}+\frac{1}{x_k-x_2}+\cdots+\frac{1}{x_k-x_{k-1}}+\frac{1}{x_k-x_{k+1}}+\cdots+\frac{1}{x_k-x_n}\right].$$

Es sei nun $k < \frac{n+1}{2}$. Dann ist, mit Rücksicht auf (21) und (22),

$$\frac{\omega''(x_k)}{\omega'(x_k)} = -(n+1)\left(\frac{1}{k}+\frac{1}{k+1}+\cdots+\frac{1}{n-k}\right).$$

Also hat der lineare Faktor im Grundpolynome $h_k(x)$

$$1 - \frac{\omega''(x_k)}{\omega'(x_k)}(x-x_k)$$

an der Stelle $x = -1$ den Wert

$$1+(n+1)\left(\frac{1}{k}+\frac{1}{k+1}+\cdots+\frac{1}{n-k}\right)\cdot\frac{-2k}{n+1}$$

$$= 1-2k\left(\frac{1}{k}+\frac{1}{k+1}+\cdots+\frac{1}{n-k}\right) < 0,$$

und an der Stelle $x = 1$ den Wert

$$1+2(n+1-k)\left(\frac{1}{k}+\frac{1}{k+1}+\cdots+\frac{1}{n-k}\right) > 0.$$

Der Linearfaktor in $h_k(x)$ ist also für $x = -1$ negativ, für $x = +1$ positiv. Das Grundpolynom $h_k(x)$ wechselt also einmal sein Vorzeichen im Intervalle $-1 \leqq x \leqq +1$.

Dasselbe ist gültig wenn $k > \frac{n+1}{2}$.

Im Falle der Newtonschen Abszissen (21) *wechseln also alle Grundpolynome in den Formeln der Treppenpolynome einmal ihr Vorzeichen im Intervalle* $-1 \leqq x \leqq +1$. Eine *Ausnahme* bilden nur diejenigen Grundpolynome, welche, bei ungeradem n, dem Werte $k = \frac{n+1}{2}$ entsprechen, d. h. diejenigen Grundpolynome, welche, bei ungeradem n, der Interpolationsstelle $x_{\frac{n+1}{2}} = 0$ entsprechen. Für diese ist der Linearfaktor (weil $\omega''(0) = 0$ bei ungeradem n) identisch gleich 1, und daher sind diese Grundpolynome nichtnegativ.

6. Vierter spezieller Fall. Es sei

$$x_k = \cos k\frac{\pi}{n+1}, \qquad k = 1, 2, \ldots n.$$

Dann ist $\omega(x)$ gleich $C\frac{\sin(n+1)\theta}{\sin\theta}$, genommen als Polynom n-ten Grades von $x = \cos\theta$. (Es ist dann übrigens $\omega(x) = \text{const.}\, T'_{n+1}(x)$). Da

$$(1-x^2)\omega'' - 3x\omega' + [(n+1)^2 - 1]\omega = 0,$$

also ist

$$h_k(x) = \frac{1 - 3xx_k + 2x_k^2}{1-x_k^2}\left(\frac{\omega(x)}{\omega'(x_k)(x-x_k)}\right)^2,$$
$$k = 1, 2, \ldots n.$$

Man sieht leicht, daß auch in diesem Falle ein Teil der Grundpolynome im Intervalle $-1 \leqq x \leqq +1$ *sein Vorzeichen wechselt*[1]).

---

1) Es sei hier auf das folgende allgemeine Problem hingewiesen:

Wie müssen die Abszissen $x_1, x_2, \ldots x_n$ im Intervalle $-1 \leqq x \leqq +1$ verteilt sein, daß die Grundpolynome der Treppenparabel

$$h_k(x) = \left(1 - \frac{\omega''(x_k)}{\omega'(x_k)}\right)\left(\frac{\omega(x)}{\omega'(x_k)(x-x_k)}\right)^2, \qquad (k = 1, 2, \ldots n),$$

im Intervalle $-1 \leqq x \leqq +1$ nichtnegativ ausfallen? D. h. wie müssen die Zahlen $-1 < x_1 < x_2 < \ldots \lesseqgtr x_n < 1$ gewählt werden, daß, wenn $\omega(x) = x - x_1)(x-x_2)\ldots(x-x_n)$,

$$1 - \frac{\omega''(x_k)}{\omega'(x_k)}(x-x_k) \geqq 0, \qquad k = 1, 2, \ldots n,$$

für $-1 \leqq x \leqq +1$? — Man ersieht aus dieser Arbeit, daß gerade in den Fällen, wo die Grundpolynome nichtnegativ ausfallen, die Treppenparabeln merkwürdige Eigenschaften besitzen, die man äußerst einfach herleiten kann. Natürlich glaube ich aber *nicht*, daß für das Bestehen gewisser *Konvergenzeigenschaften* das Nichtnegativsein der Grundpolynome *notwendig* wäre.

§ 3. Eigenschaften der Treppenparabeln bei Gaussscher und Tschebyscheffscher Abszissenverteilung.

7. Wir haben gesehen, daß im Gaußschen und Tschebyscheffschen Falle die Grundpolynome der Treppenparabeln im Intervalle $-1 \leqq x \leqq +1$ nichtnegativ sind. Daraus folgt:

Theorem III. *Bezeichnen $x_1, x_2, \ldots x_n$ die Nullstellen des n-ten Legendreschen Polynoms, und ist $H(x)$ das Polynom der durch die Punkte $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \ldots (x_n, y_n)$ gehenden Treppenparabel, so ist*

$$y \leqq H(x) \leqq Y, \tag{24}$$

für

$$-1 \leqq x \leqq +1.$$

Hier bedeutet y diejenige unter den Ordinaten $y_1, y_2, \ldots y_n$, die nicht größer ist als die übrigen, und Y diejenige, die nicht kleiner ist als die übrigen.

Dasselbe ist auch im Tschebyscheffschen Falle gültig[1]).

---

1) Die Ordinaten $H(x)$ der Treppenparabel liegen also für $-1 \leqq x \leqq +1$ zwischen der kleinsten und größten der gegebenen Ordinaten $y_1, y_2, \ldots y_n$, welchen Wert auch die Anzahl n der Interpolationsstellen habe. Für die Lagrangesche Parabel trifft dies im allgemeinen nicht zu. Ich zeige dies im Falle Tschebyscheffscher Abszissen einfach so:

Es sei also

$$x = \cos\theta, \quad T_n(x) = \cos n\theta, \quad x_k = \cos(2k-1)\frac{\pi}{2n},$$
$$(k = 1, 2, \ldots n).$$

Das Lagrangesche Polynom für die Abszissen $x_1, x_2, \ldots x_n$ und die Ordinaten $y_1, y_2, \ldots y_n$ lautet

$$L(x) = \sum_{k=1}^{n} y_k \frac{T_n(x)}{T_n'(x_k)(x - x_k)}.$$

Es sei n gerade. Dann ist $x_k \neq 0$, $(k = 1, 2, \ldots n)$. Also ist für $x = 0$, d. h. für $\theta = \frac{\pi}{2}$, da immer $T_n'(x) = \frac{n \sin n\theta}{\sin\theta}$,

$$L(0) = \sum_{k=1} y_k \frac{\cos n\frac{\pi}{2}}{\frac{n \sin(2k-1)\frac{\pi}{2}}{\sin(2k-1)\frac{\pi}{2n}} \cdot \left(-\cos(2k-1)\frac{\pi}{2n}\right)} =$$

$$= \frac{(-1)^{\frac{2}{n}}}{n} \sum_{k=1}^{n} y \cdot (-1)^k \cdot \operatorname{tg}(2k-1)\frac{\pi}{2n},$$

und für $n = 4\nu$, $(\nu = 1, 2, 3, \ldots \infty)$, einfach

Beweis. Es ist

$$H(x) = \sum_{k=1}^{n} y_k h_k(x).$$

Da aber $h_k(x) \geqq 0$, für $-1 \leqq x \leqq +1$, also ist

$$y \sum_{k=1}^{n} h_k(x) \leqq H(x) \leqq Y \sum_{k=1}^{n} h_k(x), \quad -1 \leqq x \leqq +1.$$

Nun ist aber, (laut Gl. (5)), $\sum_{k=1}^{n} h_k(x) \equiv 1$, also

$$y \leqq H(x) \leqq Y, \quad -1 \leqq x \leqq +1, \quad \text{w. z. b. w.}$$

Ich bemerke noch, daß der *Beitrag*, den ein *Glied* $y_k h_k(x)$ zu $H(x) = \sum_{k=1}^{n} y_k h_k(x)$ liefert, das Vorzeichen von y_k hat, und daß die Größe dieses Beitrages absolut genommen kleiner als $|y_k|$ ist, im ganzen Intervalle $-1 \leqq x \leqq +1$. Dies folgt aus $0 \leqq h_k(x) \leqq 1$, für $-1 \leqq x \leqq +1$, $k = 1, 2, \ldots n$.

Theorem IV. *Gehört die Treppenparabel $H(x)$ zu den Ordinaten $y_1, y_2, \ldots y_n$, und die Treppenparabel $\bar{H}(x)$ zu den Ordinaten $y_1 + \delta_1$, $y_2 + \delta_2, \ldots y_n + \delta_n$, so ist*

$$|H(x) - \bar{H}(x)| \leqq \delta, \qquad -1 \leqq x \leqq +1, \tag{25}$$

$$L(0) = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^{n} y_k \cdot (-1)^k \cdot \operatorname{tg}(2k-1)\frac{\pi}{2n}.$$

Wähle ich also

$$y_k = (-1)^k, \text{ für } k = 1, 2, \ldots \frac{n}{2},$$

und

$$y_k = -(-1)^k, \text{ fur } k = \frac{n}{2}+1, \frac{n}{2}+2, \ldots n,$$

so ist

$$L(0) = \frac{2}{n} \sum_{k=1}^{\frac{n}{2}} \operatorname{tg}(2k-1)\frac{\pi}{2n} > \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{2n}} \operatorname{tg} x \, dx =$$

$$= \frac{2}{\pi}\left(-\log\cos\left[\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{2n}\right]\right) = \frac{2}{\pi}\log\frac{1}{\sin\frac{\pi}{2n}} > \frac{2}{\pi}\log\frac{2n}{\pi}.$$

Also trotzdem, daß $|y_1| = |y_2| = \cdots = |y_n| = 1$, ist die Ordinate $L(0)$ der Lagrangeschen Parabel $> \frac{2}{\pi}\log\frac{2n}{\pi}$. Diese Zahl ist aber beliebig groß, wenn n gehörig groß gewählt ist.

wenn

$$|\delta_1|, |\delta_2|, \ldots |\delta_n| \leqq \delta.$$

Die Abszissen $x_1, x_2, \ldots x_n$ sollen nach Gauß oder nach Tschebyscheff gewählt werden (oder überhaupt so, daß die Grundpolynome in (3) für das betrachtete Intervall alle nichtnegativ ausfallen).

Beweis. Da

$$H(x) = \sum_{k=1}^{n} y_k h_k(x), \quad \bar{H}(x) = \sum_{k=1}^{n} (y_k + \delta_k) h_k(x),$$

also ist

$$\bar{H}(x) - H(x) = \sum_{k=1}^{n} \delta_k h_k(x),$$

und da $h_k(x) \geqq 0$, und $\sum_{k=1}^{n} h_k(x) = 1$ für $-1 \leqq x \leqq +1$, also ist, für $-1 \leqq x \leqq +1$,

$$|\bar{H}(x) - H(x)| \leqq \delta \sum_{k=1}^{n} h_k(x) = \delta, \qquad \text{w. z. b. w.}$$

Aus Theorem III folgt unmittelbar

Theorem V. *Es sei $f(x)$ eine im Intervalle $-1 \leqq x \leqq +1$ definierte reelle Funktion der reellen Variabeln x. Es sei m ihre Weierstraßsche untere, und M ihre obere Grenze für dieses Intervall. Es sei weiter*

$$H_1(x), H_2(x), \ldots H_n(x), \ldots \tag{26}$$

die unendliche Folge der zur Funktion $f(x)$ gehörigen Treppenparabeln. (Hier bedeutet $H_n(x)$ diejenige ganze rationale Funktion $(2n-1)$-ten Grades, die an den Stellen $x_1, x_2, \ldots x_n$, der Reihe nach, die Funktionswerte $f(x_1), f(x_2), \ldots f(x_n)$ annimmt und deren Ableitung an den Stellen $x_1, x_2, \ldots x_n$ verschwindet.)

Dann ist

$$m \leqq H_n(x) \leqq M, \tag{27}$$

für

$$-1 \leqq x \leqq +1, \quad n = 1, 2, 3, \ldots \infty.$$

Die Abszissen sind hier immer nach Gauß, oder nach Tschebyscheff gewählt.

Aus Theorem IV folgt unmittelbar

Theorem VI. *Ist für $f(x)$ die Folge der Treppenparabeln*

$$H_1(x), H_2(x), \ldots H_n(x), \ldots,$$

für $f(x) + \delta(x)$

$$\bar{H}_1(x),\ \bar{H}_2(x),\ \ldots\ \bar{H}_n(x),\ \ldots,$$

so ist

$$|H_n(x)-\bar{H}_n(x)| \leqq \delta,\quad -1 \leqq x \leqq +1,\quad n=1,2,\ldots\infty,$$

wenn

$$|\delta(x)| \leqq \delta,\quad -1 \leqq x \leqq +1.$$

Als Interpolationsabszissen sind wieder die Gaußschen oder Tschebyscheffschen gewählt.

In diesem Satze ist festgestellt, daß die Gesamtheit der Treppenparabeln $H_1(x)$, $H_2(x)$ ... $H_n(x)$, ... der Kurve $f(x)$, wie ich mich ausdrücken möchte, in *stabiler* Weise von $f(x)$ abhängt, wenn die Interpolationsabszissen nach Gauß oder nach Tschebyscheff gewählt werden. In der Tat, wenn ich $f(x)$ zu $f(x)+\delta(x)$ modifiziere, wo die Abweichung $|\delta(x)| \leqq \delta$ ist für $-1 \leqq x \leqq +1$, so ist auch die Abweichung $\bar{H}_n(x)-H_n(x)$ irgendeiner Treppenparabel $\bar{H}_n(x)$ der modifizierten Kurve $f(x)+\delta(x)$ von der entsprechenden Treppenparabel $H_n(x)$ der Kurve $f(x)$ absolut genommen $\leqq \delta$ im ganzen Intervalle $-1 \leqq x \leqq +1$.

Die Lagrangeschen Parabeln

$$L_1(x),\ L_2(x),\ \ldots\ L_n(x),\ \ldots$$

sind *instabil* in Bezug auf $f(x)$. ($L_n(x)$ bedeutet diejenige ganze rationale Funktion $(n-1)$-ten Grades, die an den Stellen $x_1, x_2, \ldots x_n$, der Reihe nach, die Funktionswerte $f(x_1), f(x_2), \ldots f(x_n)$ annimmt. $x_1, x_2, \ldots x_n$ bedeuten Gaußsche oder Tschebyscheffsche Abszissen.) Weiß man nämlich, daß für $-1 \leqq x \leqq +1$ die Funktion $f(x)$ absolut beschränkt ist, so folgt daraus noch *nicht*, daß die Gesamtheit der Lagrangeschen Polynome $L_1(x)$, $L_2(x)$, ... $L_n(x)$, ... von $f(x)$ für $-1 \leqq x \leqq +1$ beschränkt ist. (S. die Fußnote zu Theorem III.) Das ist in einem allgemeinen Theoreme des Herrn G. Faber enthalten[1]).

§ 4. Die Konvergenz der unendlichen Folge der Treppenparabeln einer Funktion bei Gaussschen Abszissen.

8. **Theorem VII.** *Die reelle Funktion $f(x)$ der reellen Variabeln x sei im Intervalle $-1 \leqq x \leqq +1$ beschränkt, und sei an einer innern Stelle x dieses Intervalles stetig. Dann ist die Folge der Treppenparabeln*

1) G. Faber: Über die interpolatorische Darstellung stetiger Funktionen, Jahresbericht der deutschen Mathematikervereinigung, Bd. 23, 1914.

$$H_1(x),\ H_2(x),\ \ldots\ H_n(x),\ \ldots,$$

gebildet für die Gaußschen Abszissen, an der Stelle x konvergent, und hat den Grenzwert $f(x)$. D. h.

$$\lim_{n=\infty} H_n(x) = f(x). \tag{29}$$

Beweis. Es ist

$$H_n(x) = \sum_{k=1}^{n} f_k h_k(x), \quad f_k = f(x_k), \ k = 1, 2, \ldots n. \tag{30}$$

Nun ist aber nach (12)

$$\sum_{k=1}^{n} h_k(x) = 1,$$

also

$$H_n(x) - f(x) = \sum_{k=1}^{n} (f_k - f(x))\, h_k(x). \tag{31}$$

Da $f(x)$ an der innern Stelle des Intervalles $-1 \leqq x \leqq +1$ stetig ist, kann man zur beliebig kleinen positiven Zahl δ eine positive Zahl ε ordnen, daß

$$|f(\xi) - f(x)| \leqq \delta, \tag{32}$$

wenn

$$|\xi - x| \leqq \varepsilon,$$

und so, daß

$$-1 < x - \varepsilon < x < x + \varepsilon < +1.$$

(x, δ, ε sind nun fixiert).

Die n-gliedrige Summe (31) teile ich nun in zwei Teile:

$$H_n(x) - f(x) = \sum' + \sum''. \tag{33}$$

Die Summe $\sum'$ enthält diejenigen Summanden der Summe (31), (wenn solche überhaupt vorhanden sind), die zu solchen Stellen x_k gehören, welche dem Intervalle $x - \varepsilon \leqq \xi \leqq x + \varepsilon$ angehören, d. h.

$$x - \varepsilon \leqq x_k \leqq x + \varepsilon. \tag{34}$$

Die Summe $\sum''$ enthält alle übrigen Glieder der Summe (31), (wenn solche überhaupt vorhanden sind).

Nun ist, auf Grund von (32), (11), (12)

$$|\sum'| \leqq \delta \sum' h_k(x) \leqq \delta \sum_{k=1}^{n} h_k(x) = \delta. \tag{35}$$

Weiter ist

$$|\sum''| \leqq 2M \sum'' h_k(x), \tag{36}$$

wenn $|f(\xi)| \leqq M$, für $-1 \leqq \xi \leqq +1$.

Nun ist aber, mit Rücksicht auf (10), stets

$$0 \leqq h_k(x) \leqq 4 \frac{(P_n(x))^2}{(1-x_k^2)(P_n'(x_k))^2} \frac{1}{(x-x_k)^2}.$$

Wenn also x_k außerhalb des Intervalles $x-\varepsilon \leqq \xi \leqq x+\varepsilon$ liegt, so ist

$$0 \leqq h_k(x) \leqq 4 \frac{(P_n(x))^2}{\varepsilon^2} \frac{1}{(1-x_k^2)(P_n'(x_k))^2}. \tag{37}$$

Also ist, auf Grund von (36) und (37),

$$\begin{aligned} |\Sigma''| &\leqq \frac{8M}{\varepsilon^2}(P_n(x))^2 \Sigma'' \frac{1}{(1-x_k^2)(P_n'(x_k))^2} \\ &\leqq \frac{8M}{\varepsilon^2}(P_n(x))^2 \sum_{k=1}^{n} \frac{1}{(1-x_k^2)(P_n'(x_k))^2}. \end{aligned} \tag{38}$$

Setze ich aber in die Identität (12) $x = 1$, so erhalte ich, mit Rücksicht auf (10),

$$\sum_{k=1}^{n} \frac{1}{(1-x_k^2)(P_n'(x_k))^2} = 1, \tag{39}$$

also ist, laut (38),

$$|\Sigma''| \leqq \frac{8M}{\varepsilon^2}(P_n(x))^2. \tag{40}$$

33), (35) und (40) liefern

$$|H_n(x) - f(x)| \leqq \delta + \frac{8M}{\varepsilon^2}(P_n(x))^2. \tag{41}$$

Nun ist aber bekanntlich $\lim_{n=\infty} P_n(x) = 0$ für $-1 < x < +1$, ja es existiert sogar eine numerische Konstante c, daß

$$|P_n(x)| < \frac{c}{\sqrt{n}} \frac{1}{\sqrt[4]{1-x^2}}, \quad -1 < x < +1, \qquad n = 1, 2, \ldots \infty. \tag{42}$$

Also ist

$$|H_n(x) - f(x)| \leqq \delta + \frac{8Mc^2}{\varepsilon^2} \frac{1}{\sqrt{1-x^2}} \cdot \frac{1}{n}. \tag{43}$$

Ist also n gehörig groß, so ist

$$|H_n(x) - f(x)| \leqq 2\delta, \tag{44}$$

und daher

$$\lim_{n=\infty} H_n(x) = f(x), \qquad \text{w. z. b. w.}$$

Es ist bemerkenswert, wie wenig bei diesem Konvergenzbeweise von den Eigenschaften der Legendreschen Polynome und ihrer Wurzeln benutzt wurde.

Auf Grund der Abschätzung (43) kann ich zu Theorem VII hinzufügen

Theorem VIII. *Ist die für* $-1 \leqq x \leqq +1$ *beschränkte Funktion* $f(x)$ *im Intervalle* $a \leqq x \leqq b$ *überall stetig, (wo* $-1 \leqq a < b \leqq +1$*), so konvergiert die mit Gaußschen Abszissen gebildete Folge von Treppenparabeln*

$$H_1(x),\ H_2(x),\ \ldots\ H_n(x),\ \ldots$$

im Intervalle $a + \sigma \leqq x \leqq b - \sigma$ *gleichmäßig zu* $f(x)$*, wie klein auch die positive Zahl* σ *sei. Ist also speziell* $f(x)$ *im ganzen Intervalle* $-1 \leqq x \leqq +1$ *stetig, so konvergiert die Folge der Treppenparabeln im Intervalle* $-1 + \sigma \leqq x \leqq 1 - \sigma$ *gleichmäßig zu* $f(x)$*, wie klein auch die positive Zahl* σ *sei.*

§ 5. Die Treppenparabel an den Endstellen $x = \pm 1$ bei Gaussschen Abszissen. Anwendung auf die Gausssche mechanische Quadratur.

9. Interessant ist, im Gaußschen Falle, das Verhalten der einzelnen Treppenparabel, und dann der unendlichen Folge der Treppenparabeln an den Stellen $x = \pm 1$.

Es sei $H(x)$ das Polynom $(2n-1)$-ten Grades der durch die Punkte (x_1, y_1), (x_2, y_2), $\ldots$ (x_n, y_n) gehenden Treppenparabel.

Nach Voraussetzung verschwindet $H'(x)$ an den Nullstellen $x_1, x_2, \ldots x_n$ des Legendreschen Polynoms $P_n(x)$. Also ist

$$H'(x) = K(x) P_n(x), \tag{45}$$

wo $K(x)$ ein Polynom $(n-2)$-ten Grades bezeichnet. Aus (45) folgt nun durch Integration

$$\int_{-1}^{+1} H'(x)\,dx = H(+1) - H(-1) = \int_{-1}^{+1} K(x) P_n(x)\,dx = 0, \tag{46}$$

(nach der Grundeigenschaft des Legendreschen Polynoms:

$$\int_{-1}^{+1} p(x) P_n(x)\,dx = 0,$$

wenn $p(x)$ ein beliebiges Polynom $(n-1)$-ten Grades bedeutet).

Nach (46) ist also

$$H(+1) = H(-1), \tag{47}$$

d. h., im Gaußschen Falle, hat das Treppenpolynom für $+1$ und -1 *denselben* Wert.

10. Die Gleichung (45) liefert aber noch

$$\int_{-1}^{+1} x H'(x)\,dx = \int_{-1}^{+1} x K(x) P_n(x)\,dx = 0, \tag{48}$$

ebenfalls in Folge der Grundeigenschaft der Legendreschen Polynome. Aus (48) folgt, durch partielle Integration, und mit Rücksicht auf (47)

$$\int_{-1}^{+1} x H'(x)\,dx = 2H(+1) - \int_{-1}^{+1} H(x)\,dx = 0,$$

also

$$H(\pm 1) = \frac{1}{2}\int_{-1}^{+1} H(x)\,dx. \tag{49}$$

Die miteinander gleichen Endordinaten $H(+1)$ und $H(-1)$ der Treppenparabel haben also den Wert $\frac{1}{2}\int_{-1}^{+1} H(x)\,dx$.

Was bedeutet $\int_{-1}^{+1} H(x)\,dx$?

Es seien $x_1, x_2, \ldots x_n$ die Nullstellen des n-ten Legendreschen Polynoms, (die man sich etwa der Größe nach geordnet denken kann). Es seien $y_1, y_2, \ldots y_n$ beliebige gegebene reelle Ordinaten. Durch die Punkte (x_1, y_1), (x_2, y_2), $\ldots$ (x_n, y_n) geht eine n-fach unendliche Schaar von Parabeln $(2n-1)$-ten Grades, die ich die „Gaußsche Schaar" von Parabeln $(2n-1)$-ten Grades nennen möchte, (weil die Abszissen $x_1, x_2, \ldots x_n$ der gegebenen Punkte (x_1, y_1), (x_2, y_2), $\ldots$ (x_n, y_n), durch welche alle Parabeln der Schaar hindurchgehen, eben die Gaußschen Abszissen sind.)

Der berühmte Gaußsche Satz besagt, daß sämtliche Parabeln der n-fach unendlichen Gaußschen Schaar für das Intervall $(-1, +1)$ *gemeinsamen Flächeninhalt*[1]) haben, d. h. $\int_{-1}^{+1} G(x)\,dx$ hängt

1) Jacobi beweist dieses Gaußsche Theorem bekanntlich in folgender Weise. Es sei $y = G(x)$ eine beliebige Parabel der Gaußschen Schaar, die

nur von $y_1, y_2, \ldots y_n$ ab, wenn $G(x)$ ein beliebiges Polynom $(2n-1)$-ten Grades bedeutet, und $y_1, y_2, \ldots y_n$ die Werte von $G(x)$ für $x_1, x_2, \ldots x_n$ bezeichnen. Dieser für die Parabeln der Gaußschen Schaar gemeinsame Wert des Flächeninhaltes heißt der „Wert der Gaußschen mechanischen Quadratur".

Zur Gaußschen Schaar gehört nun (außer der Lagrangeschen) auch die, durch die Punkte $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \ldots (x_n, y_n)$ gehende Treppenparabel $y = H(x)$.

Also bedeutet $\int_{-1}^{+1} H(x)\,dx$ den Wert der Gaußschen mechanischen Quadratur.

Ich habe also das folgende Theorem erhalten:

Theorem IX. *Im Falle Gaußscher Abszissen $x_1, x_2, \ldots x_n$ sind die Endordinaten $H(+1)$ und $H(-1)$ der durch die Punkte (x_1, y_1), $(x_2, y_2), \ldots (x_n, y_n)$ gehenden Treppenparabel einander gleich, und gleich dem Mittelwerte $\frac{1}{2}\int_{-1}^{+1} H(x)\,dx$ des Treppenpolynoms $H(x)$ für das ganze Intervall $-1 \leqq x \leqq +1$, d. h. gleich der Hälfte des Wertes der Gaußschen mechanischen Quadratur.*

11. Theorem IX über die Treppenparabel gestattet eine interessante Anwendung auf die Ableitung des expliziten Ausdruckes für den Wert der Gaußschen mechanischen Quadratur. Nach Theorem IX, (s. Gl. (49)), ist dieser Wert

$$\int_{-1}^{+1} H(x)\,dx = 2H(\pm 1). \tag{50}$$

Da aber, laut Gl. (9), (10),

---

durch die Punkte $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \ldots (x_n, y_n)$ geht, und es sei $y = L(x)$ die durch diese Punkte gehende Lagrangesche Parabel. Dann ist

$$G(x) - L(x) = K(x)P_n(x),$$

wo $K(x)$ ein Polynom $(n-1)$-ten Grades bezeichnet. Also ist, in Folge der Grundeigenschaft der Legendreschen Polynome,

$$\int_{-1}^{+1} (G(x) - L(x))\,dx = 0,$$

d. h.

$$\int_{-1}^{+1} G(x)\,dx = \int_{-1}^{+1} L(x)\,dx, \qquad \text{w. z. b. w.}$$

$$H(x) = \sum_{k=1}^{n} y_k \frac{1 - 2xx_k + x_k^2}{1 - x_k^2} \left(\frac{P_n(x)}{P_n'(x_k)(x - x_k)} \right)^2,$$

also ist

$$H(+1) = H(-1) = \sum_{k=1}^{n} y_k \frac{1}{(1 - x_k^2)(P_n'(x_k))^2}, \tag{51}$$

und Gl. (50) liefert

$$\int_{-1}^{+1} H(x)\,dx = \sum_{k=1}^{n} y_k \frac{2}{(1 - x_k^2)(P_n'(x_k))^2}. \tag{52}$$

Der Wert der Gaußschen mechanischen Quadratur, für die gegebenen Ordinaten $y_1, y_2, \ldots y_n$, ist also gleich

$$y_1 g_1 + y_2 g_2 + \cdots + y_n g_n, \tag{53}$$

wo

$$g_k = \frac{2}{(1 - x_k^2)(P_n'(x_k))^2}, \qquad (k = 1, 2, \ldots n). \tag{54}$$

Die positiven „Gaußschen Konstanten" $g_1, g_2, \ldots g_n$ (deren Summe gleich 2 ist) wurden in der Form (54) *durch Christoffel*[1]) *bestimmt.*

Hier wurde das Christoffelsche Resultat mit Hilfe der Treppenparabel gewonnen[2]).

§ 6. Konvergenz der Folge der Treppenparabeln für $x = \pm 1$ bei Gaussschen Abszissen. Der Satz von Stieltjes über die Konvergenz der Gaussschen Quadratur für $\lim n = \infty$.

12. **Theorem X.** *Es sei $f(x)$ für $-1 \leqq x \leqq +1$ beschränkt und im Riemannschen Sinne integrabel. Es sei*

$$H_1(x),\ H_2(x),\ \ldots\ H_n(x),\ \ldots$$

die Folge der Treppenparabeln, für Gaußsche Abszissen. Dann ist

---

1) E. B. Christoffel: „Über die Gaußische Quadratur und eine Verallgemeinerung derselben", Journal für die reine und angewandte Mathematik, Bd. 55, Seite 69, (1858) und: Gesammelte Mathematische Abhandlungen, Bd. I. S. 65, 1910.

2) Ich habe zur Herleitung der Christoffelschen Form der Gaußschen Konstanten die Relation $\int_{-1}^{+1} H(x)\,dx = 2H(\pm 1)$ benützt. Man kann aber auch durch Auswertung von $\int_{-1}^{+1} H(x)\,dx$ kurz zum Ziele gelangen, wie mir Herr Karl Jordan freundlichst mitgeteilt hatte.

$$H_n(+1) = H_n(-1), \tag{55}$$

und

$$\lim_{n=\infty} H_n(\pm 1) = \frac{1}{2}\int_{-1}^{+1} f(x)\,dx. \tag{56}$$

D. h. die Folge der Treppenparabeln ist an den Endstellen $x = \pm 1$ *konvergent, und konvergiert zum Mittelwerte von* $f(x)$ *für das ganze Intervall* $(-1, +1)$.

Beweis. Da, nach Theorem IX,

$$H_n(\pm 1) = \frac{1}{2}\int_{-1}^{+1} H_n(x)\,dx,$$

also ist die Behauptung (56) äquivalent mit der folgenden:

$$\lim_{n=\infty}\int_{-1}^{+1} H_n(x)\,dx = \int_{-1}^{+1} f(x)\,dx. \tag{57}$$

Nun ist aber, nach Theorem IX, $\int_{-1}^{+1} H_n(x)\,dx$ der Wert der Gaußschen mechanischen Quadratur für die Funktion $f(x)$ beim n-tem Schritte, also ist die Behauptung (56) mit folgendem Theoreme äquivalent:

Der Wert der Gaußschen mechanischen Quadratur beim n-tem Schritte für eine im Intervalle $(-1, +1)$ *beschränkte und im Riemannschen Sinne integrierbare Funktion* $f(x)$ *konvergiert für* $\lim n = \infty$ *zum Integrale der Funktion:* $\int_{-1}^{+1} f(x)\,dx$.

Diesen Satz hat Stieltjes[1]) gefunden, und ihn mit Hilfe einer schönen Methode bewiesen. Berufe ich mich also auf den Satz von Stieltjes, so habe ich die Gl. (57), d. h. Theorem X, bewiesen.

13. Ich habe mich beim Beweise des Theorems X auf den Beweis von Stieltjes gestützt, den er für sein Theorem über die Konvergenz der Gaußschen Quadratur für $\lim n = \infty$ mit seiner Methode gegeben hat.

Ich möchte nun in dieser Nummer andeuten, wie man den Stieltjesschen Satz auch mit Hilfe der Treppenparabeln recht

1) Th. J. Stieltjes: Quelques recherches sur la théorie des quadratures dites mécaniques. Annales de l'École Normale Supérieure, sér. 3, Tome 1, 1884 und Oeuvres complètes, Tome I, pag. 317, (Groningen, 1914).

intuitiv beweisen kann. Der Stieltjessche Satz besagt, daß die Folge

$$\int_{-1}^{+1} H_1(x)\,dx, \quad \int_{-1}^{+1} H_2(x)\,dx, \quad \ldots \quad \int_{-1}^{+1} H_n(x)\,dx, \quad \ldots$$

zu $\int_{-1}^{+1} f(x)\,dx$ konvergiert, wenn $f(x)$ für $-1 \leqq x \leqq +1$ beschränkt und im Riemannschen Sinne integrabel ist. Für solches $f(x)$ ist aber die Folge der Treppenparabeln

$$H_1(x), \; H_2(x), \; \ldots \; H_n(x), \; \ldots$$

für $-1 \leqq x \leqq +1$ beschränkt, und sie konvergiert zu $f(x)$ an jeder Stelle x, an welcher $f(x)$ stetig ist. Daraus kann man, nach einem Satz von Lebesgue, sofort schließen, daß

$$\lim_{n=\infty} \int_{-1}^{+1} H_n(x)\,dx = \int_{-1}^{+1} f(x)\,dx.$$

Man kann aber hier auch ein Raisonnement von Hurwitz[1]) anwenden.

Wenn $f(x)$ im Intervalle $-1 \leqq x \leqq +1$ überall stetig ist, so folgt $\lim_{n=\infty} \int_{-1}^{+1} H_n(x) = \int_{-1}^{+1} f(x)\,dx$ einfach aus dem Umstande, daß $H_n(x)$ für $\lim n = \infty$ im Intervalle $-1+\sigma \leqq x \leqq 1-\sigma$, wo $\sigma > 0$, gleichmäßig zu $f(x)$ konvergiert, und daß die unendliche Folge $H_n(x)$ beschränkt ist im Intervalle $-1 \leqq x \leqq +1$.

14. Den Satz von Stieltjes kann man übrigens auch mit Hilfe des Weierstraßschen Satzes über die Approximation einer Funktion durch Polynome leicht beweisen.

Ich betrachte hier nur den speziellen Fall, wo $f(x)$ im Intervall $-1 \leqq x \leqq +1$ stetig ist.

Es bezeichne $Q_n[\varphi(x)]$ den Wert der Gaußschen mechanischen Quadratur beim n-tem Schritte für eine beliebige, im Intervalle $-1 \leqq x \leqq +1$ beschränkte Funktion $\varphi(x)$. (Es ist allgemein $Q_n[\varphi(x)+\psi(x)] = Q_n[\varphi(x)] + Q_n[\psi(x)]$.)

Nach dem Satze von Weierstraß kann ich, wenn ε eine beliebig kleine positive Zahl bedeutet,

$$f(x) = F(x) + \varepsilon(x) \tag{58}$$

1) A. Hurwitz: Über die Fourierschen Konstanten integrierbarer Funktionen: Math. Annalen, Bd. 57, 1903, pag. 433.

setzen, wo $F(x)$ ein Polynom von x bedeutet, und $|\varepsilon(x)| \leqq \varepsilon$ für $-1 \leqq x \leqq +1$. Es ist nun

$$Q_n[f(x)] = Q_n[F(x)] + Q_n[\varepsilon(x)], \tag{59}$$

und wenn $n > \left[\frac{\nu}{2}\right]$, (wo ν den Grad des Polynoms $F(x)$ bedeutet), so ist, (nach dem Gaußschen Satze),

$$Q_n[F(x)] = \int_{-1}^{+1} F(x)\,dx,$$

so daß also

$$Q_n[f(x)] = \int_{-1}^{+1} F(x)\,dx + Q_n[\varepsilon(x)]. \tag{60}$$

Nun ist aber einerseits nach (60), (mit Rücksicht auf das Theorem in No. 11),

$$\left| Q_n[f(x)] - \int_{-1}^{+1} F(x)\,dx \right| \leqq \varepsilon \sum_{k=1}^{n} g_k = 2\varepsilon, \tag{61}$$

andererseits, auf Grund von (58),

$$\left| \int_{-1}^{+1} F(x)\,dx - \int_{-1}^{+1} f(x)\,dx \right| = \left| \int_{-1}^{+1} \varepsilon(x)\,dx \right| \leqq 2\varepsilon, \tag{62}$$

also ist, mit Rücksicht auf (61) und (62),

$$\left| Q_n[f(x)] - \int_{-1}^{+1} f(x)\,dx \right| \leqq 4\varepsilon, \tag{63}$$

wenn nur n gehörig groß ist. Das besagt

$$\lim_{n=\infty} Q_n[f(x)] = \int_{-1}^{+1} f(x)\,dx; \tag{64}$$

w. z. b. w.

§ 7. Konvergenz der Treppenparabeln bei Tschebyscheffschen Abszissen. Eine Bemerkung.

15. **Theorem XI.** *Die Funktion $f(x)$ sei im Intervalle $-1 \leqq x \leqq +1$ beschränkt. Dann konvergiert die für die Tschebyscheffschen Abszissen gebildete Folge der Treppenpolynome*

$$H_1(x),\ H_2(x),\ \ldots\ H_n(x),\ \ldots \tag{65}$$

der Funktion $f(x)$ an jeder Stelle x des Intervalles $-1 \leqq x \leqq +1$,

wo die Funktion $f(x)$ stetig ist, zum Grenzwerte $f(x)$, und sie konvergiert gleichmäßig im Intervallv $a+\sigma \leqq x \leqq b-\sigma$, wenn $f(x)$ im Intervalle $a \leqq x \leqq b$ stetig ist. (Hier ist $-1 \leqq a < b \leqq +1$, $\sigma > 0$).

Ist die Funktion $f(x)$ im ganzen Intervalle $-1 \leqq x \leqq +1$ stetig, so konvergiert die Folge (65) *der Treppenpolynome im ganzen Intervalle $-1 \leqq x \leqq +1$ gleichmäßig.*

Der Beweis dieses Theorems ist auf Grund des Theorems II äußerst einfach, und ich möchte ihn also hier nicht auseinandersetzen. Es sei aber darauf hingewiesen, daß im Falle Tschebyscheffscher Abszissen die Endstellen -1 und $+1$ des Intervalles *keine* Ausnahmestellung haben, wie im Falle der Gaußschen Abszissen.

16. **Bemerkung.** Sind $x_1, x_2, \ldots x_n$ die Gaußschen Abszissen, und $G(x)$ eine Parabel $(2n-1)$-ten Grades der durch die Punkte (x_1, y_1), (x_2, y_2), $\ldots$ (x_n, y_n) gehenden Gaußschen Schaar, so hat $\int_{-1}^{+1} G(x)\,dx$ *denselben* Wert für *jede* Parabel $G(x)$ dieser Schaar. (Gaußscher Satz.) Diesem Satze ist der folgende analog: bedeuten $x_1, x_2, \ldots x_n$ die Tschebyscheffschen Abszissen, und $M(x)$ eine Parabel $(2n-1)$-ten Grades der durch die Punkte (x_1, y_1), $x_2, y_2)$, $\ldots$ (x_n, y_n) gehenden „Tschebyscheffschen Schaar" von Parabeln $(2n-1)$-ten Grades, so hat

$$\int_{-1}^{+1} \frac{M(x)}{\sqrt{1-x^2}}\,dx \tag{66}$$

denselben Wert für *jede* Parabel der Schaar. (Mehlerscher[1]) Satz.)

Beweis. Es sei $L(x)$ die Lagrangesche Parabel, welche durch die Punkte (x_1, y_1), (x_2, y_2), $\ldots$ (x_n, y_n) geht. Dann ist

$$M(x) - L(x) = N(x)\,T_n(x), \tag{67}$$

wo $T_n(x)$ das Tschebyscheffsche Polynom, $N(x)$ ein Polynom $(n-1)$-ten Grades bezeichnet. Aus (67) folgt:

$$\int_{-1}^{+1} \frac{M(x)-L(x)}{\sqrt{1-x^2}}\,dx = \int_{-1}^{+1} \frac{N(x)\,T_n(x)}{\sqrt{1-x^2}}\,dx =$$

$$= \int_0^{\pi} N(\cos\theta)\cos n\theta\,d\theta = 0,$$

1) F. G. Mehler: Bemerkungen zur Theorie der mechanischen Quadraturen, Journal für die reine und angewandte Mathematik, Bd. 63, Seite 156, 1864, und E. Heine, Theorie der Kugelfunctionen, (zweite Aufl.), 1878, Bd. I, S. 22.

(weil $N(\cos\theta)$ die Form $\alpha_0+\alpha_1\cos\theta+\cdots+\alpha_{n-1}\cos(n-1)\theta$ hat), d. h.

$$\int_{-1}^{+1}\frac{M(x)}{\sqrt{1-x^2}}\,dx=\int_{-1}^{+1}\frac{L(x)}{\sqrt{1-x^2}}\,dx, \qquad \text{w. z. b. w.} \tag{68}$$

Anhang. Über trigonometrische Interpolation.

17. Es sei $f(\theta)$ eine im Intervalle $0\leqq\theta\leqq 2\pi$ beschränkte und im Riemannschen Sinne integrierbare Funktion. Es sei

$$s(\theta)=\frac{a_0}{2}+a_1\cos\theta+b_1\sin\theta+\cdots+a_n\cos n\theta+b_n\sin n\theta \tag{69}$$

die Summe der ersten $(n+1)$ Glieder ihrer Fourierschen Reihe, also

$$\begin{aligned} a_k&=\frac{1}{\pi}\int_0^{2\pi}f(t)\cos kt\,dt,\\ b_k&=\frac{1}{\pi}\int_0^{2\pi}f(t)\sin kt\,dt, \qquad (k=0,1,2,\ldots n). \end{aligned} \tag{70}$$

Ersetzen wir in den Formeln (70) die *Integrale* durch *Summen* in folgender Weise:

$$\begin{aligned} A_k&=\frac{1}{\pi}\left\{\frac{2\pi}{2n+1}\sum_{\nu=0}^{2n}f(\theta_\nu)\cos k\theta_\nu\right\}=\frac{2}{2n+1}\sum_{\nu=0}^{2n}f_\nu\cos k\theta_\nu,\\ B_k&=\frac{1}{\pi}\left\{\frac{2\pi}{2n+1}\sum_{\nu=0}^{2n}f(\theta_\nu)\sin k\theta_\nu\right\}=\frac{2}{2n+1}\sum_{\nu=0}^{2n}f_\nu\sin k\theta_\nu,\\ &(k=0,1,2,\ldots n), \end{aligned} \tag{71}$$

wo

$$\theta_\nu=\nu\frac{2\pi}{2n+1}, \quad f_\nu=f(\theta_\nu), \quad (\nu=0,1,2,\ldots 2n). \tag{72}$$

Dann erhalten wir statt der Partialsumme (69) das trigonometrische Polynom

$$S(\theta)=\frac{A_0}{2}+A_1\cos\theta+B_1\sin\theta+\cdots+A_n\cos n\theta+B_n\sin n\theta. \tag{73}$$

Es ist leicht einzusehen, daß $S(\theta)$ dasjenige trigonometrische Polynom n-ter Ordnung ist, welches an den $(2n+1)$ Stellen

$$\theta_0,\ \theta_1,\ \theta_2,\ \ldots\ \theta_{2n} \tag{74}$$

die Werte

$$f_0, f_1, f_2, \ldots f_{2n}$$

annimmt. Denn nach Dirichlet ist

$$s(\theta) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} f(t)\frac{\sin(2n+1)\frac{t-\theta}{2}}{\sin\frac{t-\theta}{2}}\,dt, \tag{76}$$

also erhalte ich, das Integral nach den Stellen $\theta_0, \theta_1, \ldots \theta_{2n}$ durch eine Summe ersetzend, für das trigonometrische Polynom $S(\theta)$ noch die folgende Form:

$$S(\theta) = \frac{1}{2\pi}\cdot\frac{2\pi}{2n+1}\sum_{\nu=0}^{2n} f(\theta_\nu)\frac{\sin(2n+1)\frac{\theta_\nu-\theta}{2}}{\sin\frac{\theta_\nu-\theta}{2}} = \tag{77}$$

$$= \sum_{\nu=0}^{2n} f(\theta_\nu)\frac{\sin(2n+1)\frac{\theta_\nu-\theta}{2}}{(2n+1)\sin\frac{\theta_\nu-\theta}{2}}.$$

Aus dieser Form von $S(\theta)$ ist nun ersichtlich, daß

$$S(\theta_\nu) = f_\nu, \qquad (\nu = 0, 1, 2, \ldots 2n). \tag{78}$$

$S(\theta)$ ist also in der Tat das Lagrangesche trigonometrische Polynom n-ter Ordnung, das an den $(2n+1)$ äquidistanten Stellen $\theta_0, \theta_1, \ldots \theta_{2n}$, $\left(\theta_\nu = \nu\frac{2\pi}{2n+1},\ \nu = 0, 1, \ldots 2n\right)$, die Werte $f_0, f_1, \ldots f_{2n}$ annimmt.

18. Ich betrachte nun

$$m(\theta) = \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^{n}\frac{n+1-k}{n+1}(a_k\cos k\theta + b_k\sin k\theta), \tag{79}$$

das *arithmetische Mittel* der Partialsummen $s_0(\theta), s_1(\theta), \ldots s_n(\theta)$ der Fourierreihe. Die Koeffizienten seien wieder durch Summen ersetzt, jetzt aber nach $(n+1)$ äquidistanten Stellen

$$\theta_\nu = \nu\frac{2\pi}{n+1}, \qquad (\nu = 0, 1, 2, \ldots n). \tag{80}$$

Ich erhalte so das trigonometrische Polynom

$$M(\theta) = \frac{\alpha_0}{2} + \alpha_1\cos\theta + \beta_1\sin\theta + \cdots + \alpha_n\cos n\theta + \beta_n\sin n\theta, \tag{81}$$

wo

$$(82)\qquad \begin{aligned} \alpha_k &= \frac{2((n+1)-k)}{(n+1)^2} \sum_{\nu=0}^{n} f_\nu \cos k\theta_\nu, \\ \beta_k &= \frac{2((n+1)-k)}{(n+1)^2} \sum_{\nu=0}^{n} f_\nu \sin k\theta_\nu \end{aligned} \qquad (k = 0, 1, 2, \ldots n),$$

$$\theta_\nu = \nu \frac{2\pi}{n+1}, \quad f(\theta_\nu) = f_\nu, \qquad (\nu = 0, 1, 2, \ldots n).$$

Für $M(\theta)$ kann ich aber auch eine andere Form erhalten, indem ich aus der Formel für das arithmetische Mittel[1]) der Fourierreihe

$$(83)\qquad m(\theta) = \frac{1}{2(n+1)\pi} \int_0^{2\pi} f(t) \left(\frac{\sin(n+1)\frac{t-\theta}{2}}{\sin\frac{t-\theta}{2}} \right)^2 dt$$

ausgehe. Dieses Integral durch eine Summe nach den Stellen θ_0, $\theta_1, \ldots \theta_n$ ersetzt liefert:

$$M(\theta) = \frac{1}{2(n+1)\pi} \cdot \frac{2\pi}{n+1} \cdot \sum_{\nu=0}^{n} f(\theta_\nu) \left(\frac{\sin(n+1)\frac{\theta_\nu-\theta}{2}}{\sin\frac{\theta_\nu-\theta}{2}} \right)^2,$$

oder

$$(84)\qquad M(\theta) = \sum_{\nu=0}^{n} f_\nu \left(\frac{\sin(n+1)\frac{\theta_\nu-\theta}{2}}{(n+1)\sin\frac{\theta_\nu-\theta}{2}} \right)^2.$$

Aus diesem Ausdrucke für $M(\theta)$ ersieht man sofort, daß

$$M(\theta_\nu) = f_\nu, \qquad (\nu = 0, 1, 2, \ldots n).$$

Das trigonometrische Polynom n-ter Ordnung $M(\theta)$ nimmt also an den $(n+1)$ äquidistanten Stellen

$$\theta_0 = 0, \quad \theta_1 = \frac{2\pi}{n+1}, \quad \theta_2 = 2\frac{2\pi}{n+1}, \quad \ldots \quad \theta_n = n\frac{2\pi}{n+1},$$

der Reihe nach, die Werte

$$f_0, f_1, f_2, \ldots f_n$$

an.

---

1) L. Fejér: Sur les fonctions bornées et intégrables, Comptes-Rendus, 10 décembre, 1900, und Untersuchungen über Fouriersche Reihen, Math. Annalen Bd. 58, 1904.

Die merkwürdige Interpolationsformel (84) hat, auf Grund meiner Formel (83) für das arithmetische Mittel der Fourierreihe und auf dem eben mitgeteilten Wege, Herr Dunham Jackson[1]) aufgestellt. Herr Jackson beweist auch, daß, gerade so wie die arithmetischen Mittel der Fourierreihe von $f(\theta)$

$$m_0(\theta),\ m_1(\theta),\ \ldots\ m_n(\theta),\ \ldots,$$

so auch die Interpolationspolynome von $f(\theta)$

$$M_0(\theta),\ M_1(\theta),\ \ldots\ M_n(\theta),\ \ldots$$

gleichmäßig zu $f(\theta)$ konvergieren, wenn die nach 2π periodische Funktion $f(\theta)$ im Intervalle $0 \leqq \theta \leqq 2\pi$ stetig ist.

19. Das trigonometrische Polynom n-ter Ordnung $M(\theta)$ nimmt, wie wir gesehen haben, an den Stellen $\theta_0, \theta_1, \ldots \theta_n$ die Werte f_0, $f_1, \ldots f_n$ an.

Ein trigonometrisches Polynom n-ter Ordnung ist durch seine Werte für den $(n+1)$ Stellen $\theta_0, \theta_1, \ldots \theta_n$ natürlich nicht bestimmt; es gibt vielmehr eine n-fach unendliche Schaar von trigonometrischen Kurven n-ter Ordnung, die durch die Punkte (θ_0, f_0), (θ_1, f_1), . , . (θ_n, f_n) der (θ, f)-Ebene gehen. Die Jacksonsche Formel greift nun eine ganz bestimmte trigonometrische Kurve n-ter Ordnung aus dieser n-fach unendlichen Schaar heraus. Wie kann man diese ganz bestimmte Kurve der Schaar *unabhängig von der Formel* (84) *charakterisieren?*

Die Formel (84) *zeigt, daß*

$$\frac{dM(\theta)}{d\theta} = 0, \quad \text{für} \quad \theta = \theta_0, \theta_1, \ldots \theta_n. \tag{85}$$

D. h. $M(\theta)$ *ist dasjenige trigonometrische Polynom n-ter Ordnung, welches an den Stellen* $\theta_\nu = \nu\frac{2\pi}{n+1}$, $(\nu = 0, 1, 2, \ldots n)$, *die Werte* $f_0, f_1, f_2, \ldots f_n$ *annimmt, und dessen Ableitung an diesen Stellen verschwindet*[2]).

---

1) Dunham Jackson: A formula of trigonometric interpolation, Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo, Anno 1914, 1° semestre, Tomo XXXVII, Seite 371, Adunanza del 24 Agosto 1913. — Vgl. auch im Jahresbericht der deutschen Mathematiker-Vereinigung, Bd. 22, 1913, Mitteilungen und Nachrichten, Seite 206: Göttinger Mathematische Gesellschaft, Sitzung vom 28. Oktober 1913. Hier hat Herr Georg Pólya freundlichst referiert über meine Untersuchungen bezüglich der Formel (84).

2) Es gibt nur ein einziges trigonometrisches Polynom n-ter Ordnung für diese Daten, dasjenige, welches durch die Formel (84) geliefert wird. Gäbe es

Die Jacksonsche Kurve (84) ist also die durch die Punkte (θ_0, f_0), (θ_1, f_1), ... (θ_n, f_n) gehende *„trigonometrische Treppenkurve n-ter Ordnung“* [1]).

Ich bemerke nur noch, daß die Abszissenverteilung

$$\theta_0,\ \theta_1,\ \ldots\ \theta_n, \tag{86}$$

$$\theta_\nu - \theta_{\nu-1} = \frac{2\pi}{n+1}, \qquad \nu = 1, 2, \ldots n,$$

im gewissen Sinne genau der Gaußschen Verteilung entspricht.

Betrachtet man nämlich die n-fach unendliche Schaar der trigonometrischen Kurven n-ter Ordnung, die durch die Punkte (θ_0, f_0), (θ_1, f_1) ... (θ_n, f_n) geht, so haben diese, für das Intervall $(0, 2\pi)$, alle *denselben Flächeninhalt* (der gleich $2\pi\frac{f_0+f_1+\ldots+f_n}{n+1}$ ist). Die Abszissenverteilung (86) ist durch diese Eigenschaft charakterisiert.

---

namlich noch ein zweites $M_1(\theta)$, so müßte $M_1(\theta) - M(\theta)$ für $\theta_0, \theta_1, \ldots \theta_n$ doppelt verschwinden, also $M_1(\theta) - M(\theta) \equiv 0$, $M_1(\theta) \equiv M(\theta)$. — Ich bemerke noch, daß ein solches $M(\theta)$ für den ersten Augenblick sogar als überbestimmt erscheint; sind doch an das trigonometrische Polynom n-ter Ordnung $(2n+2)$ Forderungen: $M(\theta_0) = f_0$, $M(\theta_1) = f_1$, ... $M(\theta_n) = f_n$, $M'(\theta_0) = M'(\theta_1) = \ldots = M'(\theta_n) = 0$ gestellt. Sind aber die ersten $(2n+1)$ Forderungen befriedigt, so ist die letzte: $M'(\theta_n) = 0$ von selbst befriedigt, weil für ein beliebiges trigonometrisches Polynom n-ter Ordnung $T(\theta)$ die Relation $T'(\theta_0) + T'(\theta_1) + \cdots + T'(\theta_n) = 0$ besteht.

1) Am Schlusse seiner Arbeit gibt Herr Jackson auch interessante parabolische Interpolationskurven an, die er durch die Substitution $x = \cos\theta$ erhält. Diese Kurven sind, für gerades n, Treppenparabeln, im Sinne dieser Arbeit.

Die Überführung des Cholesterins in Koprosterin.

Von

Adolf Windaus.

Vorgelegt in der Sitzung vom 24. Juni 1916 durch Herrn Wallach.

[Aus dem Allg. Chem. Laboratorium der Universität Göttingen.]

Die in der Natur so weit verbreiteten Sterine sind großenteils einfach ungesättigte sekundäre Alkohole von der Formel $C_{27}H_{46}O$, so z. B. das Sterin der höheren Tiere, das Cholesterin, das Phytosterin der Weizenkeimlinge, das Sitosterin und andere. Neben diesen finden sich vereinzelt auch Sterine, die zwei Wasserstoffatome mehr enthalten als das Cholesterin und gesättigte sekundäre Alkohole von der Formel $C_{27}H_{48}O$ darstellen, z. B. das Koprosterin aus den menschlichen Faeces und wahrscheinlich das Isocholesterin aus der Schafwolle.

Wegen ihres natürlichen Vorkommens haben diese hydrierten Cholesterine Interesse gefunden, und es ist vielfach versucht worden, das Cholesterin durch Reduktionsmittel in solche Dihydroprodukte zu verwandeln. Je nach der Art des angewandten Reduktionsmittels gelangt man hierbei zu verschiedenen Produkten, von denen indessen keines mit dem natürlich vorkommenden Koprosterin identisch ist.

Das bei diesen Versuchen zunächst erhaltene „α-Cholestanol", das anfangs sogar für identisch mit dem Koprosterin gehalten wurde[1]), gehört garnicht in die Gruppe der Dihydrocholesterine, sondern ist ein Kondensationsprodukt zwischen Chole-

1) Ber. **39**, 1155 [1906].

sterin und dem bei der Reduktion benutzten Amylalkohol und hat die Formel $C_{32}H_{56}O$[1]).

Dagegen ist das β-Cholestanol, das von Diels und Abderhalden[2]) sowie von Willstätter und Mayer[3]) erhalten wurde, ein Dihydrocholesterin. Da es bereits in der Kälte aus Cholesterin und Wasserstoff bei Anwesenheit von Palladium oder Platin entsteht, stellt es vermutlich das normale Reduktionsprodukt des Cholesterins dar. Übrigens ist es sicher verschieden von dem Koprosterin der Faeces, dagegen ist es von R. Böhm[4]) in einer abgeschlossenen Darmschlinge aufgefunden worden und ist, wie ich wiederholt habe feststellen können, in kleinen Mengen neben Koprosterin in den menschlichen Faeces vorhanden und häufig dem rohen Koprosterin beigemengt.

In der Hoffnung, die Isomerie zwischen dem β-Cholestanol und dem Koprosterin aufzuklären und die bisher vergeblich versuchte Überführung des Cholesterins in Koprosterin durchführen zu können, habe ich die Untersuchung der hydrierten Cholesterine aufgenommen.

Es lag zunächst die Möglichkeit vor, daß sich die beiden Alkohole nur durch die sterische Anordnung der sekundären Hydroxylgruppe an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom von einander unterscheiden würden, wie dies beim Borneol und Isoborneol der Fall ist; und ich habe darum versucht, ob sich die beiden Alkohole beim Erhitzen mit Alkalien in einander überführen ließen, wie Glukonsäure und Mannonsäure. Dies ist indessen nicht der Fall, vielmehr erhält man bei diesem Versuche zwei neue isomere Dihydrocholesterine, aus dem β-Cholestanol das „ε-Cholestanol", aus dem Koprosterin das „Pseudokoprosterin", zusammen also 4 verschiedene Dihydrocholesterine; von diesen unterscheiden sich je zwei nur durch die sterische Anordnung der Hydroxylgruppe und liefern daher bei der Oxydation dasselbe Keton: β- und ε-Cholestanol geben β-Cholestanon, Koprosterin und Pseudokoprosterin liefern Koprostanon.

Es wäre nun noch möglich gewesen, daß die vier isomeren Dihydrocholesterine dasselbe Kohlenstoffskelett besäßen und daß nur die Hydroxylgruppe an verschiedenen Kohlenstoffatomen haften würde. In diesem Falle hätten die beiden gesättigten Kohlenwasserstoffe, die aus dem β-Cholestanol und dem Koprosterin beim

1) Windaus und Uibrig, Ber. **46**, 2487 [1913].
2) Ber. **39**, 884 [1906].
3) Ber. **41**, 2199 [1908].
4) Bio. Z. **33**, 477 [1911].

Ersatz der Hydroxylgruppe durch Wasserstoff entstehen, identisch sein müssen.

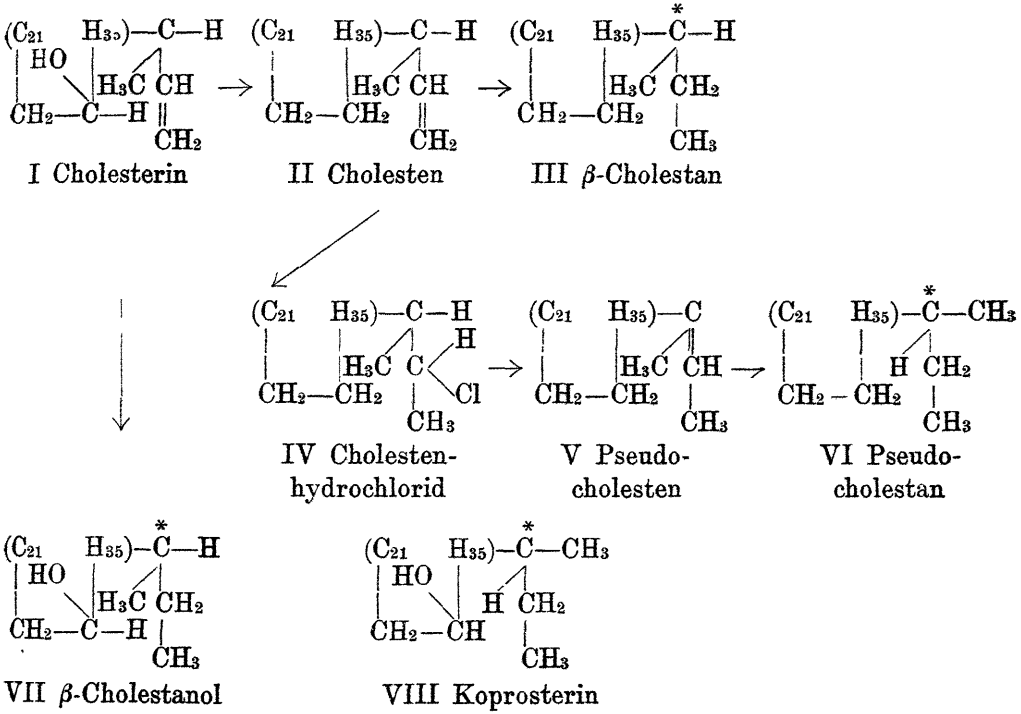
Ich habe darum aus dem Koprosterin den entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoff, das Koprostan, bereitet und festgestellt, daß er verschieden ist vom β-Cholestan, das aus dem β-(bzw. ε)-Cholestanol erhalten wird.

Dagegen ist das Koprostan überraschenderweise identisch mit einem andern schon bekannten gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{27}H_{48}$, dem Pseudocholestan von Mauthner[1]). Das Koprosterin ist also der Alkohol der Pseudocholestanreihe und die Beziehungen des Cholestans zum Pseudocholestan gewinnen dadurch besonderes Interesse.

Die Überführung des Cholesterins in Cholestan und Pseudocholestan ist Mauthner auf folgendem Wege geglückt: Durch Ersatz der Hydroxylgruppe im Cholesterin (I) durch Wasserstoff entsteht Cholesten (II), das mit Platin und Wasserstoff zu β-Cholestan (III) reduziert wird. Durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an Cholesten wird Cholestenhydrochlorid (IV) gebildet, das bei Wiederabspaltung von Chlorwasserstoff nicht Cholesten, sondern hauptsächlich Pseudocholesten (V) liefert. Zur Deutung der Isomerie zwischen Cholesten und Pseudocholesten liegt es nahe anzunehmen, daß bei der Anlagerung und Wiederabspaltung des Chlorwasserstoffs eine Verschiebung der doppelten Bindung stattfindet. Die Reduktion des Pseudocholestens mit Platin und Wasserstoff liefert an Stelle des Cholestans hauptsächlich Pseudocholestan (VI). Da bei diesem Prozeß ein asymmetrisches Kohlenstoffatom entsteht, entspricht die Bildung dieses neuen Stereoisomeren, das kein Spiegelbildisomeres des Cholestans darstellt, durchaus der Theorie. Nach dieser Annahme unterscheiden sich also Cholestan und Pseudocholestan nur durch die Anordnung eines Wasserstoffs und einer Methylgruppe an dem mit * bezeichneten asymmetrischen Kohlenstoffatom, und derselbe Unterschied besteht auch zwischen β-Cholestanol (VII) und Koprosterin (VIII).

---

1) M. **30**, 639 [1909].



I Cholesterin II Cholesten III β-Cholestan

IV Cholesten-hydrochlorid V Pseudo-cholesten VI Pseudo-cholestan

VII β-Cholestanol VIII Koprosterin

Durch die eben geschilderten Versuche ist die Isomerie zwischen Koprosterin und β-Cholestanol zwar aufgeklärt; das eigentliche Ziel der Untersuchung, die Überführung des Cholesterins in Koprosterin, aber noch nicht erreicht.

Da für diese Reduktion Natrium und Amylalkohol, sowie Platin oder Palladium und Wasserstoff, sich als ungeeignet erwiesen hatten, versuchte ich andere Reduktionsmittel, doch griffen die meisten das Cholesterin entweder nicht an oder lieferten ebenfalls β-Cholestanol.

Nach vielen vergeblichen Versuchen habe ich dann gefunden, daß die Reduktion des Cholesterins einen besonderen Verlauf nimmt, wenn man Nickel als Katalysator verwendet und den Wasserstoff bei 200° einwirken läßt. Unter diesen Bedingungen erhält man ein neues Produkt, das γ-Cholestanol, das einen ähnlichen Schmelzpunkt und ein ähnliches Drehungsvermögen besitzt wie β-Cholestanol; es unterscheidet sich aber in charakteristischer Weise dadurch vom β-Cholestanol, daß es aus verdünntem Alkohol stets krystallwasserfrei erhalten wird, während unter denselben Bedingungen das β-Cholestanol mit 1 Mol. Wasser krystallisiert.

Die Untersuchung des γ-Cholestanols hat sich äußerst schwierig gestaltet und hat wiederholt in die Irre geführt. Schließlich stellte es sich heraus, daß das γ-Cholestanol eine Additionsverbindung zwischen verschiedenen hydrierten Cholesterinen darstellt. Eine solche Additionsverbindung zwischen β-Cholestanol und Pseudokoprosterin habe ich neulich[1]) beschrieben: 1 Mol. Pseudokoprosterin (Schmelzpunkt 117°) und 1 Mol. β-Cholestanol (Schmelzpunkt 141°) vereinigen sich zu einem Halbracemat vom Schmelzpunkt 154°. Dieses Halbracemat krystallisiert ohne Krystallwasser, während β-Cholestanol 1 Mol. Krystallwasser enthält.

Das γ-Cholestanol besteht wesentlich aus diesem partiellen Racemat, häufig ist es aber noch komplizierter zusammengesetzt und enthält auch ε-Cholestanol (Schmelzpunkt 184°). Der Schmelzpunkt des γ-Cholestanols liegt bei etwa 147° und eine Trennung der drei Komponenten durch physikalische Mittel gelingt nicht.

Die Erkenntnis, daß das γ-Cholestanol ein so kompliziertes Gebilde darstellt, ist etwa auf folgendem Wege gewonnen worden. Bei dem Versuch, das γ-Cholestanol in ein Acetylderivat überzuführen, erhielt ich kein einheitliches Reaktionsprodukt, sondern ein Gemisch verschiedener Ester, aus denen sich das Acetat des β-Cholestanols als das am schwersten lösliche in reinem Zustande isolieren ließ[2]). Dieser Befund deutete darauf hin, daß entweder das γ-Cholestanol sich bei der Esterifizierung partiell in β-Cholestanol umwandle oder daß das β-Cholestanol in irgend einer Form im γ-Cholestanol vorhanden sei. Daß diese zweite Annahme die Richtige war, ergab sich aus dem Verhalten des γ-Cholestanols gegenüber Digitonin unter Bedingungen, unter welchen eine Umlagerung ausgeschlossen war.

Es stellte sich nämlich heraus, daß nur etwa 50% des γ-Cholestanols mittels Digitonin in der Kälte ausgefällt werden und daß diese Fällung ausschließlich aus dem Digitonid des β-Cholestanols besteht. Nach der Abtrennung des β-Cholestanols aus dem γ-Produkt blieb ein Rückstand, in welchem man durch Bereitung charakteristischer Derivate die Anwesenheit von Pseudokoprosterin und ε-Cholestanol sicher nachweisen konnte[3]).

---

1) Ber. 48, 861 [1915].

2) Hieraus ergibt sich, daß die Ester keine Additionsverbindungen unter einander liefern.

3) Das γ-Cholestanol enthält also drei verschiedene Dihydrocholesterine und tatsächlich gelingt es, ein Produkt mit den Eigenschaften des γ-Cholestanols zu erhalten, wenn man 2 Teile β-Cholestanol, 1 Teil ε-Cholestanol und 1 Teil Pseudokoprosterin in alkoholischer Lösung zusammenbringt.

Die Trennung des Pseudokoprosterins und des ε-Cholestanols durch fraktionierte Krystallisation ist außerordentlich schwierig, ich habe darum einen besonderen und eigenartigen Weg eingeschlagen, um das Pseudokoprosterin rein zu erhalten.

Beim Kochen mit Natriumamylat und Amylalkohol lagert sich das ε-Cholestanol zu etwa 90% in β-Cholestanol um, das Pseudokoprosterin nur zu etwa 10% in Koprosterin um. Die entstandenen Stoffe (β-Cholestanol und Koprosterin) lassen sich aber durch Digitonin ausfällen und entfernen; und das Filtrat enthält nur noch wenig ε-Cholestanol und hauptsächlich Pseudokoprosterin. Durch Wiederholung der Operation kann man das ε-Cholestanol annähernd vollständig entfernen und ein Pseudokoprosterin bereiten, das von Isomeren praktisch frei ist.

Auf diesem Wege ist es also über das γ-Cholestanol geglückt das Pseudokoprosterin aus dem Cholesterin zu erhalten, und hierdurch ist auch die Hauptaufgabe, die Überführung des Cholesterins in Koprosterin, gelöst; denn daß sich das Pseudokoprosterin partiell in Koprosterin umwandeln läßt, habe ich, wie oben erwähnt, schon früher beobachtet.

Um das Ergebnis der ganzen Arbeit aber einwandfrei zu gestalten, habe ich die früheren Versuche mit synthetischem Pseudokoprosterin wiederholt; früher hatte ich die Umlagerung mit Natriumamylat und Amylalkohol vorgenommen; dies ist aber unvorteilhaft, weil hierbei höchstens 10% des Pseudokoprosterins in Koprosterin umgewandelt werden und außerdem kleine Mengen Amylkondensationsprodukte entstehen, die das Reaktionsprodukt verunreinigen. Ich habe darum systematisch das Gleichgewicht zwischen Koprosterin und Pseudokoprosterin bei verschiedenen Temperaturen und unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel studiert und habe gefunden, daß die besten Ausbeuten an Koprosterin erzielt werden, wenn man Pseudokoprosterin mit Natriumäthylat und Alkohol im Autoklaven auf 180° erhitzt.

Aus dem Reaktionsprodukt wird das in 20% Ausbeute gebildete Koprosterin mit Digitonin ausgefällt, aus dem trockenen Digitonid mit siedendem Xylol extrahiert und nach dem Verdunsten des Xylols aus Methylalkohol umkrystallisiert. Man erhält so ein prachtvoll krystallisierendes Koprosterin, das bei 101—102° schmilzt und vollständig identisch ist mit reinem natürlichen Koprosterin.

So ist also nach jahrelanger Arbeit die Überführung des Cholesterins in Koprosterin gelungen und nunmehr das von den Bakterien im Darmkanal gebildete Produkt auch auf chemischem

Wege leicht zugänglich geworden. Unaufgeklärt und überraschend bleibt allerdings der Umstand, daß bei Verwendung verschiedener Katalysatoren und Fermente nicht identische, sondern isomere Dihydrocholesterine gebildet werden.

Der experimentelle Teil dieser Untersuchung wird in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft veröffentlicht.

Die Einwirkung des Lichtes auf die Bildung und Zersetzung der Halogenwasserstoffe.

Von

Alfred Coehn und Karl Stuckardt[1]).

Vorgelegt von G. Tammann in der Sitzung vom 20. Mai 1916.

Mit Tafel II.

Es hat sich eine Reihe von photochemischen Vorgängen auffinden lassen, welche zu von der Zeit unabhängigen stationären Endzuständen, den sogenannten „photochemischen Gleichgewichten" führen. Sie entstehen — wie die wahren thermodynamischen Gleichgewichte — aus der Gegenwirkung zweier Reaktionsgeschwindigkeiten[2]). Es sind dabei drei Fälle denkbar:

a. Nur die eine Reaktions-Richtung ist lichtempfindlich; bei ausreichender Anhäufung ihrer Produkte erfolgt die Rückbildung der Ausgangsstoffe von selbst mit solcher Geschwindigkeit, daß aus dem Gegeneinander von Licht- und Dunkelwirkung ein bestimmtes Konzentrationsverhältnis der Reaktionsprodukte beider Wege als stationärer Zustand sich einstellt. Hierher gehört die Polymerisation des Anthracens[3]). Ist bei Vorgängen dieser Art die Dunkelgeschwindigkeit unmeßbar klein, so geht die Lichtreaktion praktisch zu Ende, wie bei der Zersetzung des Ammoniaks im ultravioletten Licht[4]).

b. Beide Reaktionsrichtungen sind lichtempfindlich. Denkbar,

1) Vgl. die Dissertation von Karl Stuckardt, Göttingen, 1915.

2) Ueber die Beziehungen thermodynamischer und photochemischer Gleichgewichte vgl. A. Coehn, Jahrb. d. Radioakt. 7, 636 (1911).

3) R. Luther und F. Weigert, Zeitschr. f. physikal. Chem. 51, 297 (1905).

4) A. Coehn und G. Prigent, Zeitschr. f. Elektrochem. 20, 275 (1914).

aber bisher nicht mit Sicherheit festgestellt, ist der Fall, daß in beiden Richtungen dieselbe Wellenlänge wirksam ist.

c. In beiden Richtungen wirkt das Licht, aber mit verschiedener Wellenlänge. Hierher gehört das von Warburg und Regener[1]) untersuchte Ozon und die von Coehn und seinen Mitarbeitern untersuchten Fälle der Bildung und Zersetzung von SO_3[2]), HCl[3]), $COCl_2$[4]), H_2O[5]), CO_2[6]).

Für solche Fälle der dritten Art wird im Folgenden die Frage aufgeworfen, ob es möglich ist, die Lage des sich von beiden Seiten her im Licht einstellenden stationären Zustandes vorherzusagen, insbesondere, ob die naheliegende Antwort, daß hier die Größe der Lichtabsorption bestimmend sein muß, ausreicht.

Um möglichst einfach übersehbare Verhältnisse zu haben, wurden drei einander nahe stehende Vorgänge gewählt, bei welchen auf jeder Seite der Reaktion nur ein lichtabsorbierender Stoff vorhanden ist: die Bildung und Zersetzung der drei Halogenwasserstoffe. Der leitende Gedanke war, einerseits für jeden der drei Stoffe die in verschiedenen Spektralgebieten von beiden Seiten her sich einstellenden „Lichtgleichgewichte" festzustellen; andererseits die Größe und den Verlauf der Absorption der verwendeten Strahlenarten für HCl, HBr, HJ und — da H_2 in den betrachteten Gebieten keine Absorption zeigt — für Cl_2, Br_2, J_2 zu untersuchen; endlich die Ergebnisse dieser beiden Versuchsreihen zu einander in Beziehung zu setzen.

I. Gleichgewichtsversuche.

Eine für unsere Versuche ideale Anordnung würde durch spektrale Zerlegung erhaltenes monochromatisches Licht für die Gleichgewichts- und die Absorptionsversuche verwenden. Die Erzeugung aber eines annähernd homogenen Lichtfeldes, wie es die Gleichgewichtsversuche verlangen, durch allseitige Bestrahlung des Reaktionsgefäßes, ist auf solche Weise nicht ausführbar. So wurde für diese Versuche eine Quecksilberlampe benutzt in der früher beschriebenen Anordnung[7]). Diese Art Lampen erlaubt jetzt nach

1) E. Regener, Ann. d. Phys. **20**, 1033 (1906).
2) A. C. u. H. Becker, Zeitschr. f. physikal. Chem. **70**, 88 (1910).
3) A. C. u. A. Wassiljewa, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **42**, 3813 (1909).
4) A. C. u. H. Becker, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **43**, 130 (1910).
5) A. C. u. G. Grote, Nernst-Festschrift 1912, S. 136.
6) A. C. u. G. Sieper, Zeitschr. f. physikal. Chem. **91**, 347 (1916).
7) A. C. u. H. Becker, Zeitschr. f. physikal. Chem. **70**, 106 (1909).

Anbringung verschiedener Verbesserungen[1]) die Ausführung von Versuchen mit mehrtägiger ununterbrochener Brenndauer bei konstanter Lichtstärke. Der Abschluß der Lampe gegen die Gaede-Quecksilber-Pumpe durch zwei hintereinander geschaltete Quecksilberhähne erwies sich als so gut, daß über ein Jahr die Lampe mit der ihrer höchst erreichbaren Evakuierung entsprechenden Spannung von 25 Volt gebrannt werden konnte, ohne daß Nachevakuierung erforderlich war.

Damit stand also als Lichtquelle das durch Quarz noch hindurchgelassene Linienspektrum des Quecksilbers zur Verfügung. Da geeignete Filter im Ultraviolett fehlen, ist es nicht möglich, daraus einzelne Linien dieses Gebietes abzusondern. Um aber den geplanten Vergleich der Absorptions- und Gleichgewichtsversuche durchführen zu können, genügt es, größere Spektralgebiete abzugrenzen. Dies wurde erreicht durch Verwendung verschiedener Glassorten. Die Aufnahme der Spektren der Quarz-Quecksilberlampe mit Hilfe des Quarzspektrographen zeigte (bei einer Expositionsdauer von 35 Sekunden), daß durch geschmolzenen Quarz abgeschnitten war das Gebiet von kürzerer Wellenlänge als 220 $\mu\mu$, durch Uviolglas von kürzerer als 254 $\mu\mu$ und durch Jenaer Glas von kürzerer als 300 $\mu\mu$. Es wäre jedoch nicht einwandfrei gewesen, die Reaktionsgefäße aus den drei Glassorten anzufertigen, da bei photochemischen Gleichgewichten im Gegensatz zu den wahren thermodynamischen Gleichgewichten eine Verschiebung des Endzustandes durch katalytische Einwirkung des Materials der Gefäßwand möglich erscheint. Daher wurde für die Reaktionsgefäße in allen Fällen das gleiche Material Quarz verwendet und zwar in Form von Röhren von 0,8 cm lichter Weite und 13,5 cm Länge, also mit einem Volumen von etwa 5,5 ccm. Der Ausschluß der kürzeren Wellenlängen geschah durch Einsetzen dieser Röhrchen in etwas weitere aus Jenaer Glas oder Uviolglas.

Die Füllung der Quarzröhren mit Halogenwasserstoff erfolgte in einer Apparatur, die einer von Bodenstein[2]) benutzten ähnlich ist und in welcher vier bis neun durch Kapillaren aneinander geschmolzene Quarzröhren gleichzeitig gefüllt werden konnten (Fig. 1).

An den Entwickelungskolben A schließt sich ein mit Phosphorpentoxyd gefülltes U-Rohr B, daran vermittelst Quarz-Glasschliffes das Quarzröhrensystem C und vermittelst ebensolchen Schliffes ein T-Stück, daß einerseits über c zur Wasserstrahlpumpe,

1) A. C. u. G. Grote, l. c. A. C. u. G. Sieper, l. c.

2) M. Bodenstein, Zeitschr. f. physikal. Chem. 22, 23 (1897).

andererseits zu einem Quecksilbermanometer D führt. Um die Luft zu entfernen wurde die ganze Apparatur evakuiert, bei A elektrolytisch entwickelter Wasserstoff eingelassen und dies viermal wiederholt. In den evakuierten Apparat wurden dann durch den Hahn b etwa 100 ccm wässerige Halogenwasserstoffsäure gebracht, die den Kolben A zu $^2/_3$ füllten. Benutzt wurden die Kahlbaumschen Präparate Jodwasserstoffsäure spez. Gew. 1,96, Bromwasserstoffsäure 66 %, Chlorwasserstoffsäure chem. rein. Nach der Füllung, deren Einzelheiten in der Dissertation beschrieben sind, wurde mit dem Sauerstoffgebläse zunächst die an B angrenzende Quarzkapillare und dann weiter jedes einzelne Rohr abgeschmolzen. Sodann wurde es mittels eines Drahtes in das zentrale Quarzrohr der Quecksilberlampe gehängt.

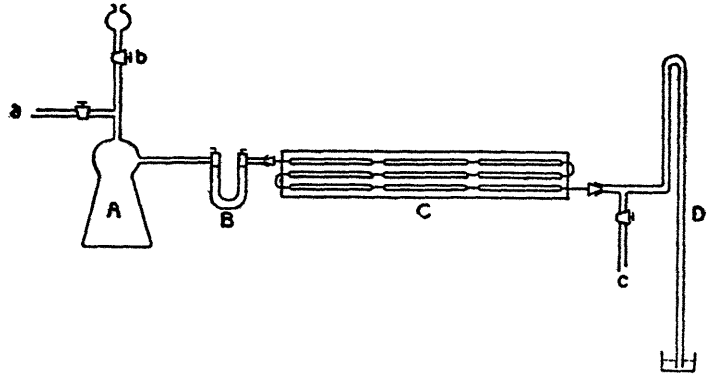


Fig. 1.

Die Wirkung der Belichtung wurde durch Titration festgestellt, nachdem zuerst die eine Kapillare unter 0,1 n Jodkaliumlösung nahe am Rohr und sodann die Spitze der anderen Kapillare abgebrochen war. Es wurde das Jod mit Natriumthiosulfat und der Halogenwasserstoff mit Barytlauge und Phenolphtaleïn bestimmt, in einzelnen Fällen auch noch volumetrisch der Wasserstoff.

Jodwasserstoff.

Bekannt ist, daß Jodwasserstoff im Licht zersetzt wird[1]). Die entgegengesetzte Reaktion ist nicht bemerkt worden und Lemoine teilt ausdrücklich mit[2]), daß durch die Wirkung des Sonnenlichtes eine Vereinigung von Wasserstoff und Jod nicht erfolgt. Es

1) Tyndall, Chem. News 18, 266 (1865). M. Bodenstein, Zeitschr. f. physikal. Chem. 22, 23 (1897).

2) Lemoine, Compt. rend. 85, 144 (1877).

handelte sich also zunächst darum, qualitativ eine solche Vereinigung in dem zur Verfügung stehenden Strahlengebiet festzustellen. Zu diesem Zweck wurde in den Reaktionsmantel einer doppelwandigen Quarz-Quecksilberlampe[1]) etwas Jod eingebracht und elektrolytisch entwickelter Wasserstoff darüber geleitet. Nach Verdrängung der Luft wurde die Lampe gezündet und die Sperrflüssigkeit aus blauer Lakmuslösung zeigte bereits nach kurzer Belichtungszeit durch Farbenumschlag die Bildung der Jodwasserstoffsäure an. Die Reaktion ist in dieser Form als einfacher photochemischer Vorlesungsversuch geeignet; zur besseren Erkennung des Farbenumschlages läßt man den Joddampf vor der Sperrflüssigkeit durch Kühlung sich kondensieren. Nach dieser qualitativen Feststellung konnten die Gleichgewichtsversuche in den drei zur Verfügung stehenden Spektralgebieten in Angriff genommen werden.

In Quarzglas.

Für die Zersetzungsversuche wurden die Quarzröhren in Anordnung der Figur 1 gefüllt. Da die käufliche Jodwasserstoffsäure immer etwas zersetzt ist, wurde zur Bindung etwa vorhandenen Joddampfes noch Asbestwolle mit rotem Phosphor vorgelegt. Tabelle 1 enthält die Ergebnisse. Spalte IVa und b geben die gefundenen Mengen Jod und Jodwasserstoff in ccm von 0° und 760 mm Druck. Die in Spalte V verzeichnete Zersetzung ergibt sich zu $x = \frac{2 v_{J_2}}{2 v_{J_2} + v_{HJ}}$.

Tabelle 1. Versuche in Quarzglas.

a) Zersetzung.

I	II	III		IVa	IVb	V
No.	Dauer der Belichtung in Min.	Druck beim Abschmelzen	Temp.	Gefundene Mengen Jod v_{J_2}	Jodwasserstoff v_{HJ}	Zersetzung x
1	2	739,5	14,0	1,178	2,767	0,4603
2	4	„	„	1,748	1,034	0,7717
3	10	„	„	2,245	0,3635	0,9251
4	15	„	„	2,012	0,4281	0,9038
5	15	„	„	2,100	0,3231	0,9286
6	15	749,0	13,2	2,232	0,3231	0,9325
7	80	739,5	14,0	2,553	0,420	0,9240
8	30	„	„	2,148	0,4038	0,9141
9	30	„	„	2,520	0,4119	0,9244
10	60	749,0	13,2	2,277	0,3392	0,9307

Zersetzung im Mittel aus (3 bis 10): 0,9229

In 10 Minuten ist also der Endzustand sicher erreicht.

1) Beschrieben bei Coehn und Prigent, Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 275 (1914).

Bei den Bildungsversuchen sollte in entsprechender Weise von einem äquivalenten Gemisch von Wasserstoff und Jod ausgegangen werden. Ein solches konnte auf einfache Weise dadurch erhalten werden, daß man eines der mit Jodwasserstoff gefüllten Röhrchen vor einer gewöhnlichen Heraeusschen Quarzlampe eine Stunde lang bei Zimmertemperatur belichtete. Durch Abscheidung von Jod wird das System inhomogen und die Zersetzung geht praktisch zu Ende, was durch besondere Versuche festgestellt wurde. Die Ergebnisse der Bildungsversuche enthält Tabelle 1b. Der Wert für die Bildung in Spalte V ergibt sich aus $y = \frac{v_{HJ}}{2v_{J_2} + v_{HJ}}$.

b) Bildung.

I	II	III	IV a	IV b	V Bildung: y
1	60	750,5 13,2	2,209	0,3866	0,0804
2	60	739,5 14,0	2,409	0,3734	0,0719
		y im Mittel:			0,0761

Es wird also in dem durch Quarz hindurchgelassenen Lichte von beiden Seiten her der gleiche Endzustand erreicht: die Zersetzung schreitet fort bis zu 92,3 %, die Bildung bis zu 7,6 %.

In Uviolglas.

Aus dem früher (Seite 101) dargelegten Grunde und dem weiteren, daß auf die eben beschriebene Weise das äquivalente Gemisch von Wasserstoff und Jod sich sehr bequem erhalten ließ, wurden auch für die Versuche mit Uviolglas Quarzröhrchen verwendet und nach der Füllung in einer Hülle aus Uviolglas wie vorher belichtet. Die Ergebnisse gibt Tabelle 2. Den Gang der Zersetzung stellt außerdem Figur 2 dar. (Siehe folgende Seite.)

Man erkennt, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit durch das Uviolglas stark herabgesetzt ist: Während in Quarz der Endzustand bereits in wenigen Minuten erreicht ist, steigt die Zersetzung hier auch nach 32 Stunden noch sehr deutlich an. Zugleich ersieht man aus den Bildungsversuchen, daß der Endzustand gegenüber dem in Quarz stark verschoben ist: es kann nicht zweifelhaft sein, daß er bei 100 % Zersetzung liegt.

Tabelle 2.

Zersetzung und Bildung von Jodwasserstoff im Uviolrohr.

b = 749,0 mm, t = 13,2° bei Füllung.

a) Zersetzung.

I	II	IIIa	IIIb	IV
Nr.	Belichtungszeit in Std.	Gefundene Mengen: Jod V_{J_2}	Gefundene Mengen: Jodwasserst. V_{HJ}	Zersetzung x
1	1	0,578	4,318	0,2112
2	3	0,782	3,425	0,3134
3	6	1,348	3,094	0,4656
4	9	1,567	2,439	0,5623
5	32	1,915	0,5004	0,8844

b) Bildung.

1	10	2,652	—	keine
2	30	2,358	—	Bildung

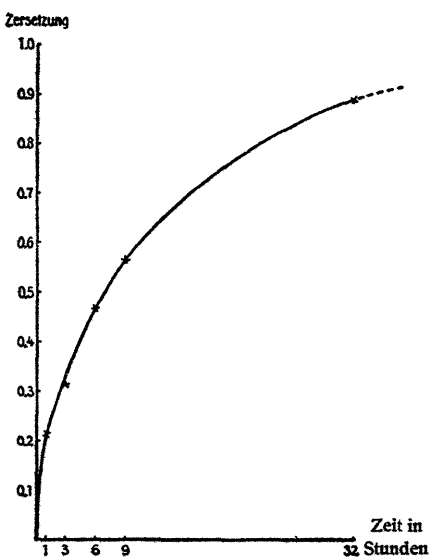


Fig. 2.

In Glas.

Die Belichtung der wie vorher gefüllten Quarzröhrchen in einer Hülle aus Jenaer Glas führte zu folgendem Ergebnis:

Tabelle 3.

Zersetzung und Bildung von Jodwasserstoff in Glas.

$b = 750{,}5$ mm, $t = 12{,}2^0$.

a) Zersetzung.

I	II	IIIa	IIIb	IV
Nr.	Belichtungszeit in Std.	Gefundene Menge V_{J_2}	V_{HJ}	Zersetzung x
1	7	0,239	4,938	0,0823
2	17	0,582	4,254	0,2148

b) Bildung.

1	15	3,497	—	keine Bildung

Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist gegenüber der in Uviolglas weiter stark herabgesetzt, der Endzustand ist aber als der gleiche wie dort zu erkennen: keine Bildung, 100 % Zersetzung. Es sei noch besonders darauf hingewiesen, daß schon mit der nach 7 Stunden sich einstellenden Zersetzung von 8 % und erst recht mit der nach 17 Stunden festgestellten von 21,5 % das thermische Gleichgewicht weit überschritten ist; es liegt für die in dem zentralen Belichtungsrohr der Lampe herrschende mittlere Temperatur von 270° bei 6,2 % Zersetzung[1]). Außerdem würde nach Bodenstein[2]) eine rein thermische Wirkung auf ein homogenes System von HJ, H_2, J_2 bei 270° in den angegebenen Zeiten noch nicht zu bemerken sein.

Bromwasserstoff.

Nach Berthelot[3]) bewirkt Einwirkung des Sonnenlichts auf in Glasröhren eingeschlossenes Bromwasserstoffgas auch nach fünfzig Tagen keine Aenderung, ein Ergebnis, das für trockenes und von

1) W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 687 (1909).
2) M. Bodenstein, Zeitschr. f. physikal. Chem. **13**, 94 (1894).
3) M. Berthelot, Ann. chem. phys. **21**, 206 (1900).

Sauerstoff freies Gas von Richardson[1]) bestätigt wurde. Smits und Aten[2]) teilen die qualitative Beobachtung mit, daß durch ultraviolettes Licht Bromwasserstoff zersetzt wird.

Eine Bemerkung über die Bildung des Bromwasserstoffs findet sich bei Kastle und Beathy[3]), die bei 100° eine geringe, bei 196° eine starke Vereinigung der Komponenten im Sonnenlicht gefunden haben.

In Quarzglas.

Die Zersetzung des Bromwasserstoffs verläuft unter gleichen Versuchsbedingungen mit bedeutend geringerer Geschwindigkeit als die des Jodwasserstoffs. Die Versuche zur Erreichung des Gleichgewichts konnten daher zugleich benutzt werden, um die Abhängigkeit der Zersetzung von der Belichtungszeit zu verfolgen. Die drei Versuchsreihen der Tabelle 4 enthalten die Ergebnisse; Fig. 3 stellt den Gang der Reaktion graphisch dar.

Tabelle 4.

1. Reihe, b = 752,0 mm, t = 19.0°				2. Reihe, b und t nicht beobachtet (wie in 1 u. 3, Atm. Dr. u. Zimmert.)			
I	IIa	IIb	III	I	IIa	IIb	III
Zeit in Min.	V_{Br_2}	V_{HBr}	Zers.	Zeit in Min.	V_{Br_2}	V_{HBr}	Zers.
5	1,270	3,069	0,4528	5	0,9587	2,754	0,4105
15	1,840	1,131	0,7649	15	2,566	1,074	0,7447
30	2,488	0,5735	0,8967	30	2,159	0,420	0,9113
45	2,393	0,2746	0,9457	45	2,554	0,250	0,9533
60	2,441	0,1454	0,9711	60	2,327	0,0727	0,9846
120	2,367	0,0808	0,9853	120	2,327	0,008	0,9983
180	2,488	0,0727	0,9856	180	2,027	0,0646	0,9843

1) Richardson, Journ. chem. soc. **51**, 801 (1887).
2) Smits und Aten, Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 264 (1910).
3) Kastle und Beathy, Americ. chem. Journ. **20**, 159 (1898).

Tabelle 4 (Fortsetzung).

3. Reihe b = 759,0 mm, t = 12.0°				Mittel aus den drei Reihen	
I	IIa	IIb	III	I	II
Zeit in Min.	V_{Br_2}	V_{HBr}	Zers.	Zeit in Minuten	Zersetzung im Mittel
5	0,9752	2,908	0,4024	5	0,4219
15	1,824	1,422	0,7195	15	0,7430
35	2,490	0,6542	0,8839	30	0,8973
45	2,226	0,3473	0,9276	45	0,9422
50	2,490	0,1858	0,9641	60	0,9733
120	2,327	0,0727	0,9843	120	0,9894
180	2,300	0	1,0	180	0,9900

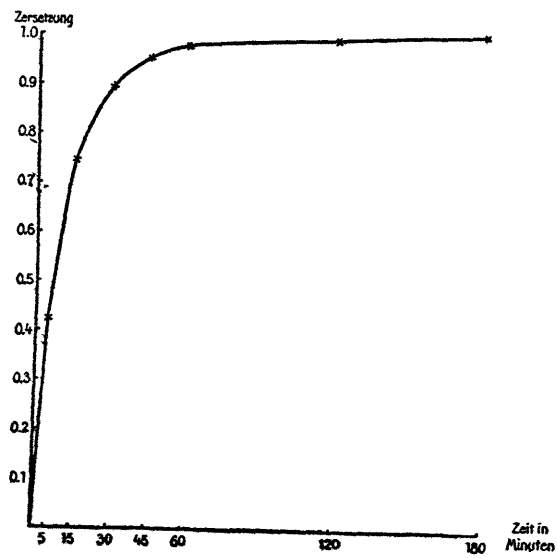


Fig. 3.

Der Verlauf ist unter den eingehaltenen Bedingungen zur Entfernung des Luftsauerstoffs gut reproduzierbar: die drei Versuchsreihen fallen zusammen. Eine Bildung von Bromwasserstoff erfolgt nicht, wie die bis zu 100 % fortschreitende Zersetzung zeigt. Die Kontrollversuche der Tabelle 5 zeigen, daß der Zustand vollständiger Zersetzung in vier Stunden stets sicher erreicht ist. (Die Abweichung des Versuches 1 liegt innerhalb der Fehlergrenzen).

Tabelle 5.

Belichtung von Bromwasserstoff vier Stunden lang.
b = 751,5 mm, t = 14,0° bei Füllung.

I	IIa	IIb	III
Nr.	V_{Br_2}	V_{HBr}	Zersetzung
1	2,446	0,0404	0,9918
2	2,394	0	1,0
3	2,364	0	1,0
4	2,781	0	1,0

In Uviolglas.

Die Schwierigkeit der Herstellung eines äquivalenten Gemisches von Brom und Wasserstoff konnte hier auf demselben Wege umgangen werden, wie bei Jod und Wasserstoff: durch Belichtung in Quarzröhren wurde Bromwasserstoff quantitativ zerlegt. Die Zersetzungs- und Bildungsversuche in Quarzröhren, die von Uviolglas umhüllt waren, lieferten die in Tabelle 6 verzeichneten Ergebnisse.

Tabelle 6.

Zersetzung und Bildung von Bromwasserstoff in Uviolglas.
(Füllung bei Atm. Druck u. Zimmertemperatur.)

Zersetzung				Bildung			
I	IIa	IIb	III	I	IIa	IIb	III
Zeit in Std.	V_{Br_2}	V_{HBr}	Zers.	Zeit in Std.	V_{Br_2}	V_{HBr}	Bildung
4	0,0366	4,685	0,0154	4	2,099	0,5654	0,1187
8	0,0878	4,483	0,0377	10	2,050	1,147	0,2186
20	0,125	4,006	0,0587				

Man erkennt, daß jetzt, nach Ausschaltung der Wellenlängen unterhalb 254 $\mu\mu$ eine Tendenz zur Bildung auftritt, die diejenige zur Zersetzung sogar übertrifft. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist aber in den längeren Wellen so klein, daß von der Erreichung des Gleichgewichtes abgesehen wurde. Aus den erhaltenen Zahlen läßt

sich schließen, daß der stationäre Endzustand bei ungefähr 20 % Zersetzung sich einstellen wird.

In Glas.

Die Ausschaltung der Wellenlängen unterhalb 300 $\mu\mu$ bei Ersetzung der Uviolglashülle durch eine solche aus Jenaer Glas ergab folgende Werte für die Bildung und Zersetzung.

Tabelle 7.

Zersetzung und Bildung von Bromwasserstoff in Glas.
(Füllung bei Atm. Druck u. Zimmer-Temperatur.)

a) Zersetzung		b) Bildung			
I	II	I	IIa	IIb	III
Zeit in Std.	Zers.	Zeit in Std.	V_{Br_2}	V_{HBr}	Bildung
4	Keine	5	2,350	1,090	0,1983
8	Zersetzung	14	1,433	1,914	0,4004

Es tritt also überhaupt keine Zersetzung mehr ein; die gegenüber der Wirkung in Uviolglas gesteigerte Vereinigungsgeschwindigkeit führt zu 100 % Bildung. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den oben angeführten bei Belichtung mit Sonnenlicht gefundenen von Richardson einerseits und Kastle und Beathy andrerseits.

Wir gelangen also bei Bromwasserstoff durch stufenweise Ausschaltung der kürzesten Wellenlängen von dem Endzustande quantitativer Zersetzung in die Elemente über Endzustände, in welchen die Verbindung neben den Elementen besteht, zu einem Endzustande, der nur die Verbindung enthält.

Chlorwasserstoff.

Ueber die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff im Licht liegt seit der Arbeit von Bunsen und Roscoe eine umfangreiche Literatur vor[1]). Die Reaktionsgeschwindigkeit im homogenen System ist von Bodenstein und Dux[2]) untersucht worden.

1) Vgl. A. Coehn, Photochemische Vorgänge in Gasen, Jahrb. d. Radioaktivität und Elektronik 7, 577 (1911).

2) M. Bodenstein und Dux, Zeitschr. f. physikal. Chem. 85, 297 (1913).

Die Tatsache, daß unter der Einwirkung des Lichts auch die entgegengesetzte Reaktion stattfindet, wurde von Coehn und Wassiljewa[1]) festgestellt. In dem durch Quarz hindurchgelassenen Teil des Ultraviolett ließ sich eine Zersetzung bis zu 0,25 % nachweisen.

In Quarzglas.

Der genannte Wert war an langsam strömendem Chlorwasserstoffgas ermittelt worden; die Möglichkeit, daß er nur eine untere Grenze darstellte, sollte jetzt geprüft werden, indem in der gleichen Anordnung wie bei den anderen Halogenwasserstoffen ruhendes Gas belichtet wurde. Die Zersetzungsversuche lieferten folgendes Ergebnis.

Tabelle 8.

Chlorwasserstoffzersetzung in Quarzglas.

Nr.	Zeit in Min.	V_{Cl_2}	V_{HCl}	Zersetzung x
1	10	0,0117	4,749	0,004903
2	15	0,010	4,693	0,004244
3	60	0,011	5,379	0,00432
4	60	0,0117	5,040	0,00461
5	120	0,0117	4,677	0,004966
6	360	0.0117	4,701	0,00494
			Mittel x =	0,004664

Man erkennt, daß der — vermutlich schon nach wenigen Sekunden sich einstellende — Endzustand von 10 bis 360 Minuten sich nicht mehr ändert. Von der Erreichung des „photochemischen Gleichgewichts“ von der Gegenseite konnte in diesem Falle abgesehen werden.

In Uviolglas und Glas.

Daß in Uviolglas und Glas keine Zersetzung des Chlorwasserstoffs erfolgt, ist bereits von Coehn und Wassiljewa festgestellt worden. Der Endzustand liegt also hier bei 100 % Bildung.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse des ersten Teils der Arbeit bietet die folgende Tabelle, in der für die benutzten Spektralgebiete die Gleichgewichte (Dauer ∞) und die Zeiten, in denen sie erreicht werden, angegeben sind. Die experimentell festge-

1) A. Coehn und A. Wassiljewa, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 42, 3183 (1909).

stellten Gleichgewichtswerte sind vor den extrapolierten im Druck hervorgehoben.

	In Quarzglas $\lambda > 220\ \mu\mu$				In Uviolglas $\lambda > 254\ \mu\mu$				In Jenaer Glas $\lambda > 300\ \mu\mu$			
	Dauer	Bildung	Dauer	Zers.	Dauer	Bildung	Dauer	Zers.	Dauer	Bildung	Dauer	Zers.
HJ	∞ (> 10 Min.)	**7,6 %**	∞ (> 10 Min.)	**92,3 %**	10 St.	0 %	3 St.	31,34 %	15 St.	0 %	7 St.	8,8 %
					30 St.	0 %	6 St.	46,56 %			17 St.	21,48 %
							9 St.	56,23 %				
							32 St.	88,44 %				
					∞	**0 %**	∞	100 %	∞	**0 %**	∞	100 %
HBr	∞ (> 4 Std.)	**0 %**	∞ > (4 Std.)	**100 %**	4 St.	11,87 %	4 St.	1,54 %	5 St.	19,83 %	4 St.	0 %
					10 St.	21,86 %	8 St.	3,77 %	14 St.	40,04 %	8 St.	0 %
							20 St.	5,87 %				
					∞	ca. 80 %	∞	ca. 20 %	∞	100 %	∞	**0 %**
HCl	∞ (> ?)	99,58 %	∞ > (5 Min.)	**0,42 %**	∞	100 %	∞	**0 %**	∞	100 %	∞	**0 %**

II. Absorptionsmessungen.

In den gleichen Strahlengebieten, deren chemische Einwirkung im ersten Teil untersucht worden ist, sollten die Absorptionen der lichtempfindlichen Stoffe festgestellt werden.

Für die Lichtabsorption der Halogenwasserstoffe liegen in der Literatur keine näheren Angaben vor. Alle drei Gase sind farblos; Absorption ist also nur im Ultraviolett zu erwarten.

Ueber die Absorption der Halogene selbst sind ausführliche Angaben vorhanden. Sie sind wiedergegeben in einer Arbeit von Liveing und Dewar[1]). Da hier aber Angaben über die absorbierenden Schichtdicken fehlen und wir solcher für die späteren Betrachtungen bedurften, so wurden auch die Absorptionen der Halogene erneut festgestellt.

Die Versuchsbedingungen für die Absorptionsmessungen wurden möglichst denen für die Gleichgewichtsversuche angepaßt. Als Lichtquelle wurde demgemäß auch hier eine Quarzlampe benutzt, deren Strahlengebiet durch Schirme aus Uviolglas und Jenaer Glas begrenzt werden konnte. Der benutzte Quarzspektograph[2]) von Schmidt und Haensch umfaßte, wenn die Wellenlänge von 220 $\mu\mu$ als kürzeste eingestellt war, das Bereich bis 366 $\mu\mu$. Die Linien des Quecksilberspektrums wurden durch Ueberphotographieren des Cadmium-Funken-Spektrums identifiziert.

Als Absorptionsgefäße wurden 10 und 100 cm lange Glasröhren benutzt, auf deren abgeschliffene Enden Quarzplatten mit Paraffin aufgekittet waren. Ein seitlicher Ansatz führte zur Füllungsapparatur, welche mit geringen Abänderungen der für die Gleichgewichtsversuche verwendeten (Fig. 1) entsprach. Für die Einzelheiten der Füllung sei auf die Dissertation verwiesen. Chlor und Brom wurden bei Zimmertemperatur eingefüllt, die Variation der absorbierenden Mengen geschah durch Aenderung des Druckes; die Mengen wurden auf gleichen Druck und verschiedene Schichtdicken umgerechnet. Voraussetzung dafür ist, daß hier das Beersche Gesetz gilt $J = J_0 e^{-kpd}$, d. h. daß die Absorption bei Konstanz des Produktes $p \cdot d$, Druck $\times$ Schichtdicke, unabhängig von einer Aenderung seiner Faktoren ist. Messungen von Ångstroem[3]) an Kohlensäure, Liveing und Dewar[4]) und Warburg[5]) an komprimiertem

1) Liveing und Dewar, Chem. News 47, 121 (1883).

2) Für die freundliche Ueberlassung des Quarzspektographen sei auch an dieser Stelle dem früheren Direktor des Landwirtschaftlichen Instituts der Universität, Herrn Geheimrat Tollens, und dem jetzigen Direktor, Herrn Prof. Ehrenberg, bestens gedankt.

3) Annalen der Physik, 6, 163 (1901). 4) Proc. Roy. Soc. 46, 222 (1889).

5) Sitzungsber. d. Königl. Preuß. Akad. d. Wiss. 1915, 230.

Sauerstoff zeigten Abweichungen vom Beerschen Gesetz, bei andern Gasen, von Eva von Bahr [1]) untersucht, zeigte sich Uebereinstimmung. Durch besonderen Versuch konnte gezeigt werden, daß die Absorption von Chlor von 100 cm Schichtdicke bei 1/10 Atm. die gleiche ist wie von 10 cm und 1 Atmosphäre. In den kleinen Grenzen, in denen der Druck bei den vorliegenden Messungen variiert wurde, erscheint deshalb die Umrechnung von Absorptionen von gleicher Schichtdicke und verschiedenem Druck in solche von gleichem Druck und verschiedener Schichtdicke berechtigt.

Zur Absorptionsbestimmung von Jod konnten die beschriebenen Röhren mit Paraffinkittung nicht verwendet werden, da die Bestimmung oberhalb des Siedepunktes des Jods (180°) erfolgen muß. An ihre Stelle trat ein 10 cm langes Quarzrohr von 1,5 cm lichter Weite mit angeschmolzenen planparallelen Platten aus geschmolzenem Quarzglas (da Bergkristallplatten sich nicht erhitzen lassen) an den Enden. Durch einen Ansatz wurde eine durch Wägen bestimmte Menge Jod in dieses Quarzrohr einsublimiert und nach Evakuieren mit der Wasserstrahlpumpe an dem Ansatz abgeschmolzen. Zur Absorptionsmessung wurde das Rohr in einen elektrischen Ofen mit zwei seitlichen Oeffnungen gebracht, die als Eintritts- und Austrittsöffnung für die das Absorptionsrohr durchlaufenden Strahlen dienten. Die Temperatur an dem Reaktionsrohr war bei der Absorptionsmessung etwa 240°, dieselbe Temperatur, die in der verwendeten Quarzquecksilberlampe bei den Gleichgewichtsversuchen herrscht.

Während also die Absorption von Chlor und Brom bei Zimmertemperatur bestimmt wurde, geschah dies für Jod bei 240°. Eine Aenderung der Absorption mit der Temperatur ist nur zu erwarten wenn molekulare Umwandlungen eintreten. Die bei Jod allein in Betracht kommende, die Dissoziation in die Atome, wird erst bei 500° merklich. In einigen Fällen wurden die Absorptionen bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Bei $^1/_{25}$ Atm. Druck erwies sich die Absorption einer 10 cm langen Schicht von Jodwasserstoff bei Zimmertemperatur identisch mit der bei 240°. Dasselbe gilt für Chlor. Unter höherem Druck (1 Atm.) aber zeigte sich bei Chlor in einer 10 cm langen Schicht ein Einfluß der Erwärmung auf 240° auf die Absorption. Es verschwand dann bei mehrfach wiederholtem Versuch die letzte, ohnehin nur noch schwach sichtbare Linie von 280 $\mu\mu$ und die Absorptionsbande verbreiterte sich bis zur nächsten Linie 276 $\mu\mu$. Es erfährt hier also mit wachsender Anzahl absorbierender Moleküle die Absorption bei höherer

1) Ann. d. Phys. **33**, 585 (1910).

Temperatur eine wenn auch geringe Aenderung. Von Anbringen einer Korrektion bei den Absorptionen von Jod in größeren Schichtdicken wurde abgesehen.

Die Ergebnisse der Absorptionsmessungen enthält die beiliegende Spektraltafel. Die folgende Tabelle verzeichnet neben jeder untersuchten Schichtdicke d die letzte noch sichtbar gebliebene Quecksilberlinie. Da die Angaben dazu dienen sollen, die Verhältnisse bei den Gleichgewichtsversuchen zu erklären, werden die Absorptionen von Chlor, Brom, Jod verglichen mit denen für doppelt so großes Volumen der Halogenwasserstoffe.

Tabelle 9.

Jodwasserstoff p = 1 Atm.		Bromwasserstoff p = 1 Atm.		Chlorwasserstoff p = 1 Atm.	
d in cm	λ in $\mu\mu$	d	λ	d	λ
0,4	254	0,4	226	0,4	220
0,8	265	0,8	230	0,8	222
2	276	2	235	2	222
10	297	10	245	10	222
50	334	50	254	50	
100	334	100	264	100	

Jod p = $^1/_2$ Atm.		Brom p = $^1/_2$ Atm.			Chlor p = $^1/_2$ Atm.		
d	λ	d	λ_1	λ_2	d	λ_1	λ_2
0,4	224	0,4	220		0,4	344	344
0,8	226	0,8	222	366	0,8	334	350
2	230	10	230	339	2	313	366
5	248	20	238	334	10	289	
7,5	280	30	246	334	20	280	
10	289	50	280	334	50	270	
20	313				100	265	
30	334						
60	366						

Die Ergebnisse sind graphisch dargestellt in Fig. 4, die Schicht-

dicken als Ordinaten, die die Absorptionsgrenze bezeichnenden letzten nicht ausgelöschten Quecksilberlinien als Abscissen.

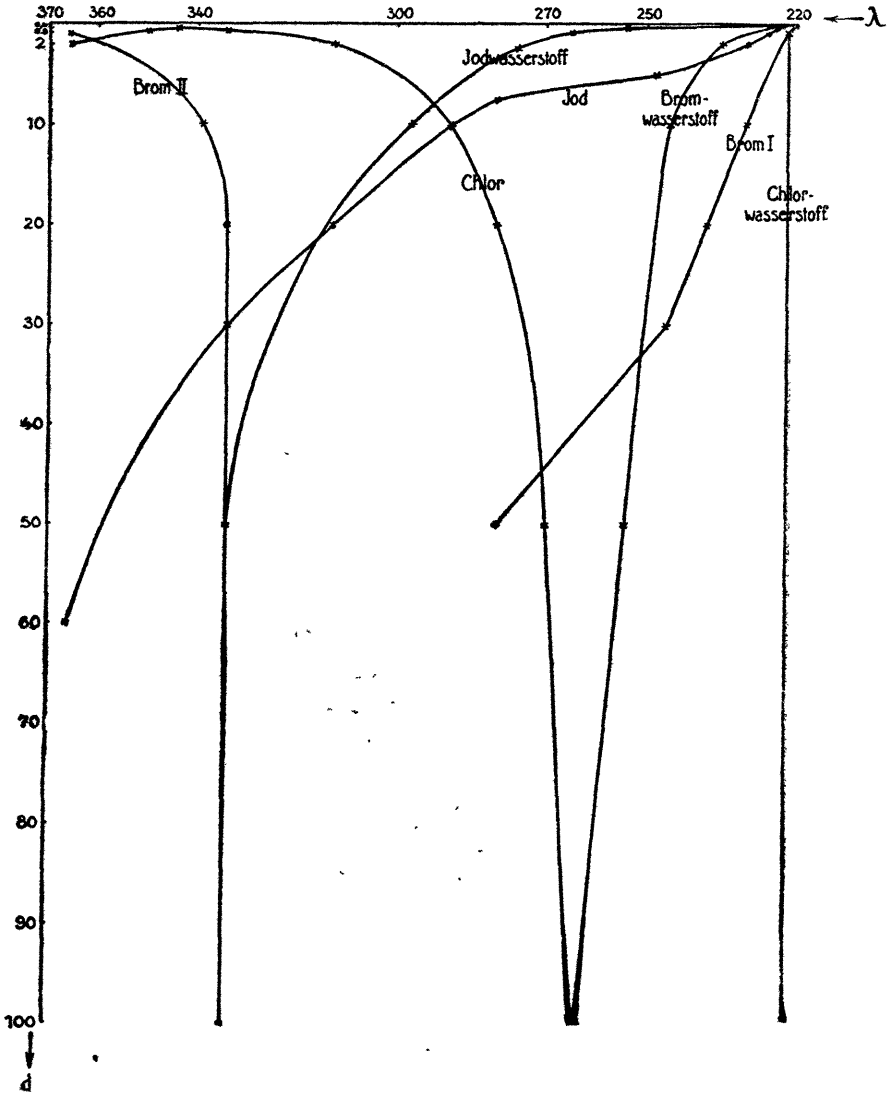


Fig. 4.

Im einzelnen sei über die gefundenen Absorptionen bemerkt: Bei Jodwasserstoff ist in 50 cm-Schicht die Absorption bereits dieselbe wie in 100 cm. Jodwasserstoff absorbiert also nur die Wellenlängen unterhalb 334 $\mu\mu$. Die Absorption von Bromwasserstoff

scheint in 100 cm-Schicht dem Absorptionsbanden-Ende ebenfalls sehr nahe gekommen zu sein, und die Absorption von Chlorwasserstoff liegt bei der kleinsten bis zur größten untersuchten Schichtdicke konstant bei den letzten von Quarz durchgelassenen Wellenlängen 222—220 $\mu\mu$.

Die Absorptionsbande von Jod ist bedeutend breiter als die von Jodwasserstoff und auch die von Brom wird breiter als die von Bromwasserstoff. Daß die Absorptionskurve des Jods eine Ausbiegung zeigt, liegt daran, daß die Linie 254 $\mu\mu$, die intensivste des Quecksilber-Spektrums, noch nicht ausgelöscht ist, während die benachbarten schwächeren dies schon sind, so daß zwischen 5 cm und 7.5 cm, wo dann auch 254 $\mu\mu$ ausgelöscht ist, ein Ansteigen eintritt, während die Kurve nachher normal verläuft. Eine selektive Absorption ist jedoch hier nicht anzunehmen, vielmehr ist dieses Verhalten sicher nur eine Folge der Wahl der Lichtquelle, da bei Spektren mit gleichmäßig verteilter Intensität ein solches Verhalten nicht gut denkbar wäre.

Die Absorptionskurve von Brom bricht so früh ab, weil es nicht möglich war, das 100 cm lange Rohr mit höherem als 190 mm Druck zu füllen, wozu höhere Temperatur als die erreichte von 23° nötig gewesen wäre, was die Paraffinkittung nicht zuließ.

Die Kurve von Chlor endlich besitzt bei 344 $\mu\mu$ ein Absorptionsmaximum, das schon Liveing und Dewar in größeren Grenzen vorausgesagt hatten.

Aus den mit Quarzgefäßen erhaltenen Absorptionskurven der untersuchten Stoffe läßt sich auch die Abhängigkeit der Absorption in Uviolglas und Glas von der Schichtdicke entnehmen. Man hat zu beachten, daß die Stoffe, die ultraviolette Endabsorption besitzen, dann nicht mehr von 220 $\mu\mu$, der Durchlässigkeitsgrenze des Quarzes, sondern von 254 $\mu\mu$ und 300 $\mu\mu$, den Durchlässigkeitsgrenzen des Uviolglases und Glases an absorbieren. Die absorbierenden Schichten sind dann von der Projektion des Kurvenpunktes auf die Ordinatenachse zu rechnen, dessen Abszisse 254 $\mu\mu$ beziehungsweise 300 $\mu\mu$ entspricht. Man findet auf diese Weise für die Halogenwasserstoffe, daß Jodwasserstoff schwächer in Uviolglas absorbiert als in Quarz, und in Glas noch schwächer als in Uviolglas, Bromwasserstoff nur noch schwach in Uviolglas, überhaupt nicht mehr in Glas, und Chlorwasserstoff nur in Quarz, nicht mehr in Uviolglas und Glas. Von den Halogenen absorbiert Jod schwächer in Uviolglas und Glas als in Quarz, Brom in Uviolglas und Glas in der äußersten Ultraviolettabsorptionsbande schwächer als in Quarz und Chlor absorbiert in Uviolglas ebenso wie in

Quarz, während in Glas sich die Absorption bei größeren Schichten ändern wird, da dann die Durchlässigkeitsgrenze des Glases die Absorptionskurve schneidet.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Absorptionsgrenze von Bromwasserstoff (264 $\mu\mu$) einen mittleren Wert einnimmt zwischen der von Jodwasserstoff (334 $\mu\mu$) und von Chlorwasserstoff (222 $\mu\mu$). Man kann allgemein für die gefundenen Absorptionen sagen, daß nicht allein für die Halogene von Chlor zu Jod, sondern auch für die Halogenwasserstoffe von Chlorwasserstoff zu Jodwasserstoff eine Bathochromie, eine Verschiebung des Absorptionsstreifens nach längeren Wellen hin eintritt.

Bemerkenswert ist ferner das Zusammenfallen der Absorptionsgrenzen von Chlor und Bromwasserstoff bei 265 $\mu\mu$ einerseits, sowie das der im Molekulargewicht nächst höheren entsprechenden Brom und Jodwasserstoff bei 334 $\mu\mu$ andererseits.

Die Betrachtung der Absorptionskurven läßt zwei verschiedene Typen erkennen: solche, die steil abfallen, die also in nicht allzugroßer Schicht die Grenzen der Absorptionsbande erreichen und bei weiterer Steigerung der Schichtdicke unverändert bleiben, und solche, die flach abfallen und deren Absorptionsgrenzen bei größeren Schichtdicken noch nicht erkennbar sind. Zu der ersten Gruppe gehören die Absorptionskurven der drei Halogenwasserstoffe, der Kurvenast der Absorptionskurve des Chlors mit der Absorptionsgrenze 265 $\mu\mu$ im Ultraviolett, sowie der Ast der zweiten Absorptionskurve des Broms mit der Absorptionsgrenze 334 $\mu\mu$ im Ultraviolett. Zu der zweiten Gruppe müssen dagegen gerechnet werden die Absorptionskurve des Broms im äußersten Ultraviolett, sowie die des Jods im Ultraviolett. Die Wichtigkeit dieser Unterscheidung wird im folgenden klar.

III. Absorptionsverlauf und Lage der Gleichgewichte.

Der Satz von Grotthus, daß nur absorbierte Strahlung photochemisch wirksam sein kann, gibt eine für den photochemischen Umsatz notwendige aber nicht hinreichende Bedingung: es gibt farbige und dabei lichtechte Stoffe. Aber selbst im Bereich photochemisch empfindlicher Substanzen kann neben chemisch wirksamer Absorption rein thermische vorhanden sein. Es ist nun a priori anzunehmen, daß zu photochemischer Wirksamkeit eine schärfere Resonanz des empfindlichen Stoffes mit dem einstrahlenden Licht erforderlich sein wird, als wenn die absorbierte Strahlung lediglich

in Wärme umgesetzt wird. R. Luther[1]) hat auf die Erfahrungstatsache hingewiesen, daß Stoffe mit steiler Absorptionsbande in vergleichbaren Fällen lichtempfindlicher sind, als Stoffe mit langsam abfallender und breiter Absorptionskurve. Er führt aus[2]), daß ein steiler Abfall der Absorptionskurve das Vorhandensein reiner Resonanzenergie andeutet, welche Synchronismus zwischen den Eigenschwingungen der Elektronen im Molekül und dem periodischen Wechselfeld des Lichts erfordert und welche dementsprechend zur Lockerung des Verbandes, d. h. zu chemischen Veränderungen führt. Neben dieser Resonanzenergie kann „Dämpfung" vorhanden sein, welcher eine Umwandlung der absorbierten Energie in Wärme entspricht. Die Dämpfung zeigt sich in einem flachen Abfall der Absorptionskurve. Es wäre hiernach also photochemische Empfindlichkeit mit starkem Abfall der Absorptionskurve (d. h. geringer Abhängigkeit der Absorption von der Schichtdicke) verbunden und ein flacher Abfall der Absorptionskurve würde auf das Vorhandensein thermischer Absorption weisen. Unsere experimentellen Ergebnisse stehen im Einklang mit diesen Ueberlegungen.

1. Jodwasserstoff und Jod.

Die Absorption von Jodwasserstoff in Quarzglas in einer Schicht von 0,4 cm, die der bei den Gleichgewichtsversuchen vom Licht durchstrahlten Schicht entspricht, erstreckt sich von 220 bis 254 $\mu\mu$, die des Jods von 220 bis 224 $\mu\mu$. Setzt man die Breite der hier absorbierten Spektralgebiete proportional den absorbierten Lichtintensitäten, so wird man aus dem Verhältnis dieser Zahlen 34 : 4 auf eine weitgehende Zersetzung schließen können. Die mitgeteilten Versuche ergaben in der Tat einen Gleichgewichtszustand bei 92,29 % Zersetzung.

Die Absorptionen von Jodwasserstoff und Jod nehmen pro Schichtdickeneinheit verschieden zu und zwar so, daß die Absorption von Jod relativ schneller wächst, als die von Jodwasserstoff. Würde nun die photochemische Empfindlichkeit lediglich von der Absorption der reagierenden Stoffe abhängen, so wäre zu erwarten, daß die Zersetzung des Jodwasserstoffs in Uviolglas ($\lambda > 254\ \mu\mu$) viel geringer als in Quarz wäre und daß in Glas ($\lambda > 300\ \mu\mu$) sogar die Bildung des Jodwasserstoffs die Zersetzung überwiegen würde. Die ausgeführten Versuche in Uviolglas und Glas zeigten jedoch, daß beide Male der Gleichgewichtszustand

1) R. Luther, Photochemie in „Die Kultur der Gegenwart". S. 327.
2) Zeitschr. f. Elektrochem. 14, 452 (1908).

bei vollständiger Zersetzung liegt. Daraus ergibt sich, daß das von Jod absorbierte Licht von der Wellenlänge 254 $\mu\mu$ aufwärts nur in Wärme-, nicht in chemische Energie umgewandelt wird. Das aber ist genau das Verhalten, auf welches — nach den Ausführungen des vorigen Abschnittes — aus der Gestalt der Absorptionskurve des Jods, die langsam über ein großes Wellengebiet abfällt, zu schließen ist.

Aber nicht allein oberhalb 254 $\mu\mu$ wird Jod absorbierte Lichtenergie in Wärmeenergie überführen, sondern auch in kleineren Wellenlängen, denn es ist nicht anzunehmen, daß eine Aenderung des chemischen Ausnutzungskoeffizienten — des Bruchteils absorbierter Lichtenergie, der in chemische Energie übergeführt ist — zwischen 220 $\mu\mu$, wo der Koeffizient > 0 ist, und 254 $\mu\mu$, wo er $= 0$ ist, sprunghaft erfolgt. Es ist vielmehr anzunehmen, daß der Ausnutzungskoeffizient mit zunehmender Wellenlänge vom Maximum der Absorption an kleiner wird und bei der Wellenlänge 254 $\mu\mu$ bereits zu Null geworden ist.

Diese Annahme kann durch Versuche mit aequivalenten Wasserstoff- und Jodmengen unter verschiedenem Druck geprüft werden. Bei vergrößertem Druck und gleicher Schichtdicke oder — für Ablesung aus den Absorptionskurven umgerechnet — bei vergrößerter Schichtdicke und gleichbleibendem Druck wird die von Jod und Jodwasserstoff absorbierte Lichtmenge sich vergrößert haben, und zwar so, daß die Absorption von Jod dann relativ größer wird gegenüber Jodwasserstoff. Dann hat sich das Absorptionsspektrum des Jods um Wellenlängen vergrößert, deren Ausnutzungskoeffizient kleiner geworden ist und Jodwasserstoff um solche, deren Ausnutzungskoeffizient, den obigen Ausführungen gemäß, gleichgeblieben ist. Man hätte also mit zunehmender Schichtdicke nicht, wie die Betrachtung der Absorptionsgrößen allein ergibt, eine Verschiebung des Gleichgewichts nach der Seite der Bildung zu erwarten, sondern unter Berücksichtigung des Absorptionsverlaufs das Entgegengesetzte.

Zur Prüfung dieses Schlusses wurden Versuche über Bildung von Jodwasserstoff bei verschiedenen Drucken ausgeführt. Die Quarzröhren wurden dazu einzeln gefüllt. Das Jod wurde aus einer kleinen — mittels Quarz-Glasschliffes angesetzten — Retorte einsublimiert und seine Menge durch Wägung festgestellt und durch Hinaustreiben und Neueinsublimieren auf den gewünschten Betrag gebracht. Zum Einfüllen des Wasserstoffs wurde der Schliff abgeschnitten und das Rohr mit einem kapillaren Ende an den Wasserstoffentwicklungsapparat mittels Ventilschlauches angesetzt,

mit dem anderen an ein T-Stück, dessen einer Schenkel zum Quecksilbermanometer sich fortsetzte und dessen anderer Schenkel zur Wasserstrahlpumpe führte. Die Luft wurde durch mehrfaches Evakuieren und Einlassen von Wasserstoff verdrängt und schließlich wurde Wasserstoff bis zu dem gewünschten Unterdruck eingeführt.

Die Belichtung des Rohrs in der Quarzlampe wurde auf eine Stunde ausgedehnt, also bedeutend länger als sich bei den Zersetzungsversuchen zur Einstellung des Gleichgewichts als nötig erwiesen hatte (zehn Minuten).

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 11 zusammengestellt, wo v_{H_2}, v_{J_2} und v_{HJ} in der früher beschriebenen Weise ermittelt sind.

Tabelle 11.

Bildung von Jodwasserstoff aus aequivalenten Wasserstoff- und Jod-Mengen unter verschiedenem Druck.

Nr.	Gesamtdruck p in Atm.	V_{H_2}	V_{J_2}	V_{HJ}	Bildung x	$k = \frac{V_{H_2} V_{J_2}}{V^2_{HJ}}$
1	0,4	0,937	1,005	0,2019	0,0943	23,10
2	0,66	1,731	1,634	0,2908	0,0798	33,45
3	1	2,805	2,907	0,3877	0,0634	54,26
4	1,33	3,580	3,697	0,4685	0,0604	60,30

Die Bildung x berechnet sich aus

$$x = \frac{V_{HJ}}{V_{H_2} + V_{J_2} + V_{HJ}}.$$

Die Reihenfolge der Werte zeigt, daß mit wachsendem Druck die Bildung prozentual abnimmt, und es ist damit erwiesen, daß der Bruchteil absorbierter Lichtenergie, der in chemische Energie umgewandelt wird, mit zunehmender Wellenlänge immer kleiner wird und bei 254 $\mu\mu$, wo die Durchlässigkeit des Uviolglases beginnt, ganz verschwindet.

2. Bromwasserstoff und Brom.

Auch hier kann mit Hilfe derselben Ueberlegung die chemische Veränderung aus der Gestalt der Absorptionskurven erklärt werden. Bromwasserstoff zeigt nur eine Absorptionskurve im Ultraviolett, die steil abfällt und über ein schmales Gebiet sich erstreckt, Brom dagegen besitzt im untersuchten Gebiet zwei Kurvenäste, von denen

der eine im langwelligeren Ultraviolett sehr steil abfällt. Von den genannten drei Absorptionskurven gehören also die von Bromwasserstoff und die letztgenannte von Brom zu der Klasse von Absorptionskurven, die darauf schließen läßt, daß das absorbierte Licht chemische Veränderung verursacht, während die im äußersten Ultraviolett liegende Absorptionskurve von Brom zu der Klasse gehört, bei der absorbierte Lichtenergie in Wärmeenergie übergeführt wird.

Am einfachsten liegt der Fall bei der Reaktion im Glas. Durch Glas durchgelassenes Licht wird nur von Brom in der steil bei 334 $\mu\mu$ abfallenden Kurve absorbiert. Man wird demgemäß hier Bildung von Bromwasserstoff erwarten müssen, was der Versuch bestätigt.

In Uviolglas wird außer der eben besprochenen Absorption des Broms noch — in einer ebenfalls steil abfallenden Kurve — Absorption von Bromwasserstoff sich zeigen, die auch in chemische Energie übergehen wird. Der nur noch sehr schwach erfolgenden Absorption des Bromwasserstoffs oberhalb 254 $\mu\mu$ entsprechend liegt der Endzustand dann bei geringer Zersetzung.

In Quarz endlich wird außer diesen beiden auch noch die Absorptionskurve des Broms im äußersten Ultraviolett zu beachten sein. Absorbiertes Licht dieser Wellenlängen wird aber — der Gestalt dieser Bromabsorptionskurve nach — nicht in chemische Energie übergeführt werden. Die Tendenz zur Bildung wird daher dieselbe bleiben wie in Glas und Uviolglas, dagegen steigt die Zersetzungsgeschwindigkeit ganz bedeutend gegen die in Uviolglas, entsprechend der bedeutend größeren Intensität des absorbierten Lichtes, und wenn sich schon in Uviolglas durch die auftretende schwache Zersetzung eine Zurückdrängung der Bildung im Gleichgewicht bis auf etwa 80 % beobachten ließ, so wird bei der über tausendmal größeren Zersetzungsgeschwindigkeit in Quarz die Gegenreaktion der Bildung völlig zurückgedrängt werden, und es ist daher verständlich, wenn der Gleichgewichtszustand in Quarz bei vollständiger Zersetzung liegt.

3. Chlorwasserstoff und Chlor.

Die Verhältnisse liegen hier am einfachsten. Chlor und Chlorwasserstoff zeigen beide Absorptionskurven, die chemischen Umsatz des absorbierenden Stoffes erwarten lassen. In Glas und Uviolglas zeigt nur Chlor Absorption, so daß hier die Bildung bis 100 % verständlich ist, während in dem vom Quarz durchgelassenen Lichte sich auch Chlorwasserstoff sehr schwach an der

Absorption beteiligt. Der Form der Absorptionskurve des Chlorwasserstoffs entsprechend, wird auch hier eine wenn auch nur sehr geringe chemische Aenderung auftreten, was in der Lage des Gleichgewichts bei 0,4 % Zersetzung zum Ausdruck kommt.

Zusammenfassung.

1. Die Einwirkung des Lichtes auf die gasförmigen Systeme Jodwasserstoff, Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff und ihre Komponenten führt in allen drei Fällen zu von beiden Seiten her erreichbaren stationären Zuständen.
2. Die Lage dieser „photochemischen Gleichgewichte“ wurde für jedes System in drei verschiedenen Spektralgebieten untersucht.
3. Die Absorption der Halogenwasserstoffe und der Halogene im Ultraviolett wurde in Abhängigkeit von der Schichtdicke ermittelt.
4. Unter Berücksichtigung des Verlaufs der Absorptionskurven mit zunehmender Schichtdicke konnten Schlüsse auf die Lage der photochemischen Gleichgewichte in den verschiedenen Wellengebieten gezogen werden.

Göttingen, November 1915.

Photochemische Abteilung
des Instituts für physikalische Chemie.

Perihelbewegung des Merkur und die allgemeine Mechanik.

Von

E. Wiechert.

Vorgelegt in der Sitzung am 26. Februar 1916.

§ 1. Vorwort.

Auf „Prinzipien" von überraschender Kühnheit sich stützend hat A. Einstein eine Theorie der Relativität aufgebaut, „durch welche Raum und Zeit der letzten Spur objektiver Realität beraubt werden" [1]). Der „Aether" existiert schon seit langem für A. Einstein nicht mehr. Dennoch glauben gewiß viele Physiker ebenso wie ich, zu den Vorstellungsformen von Raum und Zeit sicher auch Anzeichen von entsprechenden gegenständlichen Wirklichkeiten zu erkennen, und dennoch ist von einem Mitglied (W. Nernst) ebenderselben Akademie, welcher A. Einstein angehört, in letzter Zeit eine Theorie der Materie aufgestellt worden, welche — in den Einzelheiten nicht minder kühn, wie die Theorie der Relativität — gerade in dem „Aether" eine der Grundlagen des von uns gesehenen Weltgeschehens annimmt! Ich gedenke an den gewaltigen Streit der Meinungen, welcher sich in solchen Gegensätzen offenbart, heute nicht mit kritischen Bemerkungen zu rühren. Es scheint mir aber gegenüber dem auf allgemeinsten physikalischen Vorstellungen gegründeten Standpunkt, welcher von A. Einstein und den in gleicher Richtung schauenden Forschern eingenommen

1) A. Einstein, „Erklärung der Perihelbewegung des Merkur aus der allgemeinen Relativitätstheorie"; Sitzungsberichte der Königlich Preußischen Akademie der Wissenschaften, math.-naturw. Klasse, Berlin 1915, S. 831—839. Das Zitat ist der ersten Seite dieser Arbeit entnommen.

wird[1]), wichtig, festzustellen, welche Wege sich öffnen, wenn man von den Erscheinungen selbst ausgeht und sich jenen umwälzenden Vorstellungen, so eindrucksvoll sie für sich genommen auch sein mögen, nicht hingibt.

A. Einstein stellt sich die Aufgabe, die Gravitation dem allgemeinen Schema seiner Relativitätstheorie einzuordnen. Es ist so eine Theorie entstanden, die in bemerkenswerter Weise die Perihelbewegung des Merkur erklärt, während die einfache Newtonsche Theorie hier versagt. So frage ich nun, wie die Perihelbewegung des Merkur wohl erklärt werden kann, wenn von der „radikalsten Relativitätstheorie", wie A. Einstein seine neuen Entwickelungen nennt, ganz abgesehen wird. Die folgenden Ausführungen sind zu einigen Erwägungen über die Antwort bestimmt. Es wird sich zeigen, daß es mehrere Wege gibt, welche sich dem Forscher öffnen; darunter zeichnet sich ein Weg aus, der bei großer Einfachheit so gut mit neueren Anschauungen der Physik zusammenstimmt, daß ich die Vermutung nicht zurückdrängen möchte, er weise vielleicht, wenigstens in Einzelnem, auf die Wirklichkeit hin.

§ 2. Annahme über die Trägheit der Materie.

Das negative Resultat des Michelsonschen Versuches hat zu der Annahme geführt, daß die materiellen Atome bei der Bewegung eine bestimmte, für alle Materie gleiche Formveränderung erfahren: die „Lorentz-Kontraktion". Aus dem Verhalten der Elektronen im magnetischen und elektrischen Felde wurde geschlossen, daß auch die Elektronen der Lorentz-Kontraktion unterworfen sind, und daß ihre Trägheit durch ihr elektrodynamisches Verhalten in Verbindung mit dieser Kontraktion bedingt ist. Ist $\mathfrak{K}$ die auf das Elektron einwirkende Kraft, so hat man demgemäß als Bewegungsgleichung anzunehmen:

$$\mathfrak{K} = m\frac{d}{dt}\frac{\mathfrak{v}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}; \tag{1}$$

es ist hier m die „Ruhemasse", $\mathfrak{v}$ der Vektor der Geschwindigkeit, v die Intensität der Geschwindigkeit, also ein Skalar von der Intensität des Vektors $\mathfrak{v}$; c bedeutet die Lichtgeschwindigkeit. Aus (1) folgen die bekannten Werte für die „träge Masse" längs und

1) Man vergleiche vor allem: D. Hilbert, „Die Grundlagen der Physik, (Erste Mitteilung)"; Nachrichten der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, math.-phys. Klasse, 20. November 1915.

quer zur Richtung v; es ergibt sich aus (1) ferner für die „Kinetische Energie“ L die Formel:

$$(2) \qquad L = mc^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}-1\right) = \frac{1}{2}mv^2\left(1+\frac{3}{4}\frac{v^2}{c^2}+\cdots\right).$$

Wir wollen uns daran erinnern, daß die Formeln (1) und (2) keineswegs Folgerungen der Relativitätstheorie darstellen, sondern daß umgekehrt diese Formeln, welche man aus der Erfahrung erschlossen hat, zu den Grundlagen gehören, auf welche die Relativitätstheorie aufgebaut worden ist. —

Wegen des Ausfalles des Michelsonschen Versuches liegt sehr nahe, die Formeln (1) und (2) für alle Materie, also auch für die Bewegung eines Planeten um die Sonne als gültig anzunehmen. Mit dieser Möglichkeit wird weiterhin gerechnet werden.

Welches Wirkungsgesetz soll nun für die Gravitation anstelle der Newtonschen Formel:

$$(3) \qquad \mathfrak{K} = \varkappa\frac{Mm}{r}$$

gewählt werden, wenn auf jene etwaigen Abweichungen von der klassischen Mechanik Rücksicht genommen wird, welche durch (1) und (2) angezeigt werden? Durch Experimente wurde mit sehr weitgehender Genauigkeit festgestellt, daß bei dem Vergleich verschiedenartiger Materie Trägheit und Schwere einander proportional sind. Nun deutet die Formel (1) auf eine Abhängigkeit der Trägheit von der Bewegung hin, es muß also zunächst vermutet werden, daß auch die Schwere von der Bewegung beeinflußt werde. Aber in welcher Weise sollte das geschehen? Irdische Versuche, welche zur Antwort auf diese Frage herangezogen werden könnten, sind nicht bekannt. Zunächst könnte man meinen, daß wohl auch bei Bewegungsänderungen Schwere und Trägheit einander genau parallel gehen. Dann würde die Planetenbewegung offenbar genau so wie bei den Annahmen der klassischen Mechanik erfolgen, denn jede Änderung der Trägheit wird durch die entsprechende Änderung der Schwere wettgemacht. Eine Perihelbewegung gäbe es dann ebensowenig wie bei der klassischen Mechanik. Diese erste Annahme ist also hinfällig. Als nächste Hypothese von besonders großer Einfachheit bietet sich jedenfalls diejenige dar, welche gegenüber der klassischen Mechanik allein die Trägheit, garnicht aber die Schwere als geändert annimmt. Dann müßte die Gleichung (3) in unveränderter Anwendung bleiben.

Demgemäß wollen wir jetzt zunächst die durch (1) und (3) gekennzeichneten Hypothesen annehmen.

Es folgt aus (2) und (3) als Energiesatz die Gleichung:

$$\frac{1}{2}\dot{v}^2\left(1+\frac{3}{4}\frac{v^2}{c^2}\right)=\frac{\varkappa M}{r}+C, \tag{4}$$

wenn bei Anwendung der Formel (2) in der Reihenentwicklung neben dem Gliede, welches die klassische Mechanik allein kennt, noch das Korrektionsglied „erster Ordnung" in v^2 berücksichtigt wird. Die Sonne nehmen wir als ruhend an, was für unsere Zwecke genügt.

Die Gleichung (4) reicht zur Feststellung der Bahnbewegung nicht aus, dazu ist noch eine zweite Gleichung erforderlich. Eine solche wird in bequemer Weise durch den Flächensatz geboten; dieser ergibt sich, wenn analytisch formuliert wird, daß der Planet unter der Einwirkung einer Kraft steht, die stets nach einem und demselben, durch die Sonne gebotenen, Raumpunkt gerichtet ist. Es mögen Polarkoordinaten zur Beschreibung der Bahn gewählt werden, indem zum Abstand r noch der Winkel φ hinzugenommen wird, welchen der Radiusvektor $\mathfrak{r}$ — dessen Intensität durch r angegeben wird —, mit einer festen Richtung in der Bahnebene bildet. $\mathfrak{v}_r$ und $\mathfrak{v}_\varphi$ seien die Komponenten der Geschwindigkeit parallel und senkrecht zum Radiusvektor $\mathfrak{r}$. Die zu $\mathfrak{r}$ senkrechte Richtung möge dabei so gewählt werden, daß sie dem Fortschritt von φ entspricht. Es ist dann:

$$\mathfrak{v}_r=\frac{dr}{dt},\quad \mathfrak{v}_\varphi=r\frac{d\varphi}{dt}, \tag{5}$$

$$v^2=\mathfrak{v}^2=\mathfrak{v}_r^2+\mathfrak{v}_\varphi^2=\left(\frac{dr}{dt}\right)^2+r^2\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2. \tag{6}$$

Für eine beliebige, festgedachte, Richtung n in der Bahnebene gilt

$$v_n=\frac{dr}{dt}\cos(n,r)+r\frac{d\varphi}{dt}\sin(n,r). \tag{7}$$

Mittels dieser Gleichung ergibt sich für die Komponente $\mathfrak{K}_n$ der antreibenden Kraft $\mathfrak{K}$ parallel n nach (1) die Beziehung:

$$\mathfrak{K}_n=\frac{m}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\left(\left(\frac{d^2r}{dt^2}-r\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2\right)\cos(n,r)+\frac{1}{r}\frac{d\left(r^2\frac{d\varphi}{dt}\right)}{dt}\sin(n,r)\right) \tag{8}$$

$$+\frac{m}{2c^2\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\left(\frac{dr}{dt}\cos(n,r)+r\frac{d\varphi}{dt}\sin(n,r)\right)\frac{dv^2}{dt}.$$

Die Bedingung, $\mathfrak{R}$ parallel dem Radiusvektor r, verlangt $\mathfrak{R}_n = 0$ für eine zu r senkrechte Richtung. Es ist dabei

$$\cos(n, r) = 0, \quad \sin(n, r) = \pm 1$$

zu setzen, und (8) liefert dann:

$$\frac{d\left(r^2 \frac{d\varphi}{dt}\right)}{dt} = \frac{r^2 \frac{d\varphi}{dt}}{2\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)} \frac{d\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)}{dt}.$$

Eine Integration dieser Gleichung ist ohne weiteres möglich; sie ergibt den Flächensatz:

$$r^2 \frac{d\varphi}{dt} = f\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}. \tag{9}$$

Links steht die doppelte Flächengeschwindigkeit, auf der rechten Seite ist f eine Konstante. Nach Minkowski wäre $dt\sqrt{1-v^2/c^2}$ das Element der „Eigenzeit" des Planeten zu nennen; es folgt, daß der Flächensatz bei unseren Annahmen streng gilt, wenn mit der „Eigenzeit" statt mit der gewöhnlichen Zeit gerechnet wird. —

Die Energiegleichung (4) und Flächensatz (9) bestimmen die Bewegung des Planeten. Uns kommt es hier nur darauf an, die Perihelbewegung festzustellen, daß heißt, den Fortschritt von φ, der zwischen zwei aufeinanderfolgenden Durchgängen durch den kleinsten Wert des Abstandes r liegt. Um ihn festzustellen, ist es nötig, die Verkettung von r und φ zu suchen, d. h. t zu eliminieren. Aus (6) folgt:

$$\frac{v^2}{r^4\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2} = \left(\frac{d\frac{1}{r}}{d\varphi}\right)^2 + \frac{1}{r^2};$$

Wird der Flächensatz (9) hinzugenommen, so ergibt sich:

$$\left(\frac{d\frac{1}{r}}{d\varphi}\right)^2 = -\frac{1}{r^2} + \frac{v^2}{f^2\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)}.$$

Benutzt man jetzt den Energiesatz (4), um v^2 zu eliminieren, so entsteht die Näherungsformel:

$$\left(\frac{d\frac{1}{r}}{d\varphi}\right)^2 = -\frac{1}{r^2} + \frac{2}{f^2}\left(\frac{\varkappa M}{r} + C\right)\left[1 + \frac{(4-3)}{2c^2}\left(\frac{\varkappa M}{r} + C\right)\right]. \tag{10}$$

Der Unterschied gegenüber der entsprechenden Formel der klassischen Mechanik liegt im zweiten Glied der eckigen Klammer. In der Klammer $(4-3)$ wird der erste Teil, nämlich $+4$, durch die Abweichung des Satzes (9) von dem Flächensatz der klassischen Mechanik bewirkt, und der zweite Teil, nämlich -3, durch die entsprechende Abweichung des Energiesatzes (4).

Wird $x = 1/r$ gesetzt, so läßt (10) in der Form:

$$\frac{dx}{\sqrt{x^2+Ax+B}} = d\varphi\left(1-\frac{(4-3)}{2f^2}\frac{\varkappa^2 M^2}{c^2}\right)$$

schreiben, wobei A und B Konstante sind. Die Integration ergibt:

$$\frac{1}{r} = X\sin\left(\varphi\left(1-\frac{(4-3)}{2f^2}\frac{\varkappa^2 M^2}{c^2}\right)+\varphi_0\right)+\frac{1}{r_m}, \tag{11}$$

wobei X, φ_0, r_m Konstante sind. Bezeichnet $2\pi + D\varphi$ den Fortschritt von φ zwischen zwei aufeinanderfolgenden kleinsten Werten von r, so ist nach (11):

$$D\varphi = \frac{(4-3)\pi\varkappa^2 M^2}{f^2 c^2}. \tag{12}$$

$D\varphi$ bedeutet das Vorrücken des Perihels in der Zeit von einem Perihel zum anderen.

Unsere Theorie, soweit sie bisher entwickelt wurde, ergibt, wie (12) lehrt, wirklich eine Bewegung des Perihels und zwar, da $D\varphi$ positiv wird, eine Bewegung im Sinne des Umlaufes des Planeten, d. h. in dem beim Merkur durch die Erfahrung angezeigten Sinn. f ist nach (9) bis auf kleine Glieder höherer Ordnung die doppelte Flächengeschwindigkeit. Wird also die Umlaufszeit mit T bezeichnet, so ist bis auf kleine Glieder höherer Ordnung

$$\frac{f}{2} = \frac{\pi a^2\sqrt{1-e^2}}{T}.$$

a bedeutet die große Halbaxe, e die Exzentrizität. Wird ferner noch beachtet, daß in (12)

$$\varkappa M = \frac{4\pi^2 a^3}{T^2}$$

gesetzt werden darf, wie es der klassischen Mechanik gemäß ist, so geht (12) über in:

$$D\varphi = \frac{(4-3)4\pi^3 a^2}{c^2 T^2(1-e^2)}. \tag{13a}$$

Bedeutet $D_{100}\varphi''$ den Fortschritt des Perihels in 100 Jahren und

bei Benutzung der Bogensekunde als Einheit, rechnet man a nach Kilometer und T nach Tagen, so wird:

$$(13\,b) \qquad D_{100}\varphi'' = \frac{(4-3)\,4\pi^3 a^2}{9\,.\,10^{20}\,T^3\,(1-e^2)}\,\frac{10^{10}\,.\,365{,}2\,.\,100\,.\,206\,265}{(86\,400)^2}.$$

Für den Merkur ist:

$$a = 57{,}8\,.\,10^6\ \text{km}, \quad T = 88{,}0\ \text{Tage}, \quad e = 0{,}206;$$

so folgt denn für diesen Planeten:

$$D_{100}\varphi'' = 7'',1.$$

Aus den astronomischen Beobachtungen wird, wie A. Einstein a. a. O. mitteilt, auf

$$(14) \qquad D_{100}\varphi'' = 45'' \pm 5''$$

geschlossen. Unsere Theorie in der bisherigen Ausführung, welche in der Formel (1) die einzige neue Hypothese sieht, gibt also zwar den Sinn und auch die Größenordnung der Perihelbewegung richtig an, liefert aber den Wert selbst 6—7mal zu klein!

§ 3. Annahme über das Gesetz der Anziehung.

Die Theorie ist also weiter zu verändern. Dieses vor Augen, soll beachtet werden, was im Anschluß an (10) über die Herkunft der beiden Teile in der Klammer $(4-3)$ gesagt wurde. Wir erkennen, daß zwar die Änderung des Flächensatzes gegenüber der klassischen Mechanik den richtigen Sinn für die Perihelbewegung ergibt, daß aber die von uns angenommene Änderung des Energiesatzes für sich genommen eine Bewegung des Perihels nach der entgegengesetzten Seite zur Folge hat. Unter solchen Umständen liegt es nahe, eine Änderung der Theorie in solcher Weise zu versuchen, daß zwar der Flächensatz so beibehalten wird, wie wir ihn schon gefunden haben, daß aber der Energiesatz umgewandelt wird. Wir wollen ferner beachten, daß es, um der Erfahrung zu entsprechen, notwendig scheint, den Energiesatz (4) so umzugestalten, daß sein durch das Glied $+3v^2/4c^2$ auf der linken Seite dargestellter Unterschied gegenüber der klassischen Mechanik sich etwa umkehrt. Würden wir nämlich $+3$ durch -3 ersetzen, so würde in (13a) und (13b) an Stelle von $(4-3) = 1$ treten $4+3 = 7$, d. h. es würde die Perihelbewegung sich 7mal so groß ergeben als vorhin, was der Erfahrung recht gut entspräche. Also scheint es sich darum zu handeln, in dem Energiesatz eine Umkehr des

Vorzeichens zu erreichen! In dem Energiesatz (4) war nur für die kinetische Energie gegenüber der klassischen Mechanik eine neue Annahme gemacht worden, während die potentielle Energie noch unverändert blieb. So liegt es nun nahe, jetzt das Augenmerk auch auf die potentielle Energie zu richten und durch eine veränderte Annahme über diese einen weiteren Forschritt der Theorie zu versuchen. Nach der Newtonschen Theorie würde der Energiesatz lauten:

$$\frac{1}{2}v^2 = \varkappa\frac{M}{r} + C. \tag{15}$$

Diese Formel zeigt, daß:

$$\frac{v^2}{2} \text{ und } \frac{\varkappa M}{r}$$

einander entsprechende Größen sind; so wandeln wir denn im Hinblick auf die für (4) zu erstrebende Änderung in (14) nun auch die rechte Seite in ähnlicher Weise um, wie es beim Übergang von (15) in (4) mit der linken Seite geschehen ist. Wir setzen:

$$\frac{1}{2}v^2\left(1+\frac{3}{4}\frac{v^2}{c^2}\right) = \frac{\varkappa M}{r}\left(1+n\frac{\varkappa M}{c^2}\frac{1}{r}\right)+C, \tag{16}$$

wobei n als ein Zahlenfaktor aufzufassen ist, der noch zur Verfügung steht, um die Theorie der Erfahrung anzupassen. Wird (4) durch (16) ersetzt, so tritt in (10) und in den folgenden Formeln $(4+2n-3)$ an Stelle der Klammer $(4-3)$. Für den Fortschritt des Perihels bei einem Umlauf ergibt sich also jetzt der Wert:

$$D\varphi = \frac{(4-3+2n)4\pi^3a^2}{c^2T^2(1-e^2)}. \tag{17}$$

Diese Formel zeigt, daß unsere nun erweiterte Theorie, welche sich auf die Hypothesen (1) und (16) stützt, in der Tat im Stande ist, der Erfahrung gerecht zu werden. Wird den Beobachtungen gemäß für den Merkur (14) angenommen, so folgt mittels (17): $45'' \pm 5'' = 7'',1\,(1+2n)$, also:

$$2n = 5{,}4 \pm 0{,}7. \tag{18}$$

§ 4. Bedeutung der verwandten Hypothesen.

Zwei Hypothesen wurden verwandt, um zu der Schlußformel (17) zu gelangen: Die erste Hypothese bezieht sich auf die Trägheit. Sie entspricht der Bewegungsgleichung (1) und wird durch

den Ausfall des Michelsonschen Versuches in Verbindung mit der modernen Elektrodynamik sehr nahe gelegt. Die zweite Hypothese, die durch die rechte Seite von (16) geboten wird, bezieht sich auf die potentielle Energie. Bezeichnen wir diese mit V, so läßt sich die Hypothese darstellen durch:

$$V = -\frac{\varkappa m M}{r}\left(1+n\frac{\varkappa M}{c^2}\frac{1}{r}\right)+V_\infty, \tag{19}$$

wie man beim Anblick von (16) sogleich erkennen wird. V_∞ ist eine Konstante, n bedeutet eine Zahl, die nach den vorliegenden Merkurbeobachtungen in der Nähe von 2,7 liegt. Was besagt nun (19)? Für die Anziehung der beiden Massen m und M ergibt (19):

$$K = \frac{\varkappa m M}{r^2}\left(1+2n\frac{\varkappa M}{c^2}\frac{1}{r}\right). \tag{20}$$

Wir sehen, daß zu der von Newton beachteten Anziehung noch eine andere hinzugekommen ist, welche sich umgekehrt proportional mit r^3 ändert. Bei aller Einfachheit dieser Hypothese und trotz des Erfolges, den sie uns bot, muß sie doch zunächst willkürlich erscheinen. Da ist es von Wert, daß es einen Weg gibt, der von neueren Anschauungen der Physik so direkt zu den Formeln (19) und (20) führt, daß diese erheblich an Wahrscheinlichkeit gewinnen. Ich erinnere an Wohlbekanntes. Erstens: Es ist möglich, in ganz ähnlicher Weise wie in der Elektrostatik die Wechselwirkung der Massen auch bei der Schwere durch Annahme einer Feldenergie zu erklären. Man kann dabei für diese eine Dichte

$$\varepsilon = -\frac{1}{8\pi\varkappa}g^2 \tag{21}$$

annehmen, wenn g die „Fallbeschleunigung“ bedeutet. Bei dem gewöhnlichen Ausbau der Theorie wäre g gemäß dem Newtonschen Gravitationsgesetz zu berechnen. Im Falle der Elektrizität steht in der Formel, welcher (21) entspricht, rechts ein positives Vorzeichen, hier, im Falle der Schwere, muß ein negatives Vorzeichen gewählt werden, weil gleichnamige Teilchen einander anziehen, nicht aber, wie bei Elektrizität, abstoßen. Eine negative Dichte der Energie im Felde erscheint als etwas Unsinniges, sobald man sich auf den Standpunkt stellt, daß das Feld abgesehen von der Energie unserer Formeln „leer“ ist, wie es A. Einstein voraussetzt. Eine negative Dichte der Energie ist aber ein durchaus sinnvoller Begriff, wenn man einen „Aether“ annimmt, denn es erscheint dann selbstverständlich, daß der Aether

auch im unerregten Zustande schon eine Fülle von Energie enthält und also Energie abgeben kann. Diesen Gedanken habe ich selbst 1894 näher ausgeführt[1]) und er spielt nach Zeitungsberichten auch in jener im Vorwort erwähnten Theorie der physikalischen Erscheinungen eine große Rolle, welche W. Nernst neuerdings verfolgt. In unserem Falle wäre bei Benutzung des Newtonschen Gesetzes wegen des Zentralkörpers eine Energiedichte im Betrage

$$\varepsilon = -\frac{\varkappa}{8\pi}\frac{M^2}{r^4} \tag{22}$$

anzunehmen. — Zweitens: Das elektrodynamische Verhalten des Elektrons führt zu der Vorstellung, daß mit elektrodynamischer Energie „Trägheit" verbunden ist. Die träge „Ruhemasse" erscheint von gleicher Größenordnung wie E/c^2, wenn E die elektrodynamische Energie bei Ruhe bedeutet. So liegt es nahe, zu vermuten, daß im Allgemeinen Energieansammlung und Trägheit in Beziehung miteinander stehen. Diese Hypothese ist ja in der neueren Theorie der Relativität weitgehend verwertet worden. Wir wollen nun eine ähnliche Vorstellung benutzen, indem wir annehmen, daß die im Schwerefeld verteilte, durch (21) angezeigte, negative Energie gerade so wirkt, als ob dort eine schwere, d. h. in den Fernwirkungen der Gravitation sich äußernde Masse vorhanden wäre. Soll nun diese Masse positiv oder negativ in Rechnung gesetzt werden? Man könnte zunächst zweifelhaft sein, aber es scheint doch dem negativen Vorzeichen der Energie weit mehr angepaßt, ein negatives Vorzeichen vorauszusetzen. Wir schreiben demgemäß für die Dichte der scheinbaren schweren Masse, welche der Gravitationsenergie des Feldes entspricht:

$$\mu = +\frac{p}{c^2}\varepsilon = -\frac{1}{8\pi\varkappa}\frac{p}{c^2}g^2, \tag{23}$$

wobei p eine gewisse Konstante bedeutet, für welche wir ein positives Vorzeichen erwarten. Dann erhalten wir für das Feld in der Umgebung eines Zentralkörpers (M), wenn (22) benutzt wird, also nur die Fernwirkung des Zentralkörpers selbst berücksichtigt wird, was für unsere Näherungsrechnung erlaubt ist:

$$\mu = -\frac{p\varkappa}{8\pi c^2}\frac{M^2}{r^4}. \tag{24}$$

1) E. Wiechert, „Über die Bedeutung des Weltäthers"; Sitzungsberichte der physikalisch-ökonomischen Gesellschaft zu Königsberg i. Pr., 35. Jahrg., 1894. Seite [4]—[11].

Die hierdurch angezeigte schwere Masse wäre also in der Umgebung des Zentralkörpers anzunehmen. Für die zugehörige schwere Masse innerhalb der Kugelfläche mit dem Radius r, welche mit m' bezeichnet werden soll, ergibt sich nach (24):

$$m' = -\varphi' + \frac{p\varkappa}{2c^2}\frac{M^2}{r} \tag{25}$$

wobei φ' eine Konstante von der Größenordnung $p\varkappa M^2/2c^2\bar{r}$ ist, wenn $\bar{r}$ den Radius des Zentralkörpers bedeutet. Für die Intensität g der Schwere wäre danach in der Umgebung der Sonne die folgende Näherungsformel anzusetzen:

$$g = \varkappa\frac{M - \varphi' + \frac{p\varkappa M^2}{2c^2 r}}{r^2}. \tag{26}$$

Unseren Annahmen entspricht es, m' gegenüber M als eine kleine Korrektur zu betrachten, es darf also statt (26) mit gleicher Genauigkeit auch geschrieben werden:

$$g = \varkappa\frac{M'}{r^2}\left(1 + \frac{p}{2c^2}\frac{\varkappa M'}{r}\right), \tag{27}$$

wobei

$$M' = M - \varphi' \tag{28}$$

ist. In sehr großen Entfernungen verschwindet der Einfluß des zweiten Gliedes in der Klammer auf der rechten Seite von (27), M' bedeutet also die schwere Masse, welche der Zentralkörper nach seiner Wirksamkeit in sehr großen Entfernungen scheinbar besitzt. Die Intensität K der Kraft, unter deren Einwirkung ein Planet sich um den Zentralkörper bewegt, die scheinbare Anziehung durch den Zentralkörper also, ist gemäß (27) gegeben durch:

$$K = mg = \varkappa\frac{mM'}{r^2}\left(1 + \frac{p}{2c^2}\frac{\varkappa M'}{r}\right). \tag{29}$$

Dies ist praktisch dieselbe Formel, welche in § 3 zur Erklärung der Perihelbewegung des Merkur angenommen wurde, denn der Unterschied zwischen (29) und der früheren Formel (20) besteht nur darin, daß M und M' vertauscht erscheinen, und kommt nicht merklich in Betracht. Der Vergleich von (20) und (29) zeigt, daß

$$p = 4n \tag{30}$$

zu setzen ist.

Zurückblickend gelangen wir zu folgendem Urteil:

„Die Annahme des § 3 über die Wechselwirkung zwischen Zentralkörper und Planeten, dargestellt durch die Formel (20), fließt aus der folgenden Hypothese, welche eine Erweiterung der bisherigen Theorie der Gravitation darstellt: Der Felderregung der Gravitation, gekennzeichnet durch den Vektor $\mathfrak{g}$, welchen man „Fallbeschleunigung" zu nennen pflegt (und für welchen in der gewöhnlichen Theorie der Gravitation die Formeln

$$\mathfrak{g} = -\operatorname{grad} \Phi, \quad \Phi = -\int \frac{\varkappa dm}{r} \tag{31}$$

angenommen werden), entspricht ihrerseits eine scheinbare negative schwere Masse, welche im Felde räumlich verteilt ist. Für die (negative) Dichte dieser Masse ist:

$$\mu = -\frac{p}{8\pi\varkappa c^2} g^2 \tag{32}$$

zu setzen, wobei g die Intensität von $\mathfrak{g}$ und p eine gewisse Zahl bedeutet. Zwischen den Zahlen p in (32) und n in (20) besteht die Beziehung $p = 4n$".

Das Endergebnis unserer Untersuchung wäre dann folgendes:

Nimmt man an, daß die Perihelbewegung des Merkur einzig und allein veranlaßt wird durch die folgenden beiden Umstände: 1) durch die in § 2 angenommene Änderung der Trägheit infolge der Bewegung, welche den bekannten Schlüssen der neueren Elektrodynamik entspricht und durch die Formel (1) dargestellt wird. 2) Durch die Änderung der Verteilung der Gravitation gemäß der eben dargelegten Hypothese, also entsprechend der Annahme des § 3, so ergibt sich für das Vorrücken des Perihels die Formel (17), in der $n = p/4$ zu setzen ist. Aus dem durch (14) dargestellten Beobachtungsergebnis für den Merkur folgt dann:

$$p = 10{,}7 \pm 1{,}4. \tag{33}$$

Für p ergibt sich also aus der Erfahrung wirklich ein positiver Wert, wie wir es aus theoretischen Gründen erwarteten. Es liegt einigermaßen nahe — scheint aber nicht sicher geboten —, in p eine ganze Zahl zu vermuten; dann würde man zunächst wohl an 12 oder 10 zu denken haben. Auch 8 wäre allenfalls noch mit den Beobachtungen verträglich.

§ 5. Schlußbemerkung. Vergleich mit der Theorie von Einstein.

Wollte man eine Änderung der Trägheit gegenüber der Annahme der klassischen Mechanik nicht gelten lassen, und als alleinige Ursache die Perihelbewegung die durch (32) angezeigte scheinbare negative Masse im Gravitationsfeld der Sonne annehmen, so würde sich für die Perihelbewegung die Formel:

$$D\varphi = \frac{p\,4\pi^3 a^2}{2c^2 T^2 (1-e^2)} \tag{34}$$

ergeben und es würde aus dem Beobachtungsresultat für den Merkur $D_{100}\varphi'' = 45'' \pm 5''$ folgen:

$$p = 12{,}7 \pm 1{,}4 \tag{35}$$

Vergleicht man (35) mit (33), so wird klar, daß für die hier entwickelte Theorie die Hypothese des § 2 über die Trägheit ohne wesentliche praktische Bedeutung ist. Es würde sich in der Tat praktisch kaum etwas ändern, wenn man sie ganz bei Seite ließe. Schon diese Möglichkeit die dargelegte Theorie umzuformen, zeigt auf die Unsicherheit hin, vor der man jetzt noch steht. Auch bieten sich recht wohl noch andere Wege, die Theorie auszubauen, als der in § 4 angenommene. So könnte man beachten, daß (20) sich auch dann ergibt, wenn man die Formel

$$\mathfrak{K} = m\mathfrak{g} \tag{36}$$

zwischen dem Vektor der Kraft $\mathfrak{K}$ und dem Vektor der Schwere $\mathfrak{g}$ unter Benutzung des Potentials Φ von $\mathfrak{g}$ ersetzt durch

$$\mathfrak{K} = m\left(1 - \frac{p}{2c^2}\Phi\right)\mathfrak{g}. \tag{37}$$

Hieran könnte man die Vorstellung knüpfen, daß der Antrieb $\mathfrak{K}$, den eine Masse m im Schwerefeld $\mathfrak{g}$ erfährt, nicht durch m, sondern durch

$$m\left(1 - \frac{p}{2c^2}\Phi\right)$$

bestimmt wird, also außer von $\mathfrak{g}$ und m auch vom Schwerepotential Φ an der betreffenden Stelle abhängt. Ferner könnte man ähnliche Überlegungen, wie sie hier an die schwere Masse angeschlossen wurden, statt dessen an die träge Masse anschließen, in dem man für diese eine Abhängigkeit vom Schwerefeld annimmt. Zu bedenken ist weiter, daß die hier gebotenen einfachen Über-

legungen, welche von „Trägheit", „potentielle Energie", „Potential der Gravitation", schwere Masse" handeln, doch ganz gewiß nichts Abschließendes sein können. Es handelt sich vielmehr zweifellos nur um Ausblicke für die nächsten Schritte beim Ausbau der Theorie. Es müßte, wie es Einstein, Mie, Hilbert versuchen, von einem höheren Gesichtspunkte ausgegangen werden, und eine allgemeinere Theorie der physikalischen Mechanik angestrebt werden. Ein solches Unternehmen liegt, wie im Vorwort angekündigt, nicht im Rahmen der hier gebotenen Arbeit.

Nötig aber scheint es, auf das Verhältnis der hier gegebenen Versuche, die Perihelbewegung des Merkur zu erklären, mit der Einsteinschen Theorie hinzuweisen. Einstein[1]) leitet aus seiner Theorie für die Planetenbewegung die Formel ab:

$$\frac{d\frac{1}{r}}{d\varphi} = -\frac{1}{r^2} + P\frac{1}{r} + Q + \alpha\frac{1}{r^3}. \tag{38}$$

Der Unterschied gegenüber der entsprechenden Formel der klassischen Mechanik wird durch das Glied α/r^3 rechts gegeben. α ist eine Konstante, welche in der Einsteinschen Theorie eine grundlegende Rolle spielt; nach unserer Bezeichnungsweise stellt sie $\varkappa M/c^2$ dar. Vergleicht man (38) mit (10), so erkennt man leicht den tief greifenden Unterschied der Theorien, denn in der Formel (10) wird der für die Perihelbeziehung entscheidende Unterschied gegenüber der klassischen Mechanik durch ein Glied von der Form β/r^2 gegeben, wobei β eine Konstante ist. Der auf die Formel (10) folgende weitere Ausbau der Theorie, ändert nur den Wert von β, nicht die Form der Gleichung. Der Unterschied der Theorien tritt besonders eindrucksvoll hervor, wenn man die Näherungsformeln vergleicht, welche in den beiden Theorien den Satz der lebendigen Kraft in sich schließen. Die Näherungsformel der vorliegenden Theorie wird durch (16) gegeben. Nach Einstein dagegen lautet die entsprechende Formel, wenn unsere Bezeichnungsweise verwertet wird:

$$\frac{1}{2}v^2\left(1+\frac{v^2}{c^2}\right) = \frac{\varkappa M}{r}\left(1+\frac{f^2}{c^2}\frac{1}{r^2}\right) + C. \tag{39}$$

f bedeutet die doppelte Flächengeschwindigkeit, es kann daher hier für f^2/r^2 auch geschrieben werden v_φ^2, wo v_φ wie früher die Komponente der Geschwindigkeit des Planeten senkrecht zum Radius-

1) A. a. O., S. 837.

vektor r bezeichnet. (39) geht dann über in:

$$\frac{1}{2}v^2\left(1+\frac{v^2}{c^2}\right)=\frac{\varkappa M}{r}\left(1+\frac{\mathfrak{v}_\varphi^2}{c^2}\right)+\varphi. \tag{40}$$

Das hier auf der rechten Seite auftretende Glied $\mathfrak{v}_\varphi^2/c^2$ ist der in den Paragraphen 2 und 3 entwickelten Theorie fremd. In der Einsteinschen Darstellung wird also der Weg zum Ausbau der Theorie, wenn man ihn von der Erfahrung aus betrachtet, offenbar in einer anderen Richtung gesucht, als in der hier gegebenen Darstellung. Trotz dieser Verschiedenheit der Wege, führt auch die Einsteinsche Theorie zu einer guten Darstellung der Erfahrung, denn sie liefert für die Perihelbewegung die Formel:

$$D\varphi = 6\,\frac{4\pi^3 a^2}{c^2 T^2(1-\varphi^2)}, \tag{41}$$

woraus folgt: $D_{100}\varphi'' = 6\times 7'',1 = 43''$. Von neuem erkennen wir also, daß für die theoretische Erklärung der Perihelbewegung des Merkur der Forschung vielerlei verschiedene Wege offenstehen.

Nachträge.

Vorgelegt in der Sitzung am 11. März 1916.

1) Läßt man sich von dem Gedanken leiten, unsere Theorie müsse die Perihelbewegung des Merkur, wie sie durch die vorliegenden Beobachtungen angezeigt wird, in vollem Maße erklären, so ergeben sich, wie in § 4 und § 5 dargelegt wurde, für $p = 4n$ die Werte $10{,}7 \pm 1{,}4$ oder $12{,}8 \pm 1{,}4$, je nachdem man eine Änderung der trägen Masse gemäß § 1 annimmt oder nicht. Ich sprach in § 4 die Meinung aus, daß für p vielleicht, aber nicht sicher, eine ganze Zahl zu erwarten sei. Im Anschluß hieran möchte ich erwähnen, daß die Zahlen 10,7 und 12,7 die Annahme:

$$p = 4\pi, \quad n = \pi \tag{42}$$

einigermaßen nahelegen. Wollte man sie wirklich machen, so würde sich für die Dichte μ der scheinbaren negativen schweren Masse im Materie-freien Feld nach (32) ergeben:

$$\mu = -\frac{1}{2c^2\varkappa}\mathfrak{g}^2, \tag{43}$$

wobei $\mathfrak{g}$ die Fallbeschleunigung wäre. Als zugehörige Feldgleichungen der Schwerkraft wären für die Statik anzunehmen:

$$\mathfrak{g} = -\operatorname{grad}\Phi, \quad \operatorname{div}\mathfrak{g} = 4\pi\cdot\frac{1}{2c^2\varkappa}\mathfrak{g}^2. \tag{44}$$

Für die scheinbare Anziehung der Sonne ergäbe sich die Näherungsformel:

$$K = \varkappa\frac{mM'}{r^2}\left(1+\frac{2\pi}{c^2}\frac{\varkappa M'}{r}\right). \tag{45}$$

Die durch (43), bezüglich (44), dargestellte Hypothese wäre für sich allein genommen völlig ausreichend, die Perihelbewegung des Merkur zu erklären, denn sie ergibt nach (34) für den Fortschritt des Perihels in 100 Jahren:

$$D_{100}\varphi'' = 2\pi.7{,}1 = 45'' \tag{46}$$

gegenüber dem Beobachtungswert $43'' \pm 5''$. Wollte man außer der Hypothese (43) noch die durch die Elektrodynamik nahe gelegte Änderung der Trägheit voraussetzen, wie sie durch die Formel (1) angezeigt wird, und wollte man weiter annehmen, daß diese Änderung nicht durch eine Änderung der Schwerewirkung wettgemacht wird, so ergäbe sich nach (17):

$$D_{100}\varphi'' = (2\pi+1).7{,}1 = 52'', \tag{47}$$

was mit den Beobachtungen wohl auch noch verträglich wäre, aber etwas weniger gut zusammenstimmt.

2) Die theoretische Behandlung der Gravitation von Abraham führt zu einer ganz ähnlichen Formel[1]) wie (45), nämlich zu einer Formel, die in unserer Bezeichnungsweise so geschrieben werden kann:

$$K = \frac{A}{r^2}\left(1-\frac{1}{2c^2}\frac{\varkappa M'}{r}\right), \tag{48}$$

wobei A eine Konstante ist. Die Abweichung vom Newtonschen Gesetz ist hier von umgekehrtem Vorzeichen, wie in (45) und viel kleiner. Ein Beitrag zur Erklärung der beobachteten Perihelbewegung des Merkur wird also durch die Formel (48) nicht geboten.

3) In der neueren Relativitätstheorie der Gravitation von Gunnar Nordström ergibt sich für die Bewegung eines Planeten die Gleichung[2]):

---

1) Max Abraham, „Das Gravitationsfeld". Physik. Zeitschr. 13. Jahrg., 1912, S. 793—797, Formel (15c).

2) Gunnar Nordström, „Die Fallgesetze und Planetenbewegungen in der Relativitätstheorie", Ann. d. Physik, Bd. 43, 1914, S. 1101—1110, Formel (14).

$$\frac{d\frac{1}{r}}{d\varphi} = -\frac{1}{r^2}\left(1+\frac{\varkappa^2 M^2}{f^2 c^2}\right)+P\frac{1}{r}+Q, \tag{49}$$

wobei P und Q Konstanten sind. Im Gegensatz zu der Einsteinschen Relativitätstheorie, welche zu (37) führt, liefert also die Nordströmsche Theorie eine Formel, in welcher bei dem für die Perihelbewegung maßgebenden Gliede im Nenner die zweite Potenz von r steht. Das ist ebenso wie in den Darstellungen der vorliegenden Arbeit; aber doch besteht ein wesentlicher Unterschied insofern, als das entscheidende Glied bei Nordström ein umgekehrtes Vorzeichen hat. So ergibt denn die Nordströmsche Theorie entgegen der Erfahrung eine rückläufige Bewegung des Perihels. Diese wird angezeigt durch:

$$D\varphi = -\frac{4\pi^3 a^2}{c^2 T^2 (1-e^2)}. \tag{50}$$

Es wäre demgemäß nach Nordström für den Merkur

$$D_{100}\varphi'' = -7'',1$$

zu erwarten.

4) In der Mieschen Theorie der Gravitation, welche ebenfalls wie die Einsteinsche und die Nordströmsche Theorie auf dem Boden des Relativitätsprinzips steht, „gilt sowohl das Gesetz von der Gleichheit der Wirkung und Gegenwirkung, als auch das Newtonsche Attraktionsgesetz“ [1]). Die Anziehung K hängt aber von der Geschwindigkeit der Massen ab. Nehmen wir die Sonne als ruhend an, so wäre nach Mie zu schreiben [2])

$$K = A\frac{1}{r^4}\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}} \tag{51}$$

wo A eine Konstante ist. Da in dem kleinen Gliede der linken Seite in genügender Annäherung:

$$\frac{v^2}{2} = \frac{\varkappa M}{r} + \text{const.} \tag{52}$$

gesetzt werden darf, kann für (51) in Annäherung geschrieben werden:

---

1) G. Mie, Grundlagen einer Theorie der Materie, III, Ann. der Physik, Bd. 40, 1913, S. 1—66, Zitat von S. 41.

2) A. a. O., Formeln 113 und 114.

$$K = A' \frac{1}{r^2}\left(1 - \frac{\varkappa M}{c^2}\frac{1}{r}\right) + C, \tag{53}$$

worin A' und C Konstante sind. Wir erkennen unsere Formel (20) wieder. Dabei ist aber hier $n = -1/2$, $p = -2$, auch die Miesche Theorie der Gravitation ist also nicht geeignet, die Perihelbewegung des Merkur zu erklären.

Quantenhypothese und Zeeman-Effekt.

Von

P. Debye.

Vorgelegt in der Sitzung vom 3. Juni 1916.

Nachdem durch die kurzen Andeutungen von P. Epstein[1]) und insbesondere durch die schöne Arbeit von K. Schwarzschild[2]) sichergestellt ist, daß die Verknüpfung von Quantentheorie und Bohrschem Modell eine Erklärung des Stark-Effekts liefert, sehen wir uns in Hinsicht auf den um Vieles älteren Zeeman-Effekt einer sehr unbefriedigenden Sachlage gegenübergestellt. Tatsächlich haben ja quasielastisch schwingende Elektronen als Energiequellen für die Serienlinien in den Bohrschen Ansätzen keinen Platz mehr und doch operieren alle bis jetzt erfolgreichen Theorien des Zeeman-Effekts von H. A. Lorentz bis W. Voigt mit diesem Bilde. Im Folgenden möchte ich einige Überlegungen vorbringen, welche den Anschluß des Zeeman-Effekts an die Quantentheorie anbahnen sollen.

§ 1. Die Grundlagen des Quantenansatzes.

Zunächst wollen wir in diesem § versuchen in engem Anschluß an Schwarzschild den Quantenansatz auf eine möglichst durchsichtige Form zu bringen und von allen unnötigen Zutaten zu befreien.

Zu Grunde gelegt sei ein „bedingt periodisches" System, so definiert wie das z. B. bei L. Charlier geschieht[3]).

---

1) Phys. Ztschr. 17, 1916. S. 148.

2) Sitz.-Ber. d. Berl. Akad. 1916, S. 548.

3) C. L. Charlier, Mechanik des Himmels; Leipzig 1902, S. 97.

Die Hamilton-Jacobi'sche Differentialgleichung für S sei also gelöst und man habe gefunden, daß S sich in der Form

$$S = X_1 + \cdots + X_i + \cdots + X_n - \alpha_1 t \tag{1}$$

darstellen läßt, wobei $x_1, x_2 \ldots x_n$ die Variabelen bedeuten und X_1 nur Funktion von x_1, X_2 nur Funktion von x_2, u. s. w. sind.

Das ist die erste Forderung, die an ein bedingt periodisches System gestellt wird.

Die zweite Forderung lautet mathematisch eingekleidet: die Funktionen X erscheinen als Integrale, welche die Eigenschaft besitzen, das ihre obere Grenze eine periodische Funktion des Integralwertes ist. Ein Integral von der Form

$$X = \int^x \sqrt{a^2 - x^2}\, dx$$

wäre ein einfaches Beispiel für ein solches Verhalten, da mit stetig zunehmendem X die obere Grenze x zwischen den Werten $-a$ und $+a$ hin- und herpendelt. Gleich von vornherein möge bemerkt werden (mit Rücksicht auf die Beschränkung, welche den Systemen durch die obigen Forderungen auferlegt werden), daß alle Systeme, auf welche bis jetzt die Quantentheorie angewendet wurde, bedingt periodische sind.

Bekanntlich ist die Aufgabe die Bewegung des Systems zu finden durch (1) völlig gelöst, wenn dieser Ausdruck so viele beliebige Integrationskonstanten α enthält, als das System Freiheitsgrade besitzt. Die Bewegungsgleichungen bekommt man, indem man nach jedem α partiell differenziert und das Resultat einer zweiten Reihe beliebiger Konstanten β gleichsetzt, in der Form

$$\beta_1 = \frac{\partial S}{\partial a_1}, \quad \beta_2 = \frac{\partial S}{\partial a_2}, \ \ldots, \quad \beta_n = \frac{\partial S}{\partial a_n}$$

für ein System von n Freiheitsgraden. Dabei ist die Anzahl Freiheitsgrade so definiert, daß einem linearen Oscillator z. B. ein Freiheitsgrad zuerkannt wird.

In der Mechanik nun wird bewiesen, daß man die zu den Koordinaten $x_1, \ldots x_i, \ldots x_n$ gehörigen Impulse $\xi_1, \ldots \xi_i, \ldots \xi_n$ bekommt, indem S partiell nach x differenziert wird, sodaß

$$\xi_1 = \frac{\partial S}{\partial x_1}, \ \ldots \ \xi_i = \frac{\partial S}{\partial x_i}, \ \ldots \ \xi_n = \frac{\partial S}{\partial x_n}.$$

In dem durch (1) dargestellten Falle wird also:

$$\xi_1 = \frac{dX_1}{dx_1}, \ \ldots \ \xi_i = \frac{dX_i}{dx_i}, \ \ldots \ \xi_n = \frac{dX_n}{dx_n}, \tag{2}$$

oder anders ausgedrückt

$$(2') \quad X_1 = \int^{x_1} \xi_1 dx_1, \ \ldots \ X_i = \int^{x_i} \xi_i dx_i, \ \ldots \ X_n = \int^{x_n} \xi_n dx_n.$$

Nach dieser Bemerkung ist die Einführung der Quantenhypothese in Analogie mit dem bei einem System von einem Freiheitsgrad befürworteten Verfahren unmittelbar möglich.

In diesem Spezialfalle nämlich hat man in der Koordinaten-Impuls-Ebene die Bahnkurve zu zeichnen, welche hier durch den Energiesatz ohne weiteres gegeben ist. Die quantentheoretisch möglichen Bahnen sollen dann diejenigen sein, deren Flächeninhalt ein ganzzahliges Vielfaches von h ist. Da aber dieser Flächeninhalt durch das Integral

$$\int \xi \, dx$$

dargestellt wird, so sieht man, daß die Analogie konsequent durchgeführt wird, wenn wir von jedem der Integrale (2') verlangen, daß es einem ganzzahligen Vielfachen von h gleichzusetzen ist, um die Quantenbahnen zu definieren[1]). Dem Umstande entsprechend, daß beim einfachen System die Integration über die geschlossene Bahnkurve zu erstrecken ist, wird man dabei im allgemeinen Falle zu verlangen haben, daß jedes der Integrale von (2') über eine ganze Periode zu nehmen ist.

So kommt man zusammenfassend zu folgender Formulierung des Quantenansatzes:

Hat man für ein bedingt periodisches System bei Einführung passend gewählter Variabelen die Hauptfunktion in der Form

$$(3) \qquad S = X_1 + \cdots + X_i + \cdots + X_n - \alpha_1 t$$

bestimmt, dann sind quantentheoretisch nur solche Bewegungen möglich für die

$$(4) \qquad X_1^0 = m_1 h, \ \ldots \ X_i^0 = m_i h, \ \ldots \ X_n^0 = m_n h,$$

wobei $X_1^0, \ldots X_i^0, \ldots X_n^0$ die Werte bedeuten, welche die Funktionen $X_1, \ldots X_i, \ldots X_n$ aus (4) annehmen, wenn die Integration über eine ganze Periode erstreckt wird und $m_1, \ldots m_i, \ldots m_n$ ganze Zahlen sind.

In dieser Form wollen wir das Prinzip im Folgenden verwenden. Dabei stellen wir uns insofern auf einen anderen Stand-

1) Vgl. für die Formulierung bei einem System von einem Freiheitsgrad P. Debye in „Vorträge über die kinetische Theorie der Materie", Teubner 1913, S. 27.

punkt als Schwarzschild, als wir völlig absehen von einer nachträglichen Untersuchung ob zwischen den Perioden, welche in den Bewegungsgleichungen auftreten (die man durch Differentiation nach den Konstanten α erhält), lineare Nullbeziehungen mit ganzzahligen Koëffizienten bestehen. Damit kommt die z. B. beim Resonator aus der Berücksichtigung jener Relationen folgende Trennung eines Resonators mit mathematisch gleichen Frequenzen von einem solchen mit beliebig wenig von einander verschiedenen von selbst in Wegfall.

§ 2. Die partielle Differentialgleichung für die Hauptfunktion bei Anwesenheit eines Magnetfeldes.

Wir denken uns einen Kern von der Ladung E, um den ein Elektron von der Ladung ε sich bewegt, während zu gleicher Zeit in der z-Richtung eines rechtwinkeligen x, y, z-Koordinatensystems das homogene Magnetfeld von der Stärke H wirkt.

Eine erste Schwierigkeit tritt dadurch in Erscheinung, daß das Vorhandensein des Magnetfeldes zur Folge hat, daß das Problem zunächst aus dem Rahmen der gewöhnlichen mechanischen Probleme hinaustritt. Tatsächlich ist die Hamilton'sche Funktion jetzt nicht wie gewöhnlich gleich der Differenz von kinetischer und potentieller Energie: $T - U$. Man überzeugt sich aber leicht, daß das Hamilton'sche Variationsprinzip zu den richtigen Bewegungsgleichungen führt, wenn zu $T - U$ noch das skalare Produkt

$$\frac{\varepsilon}{2c}(\mathfrak{H}[\mathfrak{r}\mathfrak{v}])$$

ergänzend hinzugefügt wird, wobei $\mathfrak{H}$ die magnetische Feldstärke, $\mathfrak{r}$ den als Vektor aufgefaßten Fahrstrahl von irgend einem Aufpunkt aus zum Elektron hingezogen, $\mathfrak{v}$ die Geschwindigkeit des Elektrons und c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Danach wird also im vorliegenden Falle die Lagrangesche Funktion

$$L = T - U + \frac{\varepsilon \mathsf{H}}{2c}(xj - y\dot{x}). \tag{5}$$

Man zeigt nun mittels der aus der Mechanik bekannten Überlegungen, daß man an Stelle des Hamilton'schen Variationsprinzips

$$\delta \int L\, dt = 0$$

auch hier zu einer partiellen Differentialgleichung für die Hauptfunktion

$$S = \int_{t_0}^{t} L\,dt$$

(als Funktion von t, Anfangslagen und Endlagen des Systems) kommen kann. Es ergibt sich die Gleichung

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \dot{x}\frac{\partial S}{\partial x} + \dot{y}\frac{\partial S}{\partial y} + \dot{z}\frac{\partial S}{\partial z} = L, \tag{6}$$

die dadurch zu einer partiellen Differentialgleichung für

$$S = S(x, y, z, t)$$

wird, daß man die Beziehungen

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = \frac{\partial S}{\partial x}, \qquad \frac{\partial L}{\partial \dot{y}} = \frac{\partial S}{\partial y}, \qquad \frac{\partial L}{\partial \dot{z}} = \frac{\partial S}{\partial z} \tag{7}$$

benutzt, um $\dot{x}$, $\dot{y}$, $\dot{z}$ durch die partiellen Differentialquotienten von S zu ersetzen. Setzt man die kinetische Energie

$$T = \frac{\mu}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2),$$

wobei μ die Masse des Elektrons ist, dann wird (6):

$$\begin{aligned}\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2\mu}\left\{\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)^2\right\} \\ + \frac{\varepsilon \mathsf{H}}{2\mu c}\left(y\frac{\partial S}{\partial x} - x\frac{\partial S}{\partial y}\right) + \frac{\varepsilon^2 \mathsf{H}^2}{8\mu c^2}(x^2 + y^2) + U = 0,\end{aligned} \tag{6'}$$

da nach (7) die Beziehungen bestehen:

$$\begin{cases} \mu\dot{x} - \dfrac{\varepsilon \mathsf{H}}{2c} y = \dfrac{\partial S}{\partial x}, \\ \mu\dot{y} + \dfrac{\varepsilon \mathsf{H}}{2c} x = \dfrac{\partial S}{\partial y}, \\ \mu\dot{z} = \dfrac{\partial S}{\partial z}. \end{cases} \tag{7'}$$

Bei Einführung von Polarkoordinaten r, ϑ, φ und nach Einsetzen des Wertes $\frac{\varepsilon \mathsf{E}}{r}$ für U, kommt statt (6'):

$$\begin{aligned}\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2}\mu\left\{\left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)^2 + \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right)^2 + \frac{1}{r^2 \sin^2\vartheta}\left(\frac{\partial S}{\partial \varphi}\right)^2\right\} \\ - \omega\frac{\partial S}{\partial \varphi} + \frac{\mu}{2}\omega^2 r^2 \sin^2\vartheta + \frac{\varepsilon \mathsf{E}}{r} = 0,\end{aligned} \tag{8}$$

wenn wir die Größe $\frac{\varepsilon H}{2\mu c}$ von der Dimension einer Winkelgeschwindigkeit abkürzend mit ω bezeichnen.

Gelingt es diese Differentialgleichung in der in § 1 besprochenen Form zu lösen, dann halten wir uns für berechtigt auf diese Lösung den am Ende desselben § formulierten Quantenansatz zur Auswahl der wirklichen physikalischen Bewegungen bei Anwesenheit eines Magnetfeldes anzuwenden.

So kommt ein Vorteil der obigen Formulierung gleich zur Geltung, der darin besteht, daß der Ansatz nicht auf rein mechanische Systeme beschränkt ist, sondern stets dann anwendbar ist, wenn die Lösung des Problems auf die Diskussion einer Hamilton-Jacobi'schen partiellen Differentialgleichung zurückführbar ist. Diese Forderung aber ist stets dann erfüllt, wenn die Bewegungsgleichungen aus einem Hamilton'schen Variationsprinzip gefolgert werden können.

§ 3. Darstellung der Hauptfunktion.

Zunächst bemerken wir, daß es wegen der Kleinheit des Zeeman-Effektes offenbar möglich ist, das Glied mit ω^2 in (8) zu vernachlässigen. Allerdings würden, wie man leicht im Anschluß an das Folgende überlegt, Beobachtungen über zusätzliche Wirkungen proportional H^2 von besonderer Bedeutung für die Prüfung der Grundlagen sein. Wenn nun auch das einzige auf das Magnetfeld bezügliche Glied sich auf $-\omega\frac{\partial S}{\partial \varphi}$ reduziert hat, so ist doch nur eine Zerlegung von S in eine Summe von Funktionen der Einzelvariabelen nicht ohne weiteres möglich. Macht man aber die Substitution

$$(9)\qquad \begin{cases} t' &= t, \\ r' &= r, \\ \vartheta' &= \vartheta, \\ \varphi' &= \varphi + \omega t, \end{cases}$$

dann kommt statt (8):

$$(8')\qquad \frac{\partial S}{\partial t'} + \frac{1}{2\mu}\left\{\left(\frac{\partial S}{\partial r'}\right)^2 + \frac{1}{r'^2}\left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta'}\right)^2 + \frac{1}{r'^2\sin^2\vartheta'}\left(\frac{\partial S}{\partial \varphi'}\right)^2\right\} + \frac{\varepsilon E}{r'} = 0$$

und diese Gleichung läßt eine solche Zerlegung ohne weiteres zu. Tatsächlich ist (8') genau die bekannte Hamilton-Jacobi'sche Differentialgleichung für die Elektronenbewegung ohne Magnetfeld; die Substitution (9) beweist somit nur aufs Neue die bekannte Tatsache, daß die Wirkung eines Magnetfeldes in erster Näherung be-

steht aus dem Hinzufügen einer Rotation der Winkelgeschwindigkeit $-\omega$ um die Feldrichtung als Axe.

Setzt man nunmehr.

$$S = R' + \Theta' + \Phi' - \alpha_1' t', \tag{10}$$

wobei R' nur von r', Θ' nur von ϑ' und Φ' nur von φ' abhängt, dann folgen für diese Funktionen die Gleichungen:

$$\begin{cases} r'^2\left(\dfrac{dR'}{dr'}\right)^2 + 2\mu\varepsilon \mathfrak{E} r' - 2\mu\alpha_1' r'^2 = -\alpha_2'^2, \\ \sin^2\vartheta'\left(\dfrac{d\Theta'}{d\vartheta'}\right)^2 - \alpha_2'^2 \sin^2\vartheta' = -\alpha_3'^2, \\ \left(\dfrac{d\Phi'}{d\varphi'}\right)^2 = \alpha_3'^2. \end{cases} \tag{11}$$

Die Größen α_1', α_2', α_3' bedeuten die drei nötigen, willkürlichen Integrationskonstanten.

Die Gleichungen (11) lösen sich ohne weiteres und ergeben:

$$\begin{cases} R' = \int \dfrac{dr'}{r'} \sqrt{2\mu\alpha_1' r'^2 - 2\mu\varepsilon \mathfrak{E} r' - \alpha_2'^2}, \\ \Theta' = \int \dfrac{d\vartheta'}{\sin\vartheta'} \sqrt{\alpha_2'^2 \sin^2\vartheta' - \alpha_3'^2}, \\ \Phi' = \alpha_3' \int d\varphi'. \end{cases} \tag{12}$$

Die Bewegung ist bedingt periodisch im Sinne der Ausführungen in §1. Der Zentralabstand r' kann sich nur zwischen zwei, zu den beiden Nullwerten des in R' unter der Wurzel vorkommenden quadratischen Ausdrucks gehörigen Abständen, bewegen, der Polabstand ϑ' liegt ebenfalls zwischen $\arcsin \frac{\alpha_3'}{\alpha_2'}$ und $\pi - \arcsin \frac{\alpha_3'}{\alpha_2'}$, nur der Winkel φ ist formal nicht begrenzt. Tatsächlich aber ist die Begrenzung auf das Intervall $0 - 2\pi$ gegeben, da ja die Lagen φ und $\varphi + 2\pi$ physikalisch gleichwertig sind.

Kehren wir jetzt zu unsren ursprünglichen Variabelen r, ϑ, φ mittels (9) zurück und nennen die statt R', Θ', Φ' auftretenden Funktionen nun R, Θ, Φ, dann wird

$$S = R + \Theta + \Phi - (\alpha_1' - \alpha_3'\omega) t, \tag{13}$$

wobei

$$\begin{cases} R = \int \dfrac{dr}{r} \sqrt{2\mu\alpha_1' r^2 - 2\mu\varepsilon \mathfrak{E} r - \alpha_2'^2}, \\ \Theta = \int \dfrac{d\vartheta}{\sin\vartheta} \sqrt{\alpha_2'^2 \sin^2\vartheta - \alpha_3'^2}, \\ \Phi = \alpha_3' \int d\varphi. \end{cases} \tag{13'}$$

Mit Rücksicht auf das Folgende fassen wir schließlich noch die Integrationskonstanten anders zusammen und zwar sei gesetzt:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \alpha_1' - \omega\alpha_3', \\ \alpha_2 &= \alpha_2', \\ \alpha_3 &= \alpha_3', \end{aligned}$$

dann wird

$$S = R + \Theta + \Phi - \alpha_1 t, \tag{14}$$

wobei

$$\left\{ \begin{aligned} R &= \int \frac{dr}{r} \sqrt{2\mu(\alpha_1 + \omega\alpha_3) r^2 - 2\mu\varepsilon \mathsf{E} r - \alpha_2^2}, \\ \Theta &= \int \frac{d\vartheta}{\sin\vartheta} \sqrt{\alpha_2^2 \sin^2\vartheta - \alpha_3^2}, \\ \Phi &= \alpha_3 \int d\varphi. \end{aligned} \right. \tag{14'}$$

§ 4. Der Quantenansatz und seine unmittelbaren Folgen.

Nach der in § 1 gegebenen Vorschrift haben wir R^0, Θ^0, Φ^0 zu bestimmen, d. h. diejenigen Werte der in (14') vorkommenden Integrale zu berechnen für den Fall, daß dieselben über eine ganze Periode erstreckt werden.

Schreibt man

$$R^0 = 2\sqrt{-2\mu(\alpha_1 + \omega\alpha_3)} \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r} \sqrt{-(r - r_1)(r - r_2)},$$

wobei r_1 und r_2 die Wurzeln der quadratischen Gleichung

$$r^2 - \frac{\varepsilon \mathsf{E}}{\alpha_1 + \omega\alpha_3} r - \frac{\alpha_2^2}{2\mu(\alpha_1 + \omega\alpha_3)} = 0$$

bedeuten, dann wird

$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{\varepsilon \mathsf{E}}{2(\alpha_1 + \omega\alpha_3)} \left[1 - \sqrt{1 + \frac{2(\alpha_1 + \omega\alpha_3)\alpha_2^2}{\mu\varepsilon^2 \mathsf{E}^2}} \right], \\ r_2 &= \frac{\varepsilon \mathsf{E}}{2(\alpha_1 + \omega\alpha_3)} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{2(\alpha_1 + \omega\alpha_3)\alpha_2^2}{\mu\varepsilon^2 \mathsf{E}^2}} \right]. \end{aligned}$$

Nach bekannten Formeln wird andererseits

$$\int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r} \sqrt{-(r - r_1)(r - r_2)} = \pi \left[\frac{r_1 + r_2}{2} - \sqrt{r_1 r_2} \right],$$

sodaß für R^0 der Wert resultiert:

$$(15) \qquad K^0 = 2\pi\left[\sqrt{\frac{\mu\varepsilon^2 E^2}{-2(\varkappa_1+\omega\alpha_3)}} - \alpha_2\right].$$

Ebenso findet man für

$$\Theta^0 = 2\int_{\vartheta = \arcsin\frac{\alpha_3}{\alpha_2}}^{\vartheta = \pi - \arcsin\frac{\alpha_3}{\alpha_2}} \frac{d\vartheta}{\sin\vartheta}\sqrt{\alpha_2^2\sin^2\vartheta - \alpha_3^2}$$

den Wert

$$(15') \qquad \Theta^0 = 2\pi(\alpha_2+\alpha_3),$$

während

$$(15'') \qquad \Phi^0 = 2\pi\alpha_3$$

wird.

Nach § 1 lauten also die Quantenbedingungen

$$(16) \qquad \begin{cases} \sqrt{\dfrac{\mu\varepsilon^2 E^2}{-2(\alpha_1+\omega\alpha_3)}} - \alpha_2 = m_1\dfrac{h}{2\pi}, \\ \alpha_2+\alpha_3 = m_2\dfrac{h}{2\pi}, \\ \alpha_3 = m_3\dfrac{h}{2\pi}. \end{cases}$$

Für die weitere Verwertung dieser Ansätze ist die Kenntnis der Energie notwendig, welche zu der entsprechenden Bewegung gehört. Nun beweist man aber auch an unsrer Funktion S, ebenso wie in der gewöhnlichen Mechanik, daß wenn S in der Form

$$S = f - \alpha_1 t$$

dargestellt ist, wobei f nur Funktion der Lagenkoordinaten ist, die Integrationskonstante α_1 gleich der gesuchten Energie ist. Die Berechnung derselben läuft also darauf hinaus, aus den drei Gleichungen (16) die Größen α_2 und α_3 zu eliminieren. Führt man das aus, dann ergibt sich

$$(17) \qquad -\alpha_1 = \frac{2\pi^2\mu\varepsilon^2 E^2}{h^2}\frac{1}{(m_1+m_2-m_3)^2} + m_3 h\frac{\omega}{2\pi}.$$

§ 5. Die nach dem Quantenansatz möglichen Frequenzen.

Betrachtet man den Übergang von einer durch die drei ganzen Zahlen m_1, m_2, m_3 charakterisierten Bahn zu einer anderen, welche durch m_1', m_2', m_3' charakterisiert sein möge und setzt nach Bohr

zur Bestimmung der ausgesandten Schwingungszahl ν für die Differenz dieser Energieen $h\nu$, dann erhält man

$$(18) \qquad \nu = \frac{2\pi^2\mu\varepsilon^2\mathsf{E}^2}{h^3}\left[\frac{1}{(m_1+m_2-m_3)^2}-\frac{1}{(m_1'+m_2'-m_3')^2}\right] + (m_3-m_3')\frac{\omega}{2\pi}.$$

Zunächst ist es vorteilhaft die ganzen Zahlen m_1, m_2, m_3 durch andere zu ersetzen. Setzt man nämlich vorübergehend in (14'): $\omega = 0$ (d. h. man geht zum feldlosen Fall über), dann folgen aus (14) und (14') nach allgemeinen Formeln für die zu ϑ und φ gehörigen Impulse $\bar{\vartheta}$ und $\bar{\varphi}$ die Werte

$$(19) \qquad \begin{cases} \bar{\varphi} = \dfrac{\partial\Phi}{\partial\varphi} = \alpha_3, \\ \bar{\vartheta} = \dfrac{\partial\Theta}{\partial\vartheta} = \sqrt{\alpha_2^2 - \dfrac{\alpha_3^2}{\sin^2\vartheta}} \end{cases}$$

Andererseits hat das Impulsmoment $\mathfrak{M} = \mu[\mathfrak{r}\mathfrak{v}]$ des kreisenden Elektrons in r, ϑ, φ-Richtung die Komponenten

$$0, \qquad -\frac{\bar{\varphi}}{\sin\vartheta}, \qquad \bar{\vartheta},$$

da ja allgemein

$$\bar{\vartheta} = \frac{\partial T}{\partial\dot{\vartheta}} = \mu r^2\dot{\vartheta}, \qquad \bar{\varphi} = \frac{\partial T}{\partial\dot{\varphi}} = \mu r^2\sin^2\vartheta\dot{\varphi}.$$

Für $\mathfrak{M}^2$ berechnet man also mit Rücksicht auf (19):

$$(20) \qquad \mathfrak{M}^2 = \frac{\bar{\varphi}^2}{\sin^2\vartheta} + \bar{\vartheta}^2 = \alpha_2^2.$$

Nach (16) ist aber

$$\alpha_2 = (m_2 - m_3)\frac{h}{2\pi},$$

sodaß wir nach (20) für das Impulsmoment senkrecht zur Ebene der Planetenbewegung den Wert finden

$$(21) \qquad \mathfrak{M} = \alpha_2 = (m_2 - m_3)\frac{h}{2\pi}.$$

Mit Rücksicht auf die physikalische Bedeutung von $\mathfrak{M}$ führen wir an Stelle von m_1, m_2, m_3 neue ganze Zahlen n_1, n_2, n_3 ein durch den Ansatz:

$$(22) \qquad \begin{cases} n_1 = m_1, \\ n_2 = m_2 - m_3, \\ n_3 = m_3. \end{cases}$$

Die Formel für die ausgesandten Frequenzen wird dann

$$(23) \qquad \nu = \frac{2\pi^2\mu\varepsilon^2\mathsf{E}^2}{h^3}\left[\frac{1}{(n_1+n_2)^2}-\frac{1}{(n_1'+n_2')^2}\right]+(n_3-n_3')\frac{\omega}{2\pi}.$$

Das erste Glied der Formel entspricht nun sowohl in seinem Bau wie auch in seiner Bedeutung genau dem Resultat der Sommerfeldschen Überlegung[1]). In der Bahnebene sind alle durch die ganzen Zahlen n_1 ihrer Exzentrizität nach charakterisierten Ellipsen mit allen durch die ganzen Zahlen n_2 charakterisierten Flächengeschwindigkeiten verknüpft, möglich. Das erste Glied entspricht also z. B. bei Wasserstoff, wo $\mathsf{E} = \varepsilon$ ist, allen Serien, von denen die Balmer'sche ein Spezialfall ($n_1+n_2 = 2$) ist.

Zu diesen Linien kommen nun durch die Wirkung des Magnetfeldes neue hinzu, welche aus den unbeeinflußten durch Verschiebungen hervorgehen, welche ganzzahligen Vielfachen von $\frac{\omega}{2\pi}$ gleich sind.

Die Frequenz

$$\frac{\omega}{2\pi} = \frac{\varepsilon\mathsf{H}}{4\pi\mu c}$$

entspricht aber genau der normalen Aufspaltung beim Zeeman-Effekt. Derselbe erscheint also hier als Folge des allgemeinen Quantenansatzes in richtiger Größe. Das gewöhnliche Triplet entsteht, wenn man für n_3 und n_3' nur die kleinsten ganzen Zahlen 0 und 1 zuläßt. Da weiterhin n_3 und n_3' gänzlich unabhängig von der Wahl bezüglich n_1, n_2, n_1' und n_2' sind, so kann man (23) dahin deuten, daß der Zeeman-Effekt für alle Serienglieder denselben Wert hat.

Wenn ich nun das Obige zu Gunsten der Quantenüberlegungen buche, so muß ich andererseits hervorheben, daß die Theorie nicht vorhersehen läßt, warum man sich auf die Zahlen 0, 1 zu beschränken hat, wie es doch allem Anschein nach in Wirklichkeit der Fall ist. Auch bleiben hier, ebenso wie beim Stark-Effekt, die Polarisationsverhältnisse zunächst unberücksichtigt. Zwar würde es nicht schwer fallen dieselben nachträglich an Hand der Beobachtung mit den geometrischen Eigenschaften der stattfindenden Elektronenbewegung zu verknüpfen. Aber das ist meines Erachtens nur ein Notbehelf. Es scheint, daß ein wesentlicher Fortschritt hier nur zu erreichen ist, indem man für den zweiten

1) Kgl. Bayer. Akad. d. Wiss. 1915, S. 425.

Bohr'schen Ansatz $h\nu$ = Energiedifferenz einen detaillierteren Ersatz substituiert, was ja so wie so auf diesem Gebiete als vorderhand ungelöste Aufgabe an der Spitze steht.

Trotzdem scheint mir auch beim Zeeman-Effekt die an das Bohr'sche Modell quantentheoretisch anknüpfende Überlegung den Vorzug zu verdienen, weil es nur so gelingt gleichzeitig Zeeman-Effekt und Serienformel mit einander ursächlich zu verknüpfen.

Göttingen, Phys. Institut, 2. Juni 1916.

Das ideale Gas als bedingt periodisches System im Sinne der Quantentheorie.

Von

P. Scherrer.

Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1916 von P. Debye.

In der statistischen Entropiedefinition, wie sie z. B. durch die Boltzmannsche Beziehung

$$S = k \log W$$

gegeben ist, bleibt, wie auch in der klassischen Thermodynamik, die Entropie S hinsichtlich einer additiven Konstanten unbestimmt. Die Fixierung dieser Konstanten geschieht in der Thermodynamik durch das Nernstsche Theorem, in der Statistik durch die Einteilung des Phasenraumes in Elementargebiete bestimmter, endlicher Größe. Wie diese Einteilung des Phasenraumes vorzunehmen ist, darüber gibt die Statistik selbst keine Auskunft. Sie benutzt diesen mathematischen Kunstgriff nur, um für die Wahrscheinlichkeit W jedes Zustandes des physikalischen Systems eine bestimmte Zahl angeben zu können.

Es ist für die Quantentheorie charakteristisch, daß sie (wie sie auch formuliert sein mag) zu einer ganz bestimmten Einteilung des Phasenraumes und damit zu einer genau festgelegten Entropiekonstanten führt.

Für das ideale Gas sind verschiedentlich Quantenansätze gemacht worden, so in den Arbeiten von H. Tetrode[1]), O. Sackur[2]),

1) H. Tetrode, Ann. der Physik, 38, p. 434, 1912.
2) O. Sackur, Ann. der Phys. 40, p. 67, 1913.

W. H. Keesom[1]), W. Lenz[2]), jedoch liegt denselben keine umfassende Formulierung der Quantenhypothese zu Grunde. Es ist daher nicht ohne Interesse, die von K. Schwarzschild[3]) gegebene, von P. Debye[4]) besonders elegant formulierte, umfassende h-Hypothese auf den Fall des idealen Gases anzuwenden. Es ist sehr befriedigend, zu sehen, daß genau dieselben Gesichtspunkte, die zum Verständnis der spezifischen Wärme, der Serienspektren, des Stark- und Zeeman-Effektes führen, völlig zwanglos auch die Berechnung der chemischen Konstanten des idealen Gases gestatten.

Damit der Quantenansatz für das ideale Gas möglich sei, muß das Gas als „bedingt periodisches System" aufgefaßt werden können. Dies ist nun wirklich der Fall. Wir denken uns das Gas, das wir uns der Einfachheit halber einatomig vorstellen wollen, eingeschlossen in einen Würfel von der Kantenlänge a, und nehmen drei von einer Ecke ausgehende Kanten als Axen eines rechtwinkligen Koordinatensystems. Die Koordinaten des ersten Moleküls nennen wir $q_1\, q_2\, q_3$, diejenigen des zweiten $q_4\, q_5\, q_6$, usw., des N^{ten} $q_{3N-2}\, q_{3N-1}\, q_{3N}$. Die zugehörigen Impulse bezeichnen wir mit $p_1 \ldots p_{3N}$. Die kinetische Energie des Gases hat dann den Wert:

$$T = \frac{1}{2\mu} \sum_{i=1}^{3N} p_i^2. \tag{1}$$

(μ = Masse des Moleküls).

Die potentielle Energie eines Moleküls ist entsprechend dem idealen Gaszustand gleich Null, solange sich das Molekül nicht direkt an einer Wand des umschließenden Würfels befindet. Die Reflexion des Moleküls an der Gefäßwand können wir formal dadurch darstellen, daß wir die potentielle Energie an den Würfelflächen ∞ werden lassen. Die potentielle Energie $U(q_1 \ldots q_{3N})$ des ganzen Systems hat demnach hier die Eigenschaft, sich zerlegen zu lassen in eine Summe von Funktionen, deren jede nur eine Koordinate enthält.

$$U = \sum_{i=1}^{3N} u_i(q_i) \tag{2}$$

und definiert ist durch:

---

1) W. H. Keesom, Phys. Z. 14, 665, 1913.
2) H. Lenz, Vorträge über kinet. Th. d. Materie. Teubner 1914.
3) K. Schwarzschild, Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. pag. 548, 1916.
4) P. Debye, diese Zeitschrift, Sitzung vom 3. Juni 1916.

$$u_i(q_i) = \begin{cases} 0 & 0 < q_i < a \\ +\infty & 0 \geqq q_i \geqq a. \end{cases} \tag{2'}$$

Damit unser Gas ein bedingt periodisches System sei, muß die Hauptfunktion

$$s = \int (T - U)\, dt$$

für das System zerfallen in eine Summe von Funktionen, die je nur von einer Koordinate abhängen. Für die Hauptfunktion besteht die Hamilton-Jakobische Differentialgleichung

$$\frac{\partial s}{\partial t} + T\left(q_i,\ p_i = \frac{\partial s}{\partial q_i}\right) + U(q_i) = 0,$$

welche in unserm Fall [wegen (1) und (2)] lautet:

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{1}{2\mu}\left(\frac{\partial s}{\partial q_i}\right)^2 + u_i(q_i)\right] = 0. \tag{3}$$

Wir versuchen für s den Ansatz

$$s = -\alpha_0 t + \sum_{i=1}^{3N} Q_i(q_i), \tag{4}$$

wo Q_i nur von q_i abhängen soll und α_0 in bekannter Weise die Gesamtenergie des Systems darstellt. Dadurch geht (3) über in

$$-\alpha_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{1}{2\mu}\left(\frac{\partial Q_i}{\partial q_i}\right)^2 + u_i(q_i)\right] = 0. \tag{5}$$

Diese Gleichung kann, weil die Lagekoordinaten q_i von einander unabhängig sind, nur bestehen, wenn die einzelnen Summanden Konstanten sind. Wir setzen:

$$\frac{1}{2\mu}\left(\frac{\partial Q_i}{\partial q_i}\right)^2 + u_i(q_i) = \alpha_i = \text{konst.} \tag{6}$$

Die α_i sind ihrer physikalischen Bedeutung nach wesentlich positiv. Integrieren wir die Gleichung (6), so erhalten wir für die Hauptfunktion s:

$$s = \sum_{i=1}^{3N} Q_i = \sum_{i=1}^{3N} \int \sqrt{2\mu(\alpha_i - u_i)}\, dq \tag{7}$$

Damit ist gezeigt, daß s darstellbar ist durch eine Summe

von Funktionen je einer Koordinate, und daß das ideale Gas als bedingt periodisches System aufgefaßt werden kann.

Die Vorschrift der Quantentheorie lautet nun folgendermaßen: Man erstrecke das unbestimmte Integral Q_i über die „der Lagekoordinate q_i eigentümliche Periode" und setze den so erhaltenen Wert Q_i^0 gleich einem ganzen Vielfachen des Planckschen Elementarquantums h.

In unserm Falle müssen wir die Lagekoordinate q_i laufen lassen von 0 über a nach 0 zurück; denn nur in diesem Gebiete ist die Wurzel $\pm\sqrt{2\mu(\alpha_i - u_i)}$ reell. Wir erhalten für das Impulsmoment, unter Berücksichtigung von (2):

$$Q_i^0 = \int_0^a + \sqrt{2\mu(\alpha_i - u_i)}\,dq_i + \int_a^0 - \sqrt{2\mu(\alpha_i + u_i)}\,dq_i,$$

$$Q_i^0 = 2\sqrt{2\mu\alpha_i}\,.\,a = m_i h. \tag{8}$$

(m_i ganz)

Daraus berechnet sich die, auf die i^{te}-Lagekoordinate entfallende Energie α_i zu

$$\alpha_i = \frac{1}{2\mu}\left(\frac{m_i h}{2a}\right)^2, \tag{9}$$

und es folgt für den Wert des i^{ten} Impulsmoments

$$p_i = \frac{m_i h}{2a}. \tag{10}$$

Durch Gleichung (10) ist unter den zunächst stetig angenommenen Impulsen der Moleküle eine diskrete Auswahl getroffen: Es können nur Impulse vorkommen, die ein ganzes Vielfaches von $\frac{h}{2a}$ betragen. Durch diese Angabe sind wir nun in der Lage, die Größe des Elementargebietes im $6N$ dimensionalen Zustandsraum der q_i und p_i zu bestimmen.

Betrachten wir zunächst eine beliebig herausgegriffene $q_i - p_i$-Ebene, so wird diese von den, zufolge unseres Quantenansatzes ausgezeichneten, zur q_i-Axe parallelen Geraden $p_i = m_i \frac{h}{2a}$ durchzogen. Von diesen Geraden haben aber nur die Stücke, die zwischen der p-Axe und der Geraden $q_i = a$ liegen, physikalische Bedeutung, und zwar sind alle Punkte eines solchen Stückes gleich wahrscheinlich. Dieser Einteilung der $q-p$-Ebene in Rechtecke

entspricht eine Einteilung des $6N$ dimensionalen $q-p$-Raumes in „parallelepipedische“ Elementargebiete, die begrenzt werden von den Ebenen:

$$q_i = 0, \quad q_i = a, \quad p_i = m_i \frac{h}{2a}.$$

Die Ausdehnung eines solchen Gebietes beträgt:

$$\sigma = a^{3N}\left(\frac{h}{2a}\right)^{3N} = \left(\frac{h}{2}\right)^{3N}. \tag{11}$$

Damit sind Form, Lage und Ausdehnung der Elementargebiete bestimmt, und wir können die thermodynamische Wahrscheinlichkeit für unser System angeben. Diese wird[1])

$$\begin{aligned} W &= \frac{(2\pi\mu E)^{\frac{3N}{2}} a^{3N}}{\Gamma\left(1+\frac{3N}{2}\right) N!} \quad \frac{1}{\sigma} \\ &= \frac{(8\pi\mu E)^{\frac{3N}{2}} a^{3N}}{\Gamma\left(1+\frac{3N}{2}\right) N! h^{3N}} \end{aligned} \tag{12}$$

Für die Entropie ergibt sich, falls wir mit $V = a^3$ das Volumen des Gases bezeichnen:

$$\begin{aligned} S &= k \log W = \frac{3}{2} Nk \log E + Nk \log V + S_0 \\ S_0 &= Nk \log \left[\left(\frac{16\pi\mu}{3h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{e}{N}\right)^{\frac{5}{2}}\right]. \end{aligned} \tag{13}$$

Die chemische Konstante a des Gases[2]) erhält damit den Wert:

$$a = Nk \log \left[k\left(\frac{8\pi\mu k}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right],$$

oder, falls wir mit $M = \mu \mathrm{N}$ das Atomgewicht des Gases bezeichnen:

$$\begin{aligned} \frac{a}{R} &= \log\left[\left(\frac{8\pi}{\mathrm{N}h^2}\right)^{\frac{3}{2}} k^{\frac{5}{2}}\right] + \frac{3}{2} \log M \\ &= 12{,}18 + \frac{3}{2} \log M. \end{aligned}$$

---

1) J. W. Gibbs, statistical Mech. pag. 6.

2) Vergl. z. B. M. Planck, Thermodynamik, 3. Aufl., p 274.

Der so bestimmte Wert weicht von den auf anderen Wegen erhaltenen Werten nur wenig ab. Für *Hg*, dem einzigen einatomigen Gas, bei dem a einigermaßen genau bekannt ist, ergeben sich aus den verschiedenen Ansätzen folgende Werte von $\frac{a}{R}$ in C.-G.-S.-Einheiten:

W. Lenz	14,33 C. G. S.	Auf Grund des Nernstschen Wärmesatzes experimentell bestimmt $\frac{a}{R} = 18-19$ C. G. S.
W. H. Keesom	16,38 „	
O. Sackur	17,03 „	
H. Tetrode	— [1])	
Verfasser	20,15 „	

Auf die numerische Übereinstimmung ist indessen weniger Wert zu legen, als auf die Tatsache, daß hier die Quantelung nach einer von Willkür völlig freien Methode vorgenommen wurde, die sich in andern, der Prüfung besser zugänglichen Fällen ausgezeichnet bewährt hat.

1) H. Tetrode benutzt den experimentellen Wert $\frac{a}{R} = 18{,}47$ um die Ausdehnung des Elementargebietes σ, die bei ihm eine zu bestimmende Unbekannte darstellt, zu berechnen.

Göttingen, Physik. Inst. der Universität, 8. Juli 1916.

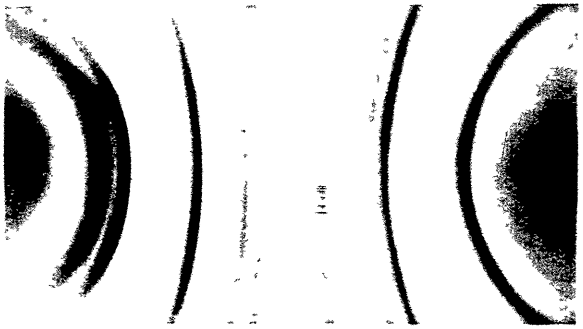


Fig. 1.

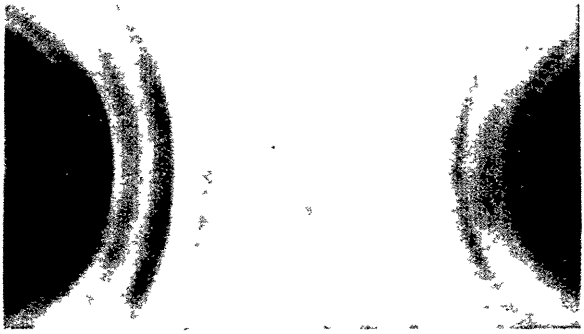


Fig. 2.

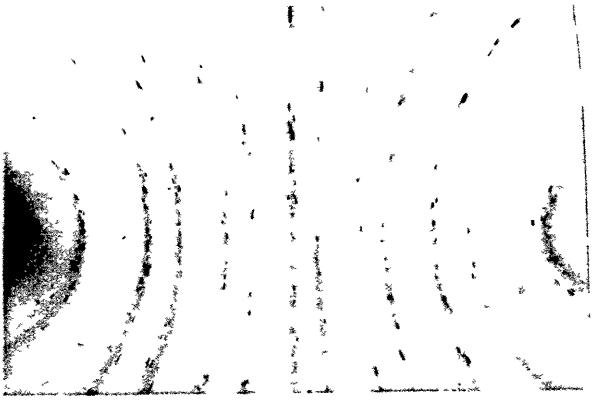


Fig. 3.

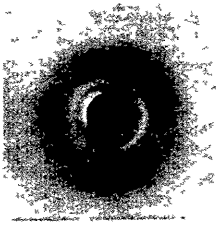


Fig. 4.

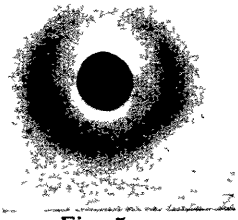
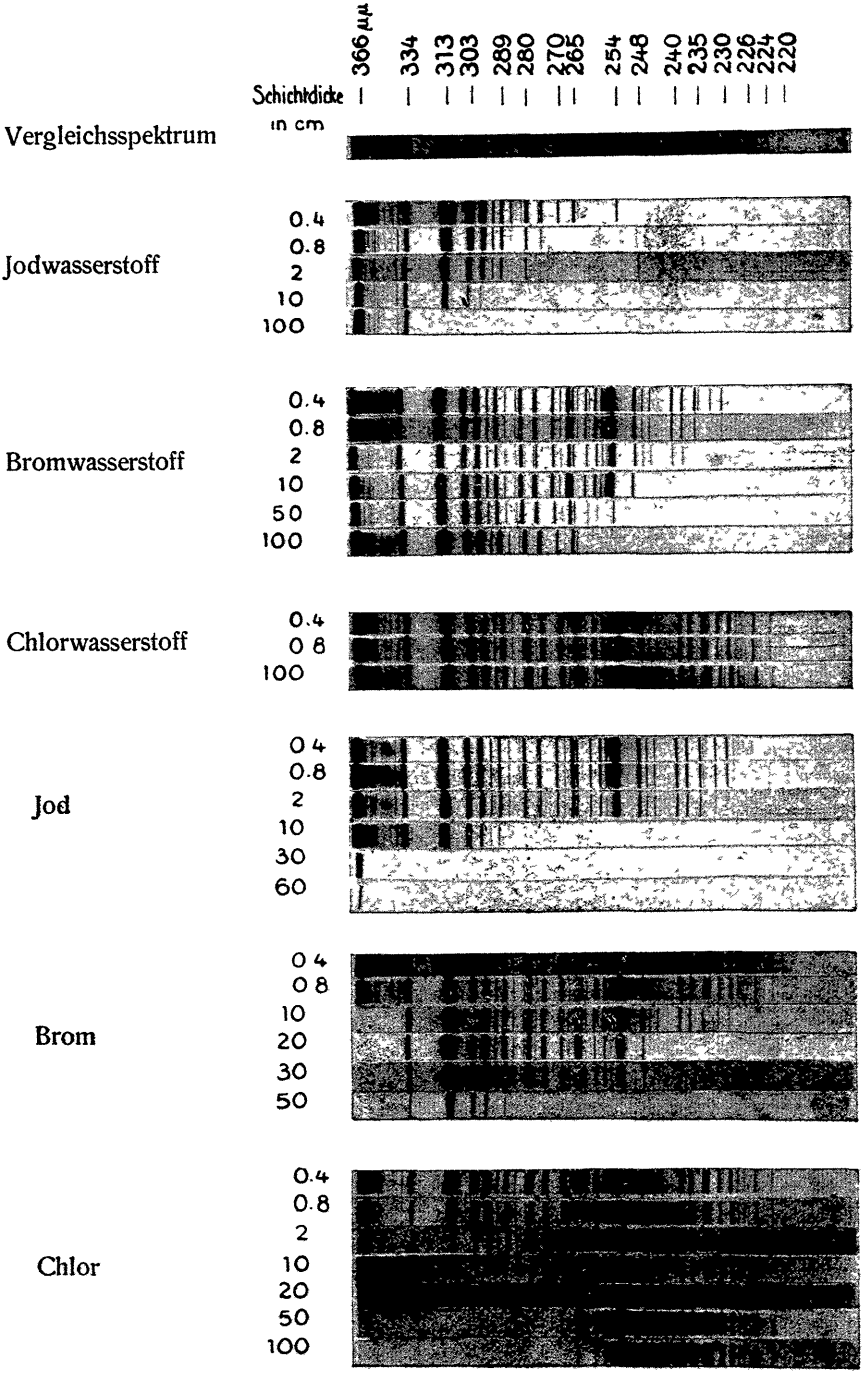


Fig. 5.

Nachrichten von der Kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.
Math.-phys. Klasse 1916, Heft 1 (Coehn und Stuckardt).

Absorptions-Spektren.



Die Feinstruktur wasserstoffähnlicher Spektren.

Von

P. Debye.

Vorgelegt in der Sitzung am 24. Juni 1916.

Von Bohr rührt ein erster Versuch her die Veränderlichkeit der Elektronenmasse nutzbar zu machen bei der Erklärung der Struktur der Wasserstofflinien. Indessen ist es aber erst Sommerfeld[1]) kürzlich gelungen, eine weitgehende und befriedigende Theorie zu entwerfen, welche jenen Einfluß voll zur Geltung bringt.

Die Quantenansätze, welche Sommerfeld benutzt, sind nicht so durchsichtig, wie man das wünschen möchte. Andererseits gelingt es im Anschluß an die Schwarzschildsche Berechnung des Stark-Effektes ein Verfahren zu formulieren, das sehr allgemein ist und sehr wenig Willkür enthält. Es liegt nahe zu versuchen, zu welchen Resultaten das letztere Verfahren unter Einführung einer veränderlichen Elektronenmasse führt. Über einen solchen Versuch möchte ich im Folgenden berichten.

Es zeigt sich, daß es gelingt, eine geschlossene Formel für die Serienfrequenzen, auch unter Mitberücksichtigung der Veränderlichkeit der Elektronenmasse zu erhalten. Dieselbe ergibt ohne weiteres quantitativ richtige Resultate z. B. bezüglich des Abstandes der H_α-Komponenten und damit nach Sommerfeld zugleich eine Berechnung beobachteter Linienabstände in den Röntgenserien[2]).

Der Vorteil der hier angewandten Prinzipien liegt besonders in der Zwangläufigkeit der darauf aufgebauten Rechnung.

1) Kgl. Bayer. Akad. d. Wiss. 1915, S. 425.

2) Sommerfeld, dem ich dieses Resultat mitteilte, schreibt mir in einem Briefe vom 21. Juni, daß er inzwischen auch die geschlossene Formel gefunden habe unter Anwendung der nach dem Zusatz zu seiner Arbeit, loc. cit. S. 498 abgeänderten Qantenforderung.

Auch die notwendige Rechenarbeit ist übrigens auf ein Mindestmaß zurückgeführt; sie geht nicht über das Maß hinaus, welches man bei angenommener Konstanz der Elektronenmasse aufzuwenden hat.

§ 1. Die Differentialgleichung für die Hauptfunktion.

Bekanntlich ist es möglich, die Bewegungsgleichungen für das Elektron mit veränderlicher Masse aus einem Hamiltonschen Prinzip

$$\delta \int_{t_0}^{t_1} L\,dt = 0$$

abzuleiten[1]), wenn man die Lagrangesche Funktion L definiert durch die Gleichung:

$$L = -\mu c^2\left(\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}-1\right)-U. \tag{1}$$

Dabei ist μ die Ruhmasse und v die Geschwindigkeit des Elektrons, U ist seine potentielle Energie, während c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet.

Immer dann aber, wenn ein solches Hamiltonsches Prinzip besteht, kann die Frage auch gelöst werden mittels einer Hamilton-Jacobischen partiellen Differentialgleichung für die Hauptfunktion

$$S = \int_{t_0}^{t} L\,dt,$$

wobei S in bekannter Weise als Funktion der Koordinatenwerte von Anfangslagen und Endlagen des Systems, sowie der Zeit zu betrachten ist. Für S findet man in üblicher Weise die Gleichung:

$$\frac{\partial S}{\partial t}+\dot{x}\frac{\partial S}{\partial x}+\cdots-L=0,$$

wobei $x, \ldots$ die Koordinaten, $\dot{x}, \ldots$ die zugehörigen Geschwindigkeiten $\frac{dx}{dt}, \ldots$ bedeuten. Die Beziehung (2) wird zu der gesuchten Differentialgleichung durch Hinzunahme der Gleichungen:

$$\frac{\partial S}{\partial x}=\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}, \ldots\ldots, \tag{3}$$

welche dazu dienen, in (1) die Geschwindigkeiten zu ersetzen durch die partiellen Differentialquotienten der Hauptfunktion S nach den Koordinaten.

---

1) Vgl. z. B. H. A. Lorentz in „Das Relativitätsprinzip", Teubner 1913, S. 83.

Im speziellen vorliegenden Falle erhält man, wenn zunächst rechtwinkelige Koordinaten x, y, z eingeführt werden um die Lage des Elektrons zu bestimmen, mit Rücksicht auf (3) aus (1):

$$\dot{x}\frac{\partial S}{\partial x}+\dot{y}\frac{\partial S}{\partial y}+\dot{z}\frac{\partial S}{\partial z}=\dot{x}\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}+\dot{y}\frac{\partial L}{\partial \dot{y}}+\dot{z}\frac{\partial L}{\partial \dot{z}}$$

$$=\mu c^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}-\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}\right),$$

wenn man

$$v^2=\dot{x}^2+\dot{y}^2+\dot{z}^2$$

setzt.

Die linke Seite von (2) wird also:

$$\frac{\partial S}{\partial t}+\mu c^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}-1\right)+U. \tag{4}$$

Andererseits folgt aus (3) und (1)

$$\begin{cases}\dfrac{1}{\mu c}\dfrac{\partial S}{\partial x}=\dfrac{\dot{x}/c}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}},\\[2ex] \dfrac{1}{\mu c}\dfrac{\partial S}{\partial y}=\dfrac{\dot{y}/c}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}},\\[2ex] \dfrac{1}{\mu c}\dfrac{\partial S}{\partial z}=\dfrac{\dot{z}/c}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\end{cases}$$

und hieraus durch Quadrieren und Addieren:

$$\frac{v^2/c^2}{1-\frac{v^2}{c^2}}=\frac{1}{\mu^2 c^2}\left\{\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)^2\right\}.$$

Mittels dieser letzten Gleichung kann man die in (4) vorkommende „kinetische Energie“ des Elektrons

$$\mu c^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}-1\right)$$

in den Differentialquotienten von S ausdrücken und erhält so die gesuchte Hamilton-Jacobische Differentialgleichung in der Form:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \mu c^2 \left(\sqrt{1 + \frac{Q}{\mu^2 c^2}} - 1 \right) + U = 0, \tag{5}$$

wobei Q eine Abkürzung ist für den quadratischen Differentialausdruck:

$$Q = \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)^2. \tag{5'}$$

Ist eine Lösung S dieser Differentialgleichung (5) gefunden mit so vielen Integrationskonstanten, als das System Freiheitsgrade besitzt, dann ist damit in bekannter Weise die Bewegung des Elektrons völlig bestimmt.

§ 2. Die Lösung der Hamilton-Jacobischen Differentialgleichung.

Um den Kern von der Ladung E bewegen sich das Elektron mit der Ladung ε. Da, wie die Rechnungen im früheren Falle zeigen, keine neue Besonderheiten auftreten, wenn man das Beliebige der Lage der Elektronenbahn im Raume durch Beibehaltung dreier Koordinaten mit berücksichtigt, führen wir in der Bahnebene Polarkoordinaten r, φ ein. Dann wird

$$Q = \left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)^2 + \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial S}{\partial \varphi}\right)^2 \tag{6}$$

und

$$U = \frac{\varepsilon E}{r}.$$

Setzt man nun in (5)

$$S = V - \alpha_1 t,$$

wobei V nur von r und φ abhängt, dann nimmt jene Gleichung folgende Gestalt an:

$$\left.\begin{aligned} &\mu c^2 \left(\sqrt{1 + \frac{Q}{\mu^2 c^2}} - 1 \right) + \frac{\varepsilon E}{r} = \alpha_1 \\ &\text{mit} \\ &Q = \left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)^2 + \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial V}{\partial \varphi}\right)^2. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Man berechne nun zunächst aus der ersten Gleichung (7) den Differentialausdruck Q selbst. Dafür erhält man

$$Q = \left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)^2 + \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial V}{\partial \varphi}\right)^2 = \mu^2 c^2 \left[\left(1 + \frac{\alpha_1 - \frac{\varepsilon E}{r}}{\mu c^2} \right)^2 - 1 \right]. \tag{8}$$

Die rechte Seite dieser Gleichung ist nur von der Koordinate r abhängig, wir bezeichnen dieselbe vorübergehend mit ϱ, dann kommt statt (8):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)^2 + \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial V}{\partial \varphi}\right)^2 = \varrho. \tag{9}$$

Diese Gleichung aber kann sofort gelöst werden, indem man den Ansatz macht

$$V = R + \alpha_2 \varphi,$$

wobei R nur von r abhängt und α_2 eine neue Integrationskonstante bedeutet. Tut man das, dann muß R der Gleichung:

$$\left(\frac{dR}{dr}\right)^2 = \varrho - \frac{\alpha_2^2}{r^2}$$

genügen und ergibt sich also zu

$$R = \int \frac{dr}{r}\sqrt{r^2\varrho - \alpha_2^2}.$$

Das endgültige Resultat lautet demnach:

$$S = \int \frac{dr}{r}\sqrt{r^2\varrho - \alpha_2^2} + \alpha_2 \int d\varphi - \alpha_1 t, \tag{10}$$

mit der Abkürzung

$$\varrho = \mu^2 c^2 \left[\left(1 + \frac{\alpha_1 - \frac{\varepsilon E}{r}}{\mu c^2}\right)^2 - 1\right]. \tag{10'}$$

Aus dieser Darstellung sieht man sofort, daß der Bewegung des Elektrons auch jetzt die Eigenschaften einer bedingt periodischen zukommen. Der in der Notiz über die Zeeman-Aufspaltung auseinandergesetzte Weg zur Einführung der Quanten ist demnach ohne weiteres anwendbar.

§ 3. Der Quantenansatz.

Nach dem zu Grunde gelegten allgemeinen Prinzip lauten die Gleichungen für die Quantenauswahl:

$$\int_0 \frac{dr}{r}\sqrt{r^2\varrho - \alpha_2^2} = n_1 h, \quad \alpha_2 \int_0 d\varphi = n_2 h. \tag{11}$$

Dabei ist h das Wirkungsquantum, n_1 und n_2 sind ganze Zahlen. Der an die Integrale angehängte Kreis soll bedeuten, daß dieselben in Übereinstimmung mit der Vorschrift über eine ganze Periode zu erstrecken sind.

Beachtet man den Ausdruck (10′) für ϱ, dann sieht man, daß unter dem Wurzelzeichen im ersten der Integrale (11) eine quadratische Funktion von r auftritt. Das ist auch bei der gewöhnlichen Planetenbahnberechnung der Fall, wo die Masse als konstant angesehen wird. Von dort können wir also alles ohne weiteres übertragen, wenn nur den Konstanten eine andere Bedeutung beigelegt wird.

Explicite wird:

$$r^2\varrho - \alpha_2^2 = 2\mu\alpha_1\left(1+\frac{\alpha_1}{2\mu c^2}\right)r^2 - 2\mu\varepsilon E\left(1+\frac{\alpha_1}{\mu c^2}\right)r - \alpha_2^2\left(1-\frac{\varepsilon^2E^2}{\alpha_2^2c^2}\right);$$

für das erste Integral in (11) nach r können wir also schreiben:

$$\int_0 \frac{dr}{r}\sqrt{r^2\varrho-\alpha_2^2} = 2\sqrt{-2\mu\alpha_1\left(1+\frac{\alpha_1}{2\mu c^2}\right)} \tag{12}$$

$$\int_{r_1}^{r_2}\frac{dr}{r}\sqrt{-\left\{r^2-\frac{\varepsilon E}{\alpha_1}\,\frac{1+\frac{\alpha_1}{\mu c^2}}{1+\frac{\alpha_1}{2\mu c^2}}\,r-\frac{\alpha_2^2}{2\mu\alpha_1}\,\frac{1-\frac{\varepsilon^2E^2}{\alpha_2^2c^2}}{1+\frac{\alpha_1}{2\mu c^2}}\right\}},$$

wobei r_1 und r_2 die kleinere und die größere Wurzel des in der eckigen Klammer stehenden quadratischen Ausdruckes in r bedeuten. Schreiben wir für letzteren

$$(r-r_1)\,(r-r_2),$$

dann hat das gesuchte Integral die Form

$$\int_{r_1}^{r_2}\frac{dr}{r}\sqrt{-(r-r_1)\,(r-r_2)}.$$

Ausgerechnet ergibt dasselbe:

$$\int_{r_1}^{r_2}\frac{dr}{r}\sqrt{-(r-r_1)\,(r-r_2)} = \pi\left[\frac{r_1+r_2}{2}-\sqrt{r_1r_2}\right].$$

Im vorliegenden Falle ist aber nach (12):

$$\left\{\begin{aligned} r_1+r_2 &= \frac{\varepsilon E}{\alpha_1}\,\frac{1+\frac{\alpha_1}{\mu c^2}}{1+\frac{\alpha_1}{2\mu c^2}},\\ r_1r_2 &= -\frac{\alpha_2^2}{2\mu\alpha_1}\,\frac{1-\frac{\varepsilon^2E^2}{\alpha_2^2c^2}}{1+\frac{\alpha_1}{2\mu c^2}}, \end{aligned}\right. \tag{13}$$

da die Größen $-(r_1+r_2)$ und $r_1 r_2$ die Koeffizienten des unter der Wurzel stehenden quadratischen Ausdrucks nach r bilden müssen.

Fassen wir das Obige zusammen, dann erhalten wir schließlich

$$\int \frac{dr}{r}\sqrt{r^2\varrho - \alpha_2^2} = 2\pi\left\{\sqrt{-\frac{\mu\varepsilon^2 E^2}{2\alpha_1}\frac{\left(1+\frac{\alpha_1}{\mu c^2}\right)^2}{1+\frac{\alpha_1}{2\mu c^2}}} - \alpha_2\sqrt{1-\frac{\varepsilon^2 E^2}{\alpha_2^2 c^2}}\right\};$$

nach der allgemeinen Vorschrift muß dieser Ausdruck gleich einer ganzen Zahl m_1 Mal dem Wirkungsquantum h sein.

Der auf φ bezügliche Summand der Hauptfunktion erledigt sich sofort; man erhält dafür

$$\alpha_2 \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi\alpha_2.$$

Dieser Wert ist gleich einer ganzen Zahl m_2 Mal h zu setzen.

Die Quantenvorschrift verlangt also schließlich, daß von allen zunächst möglichen Bahnen nur diejenigen wirklich vorkommen, für welche die Integrationskonstanten α_1 und α_2 durch die beiden Gleichungen

$$(14)\quad \begin{cases} \sqrt{-\frac{\mu\varepsilon^2 E^2}{2\alpha_1}\frac{\left(1+\frac{\alpha_1}{\mu c^2}\right)^2}{1+\frac{\alpha_1}{2\mu c^2}}} - \alpha_2\sqrt{1-\frac{\varepsilon^2 E^2}{\alpha_2^2 c^2}} = m_1\frac{h}{2\pi}, \\ \alpha_2 = m_2\frac{h}{2\pi} \end{cases}$$

bestimmt sind.

§ 4. Die Serienformel.

Aus der Form (10) der Hauptfunktion S folgt, wie in der gewöhnlichen Mechanik, daß α_1 die Gesamtenergie der Bewegung darstellt. Durch Elimination von α_2 in (14) erhält man zunächst:

$$\frac{\mu\varepsilon^2 E^2}{-2\alpha_1}\frac{\left(1-\frac{-\alpha_1}{\mu c^2}\right)^2}{1-\frac{-\alpha_1}{2\mu c^2}} = \frac{h^2}{4\pi^2}M^2,$$

wenn M eine Abkürzung ist für

$$M = m_1 + \sqrt{m_2^2 - \frac{4\pi^2\varepsilon^2 E^2}{h^2 c^2}}.$$

Wir setzen jetzt noch

$$E = z\varepsilon,$$

dann ist z gleich der Zahl der elementaren Kernladungen. Für den unter der Wurzel vorkommenden Ausdruck $\frac{4\pi^2\varepsilon^2E^2}{h^2c^2}$ kann dann geschrieben werden

$$\frac{4\pi^2\varepsilon^2E^2}{h^2c^2} = z^2\frac{2h}{\mu c^2}\frac{2\pi^2\mu\varepsilon^4}{h^3}.$$

Der Faktor $\frac{2\pi^2\mu\varepsilon^4}{h^3}$ ist aber die Rydbergsche Schwingungszahl, welche wir mit R bezeichnen wollen und welche den Wert $3{,}29\,.\,10^{15}\ \frac{1}{\text{sec}}$ hat, entsprechend der gewöhnlich angegebenen Wellenzahl 109675. Dann wird

$$M = m_1 + \sqrt{m_2^2 - z^2}\,\frac{2hR}{\mu c^2} \tag{15}$$

und man sieht, wie die quantenmäßig bestimmte zur Rydbergschen Schwingungszahl R gehörigen Energie hR in Wettbewerb tritt mit der für das Elektron charakteristischen Energie $\frac{\mu}{2}c^2$

Auch die Bewegungsenergie $-\alpha_1$ wollen wir mit $\frac{\mu}{2}c^2$ vergleichen und dementsprechend das Verhältnis $\frac{-2\alpha_1}{\mu c^2}$ als gesucht ansehen. Dafür findet man dann die quadratische Gleichung:

$$\frac{1}{(-2\alpha_1/\mu c^2)}\,\frac{\left(1-\frac{1}{2}\frac{-2\alpha_1}{\mu c^2}\right)^2}{1-\frac{1}{4}\frac{-2\alpha_1}{\mu c^2}} = \frac{M^2}{z^2\frac{2hR}{\mu c^2}}. \tag{16}$$

Aufgelöst ergibt dieselbe

$$-\frac{2\alpha_1}{\mu c^2} = 2\left\{1 \pm \frac{1}{\sqrt{1+\frac{z^2}{M^2}\frac{2hR}{\mu c^2}}}\right\}. \tag{17}$$

Zeichnet man nun eine Bewegung aus durch die ganzen Zahlen m_1, m_2 und definiert dazu das zugehörige M durch (15), während eine zweite Bewegung charakterisiert wird durch die ganzen Zahlen m_1', m_2', resp. durch ein analog wie in (15) definiertes M',

dann liefert der zweite Bohrsche Ansatz für die ausgestrahlte Schwingungszahl ν, nach (17) sofort das Resultat

$$(18) \qquad -\frac{h\nu}{\mu c^2} = \frac{1}{\sqrt{1+\frac{2hR}{\mu c^2}\frac{z^2}{M^2}}} - \frac{1}{\sqrt{1+\frac{2hR}{\mu c^2}\frac{z^2}{M'^2}}},$$

wobei also

$$(18') \qquad \begin{cases} M = m_1 + \sqrt{m_2^2 - \frac{2hR}{\mu c^2} z^2}, \\ M' = m_1' + \sqrt{m_2'^2 - \frac{2hR}{\mu c^2} z^2}. \end{cases}$$

Die Gleichungen (18) und (18') stellen die genaue Serienformel dar mit Berücksichtigung der Veränderlichkeit der Elektronenmasse.

§ 5. Entwicklung. Abstand der H_α-Komponenten.

Die Größe $\frac{2hR}{\mu c^2}\frac{z^2}{M^2}$ ist eine kleine Zahl; in den allermeisten Fällen genügt deshalb eine Entwicklung nach Potenzen derselben.

In erster Näherung findet man

$$(19) \qquad \frac{\nu}{z^2 R} = \frac{1}{(m_1+m_2)^2} - \frac{1}{(m_1'+m_2')^2},$$

d. h. die der Balmerschen Serie entsprechenden Formel, wie sie bei Vernachlässigung der Veränderlichkeit der Elektronenmasse nach Sommerfeld geschrieben werden soll.

In zweiter Näherung kommt

$$(19') \qquad \begin{aligned} \frac{\nu}{z^2 R} = &\left[\frac{1}{(m_1+m_2)^2}\left(1-\frac{3}{2}z^2\frac{hR}{\mu c^2}\frac{1}{(m_1+m_2)^2}\right)\right. \\ &\left. - \frac{1}{(m_1'+m_2')^4}\left(1-\frac{3}{2}z^2\frac{hR}{\mu c^2}\frac{1}{(m_1'+m_2')^2}\right)\right] \\ &+ 2z^2\frac{hR}{\mu c^2}\left\{\frac{1}{m_2(m_1+m_2)^3} - \frac{1}{m_2'(m_1'+m_2')^3}\right\}. \end{aligned}$$

Die eckige Klammer allein ergibt ideelle Spektrallinien, welche den gewöhnlichen Linien der Balmerschen Formel entsprechen, sofern zu ihrer Darstellung nur die Summen m_1+m_2 und $m_1'+m_2'$ als ganze maßgebend sind, die allerdings aber durch die Wirkung der veränderlichen Elektronenmasse bei größeren Werten von z

gegenüber der nach der ersten Näherung (19) berechneten Lage merklich nach rot verschoben sind. Um diese ideelle Linien gruppieren sich die wirklichen Komponenten nach Maßgabe der in $m_1 + m_2$ und $m_1' + m_2'$ enthaltenen Zahlen m_2 und m_2', welche die Quantenzahlen des Impulsmomentes messen.

Die Diskussion der Komponentengruppierung würde gegenüber den Sommerfeldschen Betrachtungen nichts Neues ergeben, sofern wir uns seiner erweiterten Einschränkung der zulässigen Zahlen m_1, m_1' und m_2, m_2' anschließen.

Die wesentlich interessante Frage ist die, ob der in (19') enthaltene Zahlenfaktor 2 vor dem Gliede mit der geschweiften Klammer der Wirklichkeit entspricht. Das ist nun tatsächlich der Fall. Bei H_α, d. h.

$$\varepsilon = 1, \quad m_1 + m_2 = 2, \quad m_1' + m_2' = 3,$$

sind, sofern man sich auf positive Zahlen beschränkt 6 Komponenten möglich. Von diesen scheidet Sommerfeld durch seine Einschränkung 2 aus, sodaß 4 übrig bleiben. Unter diesen 4 sind aber 2 besonders ausgezeichnet dadurch, daß bei ihrer Entstehung die der r-Richtung zugehörigen Quantenzahlen unverändert bleiben. Eine Übersicht über die Möglichkeiten gibt die folgende Tabelle

$2 \to 1;\ 1 \to 1$	$2 \to 0;\ 1 \to 2$
$1 \to 1;\ 2 \to 1$	$1 \to 0;\ 2 \to 2$
$0 \to 1;\ 3 \to 1$	$0 \to 0;\ 3 \to 2$

in der die auftretenden Quantenänderungen dargestellt sind. So stellt z. B. die erste Zahlenreihe $2 \to 1;\ 1 \to 1$ eine Komponente dar, bei deren Aussendung die der r-Richtung zugehörige Quantenzahl von 2 auf 1 fällt, während die der φ-Richtung zugehörige 1 erhalten bleibt.

Die oben genannten ausgezeichneten Linien sind nun

$$1 \to 1;\ 2 \to 1 \text{ und } 0 \to 0;\ 3 \to 2,$$

explicite:

$$m_1' = 1, \quad m_1 = 1, \quad m_2' = 2, \quad m_2 = 1$$

und

$$m_1' = 0, \quad m_1 = 0, \quad m_2' = 3, \quad m_2 = 2.$$

Die Abstände von der ideellen H_α-Linie sind nach (19')

$$2\frac{hR^2}{\mu c^2}\left(\frac{1}{8} - \frac{1}{54}\right)$$

und

$$2\frac{hR^2}{\mu c^2}\left(\frac{1}{16}-\frac{1}{81}\right).$$

Setzt man

$h = 6{,}55 \cdot 10^{-27}$, $R = 3{,}29 \cdot 10^{15}$, $\mu = 0{,}901 \cdot 10^{-27}$, $c = 3 \cdot 10^{10}$,

dann ergibt sich ihr gegenseitiger Abstand $\Delta\nu$ in Schwingungszahlen zu

$$\Delta\nu = 0{,}973 \cdot 10^{10}.$$

Andererseits folgt aus der mittleren Wellenlänge von H_α (6563 A^0) und dem gemessenen Abstand von 0,14 A^0 die experimentelle Schwingungsstrahlendifferenz

$$\Delta\nu = 0{,}977 \cdot 10^{10},$$

resp. mit dem von anderen Beobachtern gefundenen Abstand 0,132 A^0 statt 0,14 A^0:

$$\Delta\nu = 0{,}920 \cdot 10^{10}.$$

Die Übereinstimmung ist so gut, daß sie besonders mit Rücksicht auf ihren von Sommerfeld hervorgehobenen Wert bei der Übertragung auf die Röntgenspektren eine starke Stütze für die Richtigkeit der hier befürworteten allgemeinen Formulierung abgibt [1]). Man hat also offenbar den richtigen Quantenansatz für den allgemeinen Fall der bedingt periodischen Bewegungen erreicht, wesentlich im Sinne der von M. Planck geforderten „Struktur des Phasenraums“ [2]).

---

1) Macht man den Versuch die Theorie des Zeeman-Effektes so wie in der Notiz vom 3. Juni durchzuführen, aber jetzt mit Berücksichtigung der Veränderlichkeit der Elektronenmasse, dann zerfällt jede der Komponenten, soweit ich sehe, regulär ohne einen Taschen-Back-Effekt zu zeigen. Man versteht dieses Resultat, wenn man bedenkt, daß die Aussendung der einzelnen Komponenten bei zeitlich verschiedenen physikalischen Prozessen vor sich geht, eine Koppelung also von vornherein nicht zu erwarten ist.

2) Vgl. z. B. die Zusammenfassung der Planckschen Forderungen und Ansätze: Ann. d. Phys. 50, 1916, S. 385.

Göttingen, Physik. Institut 23. Juni 1916.

Über die Schmelzpunkte der Glieder homologer Reihen.

Von

G. Tammann.

Vorgelegt in der Sitzung am 22. Juli 1916.

A. v. Baeyer[1]) hat die Aufmerksamkeit auf das regelmäßige Hin- und Herschwanken der Schmelzpunkte in gewissen homologen Reihen gelenkt. In der Reihe aliphatischer normaler Monokarbonsäuren hat eine Säure mit gerader Zahl von Kohlenstoffatomen einen höheren Schmelzpunkt als die ihr vorhergehende und die ihr folgende Säure mit ungerader Zahl von Kohlenstoffatomen. Diese Regel findet sich wieder in der Reihe der aliphatischen Dikarbonsäuren und bei den ersten Gliedern der Amide und Anilide aliphatischer Monokarbonsäuren.

Dagegen ist in anderen homologen Reihen ein beständiges Ansteigen der Schmelzpunkte mit wachsender Zahl von Kohlenstoffatomen zu konstatieren. Die Differenzen der Schmelzpunkte zweier auf einander folgenden Glieder nehmen hier mit der Zahl der Kohlenstoffatome langsam ab, wie es bei den Differenzen der Siedepunkte beobachtet wird. Zu diesen Reihen gehören die der normalen Paraffine und die höheren Glieder der Methylester normaler Monokarbonsäuren.

Über die Gründe der Baeyerschen Regel scheinen bisher keine Vermutungen geäußert zu sein. Sie könnte dadurch bedingt sein, daß die Säuren mit gerader Anzahl von Kohlenstoffatomen in zwei stabilen Kristallformen auftreten, während die mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen nur in einer stabilen Kristallform vorkommen.

Wenn also den Säuren mit ungerader Zahl von C-Atomen

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., 10, 1286; 1877.

Zustandsdiagramme der Form Fig. 1[1]) zu kommen, während die Säuren gerader Zahl von C-Atomen Diagramme von der Art des der Fig. 2 haben, und wenn für die analogen Kristallformen II der Säuren mit gerader und ungerader Anzahl von C-Atomen die Regel gilt, daß die Schmelzpunkte bei gleichem Druck mit wachsender Anzahl von C-Atomen regelmäßig, wie in der Reihe der Paraffine, steigen, so ergibt sich die Baeyersche Regel.

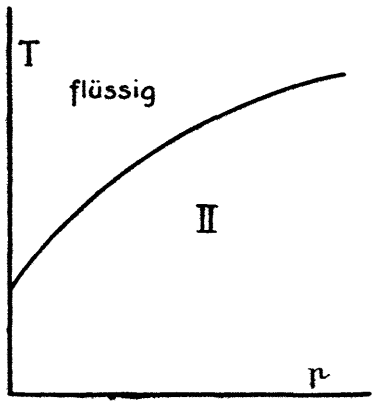


Fig. 1.

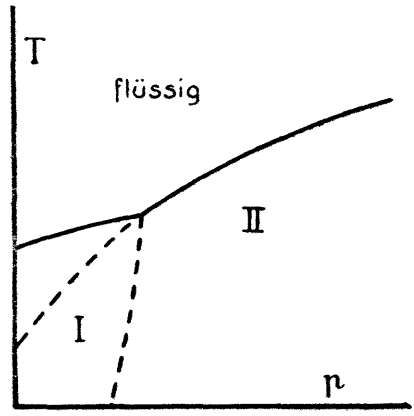


Fig. 2.

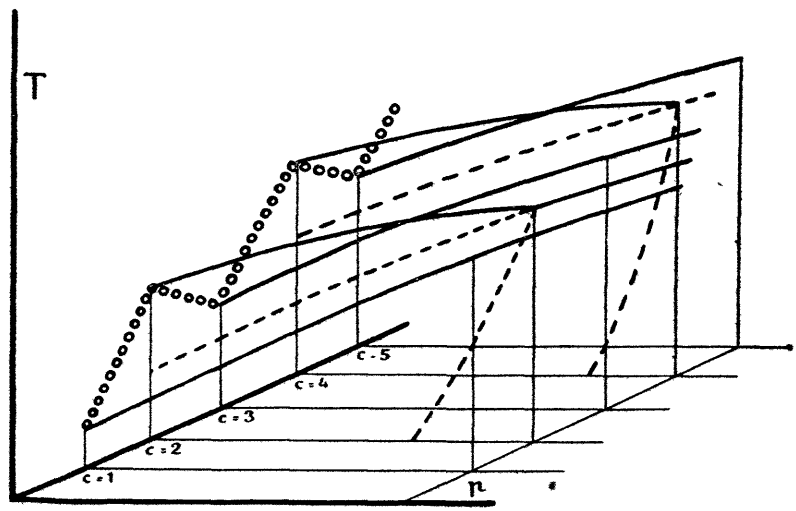


Fig. 3.

1) Die Dampfdruckkurven fallen für diesen Maßstab von p mit der T-Achse zusammen. Die voll ausgezogenen Kurven sind Schmelzkurven, die gestrichelten sind Umwandlungskurven oder Verlängerungen stabiler Schmelzkurven.

Fig. 3 zeigt wie in diesem Fall die Zustandsdiagramme auf der p-T-Ebene für Stoffe gerader und ungerader Anzahl von C-Atomen mit der Abhängigkeit der Schmelzpunkte bei $p =$ 1 Atm. von der Zahl der C-Atome in den Gliedern der homologen Reihe zusammenhängen. Für die Glieder der homologen Reihe mit ungerader Zahl von C-Atomen sind die Zustandsdiagramme der Fig. 1 in gleichen Abständen der C-Achse aufgestellt, für die anderen Glieder ist mit den Zustandsdiagrammen der Art Fig. 2 ebenso verfahren. Dabei unterscheiden sich die einzelnen Diagramme dadurch, daß die Schmelzpunkte bei $p = 0$ der Formen II gleiche Differenzen für gleiche Differenzen des C-Gehaltes haben. Die Schmelzkurven der Formen II mögen einander angenähert parallel verlaufen. Dadurch, daß die Formen I bei $p = 0$ immer einen höheren Schmelzpunkt als die Formen II haben müssen, ergibt sich für die Schmelzpunkte bei $p = 0$ eine Zickzacklinie auf der C-T-Ebene, welche der Regel Baeyers entspricht. In Fig. 3 ist diese Linie durch kleine Kreise kenntlich gemacht.

Durch das Auftreten der stabilen Form I bei den Gliedern mit gerader Zahl von C-Atomen werden die Schmelzpunkte dieser Glieder über die Verbindungslinie der Schmelzpunkte der Glieder mit ungerader Zahl von C-Atomen gehoben, wodurch das Hin- und Herschwanken der Schmelzpunkte bei wachsender Zahl von C-Atomen entsteht.

Bei Annahme des Ansteigens der Schmelzpunkte der Formen II wird die Zickzacklinie mit wachsenden C-Atomen zu höheren Temperaturen ansteigen. Macht man die Annahme, daß die Schmelzpunkte der Formen II mit wachsender C-Atomzahl zuerst abnehmen, dann aber wachsen, so kommt man zu einer analog verlaufenden Zickzacklinie, wie sie bei den Monokarbonsäuren beobachtet wird.

Die Richtigkeit dieser Deutung der Regel Baeyers wäre erwiesen, wenn man für die Zustandsdiagramme der Glieder mit paarer und unpaarer C-Atomzahl die geforderten Eigentümlichkeiten nachweisen könnte. Dieser Nachweis kann in größerem Umfange zur Zeit allerdings nicht erbracht werden, aber für die beiden ersten Glieder der homologen Reihe der aliphatischen Monokarbonsäuren trifft die Forderung betreffs der Art der Zustandsdiagramme zu. Im Zustandsdiagramm der Ameisensäure (HCOOH) bis 3000 kg pro 1 qcm findet sich keine Umwandlungskurve und daher nur eine Schmelzkurve der einen stabilen Form. Im Zustandsdiagramm der Essigsäure tritt dagegen eine Umwandlungskurve der Formen I und II auf und dementsprechend zwei Schmelz-

kurven, die sich im Tripelpunkt 57°.5 und 2330 kg pro 1 qcm schneiden[1]). Als eine weitere Stütze jener Deutung der Baeyerschen Regel kann noch die Tatsache angeführt werden, daß das Auftreten einer zweiten stabilen Kristallform dann besonders häufig vorkommt, wenn die betreffende Flüssigkeit assoziiert ist. Da bei den Paraffinen und den Estern der Monokarbonsäuren eine Assoziation der Flüssigkeit nicht beobachtet wurde, so ist auch hier das Auftreten mehrerer stabiler Kristallformen nicht wahrscheinlich, dementsprechend ist zu erwarten, daß die Schmelzpunkte in diesen homologen Reihen mit wachsender Zahl von *C*-Atomen regelmäßig wachsen werden, das trifft in der Tat zu.

Der tiefere Grund für die Baeyersche Regel wäre darin zu suchen, daß aus den Flüssigkeiten mit paarer *C*-Atomzahl zwei Molekülarten krystallbildend sich ausscheiden können, wodurch bei ihnen ein Tripelpunkt bei nicht sehr hohen Drucken auftritt, während bei den Flüssigkeiten mit unpaarer *C*-Atomzahl in einem weiten Druckintervall nur eine Molekülart sich kristallbildend betätigt, weil der Gehalt anderer Molekülarten die Sättigungsgrenze nicht erreicht. Die Molekülart größeren Molekularvolumens würde also bei den Gliedern mit unpaarer *C*-Atomzahl schon bei $p = 0$ in so geringer Konzentration vorhanden sein, daß sie bei diesem Druck und erst recht bei höheren Drucken nicht kristallisiert, während bei den Gliedern mit paarer *C*-Atomzahl diese Molekülart bei kleineren Drucken die Kristallisation bedingt, mit wachsendem Druck aber so stark abnimmt, daß nunmehr die Molekülart kleineren Volumens wie bei den Gliedern mit unpaarer *C*-Atomzahl zur Kristallisation kommt.

Wenn von den beiden Molekülarten, um die es sich handelt, die eine ein Polymeres des anderen wäre, so wäre zu erwarten, daß der Koeffizient von Eötvös bei den Flüssigkeiten mit paarer *C*-Atomzahl vom normalen Wert stärker abweicht als bei den Flüssigkeiten mit unpaarer *C*-Atomzahl. Das ist aber bei den Monokarbonsäuren nicht der Fall. Hieraus wäre zu schließen, daß die beiden Molekülarten nicht polymer sondern isomer sind. Der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie zeigt nur die Gegenwart polymerer Moleküle in einer Flüssigkeit an. Das Zustandsdiagramm weist aber auf die Existenz sowohl polymerer als auch isomerer Moleküle hin, wenn die Molekülarten sich nur krystallbildend betätigen. Dasselbe gilt für die abnorme Abhängigkeit der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit von der

1) Kristallisieren und Schmelzen S. 231 u. 277.

Temperatur. Wenn diese durch eine zu langsame Einstellung des Gleichgewichtes zwischen zwei Molekülarten bedingt ist, so ist es offenbar gleichgültig, ob die beiden Molekülarten im Verhältnis der Polymerie oder Isomerie zu einander stehn. Daher kann einer Flüssigkeit mit abnormer Temperaturabhängigkeit der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit sehr wohl ein normaler Wert des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie zukommen.

Jede dieser Methoden kann andere Resultate ergeben, weil die Bedingungen, auf die sie sich gründen, von einander unabhängig sind. Auch wenn alle drei auf Normalität der Flüssigkeit hinwiesen, so könnte die Flüssigkeit doch noch mehrere Molekülarten enthalten.

Die Keimmethode zur Herstellung kolloider Metallösungen bestimmter Eigenschaften.

Von

Richard Zsigmondy.

Vorgelegt in der Sitzung am 22. Juli 1916.

Für viele physikalische und physikalisch-chemische Untersuchungen ist es erforderlich, kolloide Lösungen bestimmten Zerteilungsgrades zu besitzen. Die Herstellung derartiger Hydrosole ist nicht ganz leicht, namentlich dann, wenn daran noch die Forderung geknüpft wird, daß die Submikronen unter einander annähernd gleiche Größe besitzen sollen.

Zuweilen erhält man derartige gleichteilige Hydrosole durch Zufall, bei Einhalten gegebener Vorschriften, hat es dann aber nicht in der Hand, die Größe der Submikronen willkürlich zu variieren.

Besonders günstige Verhältnisse lagen in dieser Hinsicht vor beim Goldrubinglas[1]), wo die Bedingung der Gleichteiligkeit gut erfüllt war, und die Größe der Einzelteilchen durch Maßnahmen bei der Herstellung (Veränderung der Zusammensetzung des Glases, Art der Kühlung und des Anwärmens) weitgehend variiert werden konnte, derart, daß ein Glas nur amikroskopisch feine, andere Rubingläser aber Submikronen der verschiedensten Größe zwischen 8 und 200 $\mu\mu$ enthielten; immer aber ein bestimmtes Glas solche bestimmter Teilchengröße.

Recht gute gleichteilige Hydrosole erhielt ich auch oft nach der Formolmethode[2]), kolloide Goldlösungen, die dann ebenso wie

1) Siedentopf und Zsigmondy, Drude's Annal. Bd. **10**, 1; 1903. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide p. 128—131.

2) Zsigmondy, Liebig's Ann. 301, S. 29. 1898.

die Rubingläser bei den ersten ultramikroskopischen Untersuchungen Anwendung fanden. Von der Gleichteiligkeit überzeugt man sich im Ultramikroskop durch Betrachtung der Helligkeit der Submikronen; diese variiert außerordentlich stark mit der Teilchengröße (bei massiv erfüllten Goldteilchen proportional dem Quadrat des Volumens), so daß diese Eigenschaft ein gutes Urteil über die Beschaffenheit der Kolloidlösungen erlaubt; selbstverständlich muß man sich stets von der Abwesenheit amikroskopischer Goldteilchen überzeugen [1]).

In der Regel sind die zur Untersuchung kommenden Hydrosole aber sehr ungleichförmig und können dann nur durch umständliche Operationen, wie fraktioniertes Zentrifugieren, fraktionierte Fällung u. dgl. in gleichteilige verwandelt werden. Letzteren Weg hat Sven Odén in seinen schönen Untersuchungen über den kolloiden Schwefel angewandt und ausgebildet.

Im Folgenden ist ein spezielles Verfahren angegeben, das es gestattet, gleichteilige Goldhydrosole von bestimmten Eigenschaften mit großer Sicherheit herzustellen. Zunächst aber müssen einige Bemerkungen über die bisherigen umfangreichen Erfahrungen mitgeteilt werden.

Bei der Lösung der Frage nach der Natur des Cassius'schen Goldpurpurs [2]) sowie bei der Untersuchung der Schutzkolloide und der Bestimmung der Goldzahlen [3]) kam es mir darauf an, möglichst rein rote Goldhydrosole zu besitzen, die frei waren von anderen Kolloiden und keine störenden Verunreinigungen enthielten. In dieser Hinsicht hat sich der Formaldehyd unter den verwendeten Reduktionsmitteln am besten bewährt. Bei Einhaltung der 1898 gegebenen Vorschrift: Reduktion von stark verdünnten, schwach alkalischen Goldchloridlösungen mit Formaldehyd erhält man unter Anwendung genügend reinen destillierten Wassers, hochrote Goldhydrosole mit grünen Ultramikronen (1—30 $\mu\mu$), die allen derartigen Anforderungen genügen. Ein Uebelstand der Methode bestand nur in der Empfindlichkeit gegen analytisch nicht mehr nachweisbare Verunreinigungen des destillierten Wassers, die zuweilen die Bildung von klaren oder stark getrübten purpurnen, violetten oder blauen meist grobteiligen Hydrosolen veranlaßten und zwar in erster Linie infolge der Beeinflußung der spontanen Keimbildung durch unbekannte Verunreinigungen.

---

1) Zur Erkenntnis der Kolloide, p. 90. Jena 1905.
2) Liebigs Ann. **301**, 361; 1898.
3) Z. f. analyt. Chem. **40**, 697; 1901.

I. Die Keimmethode.

Diese Nachteile verschwanden, als es mir im Jahre 1906 gelang, durch Anwendung der amikroskopisch feinen, durch Reduktion mit Phosphor hergestellten kolloiden Goldlösungen[1]) als Keimflüssigkeit die Unsicherheiten der spontanen Keimbildung auszuschalten[2]). Mit jedem Kubikmillimeter der Keimflüssigkeit (Au P) wurden viele Milliarden kleiner Goldteilchen von 2—5 $\mu\mu$ Größe dem Reduktionsgemisch hinzugefügt, an deren Oberfläche die Reduktion glatt erfolgte derart, daß das abgeschiedene Metall die Goldteilchen vergrößerte, so daß sie nach genügendem Wachstum im Ultramikroskop ausgezählt werden konnten. Durch Veränderung der Keimmenge hatte man es in der Hand, das reduzierte Gold auf sehr viele oder auch auf eine geringe Anzahl von Wachstumszentren zu verteilen und so hochrote Hydrosole sehr wechselnden Dispersitätsgrades willkürlich zu erhalten. Es wurde dort der Beweis geliefert, daß tatsächlich die Goldteilchen der als Keimflüssigkeit bezeichneten feinsten Hydrosole und nicht andere Bestandteile der Flüssigkeit die Auslösung des Reduktionsgemisches bewirken, und daß die durch Wachstum entstandenen Goldteilchen selbst wieder als Keime Verwendung finden können, wenn sie dem Reduktionsgemisch zugesetzt werden[3]).

Zwei Wege zur Herstellung von Metallhydrosolen verschiedenen Dispersitätsgrades waren dadurch gegeben:

1. Durch Variation der zugesetzten Keimmengen;
2. Durch Verwendung der herangewachsenen Teilchen als Keime bei einer zweiten Reduktion.

In der Folge habe ich der ersten Methode den Vorzug gegeben.

Um in recht weitem Bereich die Teilchengröße variieren zu können, ist es erforderlich, als Keimflüssigkeit eine beinahe homogene amikroskopische Goldlösung zu verwenden, die ich durch Reduktion schwach alkalischer Goldchloridlösungen mit Phosphor erhalten habe[4]), ferner ist es nötig, die spontane Keimbildung des Reduktionsgemisches möglichst herabzusetzen. Dies wurde bei der

---

1) Gewöhnlich als AuP bezeichnet. Verfahren s. Zsigmondy, Kolloidchemie, Leipzig 1912.

2) Zsigmondy, Z. f. phys. Chem. **56**, S. 65 u. 77. 1906.

3) Unabhängig und etwa gleichzeitig haben Vanino und Hartl gleichfalls die Tatsache festgestellt, daß das Impfen eines Goldreduktionsgemisches mit fertiger kolloider Goldlösung den Vorgang der Solbildung beschleunigt, und ihren Beobachtungen eine ähnliche Erklärung gegeben. (Ber. 39, S. 1699; 1906).

4) Zur Erkenntnis der Kolloide p. 100. S. auch Anm. 1 S. 3.

Formolmethode erzielt durch Anwendung von Wasser, in dem die spontane Reduktion sehr langsam, erst nach 2—5 Minuten erfolgte. Der Keimzusatz bewirkt dann ein beinahe momentanes Einsetzen der Reduktion, und die Einzelteilchen wachsen zu größeren amikroskopischen oder submikroskopischen Gebilden heran, ehe die spontane Keimbildung einsetzt [1]).

Die Keimmethode unter Anwendung von Formaldehyd ermöglichte es, hochrote, kolloide Goldlösungen verschiedensten Verteilungsgrades mit fast jeder Art destillierten Wassers herzustellen, die den meisten praktischen Anforderungen so weitgehend genügten, daß die Methode in meinem Laboratorium seit Jahren mit gutem Erfolg von den Praktikanten angewendet werden konnte. Ganz nach Wunsch konnte man vollkommen klare oder mehr oder weniger getrübte Hydrosole herstellen und den Dispersitätsgrad fast nach Belieben variieren.

Ia. Modifikationen der Keimmethode.

Es mögen noch zwei Modifikationen der Keimmethode Erwähnung finden, die beide im Institut für anorganische Chemie in Göttingen zuerst ausgearbeitet wurden. Um die Herstellung größerer Mengen von Goldhydrosol zu erleichtern, hat Menz vorgeschlagen, die Reaktion nicht bei Siedehitze, sondern im Dunkeln bei Zimmertemperatur erfolgen zu lassen. Das Tageslicht mußte wegen Begünstigung der spontanen Keimbildung möglichst ausgeschlossen werden. Trotz der guten Erfolge, die Menz damit erzielte, hat später die Herstellung der Hydrosole bei Zimmertemperatur nicht immer günstige Resultate ergeben, ein Umstand, der nach v. Naumoff auf die bei der Reaktion gebildete Kohlensäure zurückzuführen ist. Da bei Siedehitze die Kohlensäure entfernt wird, so treten diese Schwierigkeiten bei ersterem Verfahren nicht auf.

Döringkel arbeitete gleichfalls bei Zimmertemperatur, verwendete aber statt des Formaldehyds Wasserstoffsuperoxyd als Reduktionsmittel, ein Präparat, das den Vorzug besitzt, sich nach erfolgter Reduktion ganz zu zersetzen. Die entstandenen Hydrosole sind bei Anwesenheit von Alkalicarbonat und Keimen meist blau, klar oder getrübt, in Abwesenheit von Alkali weinrot oder violettrot und eignen sich nicht zur Bestimmung der Goldzahlen, können aber für ultramikroskopische Untersuchungen wegen ihrer

1) Näheres: Zsigmondy, Kolloidchemie, S. 96.

Gleichkörnigkeit gut Verwendung finden. Diese Modifikation des Keimverfahrens ist in der Folge von Th. Svedberg und Schülern vielfach angewandt und namentlich von Arne Westgren näher untersucht worden.

Ich selbst hatte bisher keine Veranlassung, von der Keimmethode in ihrer ursprünglichen Form abzuweichen; neuerdings erschien es aber wünschenswert, bei Verfolgung einiger physikalischer Probleme, Hydrosole von hochroter Farbe zu besitzen, die möglichst weitgehenden Anforderungen an Gleichteiligkeit gerecht werden. Solche Hydrosole wurden nach einer neuen Modifikation des Keimverfahrens gewonnen gemeinsam mit Herrn J. Reitstötter, im Anschluß an eine Untersuchung der Größenbestimmung der in der Keimflüssigkeit enthaltenen Amikronen.

Ib. Bestimmung der Keimzahl.

Diese Bestimmung beruht auf Auszählung der in einem Reduktionsgemisch zu Submikronen herangewachsenen amikroskopischen Goldteilchen und auf der Voraussetzung, daß alle zugesetzten Goldteilchen der Keimflüssigkeit zu sichtbaren Submikronen heranwachsen, und daß keine Submikronen während der Dauer der Reduktion durch spontane Keimbildung entstehen, oder nur so wenige, daß sie bei der Bestimmung der Teilchenzahl nicht in Betracht kommen.

Ist diese Bedingung erfüllt, so muß die Zahl der in der fertigen kolloiden Goldlösung enthaltenen Goldteilchen proportional der zugesetzten Keimmenge sein. Findet man Abweichungen, so sind die Voraussetzungen nicht erfüllt.

Nun kann die spontane Keimbildung meist nicht ganz unterdrückt werden und es handelt sich, um gute Resultate zu erhalten, darum, die Verhältnisse so zu wählen, daß die Reduktion vollendet ist, ehe jene merklich wird. Auf zwei Wegen kann das Ziel erreicht werden, 1. durch Verzögerung und starkes Herabdrücken der spontanen Keimbildung, 2. bei schnell verlaufender Reduktion durch Wahl von Verhältnissen, bei welchen der Goldvorrat durch rapides Wachstum der Keime erschöpft wird, ehe es zur spontanen Bildung einer merklichen Keimzahl kommt. Beide Vorgänge lassen sich unabhängig von einander durch gewisse minimale Mengen fremder Stoffe willkürlich weitgehend beeinflussen. Auf meinen Vorschlag hat C. Hiege[1]) diese Einflüsse bei der Formolmethode

1) Inauguraldissertation Göttingen 1914.

näher untersucht. Die wesentlichen, hierhergehörigen Ergebnisse der Hiege'schen Arbeit sind folgende:

a) in reinstem Wasser sind nahe der Siedehitze sowohl spontane Keimbildung wie Wachstumsgeschwindigkeit ungewöhnlich groß, so daß man beinahe momentan nach Formolzusatz die fertige Goldlösung erhält. Die Wachstumsgeschwindigkeit überwiegt aber die spontane Keimbildung so weit, daß die zuerst entstehenden Keime zu recht großen Gebilden heranwachsen können, während noch neue Keime gebildet werden. Das Resultat der Reduktion ohne Keimzusatz ist ein beinahe momentanes Rotwerden der Flüssigkeit und Entstehung eines Goldhydrosols mit recht ungleich großen Teilchen.

b) Die Keimbildung kann herabgesetzt oder fast unterdrückt werden durch manche Stoffe, wie Ammoniak, Ferro- und Ferricyankalium, ohne daß das Wachstum wesentlich gestört wird.

c) Die Wachstumsgeschwindigkeit kann herabgesetzt werden durch Zusatz von Stoffen wie Alkalihalogenide, Schwefelwasserstoff, kolloider Schwefel etc., ohne daß die Keimbildung darunter wesentlich leidet.

Für das vorliegende Problem können diese Ergebnisse in folgender Weise verwertet werden. a) Man unterdrückt möglichst die spontane Keimbildung, z. B. durch spurenweisen Zusatz von Ammoniak oder Eisencyanalkalien zum Reaktionsgemisch, so daß sie erst nach Minuten oder überhaupt nicht eintritt, und läßt die Keime darin heranwachsen. Diesen Weg hat Hiege beschritten und recht gute Resultate erhalten, sehr gute Proportionalität zwischen zugesetzter Keimmenge und der ausgezählten Submikronenzahl, was aus Figur 1 und 2 hervorgeht.

Die berechnete Lineardimension der Goldteilchen in der Keimlösung war $l = 3{,}15\,\mu\mu$.

Bei der Reduktion mit Wasserstoffsuperoxyd in schwach saurer Lösung ist das spontane Keimvermögen jedenfalls sehr gering. (Nach Döringkel erfolgt die Reduktion in saurer Lösung ohne Keime langsam, mit Keimen sehr schnell). A. Westgren erhielt selbst bei Anwendung von sehr wenig Keimen, die er zu absetzenden, suspendierten Teilchen heranwachsen ließ, und deren Größe er aus den Sedimentationsgeschwindigkeiten bestimmte, Proportionalität zwischen Teilchenzahl und zugesetzter Keimmenge.

Bei meinen ursprünglichen Versuchen hatte ich Wasser gewählt, bei welchem die spontane Keimbildung an sich gering war; der oben angegebene Weg ist aber rationeller. Ich erhielt seiner-

zeit für die von mir verwendete Keimflüssigkeit Werte der Linear-dimension, die zwischen 1 und 3 $\mu\mu$ lagen.

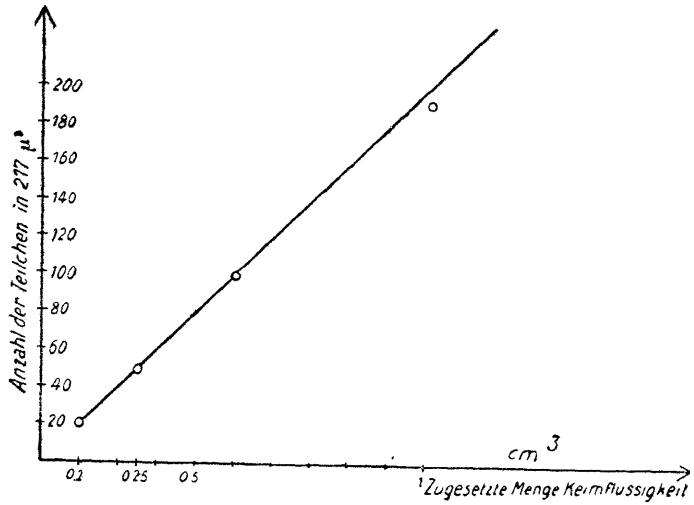


Fig. 1.

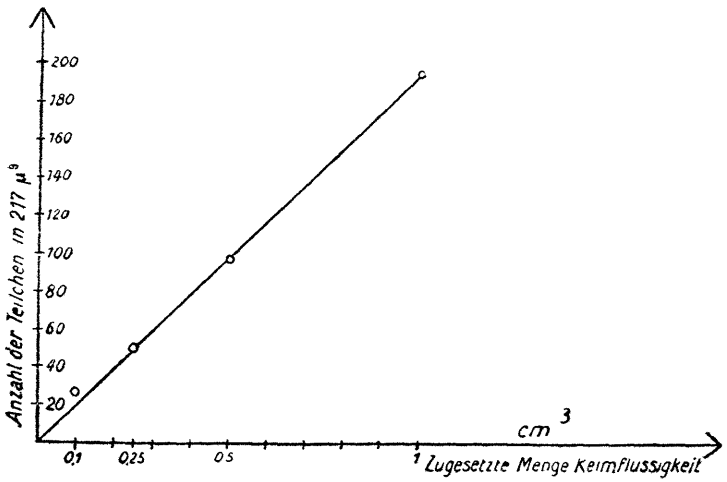


Fig. 2.

IIa. Neue Modifikation des Verfahrens.

2. Der zweite gemeinsam mit Herrn J. Reitstötter beschrittene Weg zur Erreichung der Proportionalität bietet sich in der Ausnützung der großen Wachstumsgeschwindigkeit der Teilchen in weitgehend gereinigtem Wasser. Man sucht unter den Reduktionsmitteln ein solches, in welchem das Wachstum der Keime so schnell von statten geht, daß der Goldvorrat durch

dieses erschöpft ist, ehe die spontane Keimbildung in merklicher Weise einsetzt. Neben dem schon erwähnten Wasserstoffsuperoxyd bietet sich da als vorzüglich geeignet das von mir schon im Jahre 1898 ohne Keime verwendete Hydroxylamin[1]) und das von Gutbier für viele Metallreduktionen erfolgreich angewandte Hydrazin.

Arbeit man bei gewöhnlicher Temperatur und in Konzentrationen, wie sie unten angegeben sind, so erhält man beim Hinzufügen der beiden genannten Reduktionsmittel zur Goldchloridlösung grobe absetzende Goldsuspensionen; werden aber vorher Keime zugefügt, so kann man prächtige, hochrote Hydrosole erhalten mit fast nur grünen Teilchen, deren Zahl und Größe sich willkürlich durch die zugesetzte Keimmenge bestimmen läßt.

IIb. 1. Reduktion mit Hydroxylamin.

Man verwendet destilliertes Wasser, das unter Zusatz von Kaliumpermanganat aus einem Glaskolben destilliert wird, in dessen Hals ein Goldkühler mittelst eines Schliffes eingesetzt ist, ferner Goldchloridchlorwasserstoffsäure, die aus reinem Edelmetall hergestellt wird, und bereitet eine Lösung A, die 0,0062 % Gold enthält. Lösung B enthält in 1000 CC 0,267 gr Hydroxylaminhydrat. Unter fortwährendem Umschwenken läßt man 100 CC B allmählich in 120 CC A einfließen mit oder ohne Zusatz von Keimen (zu A).

Ohne Alkalicarbonat.

1. Ohne Keimzusatz entweder in der Kälte oder bei schwachem Erwärmen: in der Durchsicht himmelblaue, im auffallenden Licht braunopalescierende Suspensionen recht grober Teilchen, ganz dem sogenanten Saphiringlas gleichend.

2. 120 CC der Lösung A mit Zusatz von 4—5 CC Keimflüssigkeit AuP[2]) man erhält eine durch rosa hindurch allmählich purpur- bis weinrot werdende klare Flüssigkeit.

Mit Alkalikarbonat.

Wird der Goldchloridlösung soviel Alkali oder nur wenig mehr hinzugefügt, als zur Neutralisation des durch Hydrolyse und bei der Reduktion sich bildenden Chlorwasserstoffs erforderlich ist, so erhält man mit Keimen schon in der Kälte oder beim nachträglichen Aufkochen prächtig hochrote, sehr gleichteilige Hydrosole, ohne Keime jedoch bläuliche Suspensionen.

---

1) Lieb, Ann. 301, 30; 1898.

2) S. S. 179 Anm. 1 u. 2.

3. Wie 1., nur 120 CC A und 1,0 CC Kaliumcarbonat (0,19 normal). Das Resultat ist dasselbe wie in 1.

4. Dasselbe wie 3. unter Zusatz von 1—4 CC Keimflüssigkeit: prächtig hochrote Hydrosole, die auch strengeren Anforderungen an Gleichteiligkeit genügen.

Die entstandenen Goldteilchen sind fast alle grün. Ihre Größe und Zahl wird nur durch die zugesetzte Keimmenge bestimmt. Herr J. Reitstötter fand innerhalb der Fehlergrenze der Teilchenzählung Proportionalität zwischen zugesetzter Keimmenge und Teilchenzahl (Tab. 1).

Bei diesen Versuchen wurde abweichend von obiger Vorschrift stets soviel Goldchloridlösung genommen, daß das Gesamtvolum am Ende der Reduktion stets 200 CC betrug.

Tabelle 1.

Spaltultramikroskop; Zählraum $\cdot 299\,\mu^3$; Beleuchtung: Bogenlicht.

Bezeichnung	Menge an Keimflüssigkeit	Teilchenzahl in $299\,\mu^3$ urspr. Lösung	Verhältnis: Teilchenzahl / Keimmenge	Abweichung vom Mittelwert
B	3 ccm AuP_{30}/200 ccm Lsg.	31	10,3	— 0,5
C	5 „	56	11,2	+ 0,4
D	7 „	74	10,5	— 0,3
E	10 „	117	11,7	+ 0,9
F	15 „	158	10,5	— 0,3
			Mittel: 10,8.	

Damit ist ein bedeutender Fortschritt erzielt, denn es gelingt nunmehr auch ziemlich grobkörnige hochrote gleichteilige Hydrosole mit Sicherheit herzustellen, was nach der Formolmethode nicht immer möglich war. Da für die meisten physikalischen und chemischen Untersuchungen über die Abhängigkeit der Eigenschaften der Kolloide von der Teilchengröße Gleichteiligkeit erforderlich ist, für viele auch die hochrote Farbe des Goldhydrosols als Indikator für eingetretene Zustandsänderungen, so wird man von dieser Modifikation der Keimmethode sowie von der folgenden vielfach Gebrauch machen.

Ueberschuß von Kaliumcarbonat, etwa das Dreifache der obigen Menge bedingt die Entstehung von blauen Flüssigkeiten in der Kälte, die beim Kochen rot (häufig trüb) werden. Hier wird die Wirkung der Keime kompensiert durch Nebenreaktionen, die in

Entstehung von kolloid gelöstem Goldoxydul ihre Ursache haben könnten und noch näher untersucht werden müssen.

IIb. 2. Reduktion mit Hydrazin.

Während bei der Reduktion mit Hydroxylamin nach der Keimmethode hochrote Lösungen erhalten werden, wenn man die aus dem Goldchlorid freiwerdende Chlorwasserstoffsäure neutralisiert, ist bei Anwendung von Hydrazinhydrat oder -sulfat als Reduktionsmittel eine derartige Neutralisation nicht nötig. Hier erhält man in reinstem, im Goldkühler kondensierten Wasser ohne Alkalizusatz prächtig hochrote Hydrosole, bei Neutralisation mit Alkali oder Ueberschuß des letzteren mehr purpurfarbige bis blaue.

Läßt man die Keime hinweg, so erhält man ohne Alkali hellhimmelblaue, braun getrübte Suspensionen, wie bei Hydroxylamin, bei Anwendung von Alkali intensive Blaufärbung, wie sie von Gutbier[1]) näher beschrieben worden; auch hier scheint zunächst entstehendes Goldoxydul Einfluß auf die Form des sich ausscheidenden Goldes zu besitzen. Verwendet man ungereinigtes destilliertes Wasser, so erhält man alle möglichen nicht reproduzierbaren Resultate (rote, blaue, violette, indigofarbige Hydrosole oder Suspensionen, deren Farben von den zufällig anwesenden Verunreinigungen abhängig sind).

Ohne Alkalicarbonat.

Man bereitet die Lösungen A und B mit gereinigtem Goldkühlerwasser (vergl. IIb) und läßt A in B bei Zimmertemperatur unter lebhaften Umschwenken einfließen.

$$A = \begin{cases} 1\,CC\ Hydrazinhydrat\ (0{,}071\ normal \\ 99\,CC\ Wasser \end{cases} \qquad B = \begin{cases} 120\,CC\ Goldchloridlösung\ wie\ in\ IIb\ 1. \end{cases}$$

1. Ohne Keime. Sofortige Reduktion unter Bildung einer allmählich sich verstärkenden braunen Trübung. Die entstehende Suspension in der Durchsicht himmelblau im auffallenden Licht braun, wie Saphiringlas.

2. Mit Keimen. Je nach Menge derselben vollkommen klare oder opaleszierende hochrote Hydrosole.

Auch mit Hydrazinsulfat wurde dasselbe Resultat erhalten. Auch hier zeigten sich Teilchenzahl und Keimmenge einander proportional.

Bezüglich des Hydrazinhydrats vergl. Tab. 2.

---

1) Z. f. anorgan. Chem. **31**, 448; 1902 und Koll. Z. **9**, 175; 1911.

Tabelle 2.

Spaltultramikroskop; Zählraum 299 μ^3; Beleuchtung: Bogenlicht.

Bezeichnung	Menge an Keimflüssigkeit	Teilchenzahl in 299 μ^3 urspr. Lösung [1]	Verhältnis: Teilchenzahl / Keimmenge	Abweichung vom Mittelwert
B	3 ccm AuP 31/200 ccm Lsg.	39	13	+ 0,5
C	5 „	63	12,6	+ 0,1
D	7 „	84	12	— 0,5
E	10 „	123	12,3	— 0,2
F	15 „	192	12,8	+ 0,3

Mittel: 12,5.

Mit Alkalicarbonat.

3. B + 0,75 CC 0,19 Normal-Kaliumcarbonatlösung, die Säure gerade neutralisierend. Hierauf allmählicher Zusatz von A. Blaufärbung unter starker Trübung.

4. Dasselbe, aber 1,5 CC Kaliumcarbonat; gleich anfangs bläulich, später tiefblau, etwas weniger trüb als 3), beim Kochen nicht verändert.

5. Wie 4., aber unter Zusatz von 8 CC Keimflüssigkeit AuP 50, allmählich tiefer werdende rotviolette Färbung der Flüssigkeit, die sich beim Kochen nur wenig änderte.

Die Keime vermögen also auch hier eine Rotfärbung herbeizuführen wenn der bläuende Einfluß des Alkali sich auch bemerkbar macht.

Die Eigentümlichkeit des Hydrazins, bei Gegenwart von Keimen prächtig rote Flüssigkeiten zu geben, auch wenn kein Alkali zugesetzt wird, wird in manchen Fällen Anwendung finden, wo es erwünscht erscheint, alkalimetallfreie, hochrote, gleichteilige kolloide Goldlösungen zu erhalten. Einzelheiten über diese Methode werden in der Dissertation des Herrn J. Reitstötter mitgeteilt werden.

III. Die Anwendung der Keimmethode auf andere Metalle.

Daß die Goldkeime auch silberhaltige Reduktionsgemische auszulösen vermögen, wurde in Gemeinschaft mit A. Lottermoser schon im Jahre 1906 gezeigt[2]). Eine geeignete Flüssigkeit

1) Mittelwert aus ca. 300 Einzelwerten.

2) Z. phys. Ch. **56**, 77; 1906.

{ 200 CC Wasser
  10 „ Silbernitratlösung (0,1 Proz.)
  2 „ Ammoniak (0,925 spez. Gew.)
  20 „ Formaldehyd (3 gr. käufl. Prod. auf 1 Lt. H_2O)

blieb ohne Keime wochenlang unverändert, während Zusatz von Goldhydrosol (sowohl nach der Formol- wie auch nach der Phosphormethode hergestellt) sofort Reduktion und Bildung von goldhaltigen Silbersubmikronen hervorrief, deren Zahl und Größe durch die der zugesetzten Goldkeime variiert werden konnten.

Neuerdings habe ich mich davon überzeugt, daß auch Quecksilberhydrosole oder kolloide Lösungen von Goldamalgam nach dieser Methode hergestellt werden können. Fräulein S. Eisenstein, die diesen Gegenstand näher verfolgt, hat gefunden, daß diese Hydrosole, wie Quecksilbersole i. a., recht unbeständig sind, aber mit zunehmendem Goldgehalt der Einzelteilchen an Beständigkeit gewinnen.

Auch andere Metalle lassen sich unter Anwendung von Goldkeimen darstellen; näheres darüber soll später berichtet werden. Daß Palladiumkeime auch bei der Reduktion von Palladium in Gegenwart von Schutzkolloiden günstig wirken können, haben Skita und Meyer gezeigt[1]). Das Gleiche hat schon früher Lüppo-Cramer[2]) bezüglich der Silberkeime und Silberlösungen bewiesen. Er erhielt durch Reduktion von Silbernitratlösungen bei Gegenwart von Gelatine und Silberkeimen je nach dem Gehalt an Keimflüssigkeit sehr schöne rote, gelbe, violette und blaue Flüssigkeiten, aus denen er auch schön gefärbte Dauerpräparate herstellen konnte. Herr Lüppo-Cramer hat mir in liebenswürdiger Weise einige Proben derselben zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Zusammenfassung.

Nach einem kurzen Ueberblick über die bisherigen Erfahrungen mit der Keimmethode und ihren Modifikationen (I a) wurde das Verfahren zur Bestimmung der Keimzahl besprochen (I b). Hierauf wurde eine neue Abänderung des Keimverfahrens unter Anwendung von Hydroxylamin und Hydrazin als Reduktionsmittel be-

1) A. Skita und W. A. Meyer Ber. **45**, 3579. — 1912.
2) Koll. Z. **7**, 99; 1910.

kannt gegeben, nach welcher man hochrote annähernd gleichteilige Goldhydrosole bestimmter mittlerer Teilchengröße erhalten kann (II). Auch nach diesem Spezialverfahren ergibt sich Proportionalität zwischen Teilchenzahl und zugesetzter Keimmenge, so daß wir nunmehr über mehrere von einander unabhängige Wege zur Bestimmung der Teilchenzahl und -masse in amikroskopischen Goldhydrosolen verfügen. — Die Anwendung der Keimmethode zur Herstellung der Hydrosole anderer Edelmetalle wurde kurz besprochen (III).

Göttingen, im Juli 1916.

Die Anzahl der Nullstellen der Hankelschen Funktionen.

Von

H. Falckenberg in Braunschweig und **E. Hilb** in Würzburg.

Mit zwei Figuren im Text.

Vorgelegt in der Sitzung vom 22. Juli 1916 von Herrn F. Klein.

Die Nullstellen der Zylinderfunktionen sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, von denen hier nur die von Hurwitz[1]) und Schafheitlin[2]) genannt seien, während wir im übrigen auf die ausführlichen Literaturangaben bei Nielsen[3]) verweisen.

Die spezielle Frage nach der Anzahl der Nullstellen des Hauptzweiges der Hankelschen Funktionen[4]) scheint indes bisher noch nicht behandelt zu sein, obschon, wie wir zeigen werden, in den Arbeiten von Klein[5]) hinreichende Hilfsmittel für ihre Aufstellung gegeben sind.

Ist $I^\nu(x)$ die Zylinderfunktion erster Art, $Y^\nu(x)$ die zweiter Art, so werden die Hankelschen Funktionen durch die Gleichungen:

$$H_1^\nu(x) = I^\nu(x) + iY^\nu(x), \tag{1}$$

$$H_2^\nu(x) = I^\nu(x) - iY^\nu(x) \tag{1a}$$

definiert.

---

1) Mathematische Annalen, Bd. 33; 1889.

2) Journal für Mathematik, Bd. 114; 1894. — Ferner in der gleichen Zeitschrift, Bd. 122; 1900. — Ferner Arch. für Mathematik u. Physik (1), Bd. 1; 1901.

3) Handbuch der Theorie der Zylinderfunktionen, Leipzig 1904. Kapitel XI.

4) Eingeführt von H. Hankel (1868–69) in Math. Ann. I, S. 472.

5) Über die hypergeometrische Funktion, autographierte Vorlesungshefte, Göttingen 1894. Vergl. auch Olbricht: Studien über die Kugel- und Zylinderfunktionen, Leipziger Diss., Halle 1887.

Setzen wir den Quotienten

$$\frac{I^\nu(x)}{Y^\nu(x)} = \eta_\nu(x), \tag{2}$$

so erhalten wir die Nullstellen der Funktion $H_1(x)$ durch die Gleichung

$$\eta_\nu(x) = -i, \tag{3}$$

die der Funktion $H_2^\nu(x)$ durch die Gleichung

$$\eta_\nu(x) = +i. \tag{3a}$$

Man folgert aus der bekannten asymptotischen[1]) Darstellung der Besselschen Funktionen, daß $\eta_\nu(x)$ nach $-i$ bezw. $+i$ konvergiert, wenn x längs der Achse des Imaginären in das Unendliche geht; dabei wird natürlich immer der Hauptwert der Hankelschen Funktionen betrachtet. $\mp i$ sind aber gerade diejenigen Werte, die $\eta_\nu(x)$ für die Nullstellen von $H_1(x)$ bezw. $H_2(x)$ annimmt.

Die Besselsche Differentialgleichung, der die Hankelschen Funktionen als zwei linear unabhängige Partikularlösungen genügen, läßt sich, wie bekannt, durch Grenzübergang aus der hypergeometrischen ableiten. Da wir die Abbildung, die der Quotient zweier linear unabhängiger Partikularlösungen der hypergeometrischen Differentialgleichung vermittelt, beherrschen, so können wir durch Grenzübergang die Riemannsche Fläche angeben, auf die der Quotient $\eta_\nu(x)$ die x-Ebene abbildet.

Es ist dann nur noch zu untersuchen, wie oft die beiden Punkte $-i$ und $+i$ der nicht als Riemannsche Fläche aufgefaßten η_ν-Kugel von der Abbildungsfläche überdeckt werden. Die Überdeckungszahlen geben mit Rücksicht auf (3) und (3a) im Wesentlichen die Anzahlen der endlichen Nullstellen der beiden Hankelschen Funktionen an.

Um dies näher auszuführen betrachten wir die hypergeometrische Differentialgleichung mit den drei singulären Stellen, 0, ∞ und ic[2])

$$\begin{aligned} &\frac{d^2y}{dx^2} + \left\{\frac{1-\alpha''-\alpha'}{x} + \frac{1-\gamma''-\gamma'}{x-ic}\right\}\frac{dy}{dx} \\ &-\left\{\frac{ic\alpha''\alpha'}{x^2(x-ic)} - \frac{\beta''\beta'-\gamma''\gamma'}{x(x-ic)} - \frac{\gamma''\gamma'}{(x-ic)^2}\right\}\cdot y = 0, \end{aligned} \tag{4}$$

in der

1) Nielsen l. c. § 58 und 59.

2) Vergl. Klein l. c. S. 288. Wir folgen im Wesentlichen dem dort gegebenen Grenzübergang.

$$\alpha'' + \alpha' + \beta'' + \beta' + \gamma'' + \gamma' = 1,$$
$$\alpha'' = -\alpha' = \nu$$

(unter ν eine endliche reelle positive Größe verstanden)

und

$$\beta'' - \beta' = \gamma'' - \gamma'$$

sein möge.

Der Quotient zweier linear unabhängiger Partikularlösungen dieser Differentialgleichung bildet die Achse des Imaginären auf die Berandung eines einfach zusammenhängenden Kreisbogendreiecks ABC mit den positiven Winkeln

$$\alpha\pi = (\alpha'' - \alpha')\pi = 2\nu\pi; \quad \beta\pi = (\beta'' - \beta')\pi; \quad \gamma\pi = (\gamma'' - \gamma')\pi$$

(wobei noch $\beta = \gamma$ ist) ab.

Lassen wir den Punkt ic nach unendlich rücken, sodaß wir im unendlich fernen Punkt zwei singuläre Stellen vereinigt haben, und lassen dabei $\beta'' - \beta'$ also auch $\gamma'' - \gamma'$ so mit c unendlich werden, daß $\frac{\gamma''\gamma'}{c^2}$ nach -1 konvergiert, während $\gamma'' + \gamma'$ und $\beta''\beta' - \gamma''\gamma'$ endlich bleiben, so erhalten wir durch Grenzübergang aus (4) die Besselsche Differentialgleichung:

$$\frac{d^2y}{dx^2} + \frac{1}{x}\frac{dy}{dx} + \left(1 - \frac{\nu^2}{x^2}\right) \cdot y = 0. \tag{5}$$

$\eta_\nu(x)$ bildet sonach eine durch die Achse des Imaginären begrenzte Halbebene auf ein Kreisbogendreieck ab, bei dem der singulären Stelle 0 ein bestimmter Dreieckseckpunkt A mit dem Winkel $2\nu\pi$, der wesentlich singulären Stelle ∞ die beiden Dreieckseckpunkte $B = -i$ und $C = +i$ mit unendlich großen Winkeln entsprechen.

Um dieses Grenzdreieck wirklich zu konstruieren, gehen wir von einem „reduzierten Dreieck“ [1]) mit den Winkeln

$$\alpha_0\pi = 2(\nu - E(\nu))\pi\,^2) \leqq 2\pi \text{ bei } A$$
$$\beta_0\pi = \varphi_0\pi \qquad \text{bei } B = -i$$
$$\gamma_0\pi = \varphi_0\pi \qquad \text{bei } C = +i$$

aus, dabei sei — um von vornherein Seitenüberschlagungen zu vermeiden — die positive Größe φ_0 der Ungleichung [3]):

1) Wir bedienen uns der von Klein eingeführten Terminologie. Vgl. dessen oben zitierte Vorlesungshefte.

2) $E(x) = 0$, für $x \leqq +1$
$E(x) =$ größte ganze Zahl unter x, für $x > 1$.

3) Die Ungleichung folgt unmittelbar aus dem Begriff des „reduzierten Dreiecks“ und aus den „Ergänzungsrelationen“.

(6) $$\nu - E(\nu) - \tfrac{1}{2} < \varphi_0 < 1$$

unterworfen.

An die Seite AB des Hilfsdreiecks hängen wir $E(\nu)$ Kreisscheiben „lateral" an, die Einhängepunkte A und B werden dadurch nicht überdeckt, dagegen wird jeder andere Punkt der Kugel, also auch C, durch je 2 laterale Anhängungen, die der Zufügung einer vollen Kugelfläche gleichkommen, gerade einmal überdeckt.

Ist also $E(\nu)$ eine gerade Zahl, so resultieren $\frac{E(\nu)}{2}$ Überdeckungen[1]) für C.

Ist $E(\nu)$ eine ungerade Zahl, so ergibt der Prozeß $\frac{E(\nu)+1}{2}$ oder $\frac{E(\nu)-1}{2}$ Überdeckungen für C, je nachdem C schon bei der ersten lateralen Anhängung überdeckt wird oder nicht. Das hängt davon ab, ob C auf der dem Dreiecksinneren zugewandten Seite des zu AB gehörigen Kreises liegt oder auf der dem Dreiecksinneren abgewandten.

Der Grenzfall tritt ein, wenn C auf dem zu AB gehörigen Kreise selbst liegt; mit Rücksicht auf die durch die Winkelgleichheit bei B und C bedingte Symmetrie liegt dann auch B auf dem Kreise von AC und die beiden Seitenkreise fallen zusammen, was nur möglich ist, wenn

$2(\nu - E(\nu))$ gleich 1 oder 2 ist.

Wäre

$$\nu - E(\nu) = 1,$$

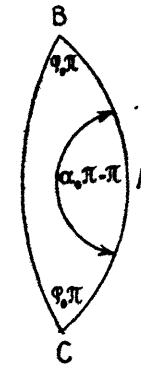
so müßte

$$\varphi_0 = \tfrac{1}{2}$$

sein, eine Annahme, die mit Rücksicht auf (6) auszuschließen ist; es bleibt also nur die Möglichkeit (Figur 1), daß

$$\nu - E(\nu) = \tfrac{1}{2}$$

ist.



Figur 1.

Bei ungeradem $E(\nu)$ erhalten wir demnach

$\frac{E(\nu)+1}{2}$ Überdeckungen für $\nu - E(\nu) > \frac{1}{2}$,

$\frac{E(\nu)-1}{2}$ Überdeckungen für $\nu - E(\nu) \leqq \frac{1}{2}$;

1) Die hier angewandte Methode zur Berechnung der Überdeckungen wird in allgemeinerer Form von Van Vleck in der Abhandlung „A determination of the number of real and imaginary roots of the hypergeometric series", Trans. of the Am. Math. Soc. Vol. 3. S. 110ff. angegeben.

gilt das Gleichheitszeichen, so erreicht überdies das Dreiecksgebiet den Punkt C gerade noch einmal, ohne ihn zu überdecken. —

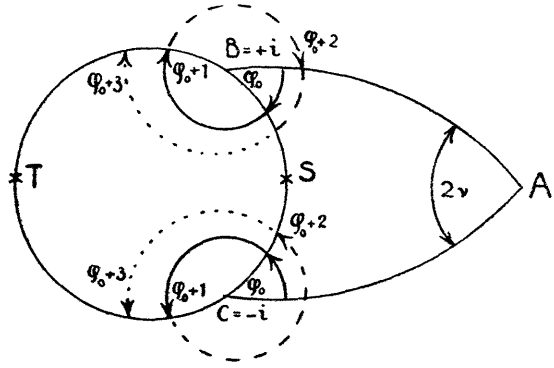
Auch an die Seite AC hängen wir $E(\nu)$ Kreisscheiben lateral an, wodurch für B die gleichen Überdeckungsverhältnisse geschaffen werden.

Schließlich führen wir noch an der Seite BC einen n-maligen lateralen Anhängungsprozeß aus und gehen zur Grenze für $n = \infty$ über. Die Überdeckungszahlen von B und C, als der Einhängepunkte, ändern sich dabei nicht mehr, während alle übrigen Punkte unendlich viele Überdeckungen erleiden.

Da bei jeder lateralen Anhängung die an der betreffenden Seite anliegenden Winkel um π wachsen, so haben wir ein Dreieck mit den Winkeln

$$\begin{aligned} \alpha\pi &= 2\nu\pi \\ \beta\pi &= \lim_{n=\infty} (\varphi_0 + E(\nu) + n).\pi \\ \gamma\pi &= \lim_{n=\infty} (\varphi_0 + E(\nu) + n).\pi \end{aligned}$$

konstruiert, welches das gesuchte Abbildungsdreieck ist.



Figur 2.

In Figur 2, bei welcher der bei allen Winkeln vorkommende Faktor π weggelassen ist, wird $E(\nu) = 0$ angenommen; setzt man zunächst $n = 0$, so erhält man das reduzierte Dreieck, für $n = 1$ ergeben sich an den Ecken B und C die durch den ausgezogenen Bogen markierten Winkel, für $n = 2$ müssen wir an beiden Ecken die gestrichelten Winkel zufügen, für $n = 3$ außerdem noch die punktierten u. s. f. Durchlaufen wir die Seite BC, so haben wir bald den Weg über S, bald den über T zu nehmen, je nachdem n eine gerade oder ungerade Zahl ist. Lassen wir schließlich n unendlich groß werden, so hat BC überhaupt keine feste Lage mehr,

sondern schwankt ständig zwischen den beiden hier angegebenen hin und her. Mit anderen Worten: Wir hängen in die Punkte B und C als Angelpunkte unendlich viele Vollkugeln ein; dadurch wird die Willkür in der Wahl des Winkels $\varphi_0 \pi$ aufgehoben[1]).

Fertige Formeln für die Überdeckungszahlen der Eckpunkte eines Dreiecks hat zuerst Van Vleck[2]) aufgestellt. Allgemeiner und in den Resultaten handlicher sind die von Hurwitz[3]), die in unserem Fall für die Ecken B und C bezw. für $+i$ und $-i$ den Ausdruck

$$\tfrac{1}{4}(-1)^{E(\nu+\frac{1}{2})} + \tfrac{1}{2} E(\nu+\tfrac{1}{2}) - \tfrac{1}{4}$$

ergeben, der, wie man sich sofort überzeugt, die drei verschiedenen oben gefundenen Resultate umfaßt.

Da das konstruierte Dreieck nur eine der durch die imaginäre Achse getrennten Halbebenen abbildet, ergeben die Überdeckungszahlen nur die Anzahl der in einer dieser Halbebenen — etwa der rechten — liegenden Nullstellen, wir müssen daher die angegebenen Zahlen mit 2 multiplizieren[4]), um die Zahl der innerhalb der beiden Halbebenen liegenden Nullstellen zu erhalten.

Zu diesen Nullstellen kommen noch solche auf dem Rande der Halbebenen d. h. auf der rein imaginären Achse hinzu, wenn das Dreiecksgebiet die Eckpunkte noch gerade erreicht, ohne sie zu überdecken. Wir sahen, daß dieser Fall eintritt, wenn $E(\nu)$ ungerade ist und gleichzeitig $\nu - E(\nu) = \frac{1}{2}$ wird; und zwar ergibt sich für $H_1(x)$ bez. $H_2(x)$ noch je eine rein imaginäre Nullstelle, die aber nicht als Doppelwurzel zählen darf, da die Differentialgleichung (4) keine Nebenpunkte hat.

Aus der Hurwitzschen Formel ergibt sich dann für die gesuchte Gesamtzahl der im Endlichen liegenden Nullstellen von $H_1^{\nu}(x)$ und $H_2^{\nu}(x)$:

$$\begin{cases} \tfrac{1}{2}(-1)^{E(\nu+\frac{1}{2})} + E(\nu+\tfrac{1}{2}) - \tfrac{1}{2} & \text{für } \nu - E(\nu) \lesseqgtr \tfrac{1}{2} \\ E(\nu) & \text{für } \nu - E(\nu) = \tfrac{1}{2}. \end{cases}$$

---

1) Olbricht erhält die Figur, indem er die Zylinderfunktionen als Grenzfall der Kugelfunktionen auffaßt, dabei schneidet er aber die x-Ebene längs der reellen Achse auf und erhält imaginäre Winkel.

2) l. c.

3) „Über die Nullstellen der hypergeometrischen Reihe", Math. Ann. 64, S. 550, bezw. für $\nu - E(\nu) = \frac{1}{2}$ S. 535. Vgl. auch die demnächst in den Math. Annalen erscheinende Arbeit von Falckenberg, „Zur Theorie der Kreisbogenpolygone" II.

4) Dabei ist im Falle von H_1 das Kreisbogendreieck an AC, von H_2 an AB zu spiegeln.

Die Stellen, an denen diese Zahl bei veränderlichem ν springt, heben sich bei folgender Formulierung des Resultates deutlich hervor:

Verstehen wir unter n eine positive ganze Zahl, so ist die Anzahl der im Endlichen liegenden Nullstellen der Hankelschen Funktionen

$$\begin{aligned} &0 && \text{für } \nu < \tfrac{3}{2} \\ &2n-1 && \text{für } \nu = \frac{4n-1}{2} \\ &2n && \text{für } \frac{4n-1}{2} < \nu < \frac{4n+3}{2}. \end{aligned}$$

Der Satz ist eine Verallgemeinerung des schon bekannten, wonach $H_1^{n+\frac{1}{2}}(x)$ und $H_2^{n+\frac{1}{2}}(x)$ gerade n endliche Nullstellen besitzen.

Gewundene Kurven vom Maximalindex.

Von

Hans Mohrmann in Clausthal i. H.

Vorgelegt von Herrn F. Klein in der Sitzung vom 11. November 1916.

Bezeichnet man als Ordnung einer algebraischen oder nicht-algebraischen Kurve im projektiven Raum die Maximalzahl, als Index die Minimalzahl der reellen Schnittpunkte der Kurve mit einer reellen Ebene, so sind die Kurven vom Maximalindex diejenigen, welche von keiner reellen Ebene in mehr als n und weniger als $n-2$ reellen Punkten geschnitten werden. Die Ordnung einer solchen Kurve beträgt n, ihr Index $n-2$.

Die Existenz gewundener algebraischer Kurven von der Ordnung n und vom Index $n-2$ folgt aus einem Satze von Herrn J. v. Sz. Nagy[1]). Beispiele algebraischer und nicht-algebraischer Kurven bilden, wie ich (in einer demnächst in den Mathematischen Annalen erscheinenden Arbeit) zeigen werde, die auf einem Hyperboloid gelegenen Kurven $(2, n-2)$, welche die Erzeugenden der einen Schar teils in 0 und teils in 2 und jede Erzeugende der anderen Schar in $n-2$ reellen Punkten schneiden.

Jede stetig gewundene Kurve vom Maximalindex ist notwendig frei von reellen Tangenten- und Tangentialebenen-Singularitäten.

Die Maximalzahl der Züge einer Kurve vom Maximalindex beträgt $n-2$ und zwar besteht in diesem Falle die Kurve aus $n-2$ Kurvenzügen 3. Ordnung vom Index 1. Eine stetig gewundene derartige Kurve ist notwendig auch frei von sin-

1) Mathematische Annalen Bd. 77, S. 429.

gulären Punkten, sodaß diese Kurven in gestaltlicher Hinsicht denkbar primitiv sind.

Läßt man Ecken zu, sodaß man z. B. einen paaren Kurvenzug 4. Ordnung vom Index 2 mit einem Doppelpunkte als Paar unpaarer Züge mit je einer Ecke (im Doppelpunkt) auffassen kann, so gilt der letzte Satz nicht mehr.

Diejenigen Kurven $(2, n-2)$ vom Maximalindex, welche nicht die Maximalzahl reeller Züge aufweisen, besitzen Doppelpunkte. Es entsteht die Frage: besitzen die Kurven vom Maximalindex, welche nicht die Maximalzahl reeller Züge aufweisen, notwendig singuläre Punkte?

Die Frage ist zu verneinen. Es gibt vielmehr, wie ich an anderer Stelle zeigen werde, unikursale (rationale) algebraische Kurven vom Maximalindex ohne singulären Punkt, nämlich Kurven $(1, n-1)$ auf dem Hyperboloid, welche jede Erzeugende der einen Schar in 1 und jede Erzeugende der anderen Schar in $n-1$ reellen Punkten schneiden.

Hiermit ist zugleich eine andere gestaltliche Frage beantwortet. Die einfachste stetig gekrümmte Kurve ist von der 2. Ordnung; die einfachste stetig gewundene Kurve von der 3. Ordnung. Beide sind frei von Singularitäten. Die Kurve 2. Ordnung ist paar; diejenige 3. Ordnung unpaar. Ein unpaarer ebener Kurvenzug ohne singulären Punkt (Ecke, Doppelpunkt u. s. w.) besitzt nach einem Satze von Moebius (Werke II) immer mindestens 3 reelle stationäre Tangenten (Wendepunkte). Man könnte in Analogie vermuten, ein paarer Zug einer gewundenen Kurve ohne singulären Punkt besitze notwendig reelle stationäre Ebenen, was also, dem Gesagten zufolge, nicht der Fall ist: es gibt vielmehr gewundene unikursale Kurvenzüge beliebig hoher Ordnung ohne irgend eine reelle Punkt-, Tangenten- und Tangentialebenen-Singularität.

Clausthal i. H., den 20. August 1916.

Über die Resistenzgrenzen von Mischkristallen und die Molekularverteilung in Raumgittern.

Von

G. Tammann.

Mit 20 Figuren im Text.

Vorgelegt in der Sitzung vom 22. Juli 1916.

Inhalt.

I. Experimenteller Teil.

Methoden zur Bestimmung der Resistenzgrenzen von Mischkristallen.

Die Resistenzgrenzen der Cu-Au-Legierungen.

1. Resistenzgrenzen gegen schwefelhaltige Agentien.
2. Gegenüber der Wirkung des Selens.
3. Resistenzgrenzen gegenüber Sauerstoff. Die Wirkung von gasförmigem Sauerstoff.
4. Metallfällungen.
5. Die elektromotorischen Kräfte der Cu-Au- und Ag-Au-Mischkristalle gegen Cu beziehungsweise Ag.

Die Resistenzgrenzen der Ag-Au-Legierungen.

1. Wirkung des Schwefels. 2. Des Selens. 3. Des Sauerstoffs.
4. Wirkung von $FeCl_3$ und HNO_2. 5. Metallfällungen.

Die Fehler der Bestimmung von Resistenzgrenzen.

Übersicht über die gefundenen Resistenzgrenzen.

Die Antimon-Wismut-Mischkristalle.

II. Theoretischer Teil.

1. Die vollkommen ungeordnete Verteilung beider Molekülarten im Mischkristall ist ausgeschlossen.
2. Allgemeines über die Verteilung zweier Molekülarten in Raumgittern
3. Die Molekülverteilung in 8-Punkt-Gittern.
4. Die Molekülverteilung in 14-Punkt-Gittern.
5. Die Molekülverteilung im Gitter und die Resistenzgrenzen.
6. Die Affinitätsvektore der Kupfer- und Silberatome.

Läßt man auf eine Reihe von binären Mischkristallen ein Agens wirken, das nur die eine Komponente des Mischkristalls angreift, so wächst seine Wirkung nicht gleichmäßig mit dem Gehalt der angreifbaren Komponente, z. B. nicht proportional diesem Gehalt, sondern es finden sich bestimmte Resistenzgrenzen. Bis zu einem gewissen Gehalt, g_1, der angreifbaren Komponente sind die Mischkristalle, abgesehen von der sehr geringen Zahl der angreifbaren Moleküle in der Oberfläche, gegenüber dem wirkenden Agens resistent. Nimmt die angreifbare Komponente bis zum Gehalt g_2 zu, so hört diese Schutzwirkung vollständig auf, und das Agens kann die angreifbare Komponente vollständig lösen oder verändern.

Die Mischkristallreihe zerfällt also hinsichtlich ihres Verhaltens gegen ein Agens, das nur auf eine der beiden Komponenten A wirkt, in 3 verschiedene Reihen:

1) Die Reihe der Mischkristalle von 100 bis g_2 Gewichtsprozenten der angreifbaren Komponente; diesen Mischkristallen kann die angreifbare Komponente vollständig entzogen werden.

2) Die Reihe der Mischkristalle von g_2 bis g_1 Gewichtsprozenten der angreifbaren Komponente; diesen Mischkristallen kann auch bei langer Wirkung des Agens nur ein Teil der angreifbaren Komponente entzogen werden. Im Extraktionsrückstande dieser Mischkristalle nimmt die Menge des angreifbaren Stoffs mit ihrem wachsenden Gehalt in den ursprünglichen Mischkristallen ab.

3) Die Reihe der Mischkristalle von g_2 bis 0 Gewichtsprozenten der angreifbaren Komponente; diese Mischkristalle verlieren bei Einwirkung des Agens nur so viel vom angreifbaren Stoff, als A-Moleküle in ihrer Oberfläche sich befinden, praktisch sind sie also dem Agens gegenüber resistent.

Dieses Verhalten einer binären Mischkristallreihe gegenüber einem Agens, das die eine der beiden Komponenten des Mischkristalls nicht angreift, wurde auf Grund atomistischer Betrachtungen zuerst abgeleitet und dann durch die Erfahrung bestätigt.

Diese atomistische Theorie bringt die beiden Resistenzgrenzen g_1 und g_2, ausgedrückt in Molenbrüchen der nicht angreifbaren Komponente, in Beziehung zur Verteilung beider Molekülarten im Raumgitter und zur Richtung, in der die Valenzen der angreifbaren Moleküle im Raumgitter wirken. Die Verteilung beider Molekülarten entspricht der bestmöglichen, mit der Symmetrie des Gitters verträglichen Durchmischung. Hierauf wird späterhin ausführlich einzugehen sein. Vor allem handelt es sich darum, ihr den nötigen

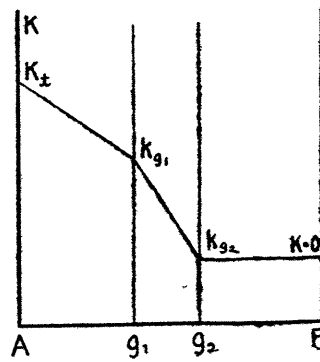
Boden in der Erfahrung zu schaffen. Zu diesem Zweck soll von den Methoden zur Bestimmung der Resistenzgrenzen ausgegangen werden.

I. Experimenteller Teil.

Methoden zur Bestimmung der Resistenzgrenzen von Mischkristallen.

Die Auflösung eines festen Körpers in einem Lösungsmittel vollzieht sich bekanntlich nach der Gleichung: $\frac{dx}{dt} = k \,.\, O \,.\, (a - x)$, oder $ln \frac{a}{a-x} = k \,.\, O \,.\, t$. Hier bezeichnet x die in Molen gemessene Menge des gelösten Stoffes zur Zeit t, a die Konzentration der gesättigten Lösung, O die Oberfläche des festen Körpers und k den Geschwindigkeitskoeffizienten. In vielen Fällen ist nach W. Nernst $k = \frac{D}{\delta}$; in diesem Quotienten bedeutet D den Diffusionskoeffizienten des sich lösenden Stoffes oder den eines gelösten, die Auflösung verursachenden Stoffes und δ die Dicke der dem festen Stoff adhärierenden flüssigen Schicht, in der die Konzentration des lösenden Stoffes von a bis $a - x$ sich ändert.

Gesetzt, man bestimmte für eine Reihe von Mischkristallen, deren eine Komponente A sich in dem betreffenden Lösungsmittel auflöst, deren andere Komponente B aber in diesem Lösungsmittel unlöslich ist, die Konstante k, so würde man für k eine Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischkristalle finden, die durch die Linie $kg_2 kg_1 k = 0$ (Fig. 1) wiedergegeben ist.



Figur 1.

Für die Mischkristalle von g_1 bis B würde $k = 0$ sein, weil in ihnen durch die Gegenwart der unlöslichen Komponente B die lösliche A-Komponente bis auf die relativ geringe Zahl der in der Oberfläche befindlichen A-Moleküle geschützt ist. Für die Mischkristalle zwischen A und g_2 würde k mit wachsendem Gehalt an B abnehmen, denn die Oberfläche O, die mit A-Molekülen besetzt ist, nimmt hier ab. In welcher Weise diese Abnahme stattfindet, mag dahingestellt bleiben; wenn nicht besondere Kunstgriffe angewandt werden, so wird δ mit wachsendem Gehalt an A wegen Rauhwerden der Oberfläche zunehmen, und dadurch k erst recht mit wachsendem Gehalt an B abnehmen. In den Mischkristallen zwischen g_1 und g_2 sind die A-Moleküle im Inneren der Mischkristalle nur teilweise geschützt; k wird sich hier auf einer Linie ändern, die durch die Punkte kg_1 und kg_2 geht, und die Linien kkg_2 und $kg_1k = 0$ schneidet.

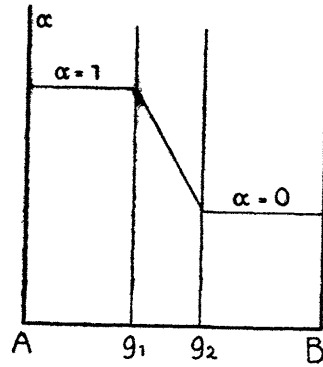
Bekanntlich ist die Bestimmung von k ziemlich schwierig in ihrer Ausführung; insbesondere würde die Herstellung hinreichend großer Mischkristalle, von deren kristallographischen Flächen man eine bestimmte zu wählen hätte, auf sehr große Schwierigkeiten stoßen. Diesen Schwierigkeiten kann man aus dem Wege gehn, indem man das Verfahren zur Bestimmung der Mischkristallkonzentrationen g_1 und g_2 abändert.

Zu diesem Zweck braucht man nur die Menge des Lösungsmittels so groß zu wählen, daß die Menge des gelösten Stoffes A ihr gegenüber verschwindet. Die Menge des gelösten Stoffes A wird dann proportional der Einwirkungszeit, und wählt man diese so groß, daß sie zur Lösung der ganzen A-Menge im Mischkristall g_2 hinreicht, so wird auch aus den A-reicheren Mischkristallen die ganze A-Menge gelöst, wenn man nur für eine ungefähre Gleichheit des Kornes der Mischkristalle verschiedener Zusammensetzung Sorge trägt. Durch diese Wahl der Einwirkungsdauer wird der Quotient $\alpha = \frac{x}{y}$, wo x die gelöste Menge von A und y die ursprünglich im Mischkristalle vorhandene A-Menge bedeutet, für die Mischkristalle von A bis g_2 gleich 1 ($\alpha = 1$).

Für die Mischkristalle von B bis g_1 wird $\alpha = 0$ sein, und für die Mischkristalle von g_1 bis g_2 wird sich α von 0 bis 1 proportional dem abnehmenden Gehalt an B ändern. Diese Abhängigkeit des Quotienten α von der Zusammensetzung der Mischkristalle gibt Fig. 2 wieder.

Nach diesem Verfahren wurden[1]) für die Mischkristalle von

1) Nachrichten der Königl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, 1914, S. 355 u. f.



Figur 2.

Gold-Silber und von Gold-Kupfer die Resistenzgrenzen der Wirkung von Salpetersäure bestimmt. Dieses Verfahren erfordert immerhin noch eine Reihe quantitativer Bestimmungen und eine nicht zu geringe Menge der zu untersuchenden Mischkristalle.

Das folgende Verfahren gestattet die analytischen Bestimmungen zu umgehen und mit äußerst geringen Mengen von Mischkristallen die Bestimmung der Resistenzgrenzen g_1 und g_2 auszuführen.

Läßt man auf eine Reihe von Mischkristallen bekannter Zusammensetzung ein Agens wirken, welches mit ihrer A-Komponente eine unlösliche Verbindung bildet, das aber auf die B-Komponente keine Wirkung ausübt, so wird auf der Oberfläche der Mischkristalle von B bis g_1 die Bildung der Verbindung sich der Beobachtung entziehen, weil hier die Schicht der gebildeten Verbindung entweder zu dünn ist oder sich in dem betreffenden Agens auflöst. Es handelt sich hier um die Bildung einer Schicht von der Dicke eines Moleküls der Verbindung. Die Mischkristalle von g_1 bis B werden sich also nicht verändern, während die Mischkristalle von A bis g_2 sich mit einer gleichmäßigen Schicht der Verbindung bedecken. Die Mischkristalle zwischen g_1 und g_2 werden viel langsamer verändert und können daher als nur teilweise verändert erscheinen.

Man kann also ihrem äußeren Ansehen nach die ganze Mischkristallreihe in 3 Teile zerlegen: 1) die gleichmäßig veränderten ($\alpha = 1$), 2) die ungleichmäßig veränderten ($\alpha = 1$ bis 0) und 3) die unveränderten Mischkristalle ($\alpha = 0$). Nach diesem Verfahren sind im Folgenden für die Cu-Au- und die Ag-Au-Mischkristalle die Resistenzgrenzen bezüglich einer Reihe von Reaktionen festgestellt worden.

Ein drittes Verfahren, nach dem die Resistenzgrenze g_1 metallischer Mischkristalle festgestellt werden kann, bietet die Messung der elektromotorischen Kräfte der Mischkristalle in den Lösungen ihrer unedleren Komponente gegen eine beliebige andere Elektrode. Die Mischkristalle von g_1 bis zum reinen edleren Metall zeigen, wie zu erwarten ist, die Spannung des edleren Metalls, von der Zusammensetzung g_1 an fällt dann die Spannung schnell ab.

Die Resistenzgrenzen der Gold-Kupfer-Legierungen.

Kupfer und Gold bilden nach Kurnakow u. Žemczužny[1]) eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. Da bei der Kristallisation ihrer flüssigen Mischungen sich Schichtkristalle bilden, müssen die Legierungen noch getempert werden.

Die Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen von Au und Cu in Kohleröhren hergestellt, sie wurden bei 800° getempert und die Reguli kalt ausgewalzt. Aus den Blechen von etwa 0.1 mm Dicke wurden in der Regel kleine Plättchen von 50 qmm geschnitten. Die Plättchen befanden sich im sogenannten „harten" Zustande.

1. Resistenzgrenzen gegen schwefelhaltige Agentien.

a. Verdünnte Lösung von gelbem Schwefelammonium $(NH_4)_2S_2$ bei 15°.

Plättchen von 500 qmm

0.824	0,792	0,757	0.718 0.674 0.628 Mol Cu	
gleichmäßig mit schwarzer lockerer Schicht bedeckt	wenige breite unveränderte Streifen	wenige schmale schwarze Streifen	unverändert blank	nach 9 Stunden
ebenso	Streifen schmäler	Streifen breiter	unverändert blank	nach 96 Stunden

Plättchen von 50 qmm

gleichmäßig schwarz	auf schwarzem Grunde wenige blanke Streifen	dunkler gewordener, kein schwarzer Streifen	unverändert blank	nach 3 Stunden
ebenso	gleichmäßig schwarz	ein blanker Streifen auf schwarzem Grunde	unverändert blank	nach 96 Stunden

Die Resistenzgrenze der Cu-Au-Mischkristalle gegen $(NH_4)_2S_2$ liegt also bei $\frac{6}{8}$ Mol Cu, und die Grenze zwischen gleich- und

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 54, 149, 1907.

ungleichmäßiger Wirkung von $(NH_4)_2S_2$ liegt bei 0,808 Mol Cu, 0.8125 Mol Cu würden $\frac{13}{16}$ Mol Cu entsprechen.

Die blanken Streifen auf dunkelem Grunde und die dunkeln auf blankem Grunde verlaufen in der Walzrichtung. In dieser Richtung sind Teile eines Kristalliten oder einer Gruppe von Kristalliten gegen einander verschoben worden; die hierdurch entstandenen Lamellen bedecken also in Form von Streifen die Oberfläche des Plättchens. Der Grund der verschieden schnellen Einwirkung von $(NH_4)_2S_2$ auf diese Lamellenstreifen ist vielleicht in einer nicht vollständig gleichen Zusammensetzung einzelner Kristallite zu suchen.

Für die Feststellung der Grenze gleich- und ungleichmäßiger Wirkung ist die Wahl größerer Plättchen günstiger, weil auf größeren Flächen eines Kristallitenkonglomerates die Wahrscheinlichkeit des Hervortretens einer ungleichmäßigen Wirkung größer ist als auf einer kleineren Fläche.

Von Bedeutung für die Feststellung der Resistenzgrenze kann noch die Reinheit der Oberfläche des Plättchens sein. Auf Plättchen mit 0.718 u. 0.628 Mol Cu, die längere Zeit gelegen hatten, nachdem sie mit einer Fettsäure in Berührung gekommen waren, wurden nach der Wirkung von $(NH_4)_2S_2$ schwarze Flecken, die Abdrücke von Fingern, beobachtet. Nach Reinigung der Plättchen treten diese schwarzen Flecken nicht wieder auf. Da die Resistenzgrenze der Au-Cu-Legierungen gegenüber anderen Agentien bei $\frac{4}{8}$ Mol Cu, also bei kleinerem Cu-Gehalt als die gegen $(NH_4)_2S_2$ liegen kann, ist die Bildung jener schwarzen Flecken ganz verständlich.

b. Lösung von Na_2S 0.1 Mol pro Liter.

0.824	0.792	0.757	0.718 0.674 0.628 Mol Cu	
schwarze Streifen auf dunkelem Grunde	schwarze Flecken	unverändert	unverändert blank	nach 1 Stunde
schwarze Streifen zahlreicher und breiter	Flecke vermehrt und vergrößert	Färbung dunkler und Flecke	unverändert blank	nach 72 Stunden

Die Lösung von Na_2S wirkt viel langsamer als die von $(NH_4)_2S_2$ auf dieselben Legierungen. Daher erscheint die Legierung mit 0.757 Mol Cu, nachdem sie 1 Stunde in der Lösung gelegen, noch fast unverändert, während sie durch die viel verdünntere $(NH_4)_2S_2$-Lösung in derselben Zeit deutlich geschwärzt wird. Nach längerer Zeit gleichen sich diese Unterschiede aus, doch war auch nach 72 Stunden die Legierung mit 0.824 Cu noch nicht gleichmäßig

schwarz geworden. Bei längerer Einwirkung der Na_2S-Lösung oder Zugabe von ein wenig Schwefel zu ihr wäre wohl auch diese Legierung wie in der $(NH_4)_2S_2$-Lösung gleichmäßig schwarz geworden. Man ersieht, daß die Anwendung eines schneller wirkenden Agens für die Feststellung der Grenzen g_1 und g_2 sehr viel bequemer ist als die eines langsam wirkenden Agens.

c. H_2S haltige feuchte Luft.

0.824	0.792	0.757	0.718 0.674 0.628 Mol Cu	
fast gleichmäßig schwarz, doch sind dunklere Streifen auf weniger dunkelem Grunde zu erkennen	dunkeler keine schwarzen Streifen	dunkeler	unverändert blank	nach 2 Tagen
gleichmäßiger schwarz	wenige schwarze Streifen	dunkeler, keine schwarzen Streifen	unverändert blank	nach 5 Tagen

d. Lösung von 0.5 % Schwefel in trocknem CS_2 (Gegenwart von $CaCl_2$).

0.900 0.875 0 850	0.825	0.792	0.757	0.719 0.674 0 628 Mol Cu	
gleichmäßig schwarz	viele schwarze Streifen	wenige schwarze Streifen	sehr wenige schwarze Streifen	unverändert blank	nach 1 Tag
ebenso	mehr Streifen	mehr Streifen	sehr wenige Streifen	ebenso	nach 2 Tagen
ebenso	viele breite Streifen	schmale Streifen	sehr wenige schmale Streifen	ebenso	nach 30 Tagen

Die Wirkung der Lösung von S in CS_2 wird sehr stark gehemmt, wenn die Plättchen längere Zeit an der Luft gelegen und sich mit einer kaum sichtbaren Schutz-Schicht bedeckt haben. Wenn man die Plättchen nicht vorher mit dem Messer sorgfältig schabt, so werden sogar Plättchen, die nach dem Schaben gleichmäßig schwarz gefärbt werden, nur wenig und ungleichmäßig geschwärzt.

Gegenüber den vier S-haltigen Agentien ist die Resistenzgrenze der Cu-Au-Mischkristalle dieselbe, nämlich $\frac{6}{8}$ Mol Cu. Die Grenze zwischen gleichmäßiger und ungleichmäßiger Wirkung, deren Feststellung naturgemäß schwieriger ist, und auf die sowohl die Zeit als auch der Zusammenhang des Niederschlages einen Einfluß hat, liegt bei den langsam wirkenden Agentien: H_2S, Na_2S und S bei etwas höherem Cu-Gehalt der Mischkristalle als bei dem schnell wirkenden Agens $(NH_4)_2S_2$, vielleicht weil letzteres einen lockereren, besser deckenden und weniger schützenden Niederschlag

von Schwefelkupfer erzeugt als die langsam wirkenden Agentien, bei denen der fester haftende Niederschlag besser schützt und weniger deckt, weil er dünner ist.

Bei den langsam wirkenden Agentien liegt die Grenze zwischen gleichmäßiger und ungleichmäßiger Wirkung bei mehr als 0.825 Mol. Cu, während sie für $(NH_4)_2S_2$ etwas unter 0.8125 ($\frac{13}{16}$) Mol. Cu liegt.

2. *Resistenzgrenzen gegenüber der Wirkung des Selens.*

Bei den Analogien zwischen Schwefel und Selen würde man für die Wirkung des Selens auf die Cu-Au-Mischkristalle die Resistenzgrenzen gegen Schwefel erwarten, das ist aber nicht der Fall.

Gesättigte Lösung von Selen in CS_2 in Gegenwart von $CaCl_2$.

0.757	0.719	0.674	0.628	0.571	0.452	0.259 Mol Cu	
die Hälfte schwarz, violetter Grund	2 schwarze Flecken, viele violette Streifen	viele violette Streifen	violette Streifen	violette Flecken	unveränderte Färbung		nach 10 Tagen

Die Plättchen waren mit dem Messer geschabt, die hierdurch entstehenden Schabestreifen wurden in der Regel zuerst verfärbt.

Die Resistenzgrenze liegt hier nicht wie bei der Wirkung des Schwefels bei $\frac{6}{8}$ Mol Cu, sondern bei $\frac{4}{8}$ Mol Cu. Die Grenze zwischen gleichmäßiger und ungleichmäßiger violetter Färbung scheint bei $\frac{6}{8}$ Mol Cu zu liegen. Da aber die Se-Lösung ein sehr langsam wirkendes Agens ist, so würde sich bei längerer Einwirkung diese Grenze wahrscheinlich zu kleineren Cu-Gehalten verschieben, und vermutlich wie bei anderen Agentien mit der Resistenzgrenze $\frac{4}{8}$ Mol. Cu auf $\frac{5}{8}$ Mol Cu fallen.

3. *Resistenzgrenzen gegenüber Sauerstoff.*

Eine ganz besondere Stellung nimmt der gasförmige Sauerstoff bei etwas erhöhter Temperatur ein, bei 10 bis 20° wirken dagegen viele Oxydationsmittel mit den Resistenzgrenzen des Schwefels. Die Oxydationsmittel mit der Resistenzgrenze $\frac{6}{8}$ Mol Cu sind: Wasserstoffsuperoxyd, Pikrinsäure, Lufthaltige alkalische Lösungen von weinsaurem Natron und Lufthaltige Salzsäure.

Es gibt aber auch noch Oxydationsmittel, wie die Lösung von Chromsäure, welche ihre Wirkung auf einen höheren Au-Gehalt, bis $\frac{4}{8}$ Mol Au, erstrecken. Auch ein Oxydationsmittel mit der Resistenzgrenze $\frac{5}{8}$ Mol Cu wurde gefunden.

Oxydationsmittel mit der Resistenzgrenze $\frac{6}{8}$ Mol Cu.

a. In eine Lösung von 5 % H_2SO_4 und 5 % H_2O_2, verteilt auf einzelne Probiergläser, werden die Cu-Au-Plättchen gebracht. Nach 2 Tagen ist die Resistenzgrenze deutlich am Cu-Gehalt der Lösungen zu erkennen und ändert sich im Verlauf von weiteren 4 Tagen nicht. Das Aussehen der Plättchen selbst ändert sich erst, nachdem ihnen erhebliche Cu-Mengen entzogen sind. Sie werden dunkel und verziehen sich um so stärker, je mehr Cu sie verlieren. Auch das Plättchen mit 0.757 Mol Cu behält seine ursprüngliche Farbe, wie die Cu-ärmeren Plättchen.

0.900	0.824	0.792	0.757	0.718	0.674	0.628 Mol Cu	
blau	hellblau	farblos	farblos	farblos	farblos		Farbe der Lösung nach 1 Tage
»	blau	»	»	»	»		Farbe der Lösung nach 2 Tagen
schwarz	schwarz	schwarz	schwarz	gelb	gelb		Farbe der Lösung nach 2 Tagen und Zusatz von H_2S
blau	blau	blau	farblos	farblos	farblos		Farbe der Lösung nach 7 Tagen
»	»	»	»	»	»		Farbe der Lösung nach 48 Tagen
schwarz	schwarz	schwarz	schwarz	hellbraun	gelb		Farbe der Lösung nach 48 Tagen und Zusatz von H_2S

Die Resistenzgrenze ergibt sich zu 0.757 Cu, da aus dieser Legierung, nach der Farbe, die H_2S in der Lösung hervoruft, zu urteilen, mindestens 10 mal mehr Cu gelöst wird als aus der mit 0.718 Cu. Obwohl sich das Aussehen des Plättchens mit 0.757 nicht verändert hat, während sich die Cu-reicheren sehr viel dunkler gefärbt haben, ist die Resistenzgrenze bei 0.757 Cu anzunehmen, da die dieser Legierung entzogenen Cu-Mengen sehr erheblich größer sind als die den folgenden Cu-ärmeren entzogenen Cu-Mengen.

In einer 10 %igen H_2SO_4-Lösung geben die Plättchen während 21 Tagen nur Spuren von Cu ab. Je 2 ccm der 10 %igen H_2SO_4-Lösung wirkten auf die Plättchen und wurden nach 21 Tagen mit je 1 Tropfen H_2S-Wasser versetzt; die Intensität der hierdurch hervorgerufenen Gelbfärbung änderte sich mit dem Cu-Gehalt der Plättchen unregelmäßig. Vergleicht man die Wirkung der Sauerstoffhaltigen H_2SO_4-Lösung mit der H_2O_2-haltigen, so ersieht man, daß es sich bei Wirkung der letzteren Lösung um die des H_2O_2 handelt.

b. Dieselbe Resistenzgrenze ergibt sich für die Wirkung von H_2O_2 in alkalischer Lösung. Da das hierbei sich bildende CuO-

Hydrat von der alkalischen Lösung nicht gelöst wird, so kann die Resistenzgrenze durch Feststellung der Oberflächen-Veränderung ermittelt werden.

In einer flachen Schale wurden die Plättchen mit einer Lösung, die 5 % H_2O_2 und 5 % NaOH enthielt, übergossen; nach 2 Tagen wurde die Lösung erneuert. Mit der Zeit verwandelte sie sich in eine Karbonatlösung, enthielt aber nach 45 Tagen noch H_2O_2.

0.900	0.875	0.850	0.824	0.792	0.757	0.718	0.674	0.628 Mol Cu	
schwarze Streifen auf violettem Grunde			wenige dunkle Streifen	unverändert		unverändert			nach 1 Tage
schwarze Streifen, die den gekratzten Stellen der Plättchen entsprechen, Grund dunkler geworden						unverändert auch nach 45 Tagen			nach 10 Tagen unverändert

Wasserstoffsuperoxyd wirkt in saurer sehr viel schneller als in alkalischer Lösung auf die Cu-Au-Mischkristalle. In der sauren Lösung wird das gebildete Oxydul durch Auflösung entfernt, in der alkalischen Lösung bedeckt es als schützende, sich weiter oxydierende Haut die Cu verlierenden Stellen. Jedenfalls ergibt sich bei langer Wirkungsdauer der alkalischen O_2-haltigen Lösung dieselbe Resistenzgrenze, die sich für die Wirkung von H_2O_2 in saurer Lösung ergab. In beiden Fällen gibt die der Resistenzgrenze benachbarte Legierung mit 0.792 und erst recht die mit 0.757 langsam ihr Cu ab.

c. In einer alkalischen lufthaltigen Lösung von weinsaurem Natron geht die Oxydation der Cu-Au-Legierungen nicht langsamer vor sich als in der alkalischen Lösung von H_2O_2 und die Veränderung der Oberflächen der Plättchen ist in der Tartrat-Lösung deutlicher als in der Lösung des H_2O_2. Auf die in Probiergläsern verteilten Plättchen wirkte eine Lösung von 0.1 Mol weinsaurem Natron und 0.2 Mol NaOH im Liter.

	0.900	0.875	0.850	0.824	0.792	0.757	0.718	0.674	0.628 Mol Cu
Plättchen:	blau und gelb	violett und blau	violett und blau	schwach violett	dunkle Streifen	wenige dunkle Streifen	die ganze Oberfläche ist unverändert nach 6 Tagen		
	die ganze Oberfläche ist in dieser Weise verändert				nur ein Teil der Oberfläche ist verändert				
Lösung:	bläulich	bläulich	farblos	farblos	farblos		farblos nach 6 Tagen		
Lösung + H_2S	dunkele Färbung sichtbar senkrecht zur Rohrachse				Färbung sichtbar parallel zur Rohrachse		„ „ 6 „		
Plättchen:	schwarz und bunt	violett	violett	heller, violett	violette Streifen	wenige Streifen	unveränderte Farbe nach 29 Tagen		
Lösung + H_2S	schwarze Färbung, die mit abnehmendem Cu-Gehalt der Plättchen schwächer wurde.						farblos nach 29 Tagen		

Im Verlauf von 23 Tagen ändern sich also die Resistenzgrenzen der Cu-Au-Mischkristalle gegenüber der Wirkung des gelösten Sauerstoffs nicht. Die Wirkung geht mit der Zeit nur in die Tiefe des Mischkristalls, überschreitet aber die Resistenzgrenze nicht.

d. Eine Reihe von aromatischen Nitrokörpern in wässerigen oder alkalischen Lösungen wirken auf metallisches Kupfer ein, einer der schneller wirkenden Körper ist die Pikrinsäure.

1 %ige alkoholische Pikrinsäure.

0.224	0.792	0.757	0.719	0.628
auf dunklem Grund blaugrüne und braune Flecke und braune Streifen	gleichmäßig dunkel	3 dunkele Stellen	unverändert nach 5 Tagen	
auch bunte Streifen	dunkle braune Streifen	3 braune Stellen	unverändert nach 11 Tagen	

e. Das Cu ist zu edel, um den Wasserstoff aus einer Lösung von HCl zu verdrängen, in sauerstoffhaltiger Salzsäure löst es sich aber langsam und bedeckt sich mit CuCl. Man hat also zu erwarten, daß bei der Wirkung von sauerstoffhaltiger Salzsäure auf die Cu-Au-Mischkristalle die Resistenzgrenze der Sauerstoffwirkung gefunden wird.

Plättchen gleicher Oberfläche (120 qmm) wurden je in ein Probierglas gebracht, welches mit 4 ccm 10 %iger Salzsäure beschickt war; nach 5 Tagen wurden je 2 ccm der Lösung abpipettiert und mit H_2S-Wasser versetzt; nach 10 Tagen wurde zum Rest H_2S-Wasser gefügt.

	0.824	0.792	0.757	0.718	0.674	0.628	0.571	0.452	0.259 Mol Cu
Lösung:	grünlich	grünlich	farblos	farblos nach 5 Tagen					
+ H_2S	starker Niederschlag	schwächerer Niederschlag	Färbung braunschwarz	hell braun	hellgelbe Färbung nach 5 Tagen				
+ H_2S	Niederschlag		schwarz gefärbt	braun	hellgelbe Färbung nach 10 Tagen				

Aus der Legierung mit 0.757 Cu mag sich mindestens 10 mal so viel Cu als aus der mit 0.718 Cu gelöst haben. Auf den Plättchen mit 0.82 und 0.79 Cu sind feine vertiefte Rillen parallel der Walzrichtung deutlich zu erkennen, auf den anderen Plättchen sind solche Spuren der Einwirkung nicht mehr wahrzunehmen. Die Resistenzgrenze ist, wie erwartet wurde, die der Sauerstoffwirkung.

Setzt man zur Salzsäure einen das Kupfer fällenden Stoff, K_4FeCy_6, so umhüllen sich die Plättchen, welche merkliche

Mengen Cu abgeben, mit einer braunen Fällung von Cu_2FeCy_6, wodurch die Resistenzgrenze durch Veränderung der Plättchen selbst bequemer zu beobachten ist.

Auf die Plättchen wirkte eine Lösung, welche im Liter 0.1 $HCl + 0.025$ H_4FeCy_6 enthielt.

0.824	0.792	0.757	0.718 0.674 0.628 0.571 Mol Cu
brauner Niederschlag, streifig in der Walzrichtung	braune Färbung	sehr dünne Haut	Färbung der Plättchen unverändert nach 10 Tagen

f. Eine Lösung von salpetriger Säure entzieht den Cu-reicheren Plättchen, von 0.824 Mol Cu an, in einigen Stunden ihr Cu, es bleiben dann weiche schwammige Gebilde zurück, die den ursprüglichen Plättchen ähneln.

0.5 Mol $NaNO_2 + 0.5$ Mol H_2SO_4 im Liter.

	0.824	0.792	0.757	0.718 0.674 0.570 0.452 Mol Cu
Plättchen:	schwarz	schwammig	dunkel und brüchig	unverändert nach 1 Tage
Lösung	grün	hellblau	farblos	farblos
$+ H_2S$	schwarz	braun	heller braun	gelbe Färbung

Oxydationsmittel mit der Resistenzgrenze $\frac{4}{8}$ Mol Cu.

a. Wirkung einer 2fach normalen Lösung von CrO_3 in Wasser.

0.628	0.571	0.452 0.259 Mol Cu	
violett in mehrere Stücke zerfallen	violett, mehrere Risse	unverändert	nach 3 Tagen
dunkel, violett	violett	unverändert	nach 33 Tagen

b. Auch Übermangansäure wirkt auf die Cu-Au-Mischkristalle bis zum Molenbruch $\frac{4}{8}$. Die Plättchen wurden in Probiergläsern mit je 10 ccm einer Lösung von 0.01 Mol $KMnO_4 + 0.005$ Mol H_2SO_4 übergossen.

0.824 0.792 0.757 0.718 0.674	0.628	0.571	0.452 0.259 0.240 0.000 Mol Cu	
schwarz und bunt	wenig schwarz, bunt	bunt	orange Streifen dunkeler gelb	nach 15 Minuten
gleichmäßig schwarz	eine Seite schwarz, die andere violett	violett	orange	nach 12 Stunden
gleichmäßig schwarz		dunkelviolett	orange	nach 50 Tagen

Auf den Plättchen mit weniger als $\frac{4}{8}$ Mol Cu und auch auf reinem Golde setzt sich aus der Lösung eine Haut von MnO_2-Hydrat ab, wodurch die gelben Plättchen orange gefärbt werden.

c. Für die Wirkung kochender konzentrierter Salpetersäure wurde früher[1]) die Resistenzgrenze g_1, der Cu-Au-Legierungen zu $\frac{4}{8}$ Mol Cu und die Grenze g_2, zwischen vollständiger und nicht vollständiger Cu-Extraktion zu $\frac{5}{8}$ Mol Cu gefunden.

d. Für die Wirkung einer 5 %igen Lösung von Nitroprussidnatrium ergab sich die Resistenzgrenze zu $\frac{4}{8}$ Mol Cu:

	0.900	0.875	0.757	0.718	0.670	0.571	0.452	0.259 Mol Cu	
Plättchen:	grau	grau-braun	blind und grauer Belag	blind	teilweise blind		unverändert		nach 1 Tage
			blind und dunkle Streifen		zum Teil blind		unverändert		nach 2 Tagen

Oxydationsmittel mit der Resistenzgrenze $\frac{5}{8}$ Mol Cu.

Eine Lösung, welche 10 % H_2SO_4 und 1 % NH_4VO_3 enthält, wirkt auf die Cu-Au-Plättchen, indem die gelbe Färbung der Lösung in blau umschlägt. Fügt man zu den Plättchen in einzelnen Probiergläsern je 1 ccm jener Lösung, so tritt der Umschlag in blau bei den Cu-reicheren Plättchen schon nach einem Tage ein. Die Oberfläche der Plättchen wird bei dieser Wirkung nur wenig verändert, doch lassen sich bei allen Plättchen, bei denen der Umschlag eintritt, feine Rillen erkennen.

0.900	0.875	0.850	0.824	0.792	0.757	0.718	0.670	0.628	0.571	0.452	0.259 Mol Cu	
Lösung blau						grün	grün-gelb	unverändert gelb	unverändert			nach 1 Tage
Lösung blau								gelb	unverändert gelb			nach 8 Tagen
Lösung blau								Stich ins Grüne	unverändert gelb			nach 32 Tagen

Das Plättchen mit 0.628 Mol. Cu enthält nur sehr wenig mehr als $\frac{5}{8}$ Cu, dementsprechend ist seine Wirkung auf die Lösung nur sehr gering, immerhin hat die auf dieses Plättchen wirkende Lösung nach 1 Monat einen etwas anderen Farbenton als die Vergleichslösung.

1) Nachrichten der Königl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1914, S. 355 u. f.

Die Wirkung von gasförmigem Sauerstoff.

Die Plättchen wurden in der Luft auf die unten angegebenen Temperaturen erhitzt. Um ihre Veränderungen bequem zu beobachten, wurde in ein Glasrohr eine Rolle ausgeglühten Asbestpapiers gebracht und die Plättchen zwischen die Glaswand und das Asbestpapier geschoben. Das Glasrohr wurde in einem Luftbade erhitzt.

Bei 123°

0.824	0.792	0.757	0.718	0.674	0.628	0.571	0.452	0.259	Mol Cu	
	keine merkliche Veränderung									nach 7 Stunden
violette Streifen	gelbe Streifen			gelbe Partien			unver-ändert			nach 2 Tagen
violette und blaue Streifen	orange Streifen									nach 6 Tagen

Bei 156°

0.452	0.259	0.236	0.139	0.120	0.110	0.090	Mol Cu	
an den Rändern orange			Veränderung fraglich	unverändert				nach 0.5 Tagen
an den Rändern blau	purpur	purpur	an den Rändern orange	unverändert				nach 2 Tagen
von den Rändern aus Reihenfolge								nach 4 Tagen
braun gelb grün blau	grün blau purpur		blau purpur orange	blau purpur orange	orange	unverändert		

Bei 186°

0.452	0.259	0.236	0.139	0.120	0.110	0.090	0.0337 Mol Cu	
gelb grün blau	blau purpur	blau purpur orange	orange	dunkler	gelb	sehr wenig dunkler	unver-ändert	nach 1 Tage
braun und bunt	braun und bunt	grün und bunt	blau purpur	purpur orange	purpur orange	purpur orange	orange, wenig purpur	nach 2 Tagen

Die Anlauffarben der Plättchen durchlaufen bei verschiedenen Plättchen und an derselben Stelle eines jeden Plättchens immer die Skala: orange, purpur, blau, grün, gelb, braun. In 5 %iger Salzsäure lösen sich die dünnen Schichten und die Flüssigkeit nimmt die Farbe einer Lösung an, welche der Empfindlichkeitsschwelle der Reaktion von $FeSO_4$ auf $AuCl_3$ entspricht, sie enthält also Goldpartikel. Ein Zusatz von $FeSO_4$ verstärkt aber diese Färbung nicht, woraus folgt, daß sich kein Goldoxyd beim Anlaufen der Plättchen gebildet hat, wohl aber sind bei der Bildung von Cu_2O Goldteilchen abgesprengt worden.

Die Cu-Au-Mischkristalle widerstehen also auch bei relativ tiefen Temperaturen bis zu 0.034 Mol. Cu = 1.08 % Cu und wohl auch bei noch geringerem Cu-Gehalt der Wirkung des Luftsauerstoffs nicht.

Je höher die Temperatur ist, um so schneller wird die Skala der Anlauffarben bei gleichem Au-Gehalt durchlaufen. Diese Geschwindigkeit wird durch wachsenden Au-Gehalt erheblich verringert.

Glüht man die Ecke eines Plättchens in einer Bunsenflamme, so bildet sich merkwürdigerweise erst in einer gewissen Entfernung von der heißesten Stelle ein Anlauf, je Cu-ärmer das Plättchen ist, um so mehr vergrößert sich diese Entfernung. Auch ein Plättchen mit 1.08 % Cu zeigt nach wenigen Minuten einen deutlichen braun bis violetten Anlauf.

Zwei Ursachen können das Fehlen einer Resistenzgrenze bedingen. Die Sauerstoffmoleküle könnten in das Innere der Mischkristalle dringen, und wenn die Temperatur hinreichend hoch ist, mit merklicher Geschwindigkeit das Cu oxydieren, oder, wenn durch Temperaturerhöhung das Diffusionsvermögen des Cu im Mischkristall hinreichend groß geworden ist, gelangen merkliche Cu-Mengen an die Oberfläche und werden hier oxydiert, wodurch neue Cu-Mengen zur Oberfläche fließen. Zwischen diesen beiden Möglichkeiten entscheiden folgende Versuche.

Erhitzt man die Cu-Au-Mischkristalle nun auf 103—106°, so findet man folgende Veränderungen:

0.900	0.875	0.850	0.825	0.792 0.757 0.719 0.679 0.628 0.571 0.452 Mol Cu	
Ränder	schwach orange	großer oranger Fleck	außerordentlich schwache orange Streifen	unverändert	nach 2 Tagen
Ränder purpur geworden auf orangem Grunde dunkler orange Flecke			ebenso	unverändert	nach 6 Tagen
Purpurfarbe deutlicher und an einer Stelle blau			schwache, aber dunkle orange Streifen	unverändert	nach 20 Tagen
Ränder blau, dann purpur auf orangem Grunde purpur Flecke			Veränderung nicht stärker	unverändert	nach 28 Tagen

Die Veränderungen gehn zuerst schneller dann aber sehr viel langsamer vor sich. Es scheint, daß eine kohärente Cu_2O-Schicht die Plättchen vor stärkerer Veränderung schützt; jedenfalls ist die Veränderung nicht proportional der Zeit und dem Cu-Gehalt. Die

gestellte Frage wird also durch diesen Versuch noch nicht entschieden, weil hier ein Novum, die Bildung einer schützenden Haut, eingetreten ist.

Erhitzt man die Plättchen in einem H_2S-Strom bei 103—105°, so findet eine sehr viel schnellere Veränderung derselben statt; die Anlauffarben durchlaufen dabei die Skala beim Anlaufen in heißer Luft.

0.824	0.792	0.757	0.719	0.674	0.628	0.571	0.452	0.259	0.139	0.120	0.110	0.090	0.033	Mol Cu
bunt von orange bis blau									von orange bis purpur				unverändert	nach 1 Tage
bunt von orange bis grün und gelb									von orange bis blau				Rand orange	nach 3 Tagen
viel schwarz	schwarze Streifen	bunt von orange bis schwarz schwarze Ränder							von orange bis grün	von orange bis blau			gleichmäßig orange purpur Fleck	nach 6 Tagen

Bei 14° wurden nur die Plättchen mit mehr als 0.75 Mol Cu durch H_2S verändert. Diese Resistenzgrenze verschwindet vollständig für die Wirkung von H_2S bei erhöhter Temperatur. Das Resultat dieses Versuches kann nur gedeutet werden, wenn bei 100° das Diffusionsvermögen des Cu in den Mischkristallen so erheblich ist, daß die Bildung von Cu_2S während der Versuchszeit merklich wird, und zwar auch bei Mischkristallen mit weniger als 0,75 Mol Cu; denn bis 14° wirkt H_2S auf diese nicht ein, während bei 100° die Wirkung eine schnelle und intensive ist und auch bei den Au-reichsten Legierungen, sogar bei der mit 99 % Au, eintritt. Daß bei 100° die Wirkung des Luft-Sauerstoffs eine viel langsamere ist, viel langsamer als seinem kleineren Partialdruck ($\frac{1}{5}$ von dem des H_2S) entspricht, hat, worauf auch der H_2S-Versuch deutet, seinen Grund in der Bildung einer schützenden Haut von Cu_2O.

4. Metallfällungen durch Cu-Au-Mischkristalle.

Für die Metalle Hg, Ag, Au und Pt, welche durch Cu aus ihren Lösungen gefällt werden, läßt sich das Fällungsvermögen der Cu-Au-Mischkristalle feststellen.

Die Fällung des Quecksilbers aus seinen Salzen.

a. Die Plättchen wurden in eine Lösung von 0.1 Mol $HgCl_2$ im Liter gebracht.

	gleichmäßige		ungleichmäßige			keine Wirkung			
	0.875	0.850	0.824	0.792	0.757	0.719	0.674	0.628	Mol Cu
	gleichmäßig grau		graue Streifen	an einigen Stellen grauer Hauch	unverändert	unverändert			nach 10 Minuten
in Na_2S-Lösung gebracht	„		fast ganz grau	deutlicher	fraglich	„			nach 3 Tagen
	schwarz		schwarze Streifen	dunkel	wenig dunkler	„			nach 3 Minuten

b. Die Plättchen wurden in eine Lösung von 0.1 Mol $Hg(CN)_2$ im Liter gebracht.

0.850	0.824	0.792	0.757	0.718	0.674	0.628	0.571	0.452	0.259	Mol Cu
Die ganze Oberfläche ist mit grauen Flecken und Streifen bedeckt						graue Flecke und Streifen auf unverändertem Grunde	2 große Flecke	unverändert		nach 1 Tage
mehr grau geworden						mehr graue Flecke		„		nach 3 Tagen
gleichmäßig grau, auch dunkelere Flecke				auch sehr wenig veränderte Stellen		auf blankem Grunde viele Flecke und wenige Streifen		„		nach 9 Tagen

c. Die Plättchen wurden in einzelnen Probiergläsern mit einer Lösung von 0.5 Mol $HgNO_3$ und wenig HNO_3 im Liter behandelt.

	0.628	0.571	0.452	0.259	0.236	0.139	0.120	0.110	0.090	0.0337	Mol Cu	
Plättchen:	sofort gleichmäßig grau	viele graue scharfe Flecke nach 5 Minuten	fast ganz diffus gefärbt nach 3 Stunden		diffus gefärbte Stellen nach 3 Stunden	nach 3 Stunden Veränderung fraglich	nach 3 Stunden unverändert					
	gleichmäßig silberfarbig			grau mit vielen silberweißen Flecken		grauer Hauch					an einer Stelle schwacher grauer Hauch	nach 12 Tagen
	ebenso										grauer Hauch an mehreren Stellen und deutlicher	nach 24 Tagen

Reines Au hält sich in der $HgNO_3$-Lösung während 30 Tagen unverändert. Das Merkuroion hat also offenbar die Fähigkeit in die Cu-Au-Mischkristalle einzudringen. Würde hierbei ein Austausch von Cu und Hg stattfinden, so müßten die Lösungen blau werden; nach 12 Tagen waren aber auch die Lösungen über den Cu-reicheren Plättchen, die erhebliche Mengen von Hg aufgenommen hatten, farblos; erst nach 24 Tagen waren die Lösungen über den drei Cu-reichsten Plättchen bläulich gefärbt, offenbar durch Austausch von Hg gegen Cu aus dem die Plättchen bedeckenden Cu-Au-Amalgam. Wenn also das Merkuroion in die Mischkristalle einzudringen vermag, so kann es sich hier nicht um eine Fällungsreaktion unter Austausch der beiden Metalle, Cu und Hg, handeln. Beim Hineindiffundieren des $\overset{+}{Hg}$-Ions in den Mischkristall nimmt vielmehr ein $\overset{+}{Hg}$-Ion der Lösung seine Ladung auf und es bildet sich Mercurinitrat. Ein direkter Austausch von Cu gegen Hg wäre bei den Au-reicheren Mischkristallen nicht verständlich, weil man sich über den Austritt der geschützten Cu-Atome keine Vorstellung machen könnte.

Obwohl die $HgCl_2$-Lösung auf Cu und die Cu-reicheren Mischkristalle schneller einzuwirken scheint als die $Hg(CN)_2$-Lösung, so erstreckt doch diese ihre Wirkung bis zu $\frac{4}{8}$ Mol Au, während jene nur bis $\frac{2}{8}$ Mol Au wirkt. Die Wirkung der $HgNO_3$-Lösung auf die Cu-Au-Mischkristalle ist eine ganz besondere, das $\overset{+}{Hg}$-Ion ist das einzige bisher bekannte Ion, das in die Cu-Au-Mischkristalle einzudringen vermag.

Die Fällung von Ag aus Lösungen von $AgNO_3$ und Ag_2SO_4.

1 %ige $AgNO_3$-Lösung.

0.900	0.875	0.850	0.824	0.792	0.718	Mol Cu
nach 1 Minute mit Ag-Kriställchen bedeckt	nach 1 Stunde an vielen Stellen mit Ag-Kriställchen bedeckt	nach 1 und nach 2 Tagen keine Fällung. Farbe unverändert				

1 %ige Ag_2SO_4-Lösung.

0 900	0.875	0.850	0.824	0.792	0.713	Mol. Cu
nach 1 Minute mit Ag-Kriställchen bedeckt	in 20 Minuten mit Ag-Kriställchen bedeckt	nach 20 Minuten und 2 Tagen keine Fällung. Farbe unverändert.				

Bei einzelnen Plättchen der Legierung mit 0.850 Mol Cu kam es vor, daß an einer Stelle des Plättchens sich Ag-Kriställchen bildeten. Wenn das eintrat, so blieb diese Wirkung aber eine rein lokale. Offenbar enthielt ein solches Plättchen einen etwas Cu-reicheren Kristalliten. Die Resistenzgrenze ergibt sich zu $\frac{7}{8}$ Mol Cu. Die Grenze zwischen vollständigem und unvollständigem Austausch von Cu gegen Ag läßt sich auf diesem Wege nicht ermitteln, weil die Ag-Kriställchen mit der Zeit zu langen Fäden auswachsen und das Plättchen so umhüllen, daß man nicht beurteilen kann, ob der Cu-Austritt die ganze Oberfläche oder nur Teile derselben betrifft.

Die Fällung von Au.

Die Goldchloridlösung wurde durch Lösen von 1 g Au in Königswasser, mehrmaliges Abdampfen der Lösung zur Trockne nach Zusatz von Salzsäure und Lösen des Rückstandes in Wasser unter Verdünnen auf 250 ccm hergestellt.

0.824	0.792	0.757	0.769	0.674	0.628	0.571	0.452	0.259 Mol Cu
nach 30 Minuten mit dickem braunem Pelz bedeckt			nach 2 Stunden gleichmäßig mit einem braunen pelzartigen Niederschlag bedeckt			nach 2 Stunden braune Flecke	nach 24 Stunden blank, Farbe unverändert	

Nach 2 Monaten waren die Plättchen mit 0.452 und 0.259 Mol Cu noch blank, aber zum größten Teil mit einer sehr dünnen Goldhaut bedeckt. Solche Goldflecke fanden sich auch unter dem braunen pelzartigen, schnell entstehenden Niederschlage, wenn die Cu-reicheren Plättchen mehrere Tage in der Goldchloridlösung lagen. Die Goldchloridlösung selbst schied mit der Zeit auf ihrer Oberfläche eine Goldhaut ab; es ist daher wahrscheinlich, daß die Bildung der Goldhäute auf den Plättchen von dieser spontanen Goldausscheidung herrühren. Die schnelle Goldausscheidung in Form eines braunen Pelzes ist jedenfalls mit einem Cu-Austritt aus den Plättchen verbunden. Die molekulare Zusammensetzung einer Goldchloridlösung ist bekanntlich eine sehr komplizierte. Man kann daher von vornherein nicht sagen, welche der Goldhaltigen Molekülarten an dem Cu-Austausch teilnehmen. Aus der Resistenzgrenze wäre zu folgern, daß eine Molekülart, die 1 Atom Cl enthält, also $AuCl$ oder $AuCl(OH)_3$, an dem schellen Cu-Austausch teilnimmt.

Wirkung der Lösungen von Chloriden der Platinmetalle.

a. Die Wirkung von sauren und neutralen Lösungen des $PtCl_4$.

Eine sehr verdünnte Lösung von $2HCl$, $PtCl_4$ und überschüssiger Salzsäure.

	0.824	0.792	0.757	0.719	0.674	0.628	0.571	0.452 Mol Cu
Plättchen:	grau	Veränderung fraglich			unverändert			unverändert nach 1 Tage
	grau	graue dünne gleichmäßige Schicht	graue	größere Flecke		grauer Anflug		unverändert nach 5 Tagen

Eine nicht so verdünnte Lösung von $2NaCl$, $PtCl_4 + NaCl$.

	0.824	0.792	0.757	0.718	0.670	0.628	0.571	0.452	0.259 Mol Cu
Plättchen:	glänzende graue Haut	glänzende graue Flecke vergrößert	Veränderung nicht festzustellen Farbe dunkler, feine graue Streifen	Veränderung nicht festzustellen					nach 2 Tagen
				unverändert					nach 90 Tagen

Die beiden Lösungen haben verschiedene Resistenzgrenzen; die saure wirkt bis $\frac{4}{8}$ Mol Cu, die neutrale nur bis $\frac{6}{8}$ Mol Cu.

b. Wirkung einer Lösung von $PdCl_2$ (4prozentige Lösung).

	0.900	0.875	0.850	0.824	0.792	0.757	0.719	0.674	0.628 Mol Cu
Plättchen:	ganz grau	teilweise grau			unverändert		unverändert		nach 3 Minuten
	gleichmäßig grau			viele graue Flecke	wenige graue Flecke	unverändert	„		nach 2 Stunden
	„			„	viele	2 graue Flecke 1 Streifen	„		nach 16 Stunden
	Lösung grünlich, fast alles Pd gefällt, Fällung verstärkt						„		nach 5 Tagen

c. Wirkung einer Lösung von $RhCl_3$ (4prozentige Lösung).

	0.900	0.875	0.850	0.824	0.792	0.757	0 719	0.674	0.628	0.571 Mol Cu
Plättchen:	teilweise grau			unverändert			unverändert			nach 7 Stunden
	gleichmäßig grau	teilweise grau	teilweise grau	graue Streifen	sehr schwache Streifen	nur an einer Stelle Streifen	„			nach 1 Tage
	gleichmäßig grau		größter Teil grau	graue Streifen	wenige Streifen	graue Flecke	„			nach 7 Tagen

d. Wirkung einer Lösung von $RuCl_3$ (4prozentige Lösung).

	0.900	0.875	0.850	0.824	0.792	0.757	0.719	0.674	0.628	0.571 Mol Cu
	wenig grau			unverandert			unverändert			nach 3 Stunden
	graue Flecke und Streifen			an wenigen Stellen schwache	an noch weniger Stellen Streifen	unverändert	„			nach 1 Tage
Plättchen:	graue Flecke und Streifen			graue Streifen		undeutliche graue Streifen	„			nach 7 Tagen
Lösung:	schwarz gelatiniert		nicht gelatiniert		ursprüngliche dunkelbraune Färbung					

e. Wirkung einer Lösung von $OsCl_4$ (4prozentige Lösung).

	0.900	0.875	0.850	0.824	0.792	0.757	0.719	0.674	0.628 Mol Cu
Lösung:	gelatiniert		Abscheidung schwarzer Flocken				Abscheidung schwarzer Flocken		
Plättchen:	Metallfällung mit grauer Haut bedeckt	nur an einigen Stellen	unverändert				unverändert		nach 1 Tage
	ebenso		leichte Aetzstreifen wie bei schwacher Wirkung von HCl-Lösung				unverändert		nach 26 Tagen

Die Lösung von $OsCl_4$ wurde durch Auflösen von 1 g Os in Königswasser, Einengen derselben und Verdünnen hergestellt. Beim Verdünnen erfolgte aus der braunen Lösung die Ausscheidung eines flockigen Niederschlages, dessen Menge mit der Zeit sich vermehrte. Die Lösungen über den Plättchen mit weniger als 0.875 Cu hatten den größten Teil des Os abgeschieden, waren aber nach 26 Tagen noch braun gefärbt. Nur die Plättchen bis $\frac{7}{8}$ Mol Cu fällen metallisches Os, auf die Plättchen wirkt außerdem noch die bei der Hydrolyse des $OsCl_4$ frei werdende HCl bis $\frac{6}{8}$ Mol Cu.

Der größte Teil der Chloride der Platin-Metalle wirkt mit der Resistenzgrenze $\frac{6}{8}$ Mol Cu, die saure Lösung von $PtCl_4$ hat die Resistenzgrenze $\frac{4}{8}$ Mol Cu und die des $OsCl_4$, die Fällungsgrenze $\frac{7}{8}$ Mol Cu. Die molekulare Zusammensetzung der Lösungen der Platinmetalle ist eine sehr komplizierte. Man kann daher nicht mit Bestimmtheit sagen, welche der möglichen Molekülarten an diesen Fällungen beteiligt sind.

5. *Die elektromotorischen Kräfte der Ag-Au- und Cu-Au-Mischkristalle gegen Ag beziehungsweise Cu.*

Da ein Teil der Mischkristallreihen des Au mit Cu und Ag gegen chemische Agentien sich ebenso resistent wie reines Au erwiesen haben, so ist zu erwarten, daß auch die galvanische Spannung dieser resistenten Mischkristalle gegen Au verschwindend klein sein wird, während sie bei den nicht resistenten Mischkristallen mit zunehmendem Cu- oder Ag-Gehalt bis zur Spannung von Cu oder Ag gegen Au wachsen wird.

Die Resistenzgrenzen der betreffenden Mischkristalle liegen, wie wir sehen, bei $\frac{p}{8}$ Mol Au, wo p eine ganze Zahl zwischen 1 und 7 bedeutet. Bis zu welchem p die Mischkristalle die Spannung des reinen Goldes zeigen werden, kann natürlich nicht von vornherein gesagt werden, hierzu müßte man den atomistischen Aufbau des Mischkristalles und den genaueren Mechanismus der Ionenbildung an der Mischkristallelektrode kennen. Es kommt also auf die Entscheidung der Frage an, bis zu welcher der möglichen Resistenzgrenzen $\frac{p}{8}$, die Mischkristalle das Goldpotential zeigen.

Die Spannungen von metallischen Mischkristallen sind bisher nicht gemessen worden. Zu der Zeit, als man sich vielfach mit den galvanischen Spannungen der Legierungen beschäftigte, war ihr

Aufbau noch wenig bekannt. Erst der Nachweis der Existenz von Resistenzgrenzen bei den Mischkristallen gestattete die Frage nach ihren Spannungen in obiger Weise zu formulieren.

Bei der Messung der Spannungen der Au-Mischkristalle ist auf ihr eigentümliches Verhalten Rücksicht zu nehmen. Ein Voltmeter zeigt an den Elektroden Au und Cu in $CuSO_4$ keine Spannung; auch wenn das Au durch Au-Cu-Mischkristalle ersetzt ist, wird keine Spannung angezeigt. Die Lieferung von Ionen geht also sehr langsam vor sich. Legt man aber an ein solches Element eine wachsende Spannung, so sinkt im Elementkreise die durch das Voltmeter angezeigte Spannung im Laufe einer Minute unter 0,001 Volt; überschreitet die angelegte Spannung die des Elementes, so bleibt nach 1 Minute eine dauernde Spannung. Es wurde also nach der Kompensationsmethode gearbeitet und diejenige angelegte Spannung bestimmt, bei der das Voltmeter 1 Minute nach ihrer Anlegung eine Spannung im Elementkreise kleiner als 0.001 Volt ergab.

Wenn die Legierungen weniger edel sind als Au, also weniger als 0.5 Mol Au enthalten, so sinkt die Spannung im Elementkreise langsamer als bei den edleren Legierungen. Ist die angelegte Spannung zu groß, so steigt sie im Elementkreise nach anfänglichem Abfall merklich an. Dieses Minimum auf der Zeit-Spannungskurve wurde besonders häufig bei den Cu-Au-Legierungen, seltener bei den Ag-Au-Legierungen beobachtet. Es tritt deutlich hervor, wenn die angelegte Spannung die des Elements um mehr als 0.2 Volt übertrifft.

Zum Aufbau des Elements wurden Plättchen der Legierungen von 0.5 cm Breite und 7 cm Länge benutzt, welche 5 cm tief in den Elektrolyten tauchten. Die Messungen wurden bei 12 bis 15° ausgeführt. Die Legierungen waren nach dem Auswalzen nicht ausgeglüht, befanden sich also im „harten" Zustande. 1 Teilstrich des Voltmeters entsprach 0.02 Volt. Die Resultate sind in der Tabelle auf Seite 24 wiedergegeben.

Die elektromotorische Kraft des Elementes Au, 0.5 Mol $CuSO_4$, Cu läßt sich aus den Einzelspannungen der beiden Elektroden berechnen. Für die Zersetzungsspannung normaler KOH-Lösung an einer Au-Elektrode fanden Coehn und Osaka[1]) 1.75 Volt, die Spannung einer Cu-Elektrode in einer 0.5 normalen Cu-lösung beträgt −0.31 Volt. Die Spannung des Elementes ergibt sich also zu 1.44 Volt, während sie zu 1.40—1.44 Volt gefunden wurde.

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie **34**, 86, 1903.

Cu-Au-Legierungen, 0.5 Mol $CuSO_4$-Lösung, Cu.

Mol Cu	Spannung des Elementes zwischen:	Mittel
0	1.398—1.443	1.42 Volt.
0.259	1.398—1.443	1.42
0.452	1.353—1.398	1.37
0.571	1.263—1.307	1.28
0.674	0.812—0.820	0.82
0.757	0.631—0.676	0.65
0.824	0.316—0.362	0.34
0.875	0.180—0.225	0.20

Cu-Au-Legierungen, 0.5 Mol $Cu(NO_3)_2$-Lösung, Cu.

Mol Cu	Spannung des Elementes zwischen:	Mittel
0	1.397—1.415	1.41 Volt
0.259	1.370—1.388	1.38
0.452	1.334—1.352	1.34
0.571	1.172—1.190	1.18
0.628	0.811—0.856	0.83
0.674	0.451—0.469	0.46
0.718	0.397—0.415	0.40
0.824	0.090—0.108	0.10
0.850	0.072—0.090	0.08
0.900	0.054—0.072	0.06

Ag-Au-Legierungen, gesättigte Ag_2SO_4-Lösung, Ag.

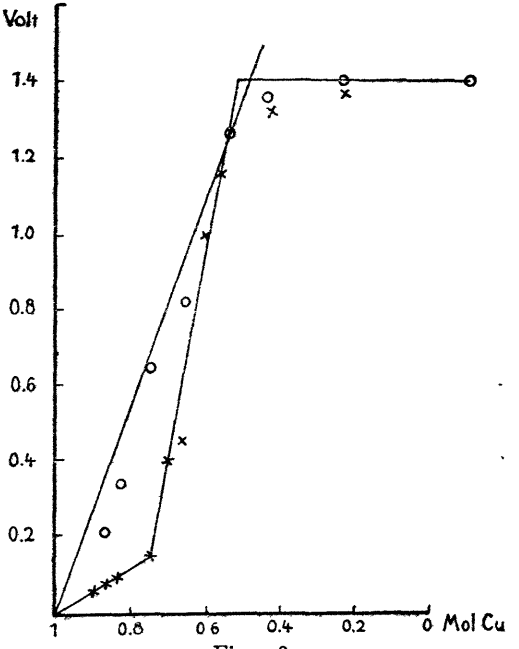
Mol Ag	Spannung des Elementes zwischen:	Mittel
0	0.721—0.739	0.73 Volt
0.495	0.721—0.739	0.73
0.598	0.505—0.514	0.51
0.690	0.305—0.324	0.31
0.790	0.171—0.189	0.18
0.850	0.099—0.108	0.10

Ag-Au-Legierungen, 0.5 Mol $AgNO_3$-Lösung, Ag.

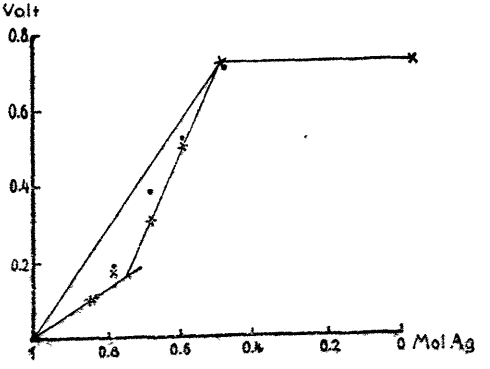
Mol Ag	Spannung des Elementes zwischen:	Mittel
0	0.721—0.739	0.73
0.495	0,703—0.721	0.71
0.598	0.523—0.532	0.53
0.690	0.379—0,388	0.38
0.790	0.198—0.207	0.20
0.850	0.108—0.117	0.11

Für das Element: Au, Silbersalzlösung, Ag, ergibt sich bei 0.5 normaler $AgNO_3$-Lösung die Spannung zu $1.75-0.77+0.02 = 1.00$ Volt und bei einer 0.1 normalen Ag_2SO_4-Lösung zu 1.04 Volt, während hier die Spannung erheblich niedriger zu 0.74 Volt gefunden wurde. Den Gründen dieser Differenz wäre noch nachzugehn.

In den Figuren 3 und 4 sind die Spannungen der Cu-Au- und Ag-Au-Legierungen gegen Cu beziehungsweise Ag in Abhängigkeit



Figur 3.



Figur 4.

von der molekularen Zusammensetzung der Legierungen dargestellt. Legt man durch die Kreise der Fig. 3 für Cu-Gehalte über 0.5 Mol Cu eine Kurve und eine Horizontale durch den Punkt der Spannung des Elementes Au, 0.5 Mol $CuSO_4$, Cu, so schneiden sich die beiden Linien bei 0.53—0.51 Mol. Cu.

Bei den Punkten der Elemente CuAu, 0.5 Mol $Cu(NO_3)_2$, Cu, den Kreuzen der Fig. 3, ist diese Konstruktion nicht mehr anwendbar, aber auch hier ist zu ersehen, daß bei den Au-reicheren Legierungen die Spannung mit der molekularen Zusammensetzung der Legierung sich sehr viel weniger ändert, als bei den Au-ärmeren. Wächst der Cu-Gehalt über 0.52 Mol Cu, so fällt die Spannung des Elementes sehr schnell ab.

Bei den Elementen mit Au-Ag-Legierungen schneiden sich die Horizontalen und die Kurve bei 0.50 ± 0.01 Mol Au. (Fig. 4.) Man darf also behaupten, daß innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungen bei mehr als $\frac{4}{5}$ Mol Au die Mischkristalle des Au mit Cu oder Ag so edel wie Gold sind.

Es entsteht die Frage, warum sich aus den Mischkristallen mit weniger als 0.5 Mol Au das angreifbare Metall nicht bei verschwindender anodischer Polarisation löst. Die Cu- und Ag-Atome der Oberfläche gehen wohl schon bei verschwindend kleiner Polarisation in Lösung; dadurch bilden sich auf der Oberfläche Spitzen von Goldatomfäden, welche die Stromlinien in sich aufnehmen. Aus diesem Grunde sinkt die Spannung an der tieferen Niveaufläche der Cu-Atome auf einen verschwindenden Wert. Die an der Elektrode beobachtete Spannung wird also von der Flächendichte und der Länge der Au-Atomfäden abhängen, welche nach anodischer Polarisation die Niveaufläche der Cu-Atomfäden überragen; sie wird mit der Menge der aus der frischen Oberfläche des Mischkristalls gelösten Cu-Menge wachsen müssen.

Bestimmt man an den frisch geschabten Elektroden mit 0.571 Mol Cu die Spannung gegen die Cu-Elektrode in 0.5 Mol $Cu(NO_3)_2$-Lösung, so findet man beim Anlegen wachsender Spannungen 1.18 Volt. Legt man darauf 1 Minute lang an das Element die Spannung von 1.6 Volt und sucht bei fallender angelegter Spannung die des Elementes auf, so findet man 1.28 Volt. Durch kräftiges Abwischen oder Reiben kann die Spannung der Elektrode wieder auf 1.18 Volt gebracht werden. Bei den Cu-reicheren Elektroden kann die Differenz zwischen Anfangsspannung und Spannung nach kräftiger Polarisation noch erheblicher gesteigert werden. Bei hinreichend langem Anlegen einer Spannung, welche die des Ele-

ments übertrifft, ist es natürlich möglich für die Legierungen mit weniger als 0.5 Mol Au die Spannung des Au zu erreichen.

Das vorhin erwähnte zeitliche Anwachsen der Spannung bei höheren angelegten Spannungen ist offenbar ebenfalls auf die Bildung von Goldatom-Spitzen zurückzuführen, welche die Spannung der Elektrode erhöhen.

Die Spannung der Cu-Au- und Ag-Au-Mischkristalle gegen Cu oder Ag hat also einen ganz unbestimmten Wert, wenn der Au-Gehalt unter 0.5 Mol sinkt. Sie hat zuerst den Wert Null, der praktisch vielleicht an einer sehr großen Legierungselektrode gegen eine sehr kleine Cu-Elektrode beobachtet werden könnte. Dieser Wert wird sich nur kurze Zeit wegen der geringen Mengen von Cu- und Ag-Atomen in der Oberfläche halten, dann wächst die Spannung nach Abgabe der Oberflächen-Atome auf einen anscheinend ziemlich unveränderlichen Wert, überschreitet aber bei geringer anodischer Polarisation diesen Wert, um sich mit der Größe und Dauer dieser Polarisation der Spannung des Au gegen Cu beziehungsweise Ag zu nähern.

Auf der Linie, welche die Spannungen der Cu-Au-Mischkristalle in 0.5 Mol $Cu(NO_3)_2$-Lösung gegen Cu angibt, Fig. 3. Kreuze, findet sich bei 0.75 Mol Cu ein Knick. Bei derselben Konzentration ist auch ein Knick in Fig. 4 angedeutet. Ob dieser Knick reproduzierbar ist und unter welchen Bedingungen er auftritt, ist nicht näher untersucht worden.

Die Elektrolyse bei höheren Spannungen.

Legt man an die Elemente: Cu-Au-Legierungen mit mehr als 0.5 Mol Au in $CuSO_4$- oder $Cu(NO_3)_2$-Lösungen gegen Cu, eine Spannung an, welche die Legierungen anodisch polarisiert, so beginnt bei etwa 1.60 Volt an ihnen die Entwicklung von Sauerstoffblasen und bei 1.80 Volt ist die Sauerstoffentwicklung schon ziemlich lebhaft. Nach 30 Minuten sind die Legierungen mit 0.259, 0.452 und 0.571 Mol Au mit einer dünnen braun-orangen Haut bedeckt; bei 2.0 Volt ist diese Haut dicker, ihre Grundfarbe ist orange, auf ihr finden sich aber auch violette und purpurne Streifen. In verdünnter Salzsäure lösen sich die dünnen Häute. Bei 2.5 Volt sieht man auf der Oberfläche der Legierungen nach 2—5 Minuten kleine, braun-orange Flecke, etwa 20 Flecke pro 1 qcm und nach längerer Zeit wird die ganze Oberfläche ziemlich gleichmäßig braun gefärbt. Diese braun orange Verfärbung entsteht aber auch auf einer Elektrode aus reinem Golde. Bei der Elektrolyse von $Cu(NO_3)_2$- oder H_2SO_4- und HNO_3-Lösungen zwischen einer Pt-

und einer Au-Elektrode bildet sich der braun-orange Körper so reichlich, daß er von der Elektrode abfällt. Gesammelt und gewaschen löst er sich leicht in verdünnter Salzsäure mit intensiv gelber Farbe und die Lösung gibt Au-Reaktionen.

Gold ist also bei einer Anodenspannung über 1.65 Volt gegen die H_2-Elektrode in H_2SO_4- und HNO_3-Lösungen oxydabel und die Au-Cu-Legierungen sind bei diesen Spannungen nicht mehr resistent, da das Gold selbst oxydiert wird, und die Ionen SO_4 und NO_3 dann das Cu oder Ag entsprechend der fortschreitenden Au-Oxydation in Lösung bringen.

Bei den Ag-Au-Legierungen mit mehr als 0.5 Mol Au tritt, wenn sie als Anoden gegen eine Silber-Kathode in $AgNO_3$- oder Ag_2SO_4-Lösung geschaltet werden, bei anodischer Polarisation über 1 65 Volt die Bildung von sogenanntem Silbersuperoxyd ein, ähnlich wie auf einer Pt-Anode. Aber während auf einer Pt-Anode das Silbersuperoxyd sich als feines schwarzes Pulver abscheidet, bilden sich auf einer Gold-Anode oder einer Au-reichen Silberlegierung mikroskopische Nadeln. Bei einer Spannung von 5 Volt und einer Stromstärke von 0.5 Amp. wird aus einer normalen Lösung von $AgNO_3$ an der Kathode Ag und an der Anode das schwarze Superoxyd in langen feinen, leicht abfallenden Nadeln ausgeschieden. Da weder an der Kathode noch an der Anode Gasentwicklung stattfindet, so lange die Lösung nicht zu sehr an Ag verarmt, so erhält man das Superoxyd offenbar in quantitativer Ausbeute entsprechend der Zusammensetzung AgO. Das abgeschiedene Superoxyd entwickelt langsam Gas. Die Darstellung beliebiger Mengen von AgO neben äquivalenten Mengen von Ag kann in dieser Weise ohne Schwierigkeiten ausgeführt werden.

Die Beeinflussung der Spannung einer dünnen Metallschicht durch ihre metallische Unterlage.

A. Oberbeck[1]) hat die Frage aufgeworfen, ob die Spannung einer dünnen Metallhaut durch die Natur ihrer Unterlage beeinflußt wird. Er bestimmte für die elektrolytisch auf Pt niedergeschlagenen Schichten von Zn, Cd und Cu die Dicke der Schicht, bei der ein stärkerer Abfall der Spannung gegen Pt eintritt. Unter der grundlegenden aber wahrscheinlich leider nicht zutreffenden Voraussetzung einer gleichmäßigen Dicke der elektrolytisch erzeugten Schichten, berechnete Oberbeck diese Dicke der

1) Wied. Ann. 31, 337, 1887.

Schicht für Zn zu $2{,}5.10^{-6}$ mm, für Cd zu $1{,}7.10^{-6}$ mm und für Cu zu $0.6.10^{-6}$ mm.

Nimmt man die Zahl der Gold-Atome in einem Mol Au zu $6{,}06.10^{23}$ an, so ergeben sich für die Seitenlänge des Würfels, in dem ein Atom Au sich befindet $2{,}55.10^{-7}$ mm. Für Cu ergeben sich $2{,}3.10^{-7}$ mm, eine Dicke der Schicht, die 2—3 mal kleiner ist, als die von Oberbeck bestimmte Dicke.

Nun werden wir späterhin sehen, daß der Au-Ag-Mischkristall aus Atomreihen besteht, in denen die Au- und Ag-Atome einander folgen. Da der Mischkristall mit 0.5 Mol Ag dauernd noch das Gold-Potential zeigt, so folgt hieraus, daß dieses durch ein benachbartes Ag-Atom nicht beeinflußt wird.

Beim Cu-Au-Mischkristall mit 0.5 Mol Au ist allerdings das Potential ein wenig geringer als das des reinen Goldes, aber die volle Homogenität des atomistischen Aufbaues ist hier noch nicht sicher erwiesen. Wenn bei längerem Tempern der Mischkristalle diese Differenz bleiben sollte, so wäre damit ein geringer Einfluß des benachbarten Cu-Atomes auf die Spannung der Au-Atomschicht erwiesen.

In manchen Fällen verschwindet jedenfalls dieser Einfluß, in anderen mag er bestehen bleiben. Jedenfalls sind die Dicken der Schichten, die Oberbeck aus seinen Messungen ableitet, sehr viel größer als die Dicken von Atomschichten. Die nicht ganz gleichmäßige Dicke der elektrolytisch erzeugten Metallhaut reicht hin, das Resultat von Oberbeck vorzutäuschen, auch wenn eine Wirkung seitens einer metallischen Unterlage durch die Schicht von der Dicke eines Atoms nicht stattfindet.

Die Resistenzgrenzen der Ag-Au-Legierungen.

1. Die Resistenzgrenze gegenüber der Wirkung einer verdünnten Lösung von Schwefelammonium.

0.850	0.790	0.750	0.732	0.690	0.600	0.548	0.495 Mol Ag
gleichmäßig schwarz	schwarz und braun	bunt, einige schwarze Flecke	gelbe Farbe der Oberfläche				nach 1 Tage
	ebenso		ebenso				nach 5 Tagen

Die Wirkung des Schwefels auf die Mischkristalle mit mehr als $\frac{6}{8}$ Mol Ag ist eine viel tiefer gehende als die auf die Agärmeren, deren Oberfläche nur gelb gefärbt wird, wahrscheinlich durch Spuren von Ag_2S, welche sich in der Oberfläche ins Raumgitter ordnen. Ähnlich wie eine Lösung von gelbem Schwefel-

ammonium wirkt auch gasförmiger H_2S, nur erfolgt seine Wirkung viel langsamer. In 2 Tagen werden die Plättchen von 0.732 bis 0.495 Mol Ag deutlich dunkler, bleiben aber noch metallglänzend. Die Plättchen mit 0.850 bis 0.750 Mol Ag werden noch dunkler und erhalten einige schwarze Streifen, behalten aber gleichfalls ihren Metallglanz.

2. Die Wirkung einer mit Selen gesättigten Lösung von CS_2.

0.850	0.790	0.750	0.732	0.690	0.646	0.598	0.495 Mol Ag.
gleichmäßig schwarz	dunkel und bunt	bunt und gelb	gelb	gelb	gelb	gelb	unverändert nach 2 Tagen
schwarz	schwarz und bunt	schwarz und bunt	gelb und bunt	weniger bunt	gelb und orange	gelb und orange	gelber nach 30 Tagen

Dadurch, daß sich in die Oberfläche sehr geringe Mengen von Ag_2Se, wahrscheinlich ins Raumgitter selbst, einlagern, wird wohl der Mischkristall mit 0.495 Mol Ag auch gelb. Die Einwirkung der sehr Se-armen Lösung vollzieht sich sehr langsam.

3. Sauerstoffwirkung.

Bei Zimmertemperatur wirken Lösungen von HCl und HNO_3 auf die Ag-Au-Mischkristalle mit derselben Resistenzgrenze $\frac{6}{8}$ Mol Ag ein. Die Wirkung von Salzsäure-Lösungen auf die Cu-Au-Mischkristalle ist aller Wahrscheinlichkeit durch den in ihr gelösten Sauerstoff bedingt. Da für diese Wirkung die Resistenzgrenze $\frac{6}{8}$ Mol Cu, wie für eine Reihe anderer Sauerstoffwirkungen, festgestellt wurde, so ist die Wirkung jener beiden Säuren auf die Ag-Au-Mischkristalle wohl auch als eine Sauerstoffwirkung aufzufassen. Lösungen von HNO_3 und H_2SO_4 wirken auf die Cu-Au-Mischkristalle in 20 Tagen so langsam ein, daß sie auch den Au-ärmeren Mischkristallen nicht merkliche Mengen von Cu entziehen, während eine Lösung von HCl erheblich schneller wirkt. Auf die Ag-Au-Mischkristalle wirken HCl- und HNO_3-Lösungen mit etwa gleicher Geschwindigkeit und mit derselben Resistenzgrenze $\frac{6}{8}$ Mol Ag ein.

a. Wirkung von HCl, 1 Mol pro Liter.

	0.850	0.790	0.750	0.732	0.690	0.646	0.598 Mol Ag
Plättchen:	gleichmäßig grau	dunkel,	mehrere graue Flecke	Veränderung nicht festzustellen			nach 19 Tagen
Lösung: + H_2S	starke braune Färbung, nach 1 Stunde schwarzer Niederschlag			schwache gelbe Färbung, nach 2 Stunden kein Niederschlag			

b. Lösung von HNO_3, 1 Mol pro Liter.

	0.850	0.790	0.750	0.733	0.691	0.646	0.599	0.549 Mol Ag
Plättchen:	dunkel	stellenweise dunkel	dunkle Flecke und Streifen	Veränderung nicht festzustellen nach 27 Tagen				
Lösung + HCl	starke Fällung			Opaleszenz nach 27 Tagen				
Lösung + H_2S	schwarz	schwarz	schwarz	gelbe Färbung „				

Granuliertes Silber wurde bei derselben Behandlung nicht merklich angegriffen, und in der Lösung rief ein Zusatz von Salzsäure nur eine Opaleszens hervor.

4. Wirkung einiger Agentien mit der Resistenzgrenze $\frac{4}{8}$ Mol Ag.

a. Während sich für verdünnte HNO_3 bei Zimmertemperatur die Resistenzgrenze $\frac{6}{8}$ Mol ergab, wirkt kochende konzentrierte HNO_3 auf die Ag-Au-Legierungen mit der Resistenzgrenze $\frac{4}{8}$ Mol Ag und die Grenze g_2 zwischen der vollständigen und unvollständigen Ag-Extraktion ergab sich zu $\frac{5}{8}$ Mol Ag[1]).

b. Lösung von 1 Mol $FeCl_3$ pro Liter.

	0.732	0.690	0.646	0.598	0.548	0.495 Mol Ag
Plättchen:	gleichmäßig mit AgCl bedeckt		viele Streifen von dunkel gefärbtem AgCl	wenige braune Streifen	an einigen Stellen leichte Veränderung	unverändert nach 1 Tage
	gleichmäßig		viele Streifen		kleine Flecke	unverändert nach 8 Tagen

c. Lösung von 0.1 Mol $NaNO_2$ + 0.05 Mol H_2SO_4 im Liter.

	0.750	0.732	0.690	0.646	0.599	0.548	0.495 Mol Ag
Plättchen:	gleichmäßig grau			viel graue Streifen	wenige und Flecke	vereinzelte	unverändert nach 7 Tagen

5. Metallfällungen durch Ag-Au-Mischkristalle.

a. Lösung von 0.1 Mol $HgCl_2$ im Liter.

	0.850	0.790	0.750	0.733	0.691	0.646	0.599	Mol Ag
Plättchen:	grau	teilweise grau	Veränderung fraglich	unverändert nach 1 Stunde				
	grau	fast ganz grau	an einigen Stellen grau und bunt	unverändert nach 2 Tagen				

1) Nachrichten d. Königl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1914, S. 335.

b. Goldchloridlösung 1 g Au in 50 ccm und 1 g Au in 250 ccm. Verdünntere Lösung.

0.850	0.790	0.750	0.733	0.691	0.646	0.599	0.549	0.496	0.378 Mol Ag
nach wenigen Stunden schwarz				nach 10 Minuten teilweise schwarz		nach 40 Minuten dunkele Streifen		nach 6 Stunden unverändert	

Wie die Cu-Au-Plättchen bedecken sich auch die Ag-Au-Plättchen mit mehr als 0.500 Mol Au langsam mit einer dünnen Goldhaut. Nach 2 Monaten waren die Plättchen, die 0.496 und 0.378 Mol Ag enthalten, mit einer gleichmäßigen dünnen Goldhaut bedeckt, die sich von den unveränderten Plättchen abheben ließ.

Konzentriertere Lösung. Diese Lösung eignet sich zur Demonstration der Resistenzgrenze. In ihr bilden sich auf den Legierungen von 1.0 bis 0.646 Mol Ag in wenigen Sekunden braune pelzartige Niederschläge. Die Legierungen mit 0.599 und 0.549 Mol Ag werden in einer Minute dunkel, während die Legierung mit 0.496 Mol Ag sich einige Stunden unverändert erhält, dann aber nach 3 Tagen mit dunkelen Streifen und Flecken bedeckt ist. Die Grenze $\frac{4}{8}$ Mol Au bezieht sich nur auf den starken Abfall der Fällungsgeschwindigkeit. Die Resistenzgrenze liegt bei einem höheren Au-Gehalt.

c. Wirkung einer sehr verdünnten salzsauren Lösung von Platinchlorid.

0.850	0.790	0.750	0.732	0.690	0.646	0.599	0.548	0.495 Mol Ag
gleichmäßig grau		grau und bunt		bunt		bunte Flecke		unverändert nach 1 Tage
graue leicht abwischbare Schicht				bunte und graue Flecke		bunte Flecke vergrößert		unverändert nach 5 Tagen

Wirkung einer etwas konzentrierteren Lösung von $2NaCl, PtCl_4 + NaCl$.

0.850	0.790	0.750	0.732	0.690	0.646	0,599	0.548	0.495 Mol Ag
gelbliche Schicht bedeckt die dunkler gewordene Metalloberfläche				viele dunkele Streifen	sehr wenige	unverändert nach 2 Tagen		
					sehr wenige Streifen	unverändert nach 90 Tagen		

Die Resistenzgrenzen für die Salzsäure-Lösung von $2HCl$, $PtCl_4$ und die Lösung von $2NaCl$, $PtCl_4$ mit wenig überschüssigem $NaCl$ sind verschieden; für die erste Lösung ergibt sich dieselbe zu $\frac{4}{8}$ Mol Ag, für die zweite die sonst nicht vorkommende von $\frac{5}{8}$ Mol Ag.

d. Wirkung einer Lösung von $PdCl_2$ (4 prozentige Lösung).

1.00	0.850	0.790	0.750	0.732	0.691	0.646	0.599	0.548	0.495 Mol Ag
grau				schwach grau	blind	schwach blind	unverändert		unverändert nach 7 Stunden
schwarz		grau mit dunkelen Flecken		Grund blind mit grauen Flecken und Streifen					unverändert nach 9 Tagen
ebenso				ebenso					unverändert nach 28 Tagen

e. Wirkung einer Lösung von $RhCl_3$ (4 prozentige Lösung).

1.00	0,850	0.790	0.750	0.732	0.691	0.646	0.599	0.548	0.495 Mol Ag
grau		schwache graue Flecke	Veränderung fraglich	unverändert			unverändert		unverändert nach 7 Stunden
grau in der Lösung AgCl-Niederschlag				graue Streifen			blind		unverändert nach 9 Tagen
ebenso				ebenso					unverändert nach 28 Tagen

f. Wirkung einer Lösung von $RuCl_3$ (4 prozentige Lösung).

1.00	0.850	0.790	0.750	0.732	0.691	0.646	0.599	0.548	0.495 Mol Ag
grau			graue Streifen				unverändert		unverändert nach 7 Stunden
gleichmäßig grau			ungleichmäßig grau				schwach blind		unverändert nach 9 Tagen
ebenso			ebenso						unverändert nach 28 Tagen

Für die Wirkung der Lösung von $RuCl_3$ mag es dahin gestellt bleiben, ob die Resistenzgrenze bei $\frac{4}{8}$ oder wie bei der des $2NaCl$, $PtCl_4$ bei $\frac{5}{8}$ Mol Ag liegt.

Für die Lösungen von $PtCl_4$, $PdCl_2$ und $RhCl_3$ liegt die Resistenzgrenze bei $\frac{4}{8}$ Mol Ag, während sie bei der Wirkung der Lösungen von $PdCl_2$, $RhCl_3$ und $RuCl_3$ auf die Cu-Au-Mischkristalle bei $\frac{6}{8}$ Mol Cu lag.

Eine deutliche Fällung der Platinmetalle tritt nur bei den Ag-reichsten Mischkristallen ein. Bei den Ag-reicheren Mischkristallen verdeckt das gebildete $AgCl$ die eventuell in Pulverform niedergeschlagenen Platinmetalle. Im allgemeinen wirken die Lösungen der Chloride der Platinmetalle wie die Lösung des $FeCl_3$ mit der Resistenzgrenze $\frac{4}{8}$ Mol Ag.

Die Fehler der Bestimmung von Resistenzgrenzen.

Die Grenzen, innerhalb deren die Resistenzgrenze g_1 eingeschlossen wurde, sind für die Cu-Au-Legierungen bei $\frac{7}{8}$ Mol Cu 0.025, bei $\frac{6}{8}$ Mol Cu 0,038, bei $\frac{5}{8}$ Mol Cu 0.057 und bei $\frac{4}{8}$ Mol Cu 0.119 Mol Cu.

Für die Ag-Au-Legierungen betragen diese Grenzen bei $\frac{6}{8}$ Mol Ag 0.017 und bei $\frac{4}{8}$ Mol Ag 0.053 Mol Ag. Berücksichtigt man ferner, daß sehr häufig die Resistenzgrenzen g_1 gegenüber demselben Agens für die Cu-Au- und Ag-Au-Legierungen dieselben sind, so werden dadurch, daß die untersuchten Cu-Au- und Ag-Au-Legierungen verschiedene Molenbrüche von Cu- und Ag enthielten, die Grenzen, zwischen die die Resistenzgrenze eingeschlossen wurde, noch enger. Man darf wohl sagen, daß die Resistenzgrenze g_1 mit einem höchsten möglichen Fehler von 0.05 ihres Molenbruches an Au sicher bestimmt ist.

Die Bestimmung der zweiten Resistenzgrenze g_2, bei der eine teilweise Wirkung des Agens auf den Mischkristall eintritt, nachdem er zuvor gleichmäßig und vollständig bezüglich der wirkungsfähigen Komponente angegriffen wurde, ist bedeutend schwieriger auszuführen als die der ersten Resistenzgrenze g_1, wo jede Einwirkung aufhört. Während diese um so leichter auszuführen, je schneller das Agens wirkt und je deutlicher die Veränderungen des Mischkristalls sind, kann von jener nicht dasselbe gesagt werden. Die quantitative Bestimmung der extrahierten Mengen der löslichen Komponente führt hier noch am sichersten zum Ziel. Da im Gebiete zwischen g_1 und g_2 die extrahierten Mengen proportional den Mol-Konzentrationen sind, ist hierdurch eine Handhabe zur Interpolation von g_2 und auch von g_1 gegeben. Bei der Beobachtung der Oberflächen-Veränderung der Mischkristalle ist man aber bei der Bestimmung von g_2 leicht Irrtümern ausgesetzt.

Bildet sich ein lockerer Niederschlag auf der Oberfläche, so kann derselbe unveränderte Teile der Oberfläche bedecken und dadurch eine gleichmäßige Veränderung derselben vortäuschen. Dasselbe wird der Fall sein bei der Fällung eines Stoffes, der im Mischkristall eine merkliche Diffusionsgeschwindigkeit hat, wie das Quecksilber. Andererseits kann leicht eine ungleichmäßige Wirkung vorgetäuscht werden, wo eine vollständige vorliegt, wenn nämlich das Agens Flecke und Streifen erzeugt, denen gegenüber die weniger tief veränderten Teile durch Kontrastwirkung unverändert erscheinen.

Auf beide Resistenzgrenzen wird das Vorhandensein von zonaren Inhomogenitäten, das Vorhandensein von Schichtkristalliten im Konglomerat, stark wirken.

Die Ag-Au-Mischkristalle zeigen bei ihrer Kristallisation wenig Neigung zur Bildung von mikroskopisch wahrnehmbaren Schichten. Bei den Cu-Au-Mischkristallen mittleren Cu-Gehaltes tritt diese Neigung schon deutlicher hervor. Ein dreistündiges Tempern bei 800° läßt aber hier die zonaren Inhomogenitäten so weit verschwinden, daß sie nach geeigneter Ätzung nicht mehr sichtbar werden.

Nach Fortschaffung der zonaren Inhomogenitäten können aber noch atomistische Inhomogenitäten in den Mischkristallen verbleiben, Abweichungen von der dem endgültigen Gleichgewicht entsprechenden Verteilung der beiden Atomarten. Aus der Genauigkeit der Bestimmung der Resistenzgrenze g_1, deren Fehler 0.05 ihres Molenbruches Au nicht übersteigt, würde folgen, daß die Summe der zonaren und atomistischen Inhomogenitäten bei den Cu-Au- und Ag-Au-Mischkristallen diesen Wert nicht überschreitet. Um diesen Grenzwert für eine bestimmte Temperzeit genauer angeben zu können, hätte man nicht nur die verhältnismäßig leicht zu beschaffenden Legierungen zu prüfen, deren Zusammensetzungen zwischen den der untersuchten liegen, sondern auch den Zeitraum zur Feststellung der Resistenzgrenze länger zu bemessen. Eine solche Untersuchung würde durch die Wahl eines schnell wirkenden Agens sehr erheblich erleichtert. Denn im Abstande 0.05 Mol von der Resistenzgrenze braucht die Ausbildung einer merklichen Veränderung der Oberfläche besonders bei langsam wirkenden Agentien etwa 10 Tage und diese Zeit würde proportional der Annäherung an die Resistenzgrenze zunehmen. Zur Kontrollbestimmung, bei der nachzuweisen ist, daß die Veränderung der Oberfläche nicht auf die der nächstfolgenden Zusammensetzung übergreift, ist mindestens eine der ersten Wirkungsdauer gleiche Zeit zu wählen. Um solche Präzisionsbestimmungen konnte es sich naturgemäß bei der ersten Bearbeitung des Gebietes nicht handeln.

Übersicht über die gefundenen Resistenzgrenzen der Cu-Au- und Ag-Au-Mischkristalle.

Übersieht man die gefundenen Resistenzgrenzen g_1, so bemerkt man, daß die Werte $\frac{6}{8}$ und $\frac{4}{8}$ Mol Cu resp. Ag am häufigsten vorkommen, selten ist der Wert $\frac{5}{8}$ Mol. Bei den Cu-Au-Misch-

kristallen wird dieser Wert für die Wirkung einer sauren Lösung von Vanadinsäure, und bei den Ag-Au-Mischkristallen für die Wirkung einer Lösung von $2NaCl$, $PtCl_4$ gefunden. Ebenfalls selten ist die Resistenzgrenze $\frac{7}{8}$ Mol, welche bei der Silber- und Osmium-Fällung durch die Cu-Au-Mischkristalle gefunden wurde.

Der Resistenzgrenze $g_1 = \frac{4}{8}$ Mol entspricht immer die zweite Grenze $g_2 = \frac{5}{8}$ Mol und der Resistenzgrenze $\frac{6}{8}$ Mol die zweite Grenze $\frac{13}{16}$ Mol.

Es gibt aber auch Agentien, deren Wirkung durch keine Resistenzgrenze begrenzt wird. Bei Zimmertemperatur wirkt eine Lösung von $HgNO_3$ auf Cu-Au-Legierungen mit dem geringen Gehalt von 1 % Cu = 0.033 Mol Cu. Bei höheren Temperaturen verschwindet wegen der Beweglichkeit der Atome im Raumgitter wahrscheinlich allen Agentien gegenüber die Resistenzgrenze. Für gasförmigen Sauerstoff und H_2S-Gas konnte gezeigt werden, daß, wenn bei erhöhter Temperatur ihre schnellere Wirkung eintritt, sie die Cu-Au-Legierungen bis 1 % angreifen.

Zusammenstellung der Resistenzgrenzen der Cu-Au- und der Ag-Au-Mischkristalle

Resistenzgrenzen in Mol Cu der Cu-Au-Mischkristalle.			Resistenzgrenzen in Mol Ag der Ag-Au-Mischkristalle.		
Agens	g_1	g_2	Agens	g_1	g_2
Schwefel	$\frac{6}{8}$	$\frac{13}{16}$	Schwefel	$\frac{6}{8}$	
Selen	$\frac{4}{8}$		Selen	$\frac{4}{8}$	
Gasförmiger H_2S bei 105°	keine Resistenzgrenze				
Sauerstoffwirkungen:					
$H_2O_2 + H_2SO_4$ oder $NaOH$	$\frac{6}{8}$				
Alkalische Lösung von Weinsäure	$\frac{6}{8}$				
HCl	$\frac{6}{8}$		HCl	$\frac{6}{8}$	
Pikrinsäure	$\frac{6}{8}$				
HNO_2	$\frac{6}{8}$		HNO_2	$\frac{6}{8}$	
HNO_3, kalt, verdünnt	zu langsam wirkend		HNO_3 kalt, verdünnt	$\frac{6}{8}$	
HNO_3, heiß, konzentriert	$\frac{4}{8}$	$\frac{5}{8}$	HNO_3, heiß, konzentriert	$\frac{4}{8}$	$\frac{5}{8}$
Cr_2O_3	$\frac{4}{8}$				
Mn_2O_7	$\frac{4}{8}$				
Nitroprussidnatrium	$\frac{4}{8}$				
V_2O_5	$\frac{5}{8}$				
Gasförmiger O_2 über 100°	keine Resistenzgrenze				
			$FeCl_3$	$\frac{4}{8}$	$\frac{5}{8}$?

Metallfällungen:

$HgCl_2$	$\frac{6}{8}$	$\frac{13}{16}$	$HgCl_2$	$\frac{6}{8}$
$Hg(CN)_2$	$\frac{4}{8}$	$\frac{5}{8}$		
$HgNO_3$	keine			
$AgNO_3$	$\frac{7}{8}$			
Ag_2SO_4	$\frac{7}{8}$			
$AuCl_3$	$\frac{4}{8}$		$AuCl_3$	$(\frac{4}{8})$
$2HCl, PtCl_4 + HCl$	$\frac{4}{8}$		$2HCl, PtCl_4 + HCl$	$\frac{4}{8}$
$2NaCl, PtCl_4$	$\frac{6}{8}$		$2NaCl, PtCl_4$	$\frac{5}{8}$
$PdCl_2$	$\frac{6}{8}$		$PdCl_2$	$\frac{4}{8}$
$RhCl_3$	$\frac{6}{8}$		$RhCl_3$	$\frac{4}{8}$
$RuCl_3$	$\frac{6}{8}$		$RuCl_3$	$\frac{4}{8}$ oder $\frac{5}{8}$
$OsCl_4$	$\frac{7}{8}$			

Anodische Polarisation:

$\overline{NO_3}$	$\frac{4}{8}$	$\overline{NO_3}$	$\frac{4}{8}$
$\overline{SO_4}$	$\frac{4}{8}$	$\overline{SO_4}$	$\frac{4}{8}$

Zur Vermeidung der Umrechnung des Molenbruches in Gewichtsprozente und umgekehrt bei der praktischen Benutzung der gefundenen Resistenzgrenzen sind in der folgenden Tabelle die Gewichtsprozente mit den ihnen entsprechenden Molenbrüchen der untersuchten Cu-Au- und Ag-Au-Legierungen zusammengestellt.

Cu-Au-Legierungen.

Gewichtsprozente Au	Molenbruch Au	Gewichtsprozente Au	Molenbruch Au	Gewichtsprozente Au	Molenbruch Au
25.63	0.100	54.86	0.281	90.95	0.760
30.71	0.125	60.04	0.326	95.03	0.861
35.38	0.150	64.76	0.372	95.79	0.880
39.88	0.176	70.00	0.429	96.17	0.890
44.96	0.208	79.00	0.548	96.91	0.910
49.88	0.243	89.86	0.741	98.91	0.967

Ag-Au-Legierungen.

Gewichtsprozeute Au	Molenbruch Au	Gewichtsprozente Au	Molenbruch Au
24.40	0.150	50.00	0.354
32.70	0.210	55.08	0.402
37.86	0.250	60.12	0.452
40.04	0.268	65.06	0.505
45.07	0.310	75.06	0.622

Das Verhalten der Cu-Au-Mischkristalle stimmt mit dem der Ag-Au-Mischkristalle im Allgemeinen betreffs der Resistenzgrenzen überein. Eine Ausnahme macht ihr Verhalten gegenüber den Lösungen von Chloriden der Platinmetalle und der des $AuCl_3$. Hier macht sich die Verwandtschaft von Ag zu Cl geltend. Infolge-

dessen wirken die Lösungen der Chloride mit abspaltbaren Cl-Atomen auf die Ag-Au-Mischkristalle anders als auf die Cu-Au-Mischkristalle ein. Wenn der Reaktionsmechanismus derselbe ist, so scheint ein Unterschied in den Wirkungen der Agentien auf die beiden Reihen von Mischkristallen nicht vorhanden zu sein. Wenn die Ag-Atome in den Mischkristallen einwertig sind, so sind es auch die Cu-Atome.

Für die Sauerstoffwirkung aus Oxydationsmitteln verschiedener Stärke auf die Cu-Au-Mischkristalle ergeben sich verschiedene Resistenzgrenzen. Die stärksten Oxydationsmittel wirken mit der Resistenzgrenze $g_1 = \frac{4}{8}$ Mol Cu, die mittleren wie eine saure Lösung von Vd_2O_5 mit der Grenze $g_1 = \frac{5}{8}$ Mol Cu und die schwächeren mit der Grenze $g_1 = \frac{6}{8}$ Mol Cu.

Diesem Unterschiede analog ist der Unterschied in der Wirkung von Schwefel und Selen. Eine Deutung dieser Unterschiede wird später versucht werden.

Ein ganz abnormes Verhalten zeigt das Mercuroion, welches in die C-Au-Mischkristalle diffundiert, ohne daß die aequivalente Menge Cu aus ihnen austritt.

Bei der Wirkung von Lösungen der Silbersalze und des Osmiumchlorides auf die Cu-Au-Mischkristalle treten sehr auffallende Resistenzgrenzen auf, $g_1 = \frac{7}{8}$ Mol Cu.

Die Antimon-Wismut-Mischkristalle.

Antimon und Wismut bilden, wie früher[1]) gezeigt wurde, eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. Aber die Diffusionsgeschwindigkeit des Bi aus der Schmelze in die zuerst ausgeschiedenen antimonreichen Mischkristalle ist eine sehr geringe. Daher bestehen die bei gewöhnlicher Abkühlung der Schmelzen entstehenden Legierungen aus sehr antimonreichen Kernen, welche von einer weicheren Bi-reichen Grundmasse umgeben sind. Bei Temperaturen wenig unterhalb der des Endes der Kristallisation geht die Diffusion des Bi langsam vor sich. Je größer die Sb-reichen Kerne sind, um so längere Zeit wird die Homogenisierung erfordern. Man kann aber diese Zeit durch folgenden Kunstgriff wesentlich abkürzen. Durch sehr schnelle Abkühlung der Schmelzen kann man die Sb-reichen Kerne sehr erheblich verkleinern, und dadurch den Diffusionsweg verkürzen, wodurch man beim Tempern schneller zum Ziele kommt.

---

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 44, 131, 1905.

Zur schnellen Abkühlung wurden die Schmelzen in eine Stahlform relativ großer Masse gegossen; die erhaltenen Zylinder wurden in Glasröhren eingeschmolzen und 16 Tage lang auf folgende langsam steigende Temperaturen erhitzt.

Legierung mit	10 und 12.5 % Sb	auf	255	bis 271°
	20 und 25 % Sb	„	265	„ 288°
	30 35 38 40 % Sb	„	283	„ 297°
	50 und 55 % Sb	„	300	„ 330°
	73 und 76 % Sb	„	330	„ 400°

Den Gewichtsprozenten Sb entsprechen folgende Molbrüche:

10.36	Gewichtsprozente Sb	0.1666 = $\frac{1}{6}$	Molenbruch
22.84	„	0.3333 = $\frac{2}{6}$	„
36.62	„	0.5000 = $\frac{3}{6}$	„
53.61	„	0.6666 = $\frac{4}{6}$	„
74.29	„	0.8333 = $\frac{5}{6}$	„

a. Die Spannungen der Elemente mit Sb-Bi-Mischkristallen gegen Sb und Bi.

Baut man Galvanische Elemente des Typus:

Sb | 1 Mol $SbCl_3$ + 3 Mol NH_4Cl im Liter | Mischkristall,

und bestimmt ihre Spannung nach der Kompensationsmethode, so findet man bei ruhenden Elektroden folgende Werte:

bei 12°	$\overset{+}{Sb}$	76 %	$\overset{-}{Sb}$	0.000 bis 0.005	Volt
	„	73	„	0.024	„
	„	55	„	0.024	„
	„	50	„	0.028	„

Zwischen 76 und 73 % Sb, also bei $\frac{1}{6}$ Mol Sb, steigt die Spannung des Elements diskontinuierlich an.

Bei diesen Messungen schwankt die Galvanometernadel beständig, entsprechend Spannungs-Änderungen von einigen 0.0001 Volt. Rüttelt man die Sb-Elektrode, so wächst die Spannung um einige 0.001 Volt, ebenso wenn man an sie einen Luftstrom leitet. Umspielt der Luftstrom die Mischkristall-Elektrode, so tritt in der Regel eine geringe Abnahme der Spannung ein.

Es war daher zu erwarten, daß in Abwesenheit von Sauerstoff die Elemente eine viel beständigere Spannung zeigen würden. Die Erwartung traf auch betreffs der schnellverlaufenden Schwankungen ein; dafür traten mit größerer Deutlichkeit langsame, unregelmäßige Schwankungen der Spannungen auf. Um den Sauerstoff nach Möglichkeit aus den Elementen zu entfernen, wurden die Elektroden mittelst Siegellack in H-förmige Glasröhren gekittet; nach ihrer Beschickung mit je 2 ccm des Elektrolyten und

je 2 Stücken gelben Phosphors wurden sie mit Siegellack geschlossen.

Die gemessenen Spannungen enthält die folgende Tabelle:

+	−	nach 3 Stunden offen	17 Stunden geschlossen	2 Stunden offen	36 Stunden offen	
Sb	76 % Sb	0.0112	0.0086	0.0064	0.0038	Volt
„	73 „	0.0184	0.0285	0.0150	0.0130	„
„	55 „	0.0230	0.0280	0.0264	0.0180	„
„	50 „	0.0116	0.0269	0.0164	0.0140	„

Mit der Zeit, entsprechend der Entfernung des Sauerstoffs, sinkt die Spannung dieser Elemente. Wenn das Element nicht bewegt wird, so erhält sich die Spannung längere Zeit unverändert. Läßt man aber durch Neigen des Elementes den Elektrolyten zur Sb-Elektrode fließen, so wächst die Spannung. Wahrscheinlich diffundiert durch den Siegellack langsam Sauerstoff in den Elektrolyten, auch können hier die organischen Säuren des Siegellacks von Einfluß sein, da in verschiedenen Oxysäuren in Gegenwart von Sauerstoff Sb sich leicht löst.

Wenn auch die Spannungen nach 58 Stunden nicht ganz den Spannungen bei Abwesenheit von Sauerstoff entsprechen, so sieht man doch, daß auch nach fast völliger Entfernung des Sauerstoffs die diskontinuierliche Änderung der Spannung zwischen 76 und 73 % bestehen bleibt, und man darf vermuten, daß bei völliger Abwesenheit von Sauerstoff die Spannung von Sb gegen 76 % Sb auf den Nullwert sinken wird. Wie dem auch sei, jedenfalls wächst die Spannung beim Übergang von Mischkristall mit 76 % Sb zu dem mit 73 % Sb sehr stark an, viel stärker als bei weiterer Abnahme des Sb-Gehaltes.

Zwischen 76 und 73 % Sb liegt aber der Molenbruch $\frac{5}{6}$ Sb, welcher 74,29 % Sb entspricht.

Für die Bi-reichen Mischkristalle ist ein ähnliches Verhalten gegen Bi zu erwarten. In der Tat wächst hier die Spannung bei $\frac{1}{6}$ Mol Sb diskontinuierlich an.

Baut man die Elemente

Bi | 0.25 Mol $Bi(NO_3)_3$ + 3 Mol NH_4Cl im Liter | Mischkristall,

so ergeben sich für ruhende Elektroden die Werte:

Bei 12°	− Bi	+ 10 % Sb	0.0000 bis höchstens 0,0010	Volt
	„	12,5 „	0.0060	
	„	20.0 „	0.0100	

Die Schwankungen der Spannung beim Bewegen oder Rütteln der Elektroden im sauerstoffhaltigen Elektrolyten sind auch hier

recht erheblich, und zwar wächst beim Bewegen der Sb-haltigen Elektrode die Spannung sehr erheblich bis um 0.0050 Volt; beim Bewegen der Bi-Elektrode sinkt sie in der Regel ein wenig.

Baut man zur Entfernung des Sauerstoffs die Elemente mit Stücken gelben Phosphors auf, wie beschrieben, so ergibt sich, daß, wenn beim Neigen des Elementes der Elektrolyt zur Sb-haltigen Elektrode fließt, die Spannung ein wenig, um 0.0001 Volt, wächst, und daß sie bei entgegengesetztem Neigen häufig ein wenig fällt. Die Spannungen der sauerstoffarmen Elemente wurden gemessen, nachdem die Elemente in sich geschlossen gewesen waren oder offen gestanden hatten.

—	+	3 Stunden offen	3 Stunden geschlossen	2 Stunden offen	9 Stunden offen	36 Stunden offen
Bi	10 % Sb	0.0000	0.0030	0.0020	0.0026	0.0000
„	12.5 „	0·0212	0.0225	0.0171	0.0120	0.0120
„	20 „	0.0180	0.0192	0.0172	0.0154	0.0130

Der Mischkristall mit 10 % Sb zeigt gegen Bi eine verschwindende Spannung; allerdings wurden infolge von Störungen nicht selten merkliche Spannungen beobachtet. Das diskontinuierliche Ansteigen der Spannung zwischen 10 % Sb und 12.5 % Sb ist sowohl bei den sauerstoffhaltigen als bei den sauerstoffarmen Elementen sehr deutlich zu erkennen. Dieser Anstieg tritt beim Molenbruch $\frac{1}{6}$ Sb, entsprechend 10.36 % Sb ein.

b. Der diskontinuirliche Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Sb-Bi-Mischkristalle.

Sb und Bi stehen, wie aus ihrer benachbarten Stellung in der galvanischen Spannungsreihe hervorgeht, chemisch einander sehr nahe. Daher ist die Wahrscheinlichkeit eine sehr geringe, ein Agens zu finden, demgegenüber ihre Mischkristallreihe eine Resistenzgrenze aufweist. In der Spannungsreihe (G. Wiedemann, Die Lehre von der Elektrizität II, S. 620) sind zwischen Bi und Sb noch Mn und Ni aufgeführt. Aus den Lösungen ihrer Sulfate werden aber im Lauf einer Stunde weder Mn noch Ni durch Bi oder einen der Bi-haltigen Mischkristalle gefällt.

Ein Agens, für das ein diskontinuierlicher Geschwindigkeitsabfall auch auf qualitativem Wege nachgewiesen werden kann, ist eine Lösung von 0.1 Mol $Hg(CN)_2$ im Liter. Eine blanke Sb-Fläche wird unter Einwirkung dieser Lösung in 20 Minuten schwach grau, während eine blanke Bi-Fläche noch nach 2 Stunden blank ist.

Läßt man auf die blanken Flächen der Bi-Sb-Mischkristalle je einen Tropfen dieser Lösung wirken, so beobachtet man:

	100 76	73 55 50 40 38 35 30 % Sb
nach 20 Minuten	schwach grau	blank
„ 30 „	grau	blank
„ 60 „	grau	blank

Der Abfall der Einwirkungsgeschwindigkeit liegt also zwischen 76 und 73 % Sb oder bei $\frac{5}{6}$ Mol Sb. Ähnlich wirkt eine Lösung von $HgCl_2$, die ebenfalls 0.1 Mol pro Liter enthält. Die Geschwindigkeit der Einwirkung ist hier ein wenig größer, ihr Abfall daher nicht so deutlich.

	100 76	73 55	50 40 38 35 30 % Sb
nach 20 Minuten	grau		blank
„ 30 „	grau	schwach grau	blank
„ 60 „	grau		

Immerhin ist auch hier noch bei $\frac{5}{6}$ Mol Sb ein merklicher Abfall der Anfangsgeschwindigkeit zu bemerken.

Undeutlicher ist der Abfall der Geschwindigkeit bei dem noch schneller wirkenden Agens, einer Lösung von $AuCl_3$ (0.5 g Au in 100 ccm). Aus dieser Lösung fällt Sb erst nach 1 Stunde merkliche Mengen von Au, während die Fällung durch Bi sofort eintritt.

	100 76	73 55 50 40 % Sb
nach 1 Minute	keine Fällung	Fällung
	Lösung gelb	Lösung farblos
nach 20 Minuten		ebenso

Während die Lösung von $Hg(CN)_2$ auf die Sb-reichen Mischkristalle schneller wirkt als auf die Sb-ärmeren, ist die Wirkung der Lösung von $AuCl_3$ die umgekehrte; der diskontinuierliche Geschwindigkeitsabfall liegt für beide Agentien bei $\frac{5}{6}$ Mol Sb.

Eine 4 prozentige Lösung von $PdCl_2$ wirkt in folgender Weise:

0 bis 20	25 bis 55	73	76 bis 100 % Sb
in 1 Minute	nach 5 Minuten	nach 10 Minuten	nach 40 Minuten
Fällung	Fällung	Fällung	keine Fällung

Bei $\frac{2}{6}$ und $\frac{5}{6}$ Mol Sb nimmt also die Geschwindigkeit der Einwirkung diskontinuierlich ab.

Ein Tropfen einer Lösung von $(NH_4)_2MnO_4$ färbt sich auf blankem Sb in 10 Minuten dunkelblau, auf blankem Bi bleibt er 1 Stunde lang farblos.

	100	76	73	55	50	40	30 % Sb
nach 10 Minuten	dunkelblau	blau	hellblau		farblos		
„ 30 „		dunkelblau			farblos		
„ 40 „		ebenso			ebenso		

Die Reduktionsgeschwindigkeit nimmt also bei $\frac{2}{8}$ Mol Sb diskontinuierlich ab.

Unter der Einwirkung einer Lösung von 0.1 Mol NH_4VdO_3 + 1 Mol H_2SO_4 im Liter wird die blanke Fläche von Bi in 1 Minute blind, dann treten die Kristallite hervor und die Lösung wird blau. Eine blanke Sb-Fläche bleibt 5 Minuten lang unverändert und wird dann blind, aber noch nach 30 Minuten ist der Tropfen hier gelb.

0 bis 50	73	76 100 % Sb
in 1 Minute blind	in 3 Minuten blind	nach 5 Minuten Beginn des Blindwerdens.

Die Geschwindigkeit der Einwirkung fällt also bei $\frac{5}{8}$ Mol Sb auf die beim Sb.

II. Theoretischer Teil.

Die Resistenzgrenzen der regulären Mischkristalle des Goldes liegen bei Molenbrüchen, die Vielfache von $\frac{1}{8}$ sind, und bei den hexagonalen Sb-Bi-Mischkristallen ändert sich die Geschwindigkeit der Einwirkung verschiedener Agentien sprungweise bei Vielfachen von $\frac{1}{6}$. Man hat es also hier mit einer Gesetzmäßigkeit zu tun, welche wie das Gesetz der multipelen Proportionen eine atomistische Deutung verlangt.

Um die Resistenzgrenzen mit dem atomistischen Aufbau der Mischkristalle in Zusammenhang zu bringen, muß die Verteilung der beiden Molekülarten im Gitter des Mischkristalls bekannt sein. Wenn diese Verteilung feststeht, so können aus den Resistenzgrenzen spezielle Eigenschaften des Agens und der aktiven Moleküle des Mischkristalls abgeleitet werden.

Bevor wir diesen Weg einschlagen, sei noch auf eine Bedingung hingewiesen, deren Erfüllung notwendig ist, um durch das Experiment unsere Vorstellungen über die Verteilung zweier Molekülarten in binären isotropen und anisotropen Phasen bestätigen zu können.

In binären Gas- oder Flüssigkeitsmischungen wechselt für eine kleine Anzahl von Molekülen die Verteilung sehr schnell; für eine

sehr große Zahl von Molekülen ist sie aber eine bestimmte, die auf Grund der Wahrscheinlichkeitstheorie angegeben werden kann.

Wegen des beständigen Wechsels der einzelnen Moleküle kann für die flüssigen Mischungen der direkte Nachweis der von der Wahrscheinlichkeitstheorie geforderten Verteilung nicht geführt werden. Wenn aber die binäre ursprünglich flüssige Mischung in den Zustand eines Glases gebracht wird, in dem ein Platzwechsel der beiden Molekülarten nicht stattfindet, so könnte das tatsächliche Zutreffen der von der Wahrscheinlichkeitstheorie geforderten Verteilung beider Molekülarten durch das Experiment demonstriert werden.

Wenn für eine Mischkristallreihe Resistenzgrenzen gefunden werden, so folgt hieraus, daß bei der betreffenden Temperatur ein merklicher Platzwechsel beider Molekülarten nicht stattfindet. Es sei daran erinnert, daß für die Wirkung von gasförmigem O_2 und H_2S auch bei tagelanger Einwirkung des Agens auf Cu-Au-Mischkristalle bei 20° scharfe Resistenzgrenzen gefunden wurden, daß diese aber schon bei 100° verschwinden. Die Konzentration, bei der eine merkliche Einwirkung des Agens eintritt, wird sich infolge des Platzwechsels beider Molekülartsn mit wachsender Einwirkungsdauer zu höheren Konzentrationen der inaktiven Komponente verschieben.

Nur dies Einhalten der Bedingung, daß ein Platzwechsel der beiden Molekülarten in der binären Mischung nicht stattfindet, kann bei der Untersuchung binärer Gläser oder Mischkristalle zu Folgerungen über die Molekülverteilung in ihnen führen.

Bekanntlich hat die Oberfläche einer flüssigen Mischung im Allgemeinen eine andere Zusammensetzung als ihr Inneres. Wenn solche Unterschiede auch bei Mischkristallen auftreten, so würden sie sich bei den untersuchten, kalt gewalzten Plättchen kaum geltend machen; denn bei dieser Operation ist die Oberflächenschicht verändert und beim Putzen der Plättchen entfernt worden. Ihre Wiederherstellung ist im Temperaturgebiet der Bearbeitung ausgeschlossen, weil hier ein Platzwechsel der Atome nicht mehr stattfindet. Die Bestimmung der Resistenzgrenzen von Mischkristallen mit einer natürlichen Oberfläche und nach ihrer Entfernung könnte Unterschiede der Zusammensetzung der Oberfläche und des Inneren des Mischkristalls ergeben.

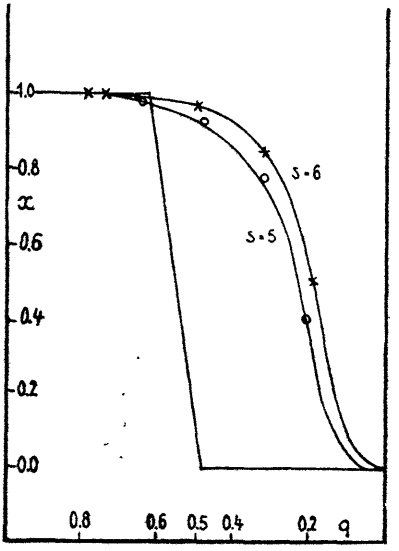
1. Die vollkommen ungeordnete Verteilung beider Molekülarten im Mischkristall ist ausgeschlossen.

Wir stellen uns ein Gemenge zweier Molekülarten vor, in dem die beiden Molekülarten regellos verteilt sind und ihre Plätze nicht vertauschen können. Läßt man auf einen solchen Stoff, ein binäres Glas, eine Flüssigkeit hinreichend lange Zeit wirken, in der sich nur die eine Molekülart löst, die andere der Flüssigkeit gegenüber ganz indifferent ist, so werden alle löslichen Moleküle, welche nicht von unlöslichen in hinreichender Anzahl umgeben sind, in Lösung gehn; die umhüllten und dadurch geschützten löslichen Moleküle werden mit allen unlöslichen im Rückstande bleiben. Ihr Molenbruch q_g ist gleich der Summe der Wahrscheinlichkeiten aller geschützten löslichen Moleküle. Beträgt der Molenbruch der löslichen Moleküle im ursprünglichen Glase q, so sind $q - q_g$ in Lösung gegangen, oder von der ursprünglichen Menge der löslichen Moleküle ist der Bruchteil $1 - \frac{q_g}{q} = \alpha$ in Lösung gegangen.

Wie früher[1]) gezeigt wurde, kann q_g oder die Summe der Wahrscheinlichkeiten der geschützten, löslichen Moleküle in folgender Weise berechnet werden. Man denke sich das Molekül-Gemenge in Molekül-Komplexe mit der Molekülzahl s, eingeteilt. Die Zahl der löslichen und unlöslichen Moleküle in diesen Komplexen, die ein und denselben s-Wert haben, wird eine sehr verschiedene sein und von Komplex zu Komplex sich ändern. Die Wahrscheinlichkeiten der Komplexe mit lauter unlöslichen, mit einem löslichen und $s-1$ unlöslichen Molekülen u. s. w. können angegeben werden und zwar für die Mischungen mit beliebigen Molenbrüchen: q der löslichen und p der unlöslichen Moleküle. Aus der Wahrscheinlichkeit des Vorkommens der Komplexe mit einem löslichen Molekül kann auch die Wahrscheinlichkeit der Komplexe berechnet werden, in denen das lösliche Molekül von $s-1$ unlöslichen umgeben ist. Der Wert von s wird so gewählt, daß $s-1$ unlösliche Moleküle hinreichen, um das lösliche Molekül vor der Wirkung des Lösungsmittels zu schützen. Zu diesem Hauptgliede kommen noch die Wahrscheinlichkeiten der Schutzstellungen, die durch die Lage der Komplexe zu einander bewirkt werden (Fig. 5).

Verschiedene Annahmen über die schützende Stellung der

1) Nachrichten der Königl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1914, S. 335.



Figur 5.

Komplexe zu einander beeinflussen das Gesamtresultat wenig, so lange $q > 0.33$ ist.

Die folgende Gleichung gilt mit guter Annäherung von $q = 1$ bis $q = 0.5$ und mit weniger guter bis $q = 0.33$

$$\alpha = 1 - \frac{q_g}{q} = p^{(s-1)} \cdot q + p^{2s-4} \cdot q^2 + \ldots$$

Das Resultat der diesbezüglichen Berechnungen ist in Fig. 5 durch die Kurven $s = 5$ und $s = 6$ dargestellt. Diese geben die Abhängigkeit der α-Werte von den q-Werten des ursprünglichen Glases an. Die Kurve $s = 5$ gilt, wenn 4 unlösliche Moleküle ein lösliches, und die Kurve $s = 6$, wenn 5 unlösliche ein lösliches Molekül schützen. Die α-Werte nehmen also mit der Zahl der zum Schutz notwendigen Moleküle zu. Die gebrochene Linie stellt die α-Werte in Abhängigkeit vom Molenbruch des Ag oder Cu der Ag-Au- oder Cu-Au-Mischkristalle dar, die bei den quantitativen Extraktionsversuchen der Ag-Au- und Cu-Au-Legierungen mit kochender, konzentrierter Salpetersäure gefunden wurden. Es besteht also, wie diese Kurven zeigen, zwischen isotropen und anisotropen binären Mischungen ein fundamentaler Unterschied; die isotropen Mischungen (Gläser) haben keine Resistenzgrenzen, während solche bei den anisotropen Mischungen (Mischkristallen) auftreten. Diesem Unterschied im Verhalten isotroper und anisotroper Mischungen wird ein Unterschied in ihrem atomistischen

Aufbau entsprechen. Daß in homogenen Gläsern die beiden Molekülarten entsprechend den Forderungen der Wahrscheinlichkeitstheorie verteilt sind, dürfte wohl nicht bezweifelt werden. Dann aber kann diese Molekülverteilung in binären Mischkristallen nicht bestehen; in ihnen muß sie eine wesentlich andere sein, und es entsteht die Frage, ob die Molekülverteilung in einem binären Mischkristall nicht angegeben werden kann.

2. *Allgemeines über die Verteilung zweier Molekülarten in Raumgittern.*

Diese Verteilung muß der Forderung genügen, daß sie sich im Mischkristall nicht ändert, wenn derselbe in ein Temperaturgebiet gebracht wird, in dem unter Platzwechsel der beiden Molekülarten eine neue Verteilung sich einstellen könnte. Es handelt sich also um die Ermittelung der Verteilung, für die das thermodynamische Potential ein Minimum hat. Die Ermittelung der stabilsten Verteilung auf diesem Wege dürfte aber auf Schwierigkeiten stoßen. Daher wird im Folgenden ein anderer Weg eingeschlagen werden, der die Einführung von Kraft-Gesetzen zwischen den Molekülen des Gitters erspart.

Die stabilste Verteilung wird offenbar der besten Durchmischung beider Molekülarten entsprechen. Die beste Durchmischung für ein gegebenes Mischungsverhältnis ist diejenige, bei der die Wiederholungsperioden der Besetzung von Geraden, Ebenen oder Gitterräumen mit zwei Molekülarten möglicht geringe sind.

Ferner darf die Verteilung beider Molekülarten nicht der Symmetrie des Mischkristalls, die mit der seiner Komponenten identisch ist, widersprechen. Man hat also die Verteilung für eine Reihe von Mischungsverhältnissen so vorzunehmen, daß die bestmögliche, mit der Symmetrie des Gitters verträgliche Durchmischung erzielt wird.

Ob sich in Mischkristallen mit stark überwiegender Konzentration der einen Komponente schließlich auch noch diese Verteilung herstellt, läßt sich wohl nur auf Grund von Erfahrungen, die hierüber zu entscheiden gestatten, ausmachen. Aus gewissen Resistenzgrenzen läßt sich schließen, daß die beiden Forderungen entsprechende Verteilung beim Mischungsverhältnis $\frac{1}{8}$ noch besteht.

Zur Prüfung der Molekülverteilungen im Gitter, die beiden Forderungen entsprechen, an den experimentell ermittelten Resistenzgrenzen ist die Kenntnis der Gittergeraden von Bedeutung, die dichter und nur mit aktiven Molekülen besetzt sind. Eine

solche Gitter-Gerade sei kurz als Faden bezeichnet. Die Zahl dieser Fäden, dividiert durch die Zahl aller dem Faden parallelen Gitter-Geraden, sei der Fadenquotient. Der Fadenquotient hängt nur von der Richtung des Fadens ab, nicht aber von der Neigung der Fläche zum Faden, den sie trifft.

Die Zahl der Richtungen der Gitter-Geraden ist eine sehr große. Um die Werte der Fadenquotienten verschiedener Richtungen übersehen zu können, ist zu beachten, daß eine Reihe von Richtungen kristallographisch gleichwertig ist. Diese Richtungen seien als die einer Richtungsgruppe zusammengefaßt. Wenn die Molekülverteilung der kristallographischen Symmetrie entspricht, so ist für die Richtungen einer Richtungsgruppe der Fadenquotient derselbe. Die Winkel, unter denen sich die Gittergeraden schneiden, beeinflussen den Fadenquotienten bei gleicher Molekularverteilung nicht. Ob das Gitterelement eines 8-Punkt-Gitters ein schiefwinkliges Parallelepiped, ein rhomboidisches, rhombisches, rechtwinkliges oder ein quadratisches Prisma, ein Rhomboeder oder ein Würfel ist, hat auf den Fadenquotienten keinen Einfluß. Dagegen wird die Zahl der mit Molekülen besetzten Punkte des Gitterelementes für den Fadenquotienten von Bedeutung sein. Dementsprechend wären die 14-Gitter in 4 Klassen zu teilen, je nachdem ihre Elemente 6, 8, 9 oder 14 besetzbare Punkte haben.

Außer den einfachen Fäden treten in Mischkristallen, die reicher an aktiven Molekülen sind, noch Doppelfäden und mehrfache Fäden auf.

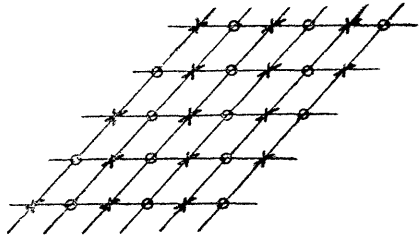
Die Ermittelung der Molekülverteilung für die verschiedenen Konzentrationen des Mischkristalls vereinfacht sich dadurch, daß man nach Ermittelung der Verteilung für die Molenbrüche der inaktiven Komponente: $p = \frac{4}{8}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{2}{8}$ und $\frac{1}{8}$ die Benennung beider Molekülarten ohne Änderung der Verteilung vertauschen darf und damit die Verteilungen für $p = \frac{5}{8}$, $\frac{6}{8}$ und $\frac{7}{8}$ erhält, allerdings ändern sich hierbei die Fadenquotienten.

Für unsere Zwecke genügt die Feststellung der Molekülverteilung in den 8-Punkt-Gittern und in dem 14-Punkt-Gitter. In den Mischkristallen des Kupfers und Goldes sowie in den des Silbers und Goldes besetzen die Atome das 14-Punkt-Gitter.

3. Die Molekülverteilung in 8-Punkt-Gittern.

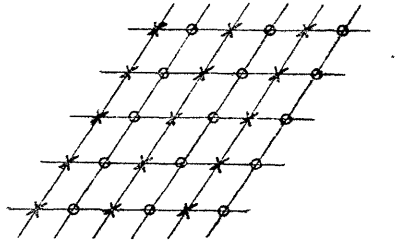
In einer Ebene schneiden sich zwei Schaaren von Geraden, die Geraden einer Schaar haben gleiche Abstände, die Schnittpunkte der Geraden werden abwechselnd mit zwei verschiedenen

Arten von Atomen besetzt. Wenn beide Atomarten (Kreuze und Kreise) in gleicher Menge vorhanden sind und die Schnittpunkte einer Geraden abwechselnd besetzt werden, so befinden sich auf den Diagonalen der von beiden Geraden-Scharen gebildeten Parallelogramme gleiche Atome (Fig. 6).



Figur 6.

Besetzt man die Diagonal-Schnittpunkte abwechselnd mit verschiedenen Atomen, so folgen auf einer Geraden-Schar die Atome einander abwechselnd, auf der anderen sind nur gleiche Atome vorhanden (Fig. 7).



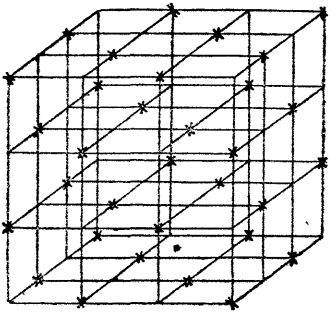
Figur 7.

Die Verteilung der Fig. 6 gibt, wie wir sehen werden, die Verteilung der beiden Atom-Arten auf den Ebenen des kubischen 8-Punkt-Gitters an, während die Verteilung der Fig. 7 zu unmöglichen Eigenschaften der Mischkristalle des kubischen 8-Punkt-Gitters führen würde. Denn in den Raumgittern der Mischkristalle kann nur diejenige von den bestmöglichen Durchmischungen bestehen, die mit der Symmetrie des Mischkristalls verträglich ist.

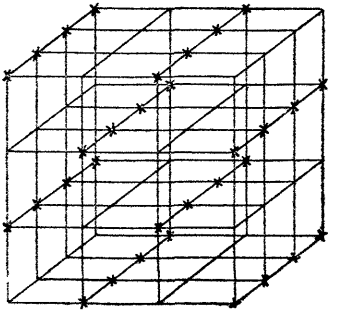
Mittels der Netzebenen Fig. 6 und 7, von denen jede zwei Scharen von Geraden enthält, bauen wir je ein Raumgitter auf; indem wir gleichbesetzte Ebenen übereinander schichten, sodaß die Punkte der parallel geschichteten Netzebenen auf eine dritte Schar von Geraden fallen, auf denen die Atome wieder gleiche

Abstände haben. Bei diesem Aufbau wird man, um die bestmögliche Durchmischung zu erzielen, zu beachten haben, daß auf der dritten Schar von Geraden verschiedene Atome einander abwechselnd folgen.

Je nachdem die Abstände der Atome auf drei sich schneidenden Geraden verschieden oder gleich sind und je nachdem die Winkel, unter denen sie sich schneiden, verschieden oder gleich sind, erhält man die 8-Punkt-Gitter der verschiedenen kristallographischen Systeme.



$p = \frac{4}{8}$.
Figur 8.



$p = \frac{4}{8}$.
Figur 9.

Fig. 8 stellt ein Stück des Raumgitters dar, aufgebaut aus Ebenen mit der Verteilung der Fig. 6, Fig. 9 ein solches aufgebaut aus Ebenen mit der Verteilung der Fig. 7. Beide sind Parallelprojektionen eines kubischen 8-Punkt-Gitters. Die Plätze der inaktiven Atome oder Moleküle sind mit Kreuzen kenntlich gemacht, die der aktiven, ebenfalls die Schnittpunkte von je drei Gittergeraden, sind ohne Bezeichnung belassen.

Untersuchen wir, welche der beiden bestmöglichen Verteilungen die Symmetrie des Gitters nicht stört. Im Gitter Fig. 9, das aus Ebenen mit der Verteilung der Fig. 7 in der Weise aufgebaut ist, daß beim Übereinanderschichten auf den Geraden der dritten Schar die Atome abwechseln, folgen auf zwei Geraden-Scharen die beiden Atomarten einander abwechselnd. Die Geraden der dritten Schar sind entweder nur mit Atomen der einen oder mit denen der anderen Art besetzt. Baut man das Gitter mit denselben Ebenen in der Weise auf, daß auf jeder Geraden der dritten Schar nur eine Art von Atomen vorhanden ist, so folgen nur auf den Geraden einer Schar die Atome einander abwechselnd, während auf den der beiden anderen Scharen die Hälfte der Geraden mit einer Atomart, die andere Hälfte mit der anderen Atomart besetzt ist. Der Aufbau des Gitters mit Ebenen der

Verteilung Fig. 7 bringt also, wie man ihn auch vornimmt, zu der Symmetrie des kubischen 8-Punkt-Gitters besondere assymetrische Eigenschaften der Atomverteilung. Da aber aus den Eigenschaften der Mischkristalle folgt, daß sie die Symmetrie der Kristalle ihrer Komponenten besitzen, so darf die Atom- oder Molekül-Verteiluug im Gitter die der ganzen Mischkristallreihe eigentümliche Symmetrie nicht stören. Die Atom-Verteilung des mit Ebenen der Verteilung Fig. 6 aufgebauten Gitters Fig. 8, entspricht dieser Forderung; denn in allen Richtungen einer Gruppe ist hier die Aufeinanderfolge der Atome dieselbe. In den Richtungen der Würfelkanten und den der Körperdiagonalen folgen abwechselnd verschiedene Atome, und in den Richtungen der Seitendiagonalen folgt einer Geraden, die nur mit einer Atomart besetzt ist, eine, die nur mit der anderen Atomart besetzt ist.

Auch aus den Fadenquotienten der beiden Molekülverteilungen ist zu ersehen, daß die Verteilung im Gitter Fig. 9 unsymmetrisch ist, da der Fadenquotient für verschiedene Richtungen derselben Gruppe nicht denselben Wert hat. Dagegen ist die Verteilung im Gitter Fig. 8 symmetrisch, da hier der Fadenquotient für die Richtungen einer Gruppe denselben Wert hat. F_1 bezeichnet den Fadenquotienten in den Richtungen dreier aufeinander senkrechten Würfelkanten, F_2 den in den Richtungen der Körperdiagonalen und F_3 den in den 6 Richtungen der Seitendiagonalen.

Fadenquotienten.

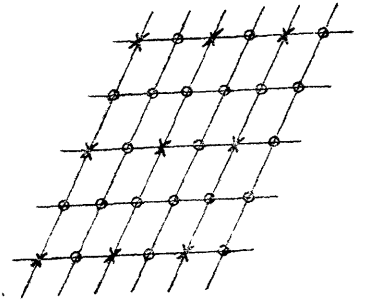
	F_1	F_2	F_3
Verteilung Fig. 8	0, 0, 0,	0 0, 0 0	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$
Verteilung Fig. 9	$\frac{1}{2}$, 0, 0,	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	0 0, $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$, 0 0

Der Fadenquotient ist hier gleich dem analogen Quotienten der nur mit inaktiven Molekülen besetzten Geraden. Von den 13 ausgeführten Richtungen kommen also Gerade, die nur mit einer Art von Atomen besetzt sind, häufiger vor bei der unsymmetrischen als bei der symmetrischen Verteilung, und da auf den übrigen Geraden der aufgezählten Richtungen die Besetzung eine abwechselnde ist, so darf man sagen, daß in diesem Falle die symmetrische Verteilung einer besseren Durchmischung entspricht als die unsymmetrische Verteilung.

Dieses Verhalten wird auch in den nicht regulären 8-Punkt-Gittern bestehen bleiben. Daher könnte man auch für sie die symmetrische Verteilung für wahrscheinlich halten. Die für das reguläre 8-Punkt-Gitter unsymmetrische Verteilung kann für die nicht regulären 8-Punkt-Gitter aus Symmetriegründen nicht abgelehnt werden. Die Frage nach der Molekülverteilung in

den nicht regulären 8-Punkt-Gittern wird sich voraussichtlich auf Grund der Resistenzgrenzen ihrer Mischkristalle entscheiden lassen.

Die Atomverteilung im Gitter für das Mischungsverhältnis $p = \frac{3}{8}$ kann durch Aufbau des Gitters mit einer Art von Ebenen nicht ausgeführt werden, weil man auf diesem Wege zu keiner der Symmetrie des Gitters entsprechenden Verteilung gelangt. Eine solche Verteilung wird beim Aufbau des Gitters mit zwei Ebenenarten erzielt, von denen die eine die Atomverteilung für $p = \frac{4}{8}$, Fig. 6, die andere die Atomverteilung für $p = \frac{2}{8}$, Fig. 10, hat.

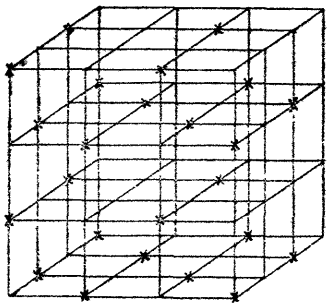


Figur 10.

Die Atomverteilung auf den Ebenen für $p = \frac{2}{8}$, Fig. 10, entspricht der besten Durchmischung nur dann, wenn auf abwechselnden Geraden die beiden Atomarten einander abwechselnd folgen, denn dann trifft das nicht nur für diese beiden Scharen von Geraden zu, sondern auch für die beiden Scharen der Diagonalen. Beim Aufbau des Gitters mit den Ebenen der Atomverteilung Fig. 6 und Fig. 10 durch abwechselnde Schichtung derselben sind zwei Lagen der beiden Ebenenarten in Bezug auf einander möglich.

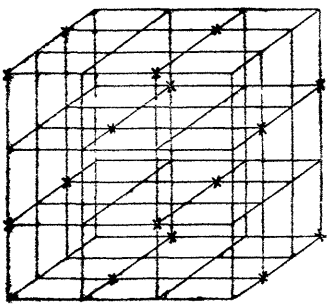
1) Die beiden Ebenenarten werden so übereinander gebracht, daß möglichst viele inaktive Atome (Kreuze) auf dieselbe Gerade der dritten Schar fallen, dann wäre aber in der Richtung des Aufbaues die Reihenfolge beider Atomarten eine andere als auf den Scharen der beiden Ebenen.

2) Wenn die beiden Arten von Ebenen aber so übereinander gebracht werden, daß auf den Geraden der dritten Schar die beiden Atomarten möglichst häufig miteinander abwechseln, so erhält man eine Verteilung im Gitter, bei der sich die beiden Arten von Ebenen nicht nur in der Aufbaurichtung, sondern auch in den beiden anderen Hauptrichtungen des Gitters abwechselnd folgen. Fig. 11.



$p = \frac{3}{8}$. Figur 11.

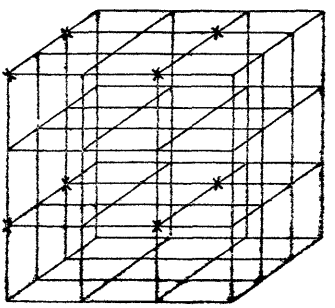
Das Gitter für das Mischungsverhältnis $p = \frac{2}{8}$ kann mit Ebenen einer Art, Fig. 10, auf der abwechselnde Gerade abwechselnd mit beiden Atomarten besetzt sind, aufgebaut werden. Erfolgt der Aufbau so, daß über die Geraden mit beiden Atomarten der ersten Ebenen wieder Gerade mit beiden Atomarten zu liegen kommen, so würde, wenn auf einer Geraden der dritten Schar nur inaktive Atome einander folgen, die Durchmischung auf ihr verbessert werden können, wenn die beiden Atomarten auf einem Teil der Geraden der dritten Schar einander abwechselnd folgen würden. So wäre die Durchmischung auf zwei Ebenen parallel der Aufbaurichtung sehr verschieden und verschieden von der der Aufbau-Ebene. Läßt man aber die Ebenen in der Weise einander folgen, daß abwechselnde Gerade der dritten Schar in beiden der Aufbaurichtung parallelen Ebenen abwechselnd mit beiden Atomarten besetzt sind, so ist für die Ebenen der drei Hauptrichtungen des Gitters die Atomverteilung dieselbe und stört die Symmetrie des Gitters nicht. (Fig. 12.)



$p = \frac{2}{8}$. Figur 12.

Der Aufbau des Gitters für $p = \frac{1}{8}$ kann mit einer Art von Ebenen, auf deren Geraden die inaktiven Atome in Perioden von

8 einander folgen, aus den beim Gitteraufbau für $p = \frac{3}{8}$ angegebenen Gründen nicht ausgeführt werden. Man hat also zwei Arten von Ebenen: die mit der Verteilung für $p = \frac{2}{8}$ und die ohne aktive Atome $p = \frac{0}{8}$, abwechselnd über einander zu schichten. Wenn hierbei entsprechende inaktive Atome der ersten und dritten Ebenen auf dieselbe Gerade der dritten Schar fallen, so folgen in den drei Hauptrichtungen des Gitters einander Ebenen mit der Verteilung für $p = \frac{2}{8}$ und mit der für $p = \frac{0}{8}$. Nur bei dieser Art des Aufbaues erhält man ein Gitter mit einer die Symmetrie nicht störenden Atomverteilung. (Fig. 13.)



$p = \frac{1}{8}$.
Figur 13.

Auf dem eingeschlagenen Wege wäre es offenbar möglich, auch die Atomverteilungen für die Mischungsverhältnisse

$$= \frac{2n-1}{16}, \quad p = \frac{2n-1}{32} \text{ u. s. w.}$$

anzugeben.

Die Fadenquotienten der Mischungen $p = \frac{n}{8}$ für drei Richtungsgruppen der 8-Punkt-Gitter sind in folgender Tabelle zusammengestellt. F_1 bezieht sich auf die Richtungsgruppe der Kanten, F_2 auf die der Körperdiagonalen und F_3 auf die der Seitendiagonalen.

p =	$\frac{7}{8}$	$\frac{6}{8}$	$\frac{5}{8}$	$\frac{4}{8}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{2}{8}$	$\frac{1}{8}$
F_1 =	0	0	0	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$
F_2 =	0	$\frac{1}{4}$	0	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$
F_3 =	0	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$

Die Molekülverteilung in den 8-Punkt-Gittern können wir mit den Resistenzgrenzen ihrer Mischkristalle nicht vergleichen, da zur Zeit die Resistenzgrenzen von keiner ihrer Mischkristallreihen bekannt sind. Diese Aufgabe kann an zwei Mischkristall-

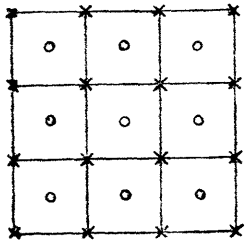
reihen des 14-Punkt-Gitters ausgeführt werden. Da aber dieses Gitter komplizierter ist als die 8-Punkt-Gitter, so war es zweckentsprechend, die Molekülverteilung zuerst in dem einfacheren 8-Punkt-Gitter abzuleiten.

4. Die Molekülverteilung im 14-Punkt-Gitter.

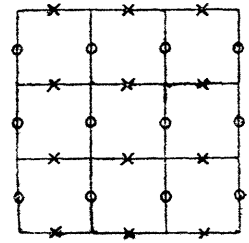
Dieses Gitter entsteht aus dem kubischen 8-Punkt-Gitter, indem die Flächen-Mitten jedes Elementarwürfels des 8-Punkt-Gitters mit je einem Punkt besetzt werden. Das 14-Punkt-Gitter ist also mit zwei Arten von Würfelebenen aufgebaut, beide haben die gleiche Zahl von Punkten, doch ist die zweite gegen die erste Würfelebene um eine halbe Kante des Elementarwürfels in der Richtung einer Würfelkante verschoben.

Wir haben zu untersuchen, welche Molekülverteilungen für $p = \frac{4}{8}$ auf den Würfelebenen des 14-Punkt-Gitters der besten Durchmischung entsprechen, und wie mit diesen Ebenen das Gitter aufgebaut werden muß, damit in ihm bei bestmöglicher Durchmischung die Symmetrie des 14-Punkt-Gitters erhalten bleibt.

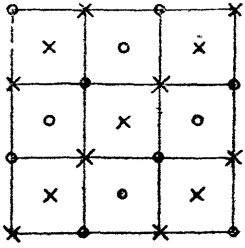
Die Figg. 14 und 16 stellen die beiden bestmöglichen Durchmischungen beider Molekülarten auf den ersten Ebenen dar, denn für beide Durchmischungen gilt die Regel, daß in 2 Richtungen gleiche und in zweien verchiedene Moleküle einander folgen. Die Figg. 15 und 17 geben die entsprechenden Molekülverteilungen für die zweiten Ebenen an.



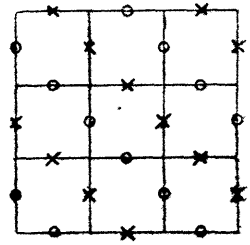
Figur 14.



Figur 15.



Figur 16.



Figur 17.

Diese vier Arten von Ebenen kann man zum Aufbau des 14-Punkt-Gitters für $p = \frac{4}{8}$ benutzen, indem man über eine erste Ebene eine zweite in den Abstand der halben Quadratseite bringt, dann eine erste Ebene u. s. w. .Die vier Ebenenarten können in vierfacher Weise mit einander kombiniert werden; ferner können abwechselnd auf den ersten Ebenen oder auf den zweiten oder auf beiden die Molekülbezeichnungen vertauscht werden, und schließlich können die zweiten Ebenen in ihren Ebenen um 90° gedreht werden. Bei allen diesen Aufbauarten außer zwei hat mindestens eine Schar von Würfelebenen eine andere Molekülverteilung als die anderen. Nur wenn das Gitter mit Ebenen der Figg. 16 und 17 aufgebaut wird, entstehen zwei Molekülverteilungen, die dadurch ausgezeichnet sind, daß auf drei zu einander senkrechten Scharen von Würfelebenen die Molekülverteilung dieselbe ist.

Das Gitter mit der einen Verteilung hat hexagonale Symmetrie. Aufgebaut wird dieses Gitter, indem man über die Ebene Fig. 16 die Ebene Fig. 17 bringt, nachdem man diese in ihrer Ebene um 90° gedreht hat. Die dritten und vierten Ebenen erhält man aus der ersten und zweiten, indem man ihre Molekülbezeichnung vertauscht, oder indem man sie um die Kantenlängen des Elementarwürfels in der Richtung der einen oder anderen Würfelkante verschiebt. Dieses Gitter wird von einer Schar Tetraederebenen, die abwechselnd nur mit einer Molekülart besetzt sind, durchzogen; senkrecht zu dieser Tetraederebenenschar steht die sechszählige Achse.

Das Gitter mit der anderen Verteilung hat kubische Symmetrie. Die erste und zweite Ebene dieses Gitters entsprechen genau den Figg. 16 und 17, die gegeneinander, wie ersichtlich, um 90° gedreht sind, sodaß ihre nur mit einer Molekülart besetzten Diagonalen einen Winkel von 90° bilden. Die dritte und vierte Ebene entsprechen den Figg. 16 und 17, erst nachdem diese um die Kantenlänge des Elementarwürfels in der Richtung der Würfelkante verschoben sind.

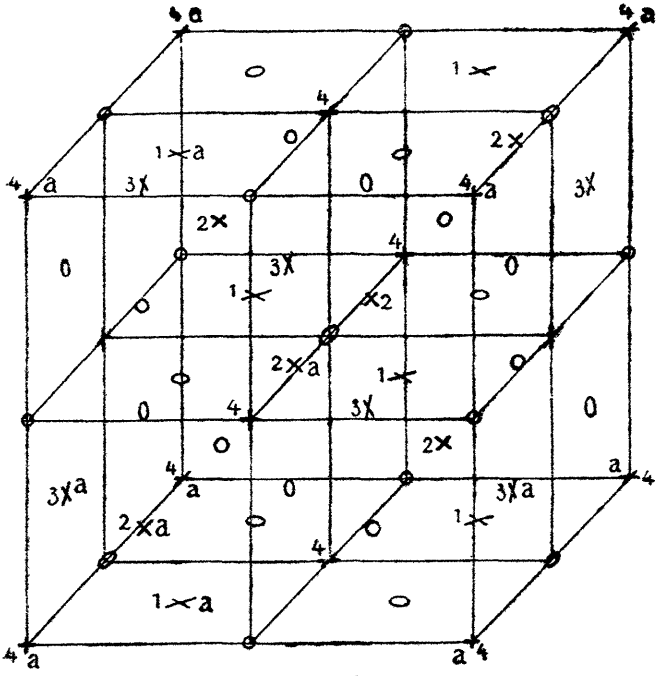
Zwei Arten von Tetraederebenen durchziehen abwechselnd das Gitter. Auf der einen ist die Hälfte der Schnittgeraden mit drei zu einander senkrechten Würfelebenen nur mit inaktiven Molekülen, die andere Hälfte abwechselnd besetzt. Beide Arten von Schnittgeraden folgen einander abwechselnd. Auf der anderen Art der Tetraederebenen ist die eine Hälfte jener Schnittgeraden nur mit aktiven, die andere abwechselnd mit beiden Molekülarten

besetzt und beide Arten der Schnittgeraden folgen einander abwechselnd.

Vier Scharen dieser Tetraederebenen durchziehen das Gitter.

In jedem mit einem inaktiven Molekül besetzten Punkte schneiden sich drei nur mit inaktiven Molekülen besetzte Gerade, nämlich die Schnittgeraden der Tetraederebene und dreier auf einander senkrechter Würfelebenen. Für die mit aktiven Molekülen besetzten Punkte gilt ganz Analoges. Die mit inaktiven Molekülen besetzten Punkte sind also unter sich gleichwertig, ebenso die mit aktiven Molekülen besetzten Punkte; auch können beide Molekülarten ohne Eintritt einer Strukturänderug vertauscht werden. Das Gitter mit dieser Molekülverteilung für $p = \frac{1}{8}$ kann aufgefaßt werden als die Ineinanderstellung von acht 14-Punkt-Gittern mit Elementarwürfeln, deren Kanten doppelt so lang sind, wie die des normalen Elementarwürfels. In Fig. 18 sind die inaktiven Moleküle (Kreuze), welche zu den vier Punktgruppen gehören, mit den Ziffern 1, 2, 3 und 4 kenntlich gemacht.

Ferner bemerkt man, daß die Punkte 1, 2, 3 und 4 Tetraeder mit Kantenlängen einer halben Seitendiagonale bilden. Die Tetra-



$p = \frac{1}{8}$.

Figur 18.

ederecken je zweier Punktgruppen liegen auf einer Schar paralleler Geraden. Ersetzt man, um zur Verteilung für $p = \frac{3}{8}$ zu gelangen, die inaktiven Moleküle einer Punktgruppe durch aktive, so wird eine der vier Tetraederebenen, nämlich die, auf der kein Ersatz vorgenommen ist, ausgezeichnet, und die Symmetrie des Gitters gestört. Um diese zu erhalten, kann der Ersatz nur so vorgenommen werden, daß von jeder der vier Punktgruppen $\frac{1}{4}$ der inaktiven Moleküle ersetzt wird. Die zu ersetzenden Moleküle sind in Fig. 18 mit dem Buchstaben a bezeichnet.

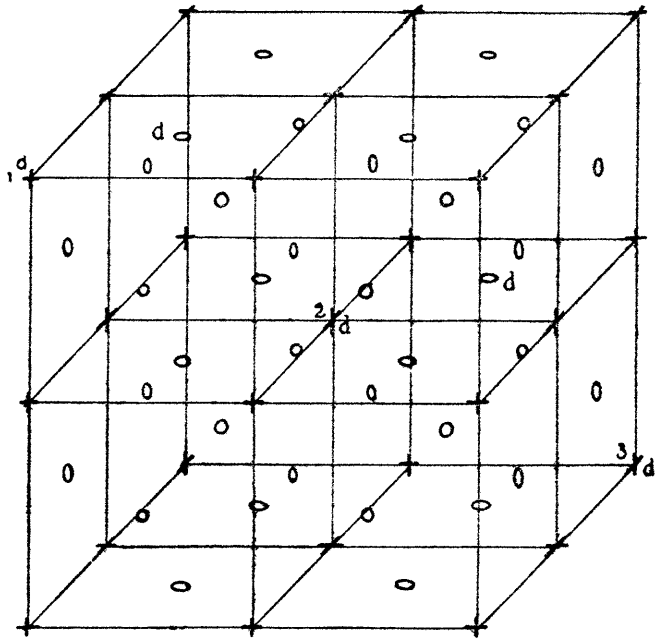
Die Verteilung für $p = \frac{2}{8}$ kann aus analogen Gründen nicht durch den Ersatz der inaktiven Moleküle zweier Punktgruppen im Gitter $p = \frac{4}{8}$ abgeleitet werden. Die Verteilung für $p = \frac{2}{8}$ werden wir später kennen lernen.

Die Molekularverteilung für $p = \frac{1}{8}$ kann dagegen aus der für $p = \frac{4}{8}$ abgeleitet werden, indem man die inaktiven Moleküle dreier Punktgruppen durch aktive ersetzt. Die Reihenfolge des Ersatzes ist gleichgültig, da ja schließlich die Moleküle einer Punktgruppe übrig bleiben. Denkt man sich in Fig. 18 die Moleküle der Punkte 1, 2 und 3 ersetzt, so besetzen die Moleküle der Punkte 4 das Gitter für $p = \frac{1}{8}$.

Wie bemerkt, ist die Molekülverteilung für $p = \frac{2}{8}$ allein durch Ersatz von $\frac{2}{8}$ der inaktiven Moleküle aus der für $p = \frac{4}{8}$ nicht abzuleiten. Analog wie bei dem 8-Punkt-Gitter hat auch hier nach dem Ersatz eine Verschiebung der Hälfte gewisser Ebenen oder Geraden stattzufinden. Beim 8-Punkt-Gitter mußten abwechselnde Würfelebenen um die Würfelkante des Elementarwürfels verschoben werden, vergleiche Fig. 8 mit Fig. 12. Beim 14-Punkt-Gitter kann nach Ersatz der Punktgruppen 1 und 2 die Verschiebung abwechselnder Schnittgeraden von Dodekaeder- und Würfelebenen auf abwechselnden Dodekaederebenen durch Verschiebung der Geraden, die durch die Punkte 3 gehn, ausgeführt werden.

Die Verteilung für $p = \frac{3}{8}$ ist dadurch ausgezeichnet, daß die ersten und dritten Ebenen zur Hälfte mit aktiven Molekülen, die zweiten und vierten Ebenen nur mit aktiven Molekülen besetzt sind (Fig. 19). Es sind also nur die Punkte einer der vier 8-Punkt-Gitter, deren Ineinanderstellung das 14-Punkt-Gitter ergibt, mit inaktiven Molekülen besetzt. Diese Verteilung entspricht der Symmetrie des Gitters. Die Verteilung für $p = \frac{3}{8}$, welche aus der für $p = \frac{4}{8}$ mit hexagonaler Symmetrie abgeleitet werden kann und ebenfalls hexagonale Symmetrie besitzt, kann natürlich nicht in Betracht kommen.

Die Molekülverteilung für $p = \frac{5}{16}$ kann aus der für $p = \frac{8}{8}$



$p = \frac{2}{8}$.

Figur 19.

abgeleitet werden durch Ersatz von $\frac{1}{4}$ der inaktiven Moleküle, welche im Gitter $p = \frac{2}{8}$ die Ecken eines der vier 8-Punkt-Gitter besetzen. Dieser Ersatz hat so zu erfolgen, daß in jedem Element des einen der vier 8-Punkt-Gitter zwei inaktive Moleküle ersetzt werden. Die ersetzten Moleküle befinden sich auf derselben Körperdiagonale des 8-Punkt-Gitter-Elementes.

Wenn nur die Fadenquotienten der dichter mit Molekülen besetzten Gitter-Geraden berücksichtigt werden, so hat man sie nur für die Geraden des Elementarwürfels mit 14-Punkten anzugeben. Diese Geraden können mit dem Symbol der Kristallebene, auf der sie senkrecht stehen, bezeichnet werden.

Die Seitendiagonalen der Würfelebenen und die Körperdiagonalen durch die Mitten zweier angrenzender Seiten des Elementarwürfels haben dieselbe Richtung und die besetzbaren Punkte auf ihnen die gleichen Abstände, sie sind also gleichwertig. Deshalb dürfen unter der Bezeichnung Seitendiagonalen beide Arten von Diagonalen zusammengefaßt werden.

Quotienten einfacher Fäden.

$p =$	$\frac{7}{8}$	$\frac{6}{8}$	$\frac{5}{8}$	$\frac{4}{8}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{2}{8}$	$\frac{3}{16}$	$\frac{1}{8}$
1) Seitendiagonalen (011)	0	0	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$
2) Würfelkanten (001)	0	$\frac{1}{4}$	0	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$
3) Körperdiagonalen durch die Ecken und Seitenmitten (211)	0	0	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$
4) Körperdiagonalen durch die Würfelecken (111)	0	$\frac{1}{4}$	0	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{13}{16}$	$\frac{3}{4}$

Ausgehend von den Ebenen mit bester Durchmischung beider Molekülarten wurden die Gitter für verschiedene Mischungsverhältnisse durch Schichtungen von Würfelebenen aufgebaut. Würde man Oktaeder oder Dodekaeder übereinander schichten, so würde man zu denselben Verteilungen gelangen. Zu diesen Verteilungen gelangt man auch beim Ineinanderstellen von 8- oder 14-Punkt-Gittern, die nur mit einer Molekülart besetzt sind. Man gelangt also auf allen ersichtlichen Wegen immer wieder zu derselben Molekülverteilung, die der besten, mit der Gittersymmetrie verträglichen Durchmischung entspricht. Daher darf man, so lange nicht neue Verteilungen dieser Art angegeben werden, die beschriebenen als die einzigen betrachten.

5. *Die Molekülverteilung im Gitter und die Resistenzgrenzen.*

Nach den Untersuchungen der beiden Bragg[1]) und Vegard[2]) besetzen in Kupfer- und Silberkristallen die Atome das 14-Punkt-Gitter. Dieses Gitter wird also auch für die lückenlosen Mischkristallreihen des Kupfers mit Gold und des Silbers mit Gold gelten.

Die beschriebenen Molekülverteilungen in den Mischkristallen des 14-Punkt-Gitters können mit den Resistenzgrenzen der Cu-Au- und Ag-Au-Mischkristalle in Zusammenhang gebracht werden. Zu diesem Zweck sind zwei allgemeine Vorstellungen über die Wirkung der Agentien auf die Mischkristalle mit einer aktiven Komponente zu diskutieren.

Die Wirkung des Agens auf die aktiven Moleküle kann durch die inaktiven Moleküle in der Weise behindert werden, daß auch wenn Reihen mit lauter aktiven Molekülen, Fäden, im Mischkristall vorhanden sind, das Agens diesen Fäden nicht folgen kann, weil die inaktiven Moleküle den Faden in einer Weise umgeben, daß die Moleküle des Agens nur auf das aktive Molekül im Schnitt-

1) W. L. Bragg, Phil. Mag. (6) 28 (1915) S. 355.
2) L. Vegard, Phil. Mag (6) 31 (1916) S. 83,

punkt des Fadens mit der Kristall-Oberfläche wirken können. Diese Schutzwirkung der inaktiven Moleküle ist anzunehmen, sie kann aber das Auftreten der Resistenzgrenzen g_1 nicht bedingen, denn die Menge der veränderungsfähigen aktiven Moleküle, ihr extraktionsfähiger Teil, nimmt nicht proportional der Anzahl aller Fäden, sondern nur der Zahl von Fäden einer bestimmten Richtung zu. Treten bei abnehmendem p die Fäden dieser bestimmten Richtung auf, so wächst die Wirkung des Agens proportional ihrer Anzahl und erreicht bei einem relativ geringen Wert des Fadenquotienten den maximalen Wert, der durch die Extraktion oder Veränderung aller vorhandenen aktiven Moleküle gekennzeichnet ist.

Über das Schicksal der inaktiven Moleküle, zwischen denen die aktiven entfernt sind, kann man sich die Vorstellung machen, daß sie entweder ihre Stellung behalten oder zu unregelmäßigen Molekülhaufen zusammengetreten die Oberfläche bedecken. Bei den Cu-Au- und Ag-Au-Mischkristallen scheint die zweite Möglichkeit vorzuliegen. Wie sich im ersten Falle die Verhältnisse gestalten, kann wohl nur an Hand der Erfahrung entschieden werden. Wenn die inaktiven Moleküle nach Entfernung der aktiven ihre Stellungen im Gitter nicht behalten, so wird die Oberfläche des Mischkristalls während der Wirkung des Agens gewissermaßen als eine ständig frische Oberfläche zu betrachten sein und von einer wirklichen Schutzwirkung der inaktiven, aus dem Gitterverbande entfernten Moleküle kann natürlich nicht die Rede sein.

Die Wirkung des Agens wird ferner durch eine Eigenschaft der Moleküle des Agens, ihren Wirkungsgrad, und durch eine Eigenschaft der aktiven Moleküle des Mischkristalls, ihren Affinitätsvektor, bestimmt.

a. Der Wirkungsgrad des Agens. Die Agentien können nach der Zahl der im Mischkristall nebeneinander liegenden Fäden, deren Existenz Bedingung für die Wirkung des Agens ist, unterschieden werden. Wenn die aktiven Moleküle des Mischkristalls einwertig sind, so bedarf ein einwertiges Agens für seine Wirkung der Existenz von einfachen Fäden, ein zweiwertiges der Existenz von Doppelfäden u. s. w. Der Wirkungsgrad des Agens ist gleich seiner Wertigkeit dividiert durch die des aktiven Moleküls im Mischkristall. Falls dieser Quotient ein Bruch ist, so gibt der Zähler des Bruches den Wirkungsgrad an. Ein Agens mit dem Wirkungsgrad 1 wollen wir ein einfaches, ein solches mit dem Wirkungsgrad 2 ein zweifaches u. s. w. nennen.

b. Der Affinitätsvektor der aktiven Moleküle im Mischkristall. Es wurde früher[1]) gezeigt, daß bei der Kristallisation die Moleküle nicht nur die Gitter besetzen, sondern daß sie hierbei auch einen erheblichen Verlust an Energie erleiden. Dieser Energieverlust wird vom Auftreten vektorieller Eigenschaften begleitet. Die Attraktionsvektore der Moleküle halten im Gitter die Moleküle zusammen. Für die Wärmebewegung der anisotropen Moleküle im Gitter folgt hieraus, daß die Molekülachsen ihre Richtungen beibehalten, und daß die Moleküle drehende Bewegungen nur in ganz geringem Maße ausführen können. Im Gitter haben aber die Molekülachsen selbst bestimmte Richtungen, was durch die Entdeckungen von Laue und Bragg erwiesen wurde.

Wenn die Eigenschaften der Moleküle im Gitter vektoriell sind, so ist das auch für ihre chemischen Attraktionskräfte zu erwarten. Den Betrag der Affinitätsvektore können wir nicht angeben, wohl aber kann entschieden werden, in welchen Richtungen der Affinitätsvektor einen merklichen Wert hat.

Für die Resistenzgrenzen g_1 der Mischkristalle kann nun folgende Forderung formuliert werden.

Die Resistenzgrenze g_1 ist gleich dem Molenbruch p der inaktiven Komponente, bei dem, wenn p abnimmt, die Summe der Produkte aus den Quotienten einfacher Fäden und den Affinitätsvektoren für alle Richtungen einen merklichen Wert annimmt.

Bei einfachen Agentien sind die Fadenquotienten der einfachen Fäden, bei mehrfachen Agentien sind die Quotienten mehrfacher Fäden einzuführen.

Bezeichnet man die Richtungen der Fadenquotienten F, und die der Affinitätsvektore mit gleichen Indices, so wird bis zur Resistenzgrenze g_1 für p-Werte, die nicht erheblich größer als g_1 sind, gelten:

$$F_1 . A_1 + F_2 . A_2 + F_3 . A_3 + \ldots = 0.$$

Diese Forderung ist aber nur unter gewissen Einschränkungen erfüllt. Man hat nämlich sowohl bei einfachen als auch bei mehrfachen Fäden noch auf die Umgebung des Fadens zu achten. Solche die Wirkung des Agens behindernde Stellungen sind die beiden folgenden:

1. Wenn der ein- oder zweifache Faden in gewissen Wiederholungen von je drei inaktiven Molekülen begleitet wird und ihre Abstände in der Ebene senkrecht zum Faden nicht größer sind als die halbe Seitendiagonale, so wird durch diese Stellung der

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 85, S. 273, 1913.

inaktiven Moleküle die Wirkung des ein- oder zweifachen Agens verhindert.

2. Wenn der einfache Faden von 4 Reihen benachbarter inaktiver Moleküle begleitet wird, und die Schnittpunkte der betreffenden 5 Geraden mit einer Würfelebene so angeordnet sind, daß die Abstände der Schnittpunkte vom zentralen Schnittpunkt des Fadens nicht größer als die halbe Seitendiagonale sind, so wird durch diese Umgebung des ein- oder zweifachen Fadens die Wirkung des ein- oder zweifachen Agens verhindert.

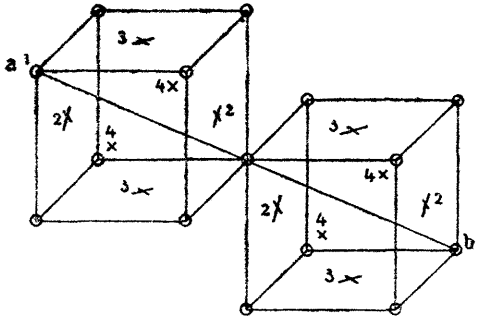
Beim Aufsuchen der zweiten Resistenzgrenze g_2, bei der alle aktiven Moleküle der Wirkung des Agens zugänglich werden, wird man die Molekülverteilungen der Gitter für $p < g_1$ daraufhin zu prüfen haben, ob bei der Wirkung des Agens in den Richtungen, für die das Produkt $F_n . A_n$ nicht verschwindet, keine von inaktiven umstellte, geschützte aktive Moleküle übrig bleiben. Derjenige p-Wert, bei dem die letzten geschützten Moleküle verschwinden, ist gleich der zweiten Resistenzgrenze g_2.

6. Die Affinitätsvektore der Kupfer- und Silberatome.

Aus der Tabelle der Fadenquotienten S. 258 ist zu entnehmen, daß bei $p = \frac{4}{8}$, der Resistenzgrenze der Au-Cu- und Au-Ag-Mischkristalle für die Wirkung eines einfachen Agens, die Fadenquotienten der Richtungen 1) und 3) den Wert $\frac{1}{4}$ haben. In diesen Richtungen muß also der Affinitätsvektor der Cu- und Ag-Atome den Wert Null haben, da sonst das Agens auf den Mischkristall wirken müßte. Es kommen als für den Affinitätsvektor nur die Richtungen 2) und 4), die der Würfelkanten und der Körperdiagonalen in Betracht, da in diesen Richtungen bei $p = \frac{4}{8}$ die Fadenquotienten Null sind und mit abnehmendem p wachsen.

In den Richtungen der Körperdiagonalen und Würfelkanten finden sich in den Mischkristallen zwischen $p = \frac{7}{8}$ und $p = \frac{5}{8}$ wieder einfache Fäden von Cu- resp. Ag-Atomen, während zwischen $p = \frac{5}{8}$ und $p = \frac{4}{8}$ solche Fäden nicht vorhanden sind. (Siehe Tabelle S. 258).

Da die Mischkristalle zwischen $p = 1$ und $p = \frac{4}{8}$ überhaupt resistent sind, so müssen auch die Moleküle der einfachen Agentien verhindert werden ihre Wirkung auf diese Fäden auszuüben. Der Grund dieser Hinderung ist in der erwähnten ersten Schutzstellung der Au-Atome um die Cu- oder Ag-Fäden zu suchen. In Fig. 20, $p = \frac{6}{8}$ bezeichnen die Kreuze Au-Atome, die Kreise Cu- oder Ag-Atome, von denen das Atom 1 in der Oberfläche des



$p = \frac{6}{8}$.

Figur 20.

Mischkristalls liegen mag. Der hier in Betracht kommende Affinitätsvektor der aktiven Atome fällt mit der Geraden a b zusammen. Das Agens wird auf das Atom 1 wirken können, um aber zum nächsten Cu-Atom zu gelangen, muß es durch die Enge, welche die Goldatome 2 3 4 bilden, schlüpfen können. Diese Goldatome liegen auf einer Oktaederebene und ihre Abstände sind gleich der halben Seitendiagonale, der geringsten Entfernung zweier Atommittelpunkte im Gitter. Diese Art der Behinderung durch umgehende inaktive Moleküle gehört zu der der beschriebenen ersten Gruppe, sie gilt für den einfachen Faden. Beim Doppelfaden tritt die Behinderung auf, wenn das Dreieck der inaktiven Atome 2, 3 und 4 von einem der beiden Fäden getroffen wird. Diese Stellung der inaktiven Atome zum Doppelfaden tritt zwischen $p = \frac{3}{8}$ und $p = \frac{2}{8}$ auf und behindert hier die Wirkung des zweifachen Agens.

Die Resistenzgrenze g_1 der Au-Cu- und Au-Ag-Mischkristalle gegenüber der Wirkung eines zweifachen Agens liegt bei $p = \frac{2}{8}$. In den Richtungen der Würfelkanten ändert sich aber der Fadenquotient zwischen $p = \frac{2}{8}$ und $p = \frac{3}{16}$ nicht, daher können in diesen Richtungen zwischen diesen Konzentrationen auch keine Doppelfäden entstehen. Dagegen wächst der Quotient einfacher Fäden der Körperdiagonalen zwischen $p = \frac{2}{8}$ und $p = \frac{3}{16}$, von $\frac{12}{16}$ auf $\frac{13}{16}$, und es entstehen bei $p = \frac{2}{8}$ mit abnehmendem Goldgehalt Doppelfäden, auf denen die Wirkung des zweifachen Agens infolge der beschriebenen ersten und zweiten Hinderung durch benachbarte inaktive Moleküle nicht beeinflußt wird.

Die Richtungen dieser Doppelfäden fallen mit den der Körperdiagonalen zusammen und die Verbindungsgeraden der beiden aktiven Atome liegen in den Richtungen der Seitendiagonalen,

welche die am dichtesten besetzten Geraden des Gitters sind. Für die Wirkung der beiden Valenzen der Moleküle des Agens ist dieser Umstand günstig. In Fig. 19 ist ein solcher Doppelfaden durch Wiederholung des Buchstabens d an den Atomen des Doppelfadens kenntlich gemacht. Der Doppelfaden entsteht nach Ersatz der Gold-Atome 1, 2 und 3 durch aktive. Diese Art von Doppelfäden verschwindet bei $p = \frac{1}{8}$, denn hier ist der Quotient einfacher Fäden der Eckdiagonalen gleich dem Quotienten bei $p = \frac{2}{8}$. Hieraus ist aber nicht zu schließen, daß die Resistenz der Mischkristalle mit abnehmendem p zwischen $p = \frac{3}{16}$ und $p = \frac{1}{8}$ wieder zunimmt; denn die Zahl der aktiven Moleküle nimmt in diesem Intervall zu, wodurch neue Möglichkeiten ihres Angriffs entstehen, die bei $p = \frac{1}{8}$ den Angriff aller aktiven Moleküle ermöglichen.

Nimmt man also an, daß die Affinitätsvektore der Cu- und Ag-Atome in den Richtungen der Körperdiagonalen durch die Würfelecken liegen, so folgen aus den Atomverteilungen in den Gittern die Resistenzgrenzen g_1 für ein- und zweifache Agentien zu $g_1 = \frac{4}{8}$ und $g_1 = \frac{2}{8}$.

Bei Betrachtung der Molekülverteilungen für $p = \frac{4}{8}$ und $p = \frac{2}{8}$ ist zu ersehen, daß es bei $p = \frac{3}{8}$ keine aktiven Atome gibt, die von Gold-Atomen umstellt und dadurch geschützt sind, während es in den Mischkristallen zwischen $p = \frac{4}{8}$ und $p = \frac{3}{8}$ solche gibt. Ihre Anzahl nimmt von $p = \frac{4}{8}$ bis $p = \frac{3}{8}$ proportional mit p ab. Die Resistenzgrenze g_2, bei der alle Cu- oder Ag-Atome der Wirkung eines einfachen Agens erreichbar sind, ergibt sich also ebenfalls in Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Die Resistenzgrenze g_2 bei der Wirkung eines zweifachen Agens sollte bei $p = \frac{3}{16}$ liegen; auf diese weist auch die Erfahrung hin. Ein Mischkristall mit diesem Goldgehalt wird nämlich durch die Wirkung des zweifachen Agens in Lamellen zerlegt, welche noch Cu- resp. Ag-Atome enthalten. Bei Stellungsänderung dieser Lamellen gelockerten Zusammenhanges werden auch die Richtungen der Affinitätsvektore dieser Atome verändert, wodurch die Moleküle des Agens den Rest von aktiven Atomen verändern können.

Die Resistenzgrenze g_1 der Cu-Au-Mischkristalle bei der Einwirkung von gelösten Silbersalzen liegt bei $p = \frac{1}{8}$ und bei dieser Konzentration liegt auch die Grenze, bis zu der diese Mischkristalle aus einer Lösung von $OsCl_4$ metallisches Os fällen. Wenn bei abnehmendem p der Wert $p = \frac{1}{8}$ überschritten wird, so entstehn vierfache Fäden in den Richtungen der Körperdiagonalen, deren Schnittpunkte mit den Würfelseiten den Ecken eines Ele-

mentar-Quadrates entsprechen. Dadurch ist die Möglichkeit der Fällung von vierwertigen Os-Atomen gegeben. Um die Fällung der einwertigen Ag-Atome mit dem Auftreten vierfacher Fäden in Übereinstimmung zu bringen, hätte man anzunehmen, daß die Fällung des Ag erst dann erfolgen kann, wenn vier Ag-Atome sich gleichzeitig ausscheiden können. Der Grund hierfür wäre wohl darin zu suchen, daß sich bei der Ag-Ausscheidung Kristallisationszentren, bestehend aus je vier Ag-Atomen, bilden müssen, damit die Ausscheidung überhaupt erfolgt.

Der Sauerstoffwirkung verschiedener Oxydationsmittel kommen verschiedene Resistenzgrenzen zu. Der Sauerstoff der stärksten Oxydationsmittel wirkt wie ein einfaches Agens, $g_1 = \frac{4}{8}$, der Sauerstoff aus mittleren Oxydationsmitteln (Vd_2O_5) wirkt mit der Resistenzgrenze $g_1 = \frac{3}{8}$ und der aus schwächeren wie ein zweifaches Agens $g_1 = \frac{2}{8}$. Analog findet man beim Vergleich der Wirkung des Schwefels und des Selens, daß der Schwefel wie ein zweifaches ($g_1 = \frac{2}{8}$), das Selen wie ein einfaches Agens ($g_1 = \frac{4}{8}$) wirkt.

Man könnte diese Verschiedenheit durch Annahme wechselnder Valenz des Sauerstoff-Atoms zu deuten versuchen; damit wäre aber das Auftreten der Resistenzgrenze $g_1 = \frac{3}{8}$ nicht erklärt.

Um die Sauerstoffwirkung von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus zu übersehen, könnte man das Sauerstoffatom aus verschiedenen Oxydationsmitteln als zweiwertig betrachten, und je nach der Stärke des Oxydationsmittels, aus dem das Sauerstoffatom stammt, ihm die Fähigkeit zusprechen, die beschriebenen beiden Schutzstellungen der Au-Atome zum Doppelfaden der Cu-Atome zu überwinden.

Die Sauerstoffatome, die ihre Wirkung nur auf einem Doppelfaden fortpflanzen, dessen Atompaare sich auf Ebenen durch die Körper- und Seitendiagonalen befinden und weder in der ersten noch in der zweiten Art und Weise geschützt sind, haben die Resistenzgrenze $p = \frac{2}{8}$, da bei $p < \frac{2}{8}$ diese Art der Doppelfäden auftritt. Die Sauerstoffatome, welche auf diesen Doppelfäden die Schutzwirkung der zweiten Art überwinden können, haben als Resistenzgrenze $p = \frac{3}{8}$, da bei $p < \frac{3}{8}$ die Doppelfäden mit dieser Schutzwirkung auftreten, und die Sauerstoffatome, die sogar die Schutzwirkung der ersten Art überwinden können, haben ihre Resistenzgrenze bei $p = \frac{4}{8}$, da Doppelfäden mit dieser Schutzwirkung bei $p < \frac{4}{8}$ entstehn.

Die beobachteten Resistenzgrenzen der Cu-Au- und Ag-Au-Mischkristalle können also abgeleitet werden aus der Molekül-

verteilung, die der bestmöglichen, mit der Gittersymmetrie verträglichen Durchmischung beider Molekülarten entspricht. Dazu kommen zwei Annahmen. 1. Die Affinitätsvektore der Cu- oder Ag-Atome liegen in den Richtungen der Körperdiagonalen des Würfels. 2. Bestimmte Stellungen der inaktiven Atome zu den Fäden der Körperdiagonalen schützen die Fäden vor der Wirkung der Agentien.

Die Zahl der Körperdiagonalen beträgt für jedes Atom 4. und da der Affinitätsvektor in jeder Richtung zweimal vorkommen kann, so könnte man an jedem Cu- oder Ag-Atom 8 Affinitätsvektore sich denken. Die Frage, ob diese Maximalzahl der Affinitätsvektore wirklich auftritt, könnte auf Grund von Ätzversuchen an Cu-Au-Mischkristallen, deren Zusammensetzung zwischen den Resistenzgrenzen g_1 und g_2 liegt, entschieden werden. Wenn die 8 Oktaederflächen eines solchen Mischkristalls gleichmäßig angegriffen werden, so wäre die Existenz von 8 Affinitätsvektoren möglich, wenn sich dagegen Unterschiede in der Ätzung verschiedener Oktaederflächen zeigen sollten, so hätte man sich, entsprechend diesen Unterschieden, Vorstellungen über die Größenverhältnisse der 8 Affinitätsvektore zu einander zu machen. Die bei den Plättchen der Cu-Au-Mischkristalle im harten Zustande besonders nach Einwirkung von Schwefelammoniumlösung so deutlich hervortretenden blanken Streifen könnten vielleicht darauf zurückgeführt werden, daß in vier Richtungen der Würfeldiagonalen die Affinitätsvektore diesem Agens gegenüber verschwinden.

Die Körperdiagonalen durch die Würfelecken nehmen in der Reihenfolge der Geraden, geordnet nach der Dichte ihrer Besetzung, den vierten Platz ein. Wenn die Attraktionskräfte der Moleküle im Gitter mit der Dichte der Besetzung abnehmen, so befinden sich die Affinitätsvektore auf Geraden, in deren Richtungen die Attraktionskräfte der Moleküle im Gitter schon ziemlich schwach sind.

Die Übereinstimmung der Resistenzgrenzen mit den beschriebenen Molekülverteilungen macht es wahrscheinlich, daß, wenn auch mehrere Molekülverteilungen existieren sollten, die der Forderung bester, mit der Symmetrie verträglicher Durchmischung entsprechen, die beschriebene Verteilung für jeden p-Wert diejenige ist, welche in den Mischkristallen wirklich vorkommt.

Begründung der Kontinuitätsmethode im Gebiete der konformen Abbildung und Uniformisierung.

(Voranzeige. Zweite Mitteilung)[1]).

Von

Herrn **Paul Koebe**, Jena.

Vorgelegt in der Sitzung vom 9. Dezember 1916.

1) Das Problem der Grenzkreisuniformisierung einer beliebigen reellen oder komplexen algebraischen Kurve (geschlossenen Riemannschen Fläche), sowie der Hauptkreisuniformisierung einer beliebigen reellen algebraischen Kurve, (offenen, mit Begrenzungslinien versehenen Riemannschen Fläche), mit oder ohne vorgegebene Relativverzweigung („Stigmata") gestattet eine Verallgemeinerung, deren vollständige Erledigung durch unser Kontinuitätsbeweisverfahren möglich ist. Diese Verallgemeinerung ergibt sich, wenn man in Bezug auf die den relativen Verzweigungsstellen zugehörenden Umlaufsfaktoren von der Spezialisierung auf die Werte der Form

$$e^{\frac{2\pi i}{n}} \quad [n = 2, 3, 4, \ldots]$$

absieht und vielmehr zuläßt, daß dieselben irgendwelche Zahlen vom absoluten Betrage 1 mit einer Amplitude > 0 und $\leqq \pi$ sind. Neben diesem Verzweigungscharakter wird ferner wieder der Grenzfall logarithmischer Verzweigung mit einer parabolischen Umlaufssubstitution zugelassen. Das zu betrachtende Abbildungsproblem fordert die konforme Abbildung der vorgelegten Riemannschen Fläche auf ein konvexes Grenz-

1) Die erste Mitteilung erschien in Gött. Nachr., 1912.

kreis- bezw. Hauptkreispolygon mit lauter festen Ecken, die im Grenzkreisfalle entweder elliptische Ecken innerhalb des Fundamentalkreises oder parabolische Ecken auf dem Fundamentalkreise sind, im Hauptkreisfalle jedoch (im Sinne der projektiven Deutung) auch hyperbolische Ecken außerhalb des Fundamentalkreises sein können, entsprechend den vorhandenen geschlossenen Begrenzungslinien der abzubildenden Riemannschen Fläche. Die Ecken sind dabei, allgemein zu reden, wie im Uniformisierungsfalle in Zykeln geordnet.

Um das gestellte Abbildungsproblem nach der Kontinuitätsmethode zu lösen, gilt es im besonderen einerseits den Unitätsbeweis zu führen, andererseits die Synthese der zu betrachtenden Polygontypen auszuführen.

Der Unitätsbeweis gelingt durch Übergang zur Differentialgleichung

$$\Delta u \equiv \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = 8e^u,$$

wobei u als der Logarithmus des Flächenvergrößerungsverhältnisses definiert wird, welches dem Übergange von der abzubildenden Riemannschen Fläche auf die aus dem Fundamentalkreise $|\zeta|<1$ hervorgehenden Fläche des konstanten negativen Krümmungsmasses -4 mit dem Linienelement

$$d\sigma = \frac{|d\zeta|}{1-|\zeta|^2}$$

entspricht. Diese Größe u wird an den inneren Ausnahmestellen (— Windungspunkte, unendlich ferne Punkte, relative Verzweigungspunkte —) unendlich in der Form $A\log r$, wobei A nur von den vorgegebenen Verzweigungsexponenten abhängt, an parabolischen Verzweigungsstellen jedoch wie $-2\log r - 2\log|\log r|$. Nach Abzug der erwähnten Unstetigkeiten resultiert in jedem Falle eine an den Ausnahmestellen stetige Funktion. An den regulären Stellen der Begrenzungslinien wird die Funktion u unstetig wie $-2\log\varepsilon$, unter ε den Abstand von der Begrenzungslinie verstanden, und zwar genauer gesagt so, daß nach Abzug dieser Unstetigkeit eine Funktion resultiert, welche auf der Begrenzungslinie den konstanten Wert $-2\log 2$ annimmt. Windungspunkte im Innern und auf der Grenze sowie unendlich ferne Punkte der abzubildenden Fläche lassen sich auf gewöhnliche Punkte durch Anwendung einer Wurzel-Operation zurückführen, wodurch die diesen Punkten als solchen entsprechenden Unstetigkeiten der zu betrachtenden Funktion u in Fortfall gebracht werden können, unter Beachtung

der für die Differentialgleichung $\Delta u = 8e^u$ bestehenden, sinngemäß aufzufassenden Invarianz gegenüber konformer Abbildung.

Der Beweis des Unitätssatzes für unsere Abbildungsaufgabe kommt nun hinaus auf den Nachweis der Unität der Lösung der Differentialgleichung $\Delta u = 8e^u$ unter den angegebenen Grenz- und Unstetigkeitsbedingungen. Sei etwa u' eine zweite Lösung, so wäre $u - u'$ eine allenthalben auf der Riemannschen Fläche stetige Funktion u'', welche längs des ganzen Randes stetig in den Wert Null übergehen würde und an den gewöhnlichen inneren Punkten der Riemannschen Fläche die Eigenschaft besitzen würde, daß $\Delta u'' \gtreqless 0$ ist, je nachdem $u'' \gtreqless 0$ ist. Aus diesen Eigenschaften aber ergibt sich, daß u'' identisch verschwinden muß.

Was nun die andere Frage, nämlich die der direkten Synthese der Grenzkreis- und Hauptkreispolygone anbetrifft, so hat Fricke diese Frage für den Uniformisierungsfall, in welchem die Winkelsumme eines jeden Eckenzyklus ein genauer Teil von 2π ist und daher die sukzessive Reproduktion der Polygone zu einer schlichten Bedeckung der Fläche des Fundamentalkreises (Einheitskreises) führt, vollständig erledigt auf der Grundlage der Theorie seiner Normalpolygone. Sie läßt sich jedoch, wie ich mich überzeugt habe, auch unabhängig von der Theorie der Normalpolygone in einer auch unsern allgemeineren Fall erfassenden Weise begründen.

Indem man auf diese Weise durch die Kontinuitätsmethode zur Lösung unseres eben bezeichneten, das Uniformisierungsproblem als Spezialfall enthaltenden Abbildungsproblems gelangt, ist damit nun aber auch zugleich ein Nachweis der Existenz der Lösung der Differentialgleichung $\Delta u = 8e^u$, die den vorgeschriebenen Grenz- und Unstetigkeitsbedingungen genügt, geliefert[1]), ein Nachweis, bei welchem übrigens nur rein funktionentheoretische Hilfsmittel zur Anwendung zu gelangen brauchen und insbesondere auch der Integralbegriff vermieden werden kann.

2) Am Schlusse meiner erwähnten Voranzeige (erste Mitteilung) habe ich auf eine Erweiterung des Parallelschlitz-Theorems hingewiesen, deren vollständige Behandlung mit Hilfe

1) Mit diesem Integrationsproblem hat sich mit besonderer Bezugnahme auf den Uniformisierungsfall neuerdings auch Herr L. Bieberbach beschäftigt. S. dessen Abhandlung: „$\Delta u = e^u$ und die automorphen Funktionen“ in Math. Ann. Bd. 77 (1916), wo auch die Literatur (Schwarz, Picard, Poincaré) zusammengestellt ist.

unserer Kontinuitätsmethode möglich ist. Die Erweiterung bestand darin, daß an Stelle einer für alle Schlitze festen Richtung jetzt für jeden Schlitz eine besondere Richtung vorgeschrieben wird. Dieses Theorem ist nun seinerseits noch verallgemeinerungsfähig; und ich will hier nur eine dieser Verallgemeinerungen mitteilen.

Wir denken uns einen mehrfach zusammenhängenden schlichten Bereich B gegeben, der den unendlich fernen Punkt in seinem Innern enthält. Auf den Begrenzungslinien des Bereichs B sind je eine endliche Anzahl von Punkten markiert, ν_α auf der α-ten Begrenzungslinie. Nunmehr wird jeder Begrenzungslinie L_α ein von ν_α verschiedenen, durch einen Punkt gehenden Geraden gebildeter Richtstern zugeordnet, wobei die einzelnen Geraden, entsprechend der zyklischen Anordnung, den verschiedenen Teilen der betreffenden Begrenzungslinie zugewiesen werden. Alsdann ist es wiederum auf eine und nur eine Weise möglich eine entsprechende Abbildung des gegebenen Bereichs auf einen schlichten Schlitzbereich herzustellen, bei welchem der einzelnen Begrenzungslinie ein sternförmiges Schlitzsystem entspricht. Das α-te Schlitzsystem wird von Schlitzen gebildet, von denen gewisse $\nu_\alpha - 1$ von ein und demselben Punkte ausgehen, während der letzte, nicht vorausbestimmbare, im allgemeinen durch den erwähnten Punkt hindurch geht, ausnahmsweise aber auch dies nicht zu tun braucht, in welchem Falle dann der Bereich in dem erwähnten Punkte einen überstumpfen Winkel bekommt [1]).

1) Wegen der näheren Ausführung verweise ich auf die Abhandlung IV der Serie „Abhandlungen zur Theorie der konformen Abbildung“ (H. A. Schwarz zu seinem 50-jährigen Doktorjubiläum am 6. August 1914 zugeeignet) (Crelles Journal Bd. 145 u. 147, Acta Math. Bd. 140 u. s. w.).

Über die zehn allgemeinen Integrale der klassischen Mechanik.

Von

F. Engel in Gießen.

(Aus einem Briefe an Herrn F. Klein.)

Vorgelegt in der Sitzung vom 11. November 1916 durch Herrn F. Klein.

Bei unsrer letzten Besprechung machten Sie mich auf eine Arbeit von Herglotz[1]) aufmerksam. Dieser betrachtet ein mechanisches Problem, das die zehngliedrige Lorentzsche Gruppe gestattet und leitet ganz im Sinne von Lie aus den zehn infinitesimalen Transformationen der Gruppe die zehn bekannten Integrale des Problems ab. Sie bemerkten sodann, daß man aus diesen Integralen die zehn bekannten Integrale des gewöhnlichen n-Körperproblems gewinnt, wenn man zur Grenze übergeht und die Lichtgeschwindigkeit unendlich werden läßt. Sie wünschten nun noch zu wissen, wie man im Sinne von Lie die letzteren Integrale aus den infinitesimalen Transformationen der zehngliedrigen Gruppe gewinnt, die zum n-Körperprobleme gehört und die, unglücklich genug, als die Galileische Gruppe bezeichnet wird. Es handelt sich dabei allerdings nur um das Integral der lebendigen Kraft und um die zweiten Schwerpunktsintegrale, denn bei den ersten Schwerpunktsintegralen und bei den Flächensätzen liegt die Sache auf der Hand.

Um Ihrem Wunsche so nachzukommen, daß ich auch den Fernerstehenden verständlich werde, muß ich Einiges über die Liesche Theorie vorausschicken.

1) „Mechanik des deformierbaren Körpers vom Standpunkte der Relativitätstheorie", Ann. d. Physik (4), Bd. 36, 1911, S. 493—533, vgl. besonders § 9, S. 511.

Die Integration der kanonischen Differentialgleichung:

$$(1) \qquad H(x_1, \ldots, x_n, p_1, \ldots, p_n) = \text{const.}$$

ist gleichbedeutend mit der der linearen partiellen Differentialgleichung:

$$(2) \qquad (Hf) = \sum_i^{1 \ldots n} \left(H_{p_i} \frac{\partial f}{\partial x_i} - H_{x_i} \frac{\partial f}{\partial p_i} \right) = 0$$

oder mit der des simultanen Systems:

$$(3) \qquad \frac{dx_i}{d\lambda} = H_{p_i}, \quad \frac{dp_i}{d\lambda} = -H_{x_i} \; (i = 1, \ldots, n),$$

wo λ eine Hülfsveränderliche ist. Nach Lie ist aber jedes Integral von $H = \text{const.}$, das heißt jede Lösung Φ von $(Hf) = 0$ zugleich die charakteristische Funktion einer infinitesimalen Transformation:

$$(4) \qquad \delta x_i = \Phi_{p_i} . \delta t, \quad \delta p_i = -\Phi_{x_i} . \delta t \; (i = 1, \ldots, n),$$

bei der die Gleichung $H = \text{const.}$ invariant bleibt, denn es ist ja:

$$\delta H = \sum_i^{1 \ldots n} (\Phi_{p_i} H_{x_i} - \Phi_{x_i} H_{p_i}) \, \delta t = (\Phi H) \, \delta t \equiv 0.$$

Diese infinitesimale Transformation ist eine sogenannte Berührungstransformation in den x, p und ist durch die Eigenschaft gekennzeichnet, daß

$$\delta \sum_i^{1 \ldots n} p_i dx_i = \sum_i^{1 \ldots n} (\delta p_i \, dx_i + p_i \, d \, \delta x_i) = d \left(\sum_i^{1 \ldots n} p_i H_{p_i} - H \right) . \delta t$$

wird, also gleich einem vollständigen Differential. Lie stellt sie durch das Symbol

$$\frac{\delta f}{\delta t} = (\Phi f) = \sum_i^{1 \ldots n} \left(\Phi_{p_i} \frac{\partial f}{\partial x_i} - \Phi_{x_i} \frac{\partial f}{\partial p_i} \right)$$

dar. Ist umgekehrt Φ die charakteristische Funktion einer infinitesimalen Berührungstransformation, bei der die Gleichung $H = \text{const.}$ invariant bleibt, ist also $(\Phi H) \equiv 0$, so ist $\Phi = \text{const.}$ ein Integral von $H = \text{const.}$

Nun sind die Differentialgleichungen des n-Körperproblems:

$$\frac{dx_i}{dt} = \dot{x}_i, \qquad \frac{dy_i}{dt} = \dot{y}_i, \qquad \frac{dz_i}{dt} = \dot{z}_i,$$

$$m_i \frac{d\dot{x}_i}{dt} = U_{x_i}, \quad m_i \frac{d\dot{y}_i}{dt} = U_{y_i}, \quad m_i \frac{d\dot{z}_i}{dt} = U_{z_i}$$

$$(i = 1, \ldots, n),$$

wo U eine bekannte Funktion der Koordinatendifferenzen $x_i - x_k$, $y_i - y_k$, $z_i - z_k$ ist, die sich bei Drehung des Koordinatensystems nicht ändert, und diese Gleichungen bringt man auf die kanonische Form, indem man an Stelle der $\dot{x}_i$, $\dot{y}_i$, $\dot{z}_i$ die Größen:

$$m_i \dot{x} = p_i, \quad m_i \dot{y}_i = q_i, \quad m_i \dot{z} = r_i$$

einführt und

$$H = \tfrac{1}{2} \sum_{i}^{1 \dots n} \frac{p_i^2 + q_i^2 + r_i^2}{m_i} - U$$

setzt. Dann wird nämlich:

$$(5) \quad \begin{cases} \dfrac{dx_i}{dt} = H_{p_i}, & \dfrac{dy_i}{dt} = H_{q_i}, & \dfrac{dz_i}{dt} = H_{r_i} \\ \dfrac{dp_i}{dt} = -H_{x_i}, & \dfrac{dq_i}{dt} = -H_{y_i}, & \dfrac{dr_i}{dt} = -H_{z_i} \end{cases}$$

und $H = \text{const.}$ ist die kanonische Differentialgleichung des Problems.

Die zehn infinitesimalen Transformationen der zugehörigen Gruppe G sind außer den euklidischen Bewegungen, deren Lie sche Symbole lauten:

$$\frac{\partial f}{\partial x}, \quad \frac{\partial f}{\partial y}, \quad \frac{\partial f}{\partial z}, \quad y\frac{\partial f}{\partial x} - x\frac{\partial f}{\partial y}, \quad z\frac{\partial f}{\partial y} - y\frac{\partial f}{\partial z}, \quad x\frac{\partial f}{\partial z} - z\frac{\partial f}{\partial x}$$

noch die folgenden vier:

$$\frac{\partial f}{\partial t}, \quad t\frac{\partial f}{\partial x}, \quad t\frac{\partial f}{\partial y}, \quad t\frac{\partial f}{\partial z},$$

bei denen die Zeit um eine Konstante und die Koordinaten x, y, z um der Zeit proportionale Glieder geändert werden. In vier dieser Transformationen kommt die Zeit t mit vor, die in dem kanonischen Systeme (5) als unabhängige Veränderliche benutzt wird, während doch bei den Lie schen Betrachtungen über kanonische Systeme und infinitesimale Transformationen die unabhängige Veränderliche des kanonischen Systems blos eine Hülfsveränderliche ist, die von der infinitesimalen Transformation gar nicht transformiert wird.

Demgemäß ersetzen wir in (5) die Zeit t durch eine Hülfsveränderliche τ, die durch: $\dfrac{dt}{d\tau} = 1$ definiert ist. Indem wir dann dem t eine kanonische Veränderliche p zuordnen, die ihm ebenso entspricht wie z. B. p_i dem x_i, ersetzen wir (5) durch:

$$(5') \quad \begin{cases} \dfrac{dx_i}{d\tau} = H_{p_i}, & \dfrac{dy_i}{d\tau} = H_{q_i}, & \dfrac{dz_i}{d\tau} = H_{r_i}, & \dfrac{dt}{d\tau} = 1 \\ \dfrac{dp_i}{d\tau} = -H_{x_i}, & \dfrac{dq_i}{d\tau} = -H_{y_i}, & \dfrac{dr_i}{d\tau} = -H_{z_i}, & \dfrac{dp}{d\tau} = 0. \end{cases}$$

Da H von t frei ist, haben wir wieder ein kanonisches System, aber die zu (5') gehörige partielle Differentialgleichung ist jetzt nicht mehr: $H = \text{const.}$ sondern:

$$(6) \qquad H + p = \text{const.}$$

Die infinitesimalen Berührungstransformationen, die in Betracht kommen, sehen so aus:

$$(\Phi f) = \sum_i^{1 \ldots n} \left(\Phi_{p_i} \frac{\partial f}{\partial x_i} + \Phi_{q_i} \frac{\partial f}{\partial y_i} + \Phi_{r_i} \frac{\partial f}{\partial z_i} \right) + \Phi_p \frac{\partial f}{\partial t} - \\ - \sum_i^{1 \ldots n} \left(\Phi_{x_i} \frac{\partial f}{\partial p_i} + \Phi_{y_i} \frac{\partial f}{\partial q_i} + \Phi_{z_i} \frac{\partial f}{\partial r_i} \right) - \Phi_t \frac{\partial f}{\partial p};$$

zur charakteristischen Funktion Φ haben sie eine beliebige Funktion der x_i, y_i, z_i, p_i, q_i, r_i, t und p und sind dadurch definiert, daß sie den Pfaffschen Ausdruck

$$(7) \qquad \sum_i^{1 \ldots n} (p_i\, dx_i + q_i\, dy_i + r_i\, dz_i) + p\, dt$$

bis auf ein additives vollständiges Differential invariant lassen.

Die infinitesimalen Transformationen unsrer zehngliedrigen Gruppe G bestimmen nun zunächst nur, wie x_i, y_i, z_i und t transformiert werden. Wir müssen sie daher, um sie als infinitesimale Berührungstransformationen verwerten zu können, erweitern, indem wir aus den Zuwachsen der x_i, y_i, z_i, t die von p_i, q_i, r_i und p berechnen. Wegen: $p_i = m_i \dfrac{dx_i}{dt}$ wird:

$$\delta p_i = m_i \frac{dt.d\delta x_i - dx_i d\delta t}{dt^2} = m_i \frac{d\delta x_i}{dt} - p_i \frac{d\delta t}{dt}$$

und in ähnlicher Weise erhalten wir δq_i, δr_i. Zur Bestimmung von δp haben wir dann noch die Gleichung $\delta(H+p) = 0$ zu bilden. Als Kontrolle dient schließlich, daß die gefundenen Zuwachse durch die partiellen Ableitungen einer charakteristischen Funktion ausdrückbar sein müssen.

So ist zum Beispiel bei der Translation $\dfrac{\partial f}{\partial x}$:

$$\delta x_i = \delta\lambda, \quad \delta y_i = 0, \quad \delta z_i = 0, \quad \delta t = 0,$$

wo $\delta\lambda$ eine unendlich kleine Konstante bezeichnet, also wird:

$$\delta p_i = \delta q_i = \delta r_i = 0, \quad \delta p = 0.$$

Die zugehörige charakteristische Funktion ist:

$$\sum_i^{1 \dots n} p_i,$$

die gleich Constans gesetzt ein Schwerpunktsintegral liefert. Ebenso ergibt die Drehung: $x\frac{\partial f}{\partial y} - y\frac{\partial f}{\partial x}$ das Flächenintegral:

$$\sum_i^{1 \dots n} (x_i q_i - y_i p_i) = \text{const.}$$

Für die infinitesimale Transformation $\frac{\partial f}{\partial t}$ ist:

$$\delta x_i = \delta y_i = \delta z_i = 0, \quad \delta t = \delta\lambda,$$

mithin:

$$\delta p_i = \delta q_i = \delta r_i = 0, \quad \delta p = 0.$$

Die charakteristische Funktion lautet: p und liefert das Integral: $p = \text{const.}$, das sofort das Integral $H = \text{const.}$ der lebendigen Kraft ergibt.

Endlich ist für die Transformation $t\frac{\partial f}{\partial x}$:

$$\delta x_i = t\,\delta\lambda, \quad \delta y_i = \delta z_i = 0, \quad \delta t = 0,$$

mithin:

$$\delta p_i = m_i \delta\lambda, \quad \delta q_i = \delta r_i = 0, \quad \delta p = -\sum_\mu^{1 \dots n} p_u . \delta\lambda,$$

also die charakteristische Funktion:

$$\Phi = t \sum_i^{1 \dots n} p_i - \sum_i^{1 \dots n} m_i x_i.$$

Wirklich ist auch $\Phi = \text{const.}$ ein Integral: man erhält es durch Verbindung des Schwerpunktsintegrals: $\sum p_i = \text{const.}$ mit der daraus durch Quadratur entstehenden Integralgleichung:

$$\sum m_i x_i = \text{Const.}\, t + \text{Const.},$$

die so, wie sie vorliegt, nicht die gewöhnliche Form eines Integrals der Gleichung: $H + p = \text{const.}$ hat.

Noch bemerke ich, daß für die letzte charakteristische Funktion Φ die Gleichung gilt:

$$(H\Phi) = -\sum_{i}^{1\ldots n} p_i.$$

Hierin liegt, daß das Integral $H = \text{const.}$ der lebendigen Kraft, wenn man die infinitesimalen Transformationen

$$t\frac{\partial f}{\partial x},\quad t\frac{\partial f}{\partial y},\quad t\frac{\partial f}{\partial z}$$

hinzunimmt, die drei ersten Flächenintegrale nach sich zieht. Das stimmt mit dem von Ignaz Schütz in den Göttinger Nachrichten von 1897, S. 110—123 ausgesprochenen „Prinzipe der absoluten Erhaltung der Energie".

Ich kann nicht umhin, zum Schlusse noch hervorzuheben, daß mir die hiermit gewonnene Auffassung der Integrale des n-Körperproblems unsre Einsicht in den ganzen Zusammenhang der Dinge wesentlich zu fördern scheint. So lange man sich auf die Gruppe der Euklidischen Bewegungen beschränkte, erschienen auch vom Lieschen Standpunkte aus das Integral der lebendigen Kraft und die zweiten Schwerpunktsintegrale wie vom Himmel gefallen. Merkwürdig, daß zur Erlangung dieser Einsicht der Umweg über die Lorentzsche Gruppe gemacht werden mußte.

Über die Koeffizientensumme einer beschränkten Potenzreihe.

Von

Harald Bohr in Kopenhagen.

Vorgelegt in der Sitzung vom 11. November 1916 durch Herrn Landau.

Einleitung.

Es sei

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n$$

im Einheitskreise $|x| < 1$ regulär, und es werde

$$s_n = \sum_{\nu=0}^{n} a_\nu$$

gesetzt. Es bezeichne G_n, bei festem n, die obere Grenze von $|s_n|$ für alle im Einheitskreise $|x| < 1$ regulären Funktionen $f(x)$, die der Bedingung $|f(x)| < 1$ für $|x| < 1$ genügen. Durch eine sinnreiche Methode ist es bekanntlich Landau[1]) gelungen, für jedes $n \geqq 1$[2]) die Zahl G_n zu bestimmen, und zwar mit dem Ergebnis

$$G_n = \sum_{\nu=0}^{n} \binom{-\frac{1}{2}}{\nu}^2 = 1 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4}\right)^2 + \cdots + \left(\frac{1 \cdot 3 \ldots (2n-1)}{2 \cdot 4 \ldots 2n}\right)^2.$$

Hiernach ist, wie mit Hilfe der Stirlingschen Formel unmittelbar zu beweisen ist[3]),

---

1) Vergl. z. B. das schöne Buch von Landau: Darstellung und Begründung einiger neuerer Ergebnisse der Funktionentheorie. 110 S. Berlin 1916, worauf ich betreffs der Literatur verweise.

2) Für $n = 0$ ist offenbar $G_n = 1$.

3) Landau l. c. S. 22—23.

$$G_n \sim \frac{1}{\pi} \log n,$$

d. h. es ist

$$\lim_{n=\infty} \frac{G_n}{\log n} = \frac{1}{\pi}.$$

Wir wenden uns nun zu einer wesentlich andererartigen Fragestellung, nämlich der folgenden: Was läßt sich bei einer festen für $|x|<1$ regulären und beschränkten Funktion $f(x)$ über die „Maximalgrößenordnung" der Koeffizientensumme s_n bei wachsendem n aussagen? Das erste und wichtigste hierhergehörige Problem, nämlich die Frage, ob die Zahl $|s_n|$ bei jedem festen $f(x)$ eine beschränkte Funktion von n ist oder nicht, ist bekanntlich von Fejér[1]) gelöst worden, und zwar mit dem Resultate, daß $|s_n|$ bei festem $f(x)$ nicht beschränkt zu sein braucht. — Durch einen Blick auf die Methode[2]), mittels welcher Fejér eine im Einheitskreise $|x|<1$ reguläre und beschränkte Funktion $f(x)$ mit nicht beschränkten $|s_n|$ konstruiert hat, ersieht man sofort, daß diese Methode nicht nur zum Existenzbeweis einer solchen Funktion $f(x)$ angewendet werden kann, sondern sogar imstande ist, das folgende genauere Resultat zu liefern: Es sei $\psi(n)$ eine beliebige positive Funktion von n, die $= o(\log n)$ ist, d. h. die der Bedingung $\lim_{n=\infty} \frac{\psi(n)}{\log n} = 0$ genügt. Dann gibt es zu diesem $\psi(n)$ eine im Einheitskreise $|x|<1$ reguläre und beschränkte Funktion $f(x)$ derart, daß die Ungleichung

$$|s_n| > \psi(n)$$

für unendlich viele n erfüllt ist. — Die Fejérsche Methode erlaubt dagegen nicht, zu entscheiden, ob es eine für $|x|<1$ reguläre und beschränkte Funktion $f(x)$ derart gibt, daß

$$\limsup_{n=\infty} \frac{|s_n|}{\log n} > 0$$

ist, oder anders ausgedrückt, ob die (z. B. aus dem Landauschen Resultate $G_n \sim \frac{1}{\pi} \log n$ unmittelbar folgende) Relation $s_n = O(\log n)$ für jede feste im Einheitskreise $|x|<1$ reguläre und beschränkte Funktion $f(x)$ durch die schärfere Relation $s_n = o(\log n)$ ersetzt

1) Vergl. z. B. Landau, l. c. S. 8 und S. 23—25.
2) Siehe Landau, l. c. S. 24—25.

werden kann. Wie Landau in seinem Buche hervorhebt[1]), ist diese letzte Frage bisher ungelöst.

Der Zweck dieser Abhandlung ist die Erledigung dieses Problems. Es wird sich das Resultat ergeben, daß die Relation $s_n = o(\log n)$ nicht für jede feste im Einheitskreise reguläre und beschränkte Funktion gilt, mit anderen Worten:

Es existiert eine für $|x|<1$ reguläre und beschränkte Funktion $f(x)$, für die

$$\limsup_{n=\infty} \frac{|s_n|}{\log n} > 0$$

ist.

Wegen $G_n \sim \frac{1}{\pi} \log n$ ist dieser Satz offenbar mit dem folgenden identisch:

Es gibt eine positive absolute Konstante c derart, daß bei passender Wahl einer für $|x|<1$ regulären Funktion $f(x)$ mit $|f(x)|<1$ für $|x|<1$ die Ungleichung

$$|s_n| \geq c \cdot G_n$$

für unendlich viele n erfüllt ist.

Ich werde übrigens ein wesentlich genaueres Resultat ableiten, nämlich gleichzeitig die obere Grenze C aller absoluten Konstanten c im Sinne des letzten Satzes bestimmen. Nach dem (für alle $f(x)$ und alle n gültigen) Satze $|s_n| \leqq G_n$ folgt sofort, daß $C \leqq 1$ ist. Ich werde beweisen, daß C tatsächlich $= 1$ ist, d. h. ich werde den folgenden Satz beweisen:

Hauptsatz: Zu jedem $0<\lambda<1$ gibt es eine für $|x|<1$ reguläre Funktion $f(x)$ mit $|f(x)|<1$ für $|x|<1$ derart, daß die Ungleichung

$$|s_n| > (1-\lambda)\, G_n$$

für unendlich viele n besteht.

Bei dem Beweis dieses Satzes wird eine bei der Landauschen Bestimmung von G_n auftretende, von Landau herrührende Darstellungsformel für s_n sowie eine von Landau eingeführte Hilfsfunktion $f_n(x)$ eine fundamentale Rolle spielen; ich werde daher in § 1 die Landausche Bestimmung von G_n reproduzieren. In § 2 werde ich einige Hilfsbetrachtungen vorausschicken, die für den Beweis des Hauptsatzes in § 3 erforderlich sind.

1) Landau, l. c. S. 9.

§ 1.

Die Landausche obere Grenze von $|s_n|$ [1].

Die Landausche Darstellungsformel der Koeffizientensumme: Es werde

$$P_n(x) = \sum_{\nu=0}^{n} \binom{-\frac{1}{2}}{\nu} (-x)^\nu = 1 + \frac{1}{2}x + \frac{1.3}{2.4}x^2 + \cdots + \frac{1.3\ldots(2n-1)}{2.4\ldots 2n}x^n$$

und

$$Q_n(x) = \frac{1}{x^{n+1}}(P_n(x))^2$$

gesetzt. Dann gilt für jede im Einheitskreise $|x|<1$ reguläre Funktion $f(x)$ die Formel

$$s_n = \frac{1}{2\pi i}\int Q_n(x) f(x)\, dx,$$

wobei das Integral über einen (beliebigen) Kreis $|x| = r$ mit $0<r<1$ zu erstrecken ist.

Die Richtigkeit dieser Formel folgt sofort daraus, daß $(P_n(x))^2$ ein mit $1+x+\cdots+x^n$ beginnendes Polynom

$$1+x+\cdots+x^n+b_{n+1}x^{n+1}+\cdots+b_{n+k}x^{n+k}$$

ist, also der Faktor $Q_n(x)$ von der Form

$$Q_n(x) = \frac{1}{x}+\frac{1}{x^2}+\cdots+\frac{1}{x^{n+1}}+b_{n+1}+\cdots+b_{n+k}x^{k-1}$$

ist.

Hilfssatz: Die Nullstellen des obigen Polynoms $P_n(x)$ liegen sämtlich außerhalb des Einheitskreises $|x| = 1$.

Denn nach einem leicht beweisbaren Satz von Kakeya [2] hat eine Gleichung

$$P(x) = c_0 + c_1 x + \cdots + c_n x^n = 0$$

mit $c_0 > c_1 > \ldots > c_n > 0$ alle ihre Wurzeln absolut >1.

Satz von Landau: Für die Menge aller $f(x)$, die im Kreise $|x|<1$ regulär und absolut <1 sind, hat bei festem $n \geqq 1$ die obere Grenze von $|s_n| = |a_0+\cdots+a_n|$ den Wert

$$1+\left(\frac{1}{2}\right)^2+\left(\frac{1.3}{2.4}\right)^2+\cdots+\left(\frac{1.3\ldots(2n-1)}{2.4\ldots 2n}\right)^2 = G_n.$$

1) Der Inhalt dieses Paragraphen ist dem Landauschen Buche S. 20—23 entnommen.

2) Vergl. Landau l. c. S. 20.

Beweis: 1) Es sei $f(x)$ für $|x|<1$ regulär und absolut <1. Aus der Formel

$$s_n = \frac{1}{2\pi i}\int_{|x|=r} Q_n(x) f(x)\, dx \qquad (0<r<1)$$

folgt sofort, $x = re^{i\varphi}$ gesetzt,

$$|s_n| < \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} |Q_n(x)|\, r d\varphi = \frac{1}{2\pi r^n}\int_0^{2\pi} |P_n(x)|^2\, d\varphi =$$

$$\frac{1}{r^n}\sum_{\nu=0}^{n}\binom{-\frac{1}{2}}{\nu}^2 r^{2\nu}$$

also, da die linke Seite von r frei ist,

$$|s_n| \leqq \sum_{\nu=0}^{n}\binom{-\frac{1}{2}}{\nu}^2 = \sum_{\nu=0}^{n}\left(\frac{1\cdot 3\ldots(2\nu-1)}{2\cdot 4\ldots 2\nu}\right)^2 = G_n.$$

2) Ich werde (stets nach Landau) beweisen: Es existiert eine für $|x|<1$ (übrigens sogar für $|x|\leqq 1$) reguläre Funktion $f_n(x)$ derart, daß $|f_n(x|<1$ für $|x|<1$ (also $|f_n(x)|\leqq 1$ für $|x|\leqq 1$) und

$$s_n = \sum_{\nu=0}^{n}\binom{-\frac{1}{2}}{\nu}^2 = G_n$$

ist. Um die Idee des Beweises deutlich hervortreten zu lassen, sei die folgende Bemerkung vorausgeschickt: Damit eine für $|x|\leqq 1$ reguläre Funktion $f_n(x)$ die Bedingungen $s_n = G_n$ und $|f_n(x)|<1$ für $|x|<1$, d. h. (weil $f_n(x)$, wegen $G_n>1$, nicht konstant sein kann) $|f_n(x)|\leqq 1$ für $|x|\leqq 1$ erfüllt, ist es offenbar, auf Grund der beiden Formeln

$$s_n = \frac{1}{2\pi i}\int_{|x|=1} Q_n(x) f_n(x)\, dx = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} Q_n\left(e^{i\varphi}\right) f_n\left(e^{i\varphi}\right) e^{i\varphi}\, d\varphi$$

und

$$G_n = \frac{1}{2\pi}\int_{|x|=1} |Q_n(x)|\cdot|dx| = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \left|Q_n\left(e^{i\varphi}\right)\right| d\varphi,$$

notwendig und hinreichend, daß erstens $|f_n(x)| = 1$ für $|x| = 1$ und zweitens $Q_n\left(e^{i\varphi}\right) f_n\left(e^{i\varphi}\right) e^{i\varphi} = \left|Q_n\left(e^{i\varphi}\right)\right|$ ist, also daß auf dem ganzen Einheitskreise $|x| = 1$ der absolute Wert von $f_n(x)$ gleich 1 ist und das Produkt der Funktion $f_n(x) = f_n\left(e^{i\varphi}\right)$ mit der Funktion $x\cdot Q_n(x) = e^{i\varphi} Q_n\left(e^{i\varphi}\right) = \Phi_n(\varphi)$ die Amplitude 0 besitzt. Eine solche für $|x|\leqq 1$ reguläre Funktion $f_n(x)$ existiert aber und ist durch den Ausdruck

$$f_n(x) = \frac{x^n P_n\left(\frac{1}{x}\right)}{P_n(x)} = \frac{\frac{1.3\ldots(2n-1)}{2.4\ldots 2n} + \cdots + \frac{1}{2}x^{n-1} + x^n}{1 + \frac{1}{2}x + \cdots + \frac{1.3\ldots(2n-1)}{2.4\ldots 2n}x^n}$$

gegeben; denn es ist ja für $|x| = 1$ einerseits

$$|f_n(x)| = \frac{\left|P_n\left(\frac{1}{x}\right)\right|}{|P_n(x)|} = \frac{|P_n(e^{-i\varphi})|}{|P_n(e^{i\varphi})|} = 1,$$

während andererseits für $|x| = 1$

$$x \cdot Q_n(x) \cdot f_n(x) = x\frac{(P_n(x))^2}{x^{n+1}} \frac{x^n P_n\left(\frac{1}{x}\right)}{P_n(x)} = P_n(x) \cdot P_n\left(\frac{1}{x}\right) = |P_n(x)|^2 = |Q_n(x)|$$

ist. Für dies $f_n(x)$ ist also $s_n = G_n$, womit der Satz bewiesen ist.

§ 2.

Beweis einiger Hilfssätze.

Es seien durchweg im Folgenden (wie in § 1) mit $P_n(x)$, $Q_n(x)$, $\Phi_n(\varphi)$ und $f_n(x)$ die vier Funktionen

$$P_n(x) = \sum_{\nu=0}^{n} \binom{-\frac{1}{2}}{\nu}(-x)^\nu \qquad (\text{für } |x| \leqq 1),$$

$$Q_n(x) = \frac{1}{x^{n+1}}(P_n(x))^2 \qquad (\text{für } 0 < |x| < 1),$$

$$\Phi_n(\varphi) = e^{i\varphi} Q_n(e^{i\varphi}) \qquad (\text{für alle reellen } \varphi),$$

$$f_n(x) = \frac{x_n P_n\left(\frac{1}{x}\right)}{P_n(x)} \qquad (\text{für } |x| \leqq 1)$$

bezeichnet. Dann ist speziell $|f_n(e^{i\varphi})| = 1$ und $\Phi_n(\varphi) f_n(e^{i\varphi}) = |\Phi_n(\varphi)|$ für $0 \leqq \varphi < 2\pi$, sowie

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \Phi_n(\varphi) f_n(e^{i\varphi})\, d\varphi = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} |\Phi_n(\varphi)|\, d\varphi = G_n,$$

wo G_n die Landausche Zahl

$$1 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 + \cdots + \left(\frac{1.3\ldots(2n-1)}{2.4\ldots 2n}\right)^2$$

bezeichnet. Es sei ferner durchweg λ eine feste Zahl im Intervalle $0<\lambda<1$, nämlich die im Hauptsatze auftretende Zahl.

Hilfssatz 1: Es sei δ eine beliebige Zahl im Intervalle $0<\delta<\pi$. Dann gilt für alle hinreichend großen n, d. h. für $n>N=N(\delta,\lambda)$, die Ungleichung

$$\frac{1}{2\pi}\int_{\delta}^{2\pi-\delta}|\Phi_n(\varphi)|\,d\varphi<\frac{\lambda}{50}\cdot G_n,$$

also $\left(\text{wegen } \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}|\Phi_n(\varphi)|\,d\varphi=G_n\right)$

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\delta}^{\delta}|\Phi_n(\varphi)|\,d\varphi>\left(1-\frac{\lambda}{50}\right).G_n.$$

Beweis: Es konvergiert auf dem Bogen $\delta\leqq\varphi\leqq 2\pi-\delta$ des Einheitskreises $x=e^{i\varphi}$ die Potenzreihe

$$P(x)=\sum_{\nu=0}^{\infty}\binom{-\frac{1}{2}}{\nu}(-x)^{\nu}$$

gleichmäßig gegen die Funktion $(1-x)^{-\frac{1}{2}}$, d. h. es konvergiert dort die Funktion $P_n(x)$ für $n\to\infty$ gleichmäßig gegen $(1-x)^{-\frac{1}{2}}$. Folglich konvergiert auf demselben Bogen die Funktion

$$|\Phi_n(\varphi)|=|Q_n(x)|=|P_n(x)|^2$$

gleichmäßig gegen $\frac{1}{|1-x|}$. Hieraus folgt aber sofort, daß für alle hinreichend großen n, d. h. für $n>N_0(\delta)$,

$$\frac{1}{2\pi}\int_{\delta}^{2\pi-\delta}|\Phi_n(\varphi)|\,d\varphi<\frac{1}{\pi}\int_{\delta}^{2\pi-\delta}\frac{d\varphi}{|1-e^{i\varphi}|}=K$$

ist, wo K nur von δ abhängt, also (wegen $G_n\to\infty$), daß für $n>N(>N_0)$

$$\frac{1}{2\pi}\int_{\delta}^{2\pi-\delta}|\Phi_n(\varphi)|\,d\varphi<\frac{\lambda}{50}G_n$$

ist.

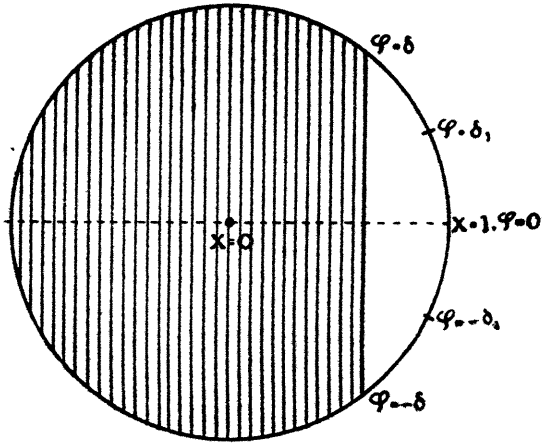
Hilfssatz 2: Es sei N eine beliebige positive ganze Zahl, und $0<\delta\leqq\pi$, $0<\varepsilon<\frac{1}{2}$ beliebig gegeben. Dann gibt es dazu ein ganzes $n>N$ und eine für $|x|\leqq 1$ reguläre Funktion $g(x)$ mit den folgenden Eigenschaften:

1) $$\frac{1}{2\pi}\int_{-\delta}^{\delta}|\Phi_n(\varphi)|\,d\varphi > \left(1-\frac{\lambda}{50}\right)G_n$$

oder (was damit gleichbedeutend ist)

2) $$\frac{1}{2\pi}\int_{\delta}^{2\pi-\delta}|\Phi_n(\varphi)|\,d\varphi < \frac{\lambda}{50}\,G_n.$$

$$|g(x)| \leqq 1-\frac{\lambda}{7} \quad \text{für } |x| \leqq 1.$$



Figur 1.

3) $|g(x)| < \varepsilon$ in demjenigen Teil des Einheitskreises $|x| \leqq 1$, für den $\Re(x) \leqq \cos\delta$ [1]) ist (siehe Figur 1).

4) $$\frac{1}{2\pi}\left|\int_{-\delta}^{\delta}\Phi_n(\varphi)\,g\left(e^{i\varphi}\right)d\varphi\right| > \left(1-\frac{\lambda}{3}\right)G_n.$$

Beweis: Ich bestimme zunächst eine positive Zahl $m = m(\delta, \varepsilon)$ so, daß $e^{m(\cos\delta - 1)} < \varepsilon$ ist, also die Funktion $e^{m(x-1)}$ im Gebiete $|x| \leqq 1$, $\Re(x) \leqq \cos\delta$ absolut $< \varepsilon$ ist. Danach bestimme ich (was offenbar, da $e^{m(x-1)} = 1$ für $x = 1$ ist, möglich ist) eine positive Zahl $\delta_1 < \delta$ derart, daß auf dem Bogen $-\delta_1 \leqq \varphi \leqq \delta_1$ des Einheitskreises $x = e^{i\varphi}$ die Ungleichung

$$\Re\left(e^{m(x-1)}\right) > 1-\frac{\lambda}{7}$$

1) $\Re(z)$ bedeute stets den reellen Teil der komplexen Zahl z.

besteht. Zu diesem δ_1 bestimme ich schließlich, auf Grund des Hilfssatzes 1, eine ganze Zahl $n > N$ derart, daß

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\delta_1}^{\delta_1} |\Phi_n(\varphi)|\, d\varphi > \left(1-\frac{\lambda}{50}\right) G_n$$

ist. Ich beweise nun: diese Zahl $n > N$ und die dazu gehörige für $|x| \leqq 1$ reguläre Funktion $g(x) = \left(1-\frac{\lambda}{7}\right) . e^{m(x-1)} f_n(x)$ erfüllen die sämtlichen Bedingungen des Hilfssatzes 2.

1) Wegen $\delta_1 < \delta$ folgt sofort aus

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\delta_1}^{\delta_1} |\Phi_n(\varphi)|\, d\varphi > \left(1-\frac{\lambda}{50}\right) G_n,$$

daß

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\delta}^{\delta} |\Phi_n(\varphi)|\, d\varphi > \left(1-\frac{\lambda}{50}\right) G_n$$

ist.

2) Weil im Einheitskreise $|x| \leqq 1$

$$\left| e^{m(x-1)} \right| \leqq 1 \quad , \quad |f_n(x)| \leqq 1$$

ist, gilt dort die Ungleichung

$$|g(x)| = \left(1-\frac{\lambda}{7}\right) \left| e^{m(x-1)} \right| . |f_n(x)| \leqq 1 - \frac{\lambda}{7}.$$

3) Aus $\left| e^{m(x-1)} \right| < \varepsilon$ für $|x| \leqq 1$, $\Re(x) \leqq \cos\delta$ folgt in diesem Gebiete

$$|g(x)| = \left(1-\frac{\lambda}{7}\right) \left| e^{m(x-1)} \right| . |f_n(x)| < \left(1-\frac{\lambda}{7}\right) . \varepsilon . 1 < \varepsilon.$$

4) Schließlich ergibt sich

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2\pi}\left|\int_{-\delta}^{\delta} \Phi_n(\varphi)\, g\left(e^{i\varphi}\right) d\varphi\right| &> \frac{1}{2\pi}\left|\int_{-\delta_1}^{\delta_1} \Phi_n(\varphi)\, g\left(e^{i\varphi}\right) d\varphi\right| \\
&\quad - \frac{1}{2\pi}\left\{\int_{-\delta}^{-\delta_1} + \int_{\delta_1}^{\delta} |\Phi_n(\varphi)|\, d\varphi\right\} \\
&\geqq \frac{1}{2\pi}\left(1-\frac{\lambda}{7}\right)\left|\int_{-\delta_1}^{\delta_1} \Phi_n(\varphi)\, e^{m\left(e^{i\varphi}-1\right)} f_n\left(e^{i\varphi}\right) d\varphi\right| \\
&\quad - \frac{1}{2\pi}\int_{\delta_1}^{2\pi-\delta_1} |\Phi_n(\varphi)|\, d\varphi,
\end{aligned}$$

also, da $\Phi_n(\varphi) f_n(e^{i\varphi}) = |\Phi_n(\varphi)|$ und $\Re e^{m(e^{i\varphi}-1)} > 1-\frac{\lambda}{7}$ für $-\delta_1 \leqq \varphi \leqq \delta_1$ ist,

$$\frac{1}{2\pi}\left|\int_{-\delta}^{\delta} \Phi_n(\varphi)\, g\,(e^{i\varphi})\, d\varphi\right| > \left(1-\frac{\lambda}{7}\right)^2 \cdot \frac{1}{2\pi}\int_{-\delta_1}^{\delta_1} |\Phi_n(\varphi)|\, d\varphi$$

$$-\frac{1}{2\pi}\int_{\delta_1}^{2\pi-\delta_1} |\Phi_n(\varphi)|\, d\varphi > \left(1-\frac{\lambda}{7}\right)^2\left(1-\frac{\lambda}{50}\right) G_n - \frac{\lambda}{50}\, G_n$$

$$> \left\{1-\lambda\left(\frac{2}{7}+\frac{1}{50}+\frac{1}{50}\right)\right\} \cdot G_n > \left(1-\frac{\lambda}{3}\right) \cdot G_n.$$

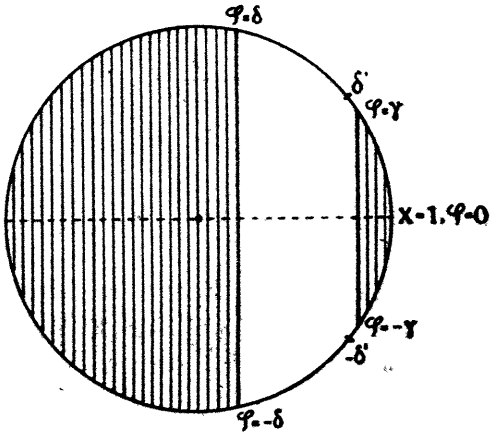
Hilfssatz 3: Es sei N eine beliebige positive ganze Zahl und $0<\delta\leqq\pi$, $0<\varepsilon<\frac{1}{2}$ beliebig gegeben. Dann gibt es ein ganzes $n>N$, ein positives $\gamma<\frac{\delta}{2}$ und eine für $|x|<1$ reguläre, für $|x|\leqq 1$ stetige Funktion $h(x)$ mit den folgenden Eigenschaften:

1) $$\frac{1}{2\pi}\left\{\int_{-\delta}^{-\gamma} + \int_{\gamma}^{\delta} |\Phi_n(\varphi)|\, d\varphi\right\} > \left(1-\frac{\lambda}{25}\right) G_n,$$

also

2) $$\frac{1}{2\pi}\left\{\int_{\delta}^{2\pi-\delta} + \int_{-\gamma}^{\gamma} |\Phi_n(\varphi)|\, d\varphi\right\} < \frac{\lambda}{25}\, G_n.$$

$$|h(x)| \leqq 1-\frac{\lambda}{7} \text{ für } |x| \leqq 1.$$



Figur 2.

3) $|h(x)|<\varepsilon$ in denjenigen beiden Teilen des Einheitskreises $|x|\leqq 1$ (siehe Figur 2), welche die Ungleichung $\Re(x)\leqq\cos\delta$ resp. die Ungleichung $\Re(x)\geqq\cos\gamma$ befriedigen.

4) $$\frac{1}{2\pi}\left|\int_{-\delta}^{-\gamma}+\int_{\gamma}^{\delta}\Phi_n(\varphi)\,h\left(e^{i\varphi}\right)d\varphi\right|>\left(1-\frac{\lambda}{2}\right)G_n.$$

Beweis: Ich bestimme zunächst zu den gegebenen Zahlen N, δ und ε eine ganze Zahl $n>N$ und eine dazu gehörige für $|x|\leqq 1$ reguläre Funktion $g(x)$ im Sinne des Hilfssatzes 2. Dann ist

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\delta}^{\delta}|\Phi_n(\varphi)|\,d\varphi>\left(1-\frac{\lambda}{50}\right)G_n$$

und

$$\frac{1}{2\pi}\left|\int_{-\delta}^{\delta}\Phi_n(\varphi)\,g\left(e^{i\varphi}\right)d\varphi\right|>\left(1-\frac{\lambda}{3}\right)G_n.$$

Danach bestimme ich ein $\delta'<\frac{\delta}{2}$ so, daß

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\delta'}^{\delta'}|\Phi_n(\varphi)|\,d\varphi<\frac{\lambda}{50}G_n,$$

also a fortiori $\left(\text{wegen } |g(x)|\leqq 1-\frac{\lambda}{7}<1\right)$

$$\frac{1}{2\pi}\left|\int_{-\delta'}^{\delta'}\Phi_n(\varphi)\,g\left(e^{i\varphi}\right)d\varphi\right|<\frac{\lambda}{50}G_n$$

ist. Dann ist

$$\frac{1}{2\pi}\left\{\int_{-\delta}^{-\delta'}+\int_{\delta'}^{\delta}|\Phi_n(\varphi)|\,d\varphi\right|>\left(1-\frac{\lambda}{50}\right)G_n-\frac{\lambda}{50}G_n=\left(1-\frac{\lambda}{25}\right)G_n$$

und

$$\frac{1}{2\pi}\left|\int_{-\delta}^{-\delta'}+\int_{\delta'}^{\delta}\Phi_n(\varphi)\,g\left(e^{i\varphi}\right)d\varphi\right|>\left(1-\frac{\lambda}{3}\right)G_n-\frac{\lambda}{50}G_n>\left(1-\frac{\lambda}{2,3}\right)G_n.$$

Ich wähle nunmehr die positive Zahl μ so klein, daß auf den beiden Bogen $-\delta\leqq\varphi\leqq-\delta'$, $\delta'\leqq\varphi\leqq\delta$ des Einheitskreises $x=e^{i\varphi}$ die für $|x|<1$ reguläre, für $|x|\leqq 1$ stetige Funktion

$$\left(\frac{1-x}{2}\right)^{\mu}=e^{\mu\,\mathrm{Log}\left(\frac{1-x}{2}\right)}$$

$\left(\text{wo } \operatorname{Log}\left(\frac{1-x}{2}\right) \text{ für } \Re(x)<1 \text{ den Hauptwert bedeutet}\right)$ um so wenig von 1 abweicht, daß

$$\frac{1}{2\pi}\left|\int_{-\delta}^{-\delta'}+\int_{\delta'}^{\delta}\Phi_n(\varphi)\,g\left(e^{i\varphi}\right)\left(\frac{1-e^{i\varphi}}{2}\right)^{\mu}d\varphi\right|>\left(1-\frac{\lambda}{2{,}5}\right)G_n$$

ist. Es sei

$$h(x)=g(x)\left(\frac{1-x}{2}\right)^{\mu}$$

gesetzt. Dann ist $h(x)$ regulär für $|x|<1$, stetig für $|x|\leqq 1$, und es gilt, da $\left|\left(\frac{1-x}{2}\right)^{\mu}\right|\leqq 1$ für $|x|\leqq 1$ ist, im ganzen Einheitskreise $|x|\leqq 1$ die Ungleichung

$$|h(x)|\leqq|g(x)|,$$

also speziell im Gebiete $|x|\leqq 1$, $\Re(x)\leqq\cos\delta$ die Ungleichung

$$|h(x)|\leqq|g(x)|<\varepsilon.$$

Die somit definierte für $|x|\leqq 1$ stetige Funktion $h(x)$ ist ferner Null im Punkte $x=1$; folglich läßt sich ein positives $\gamma<\delta'$ so wählen, daß $|h(x)|<\varepsilon$ für $|x|\leqq 1$, $\Re(x)\geqq\cos\gamma$ ist. Ich behaupte nun: die obigen Zahlen $n>N$ und $\gamma<\frac{\delta}{2}$, sowie die obige für $|x|<1$ reguläre für $|x|\leqq 1$ stetige Funktion $h(x)$ erfüllen die sämtlichen Bedingungen des Hilssatzes 3. Denn:

1) Wegen $\gamma<\delta'$ ist

$$\frac{1}{2\pi}\left\{\int_{-\delta}^{-\gamma}+\int_{\gamma}^{\delta}|\Phi_n(\varphi)|\,d\varphi\right\}>\frac{1}{2\pi}\left\{\int_{-\delta}^{-\delta'}+\int_{\delta'}^{\delta}|\Phi_n(\varphi)|\,d\varphi\right\}$$
$$>\left(1-\frac{\lambda}{25}\right)G_n.$$

2) Es ist für $|x|\leqq 1$

$$|h(x)|\leqq|g(x)|\leqq 1-\frac{\lambda}{7}.$$

3) Es ist $|h(x)|<\varepsilon$ für $|x|\leqq 1$, $\Re(x)\leqq\cos\delta$ und für $|x|\leqq 1$, $\Re(x)\geqq\cos\gamma$.

4) Es ist

$$\frac{1}{2\pi}\left|\int_{-\delta}^{-\gamma}+\int_{\gamma}^{\delta}\Phi_n(\varphi)\,h\left(e^{i\varphi}\right)d\varphi\right|>\frac{1}{2\pi}\left|\int_{-\delta}^{-\delta'}+\int_{\delta'}^{\delta}\Phi_n(\varphi)\,h\left(e^{i\varphi}\right)d\varphi\right|$$
$$-\frac{1}{2\pi}\int_{-\delta'}^{\delta'}|\Phi_n(\varphi)|\,d\varphi>\left(1-\frac{\lambda}{2{,}5}\right)G_n-\frac{\lambda}{50}G_n>\left(1-\frac{\lambda}{2}\right)G_n.$$

§ 3.
Beweis des Hauptsatzes.

Satz: Zu jedem $0<\lambda<1$ gibt es eine für $|x|<1$ reguläre Funktion $f(x)$ mit $|f(x)|<1$ für $|x|<1$ derart, daß die Ungleichung

$$|s_n|>(1-\lambda)\,G_n$$

für unendlich viele n besteht.

Beweis: Es sei zunächst eine Folge positiver Zahlen

$$\varepsilon_1,\ \varepsilon_2,\ \varepsilon_3,\ \dots\ \varepsilon_p,\ \dots$$

so gewählt, daß die Reihe $\sum_{p=1}^{\infty}\varepsilon_p$ konvergiert und ihr Wert $<\frac{\lambda}{8}$ ist. Ich bestimme nunmehr, unter Benutzung des Hilfssatzes 3 des § 2, eine Folge für $|x|<1$ regulärer und für $|x|\leqq 1$ stetiger Funktionen

$$h_1(x),\ h_2(x),\ \dots\ h_p(x),\ \dots,$$

eine Folge positiver ganzer Zahlen

$$1<n_1<n_2\cdots<n_p\cdots$$

und eine Folge positiver Zahlen

$$\pi>\delta_1>\delta_2\cdots>\delta_p\cdots \qquad (\text{mit } \delta_p\to 0)$$

durch das folgende Verfahren: Zunächst wende ich den Hilfssatz 3 an auf die Zahlen $N=1$, $\delta=\pi$, $\varepsilon=\varepsilon_1$; der Hilfssatz ergibt alsdann eine ganze Zahl $n=n_1>1$, eine positive Zahl $\gamma=\delta_1<\frac{\pi}{2}$ und eine für $|x|<1$ reguläre, für $|x|\leqq 1$ stetige Funktion $h(x)=h_1(x)$, welche den vier Bedingungen des Hilfssatzes genügen. Nachdem n_1, δ_1 und $h_1(x)$ somit festgelegt sind, wende ich wieder den Hilfssatz 3 an, jetzt aber auf die Zahlen $N=n_1$, $\delta=\delta_1$ und $\varepsilon=\varepsilon_2$, und bekomme dadurch, im Sinne des Hilfssatzes, ein ganzes $n=n_2>n_1$, ein positives $\gamma=\delta_2<\frac{\delta_1}{2}$ und eine für $|x|<1$ reguläre, für $|x|\leqq 1$ stetige Funktion $h(x)=h_2(x)$. Nachdem hiermit die Zahlen n_2 und δ_2, sowie die Funktion $h_2(x)$ bestimmt sind, wende ich wiederum den Hilfssatz 3 an, nun aber auf die Zahlen $N=n_2$, $\delta=\delta_2$, $\varepsilon=\varepsilon_3$ und bekomme dadurch ein ganzes $n=n_3>n_2$, ein positives $\gamma=\delta_3<\frac{\delta_2}{2}$ und eine für $|x|<1$ reguläre, für $|x|\leqq 1$ stetige Funktion $h(x)=h_3(x)$. Durch Fortsetzung dieser sukzessiven Bestimmungen erhalte ich offenbar eine Folge

für $|x|<1$ regulärer, für $|x|\leqq 1$ stetiger Funktionen $h_1(x)$, $h_2(x)$, ... $h_p(x)$, ..., eine Folge positiver ganzer Zahlen $1<n_1<n_2\cdots<n_p\cdots$ und eine Folge positiver Zahlen $\pi=\delta_0>\delta_1>\delta_2\cdots>\delta_p\cdots$ (wo $\delta_p\to 0$ wegen $\delta_p<\frac{1}{2}\delta_{p-1}$) mit den folgenden Eigenschaften: Für jedes $p=1, 2, 3, \ldots$ ist

$$1)\quad \frac{1}{2\pi}\left|\int_{-\delta_{p-1}}^{-\delta_p}+\int_{\delta_p}^{\delta_{p-1}}|\Phi_{n_p}(\varphi)|\,d\varphi\right|>\left(1-\frac{\lambda}{25}\right)G_{n_p},$$

also

$$2)\quad \frac{1}{2\pi}\left|\int_{-\delta_p}^{\delta_p}+\int_{\delta_{p-1}}^{2\pi-\delta_{p-1}}|\Phi_{n_p}(\varphi)|\,d\varphi\right|<\frac{\lambda}{25}G_{n_p},$$

$$|h_p(x)|\leqq 1-\frac{\lambda}{7}\quad\text{für}\quad |x|\leqq 1,$$

3) $|h_p(x)|<\varepsilon_p$ in den beiden Gebieten $|x|\leqq 1$, $\Re(x)\leqq\cos\delta_{p-1}$ und $|x|\leqq 1$, $\Re(x)\geqq\cos\delta_p$,

$$4)\quad \frac{1}{2\pi}\left|\int_{-\delta_{p-1}}^{-\delta_p}+\int_{\delta_p}^{\delta_{p-1}}\Phi_{n_p}(\varphi)\,h_p\left(e^{i\varphi}\right)d\varphi\right|>\left(1-\frac{\lambda}{2}\right)G_{n_p}.$$

Ich betrachte nunmehr die unendliche Reihe

$$\sum_{q=1}^{\infty}h_q(x)=h_1(x)+h_2(x)+\cdots.$$

Es ist diese Reihe offenbar, bei jedem p, im Gebiete $|x|\leqq 1$, $\Re(x)\leqq\cos\delta_p$ gleichmäßig konvergent; denn es gilt ja in diesem Gebiete für jedes $q>p$ die Ungleichung $|h_q(x)|<\varepsilon_q$. Die Reihe $\sum h_q(x)$ definiert somit im ganzen Einheitskreise $|x|\leqq 1$ mit Ausnahme des einzigen Punktes $x=1$ eine stetige Funktion $f(x)$, welche für $|x|<1$ regulär ist. Ich werde beweisen, daß diese Funktion $f(x)=\sum a_n x^n$ die Bedingungen des Satzes erfüllt. Zunächst ist $f(x)$ im ganzen Gebiete $|x|\leqq 1$, $x\neq 1$ (also speziell für $|x|<1$) absolut <1. Denn es sei $x\neq 1$ ein beliebiger Punkt des Einheitskreises $|x|\leqq 1$, und die ganze Zahl $p=p(x)\geqq 1$ so bestimmt, daß $\cos\delta_{p-1}\leqq\Re(x)<\cos\delta_p$ ist. Dann gelten ja die Ungleichungen

$$|h_q(x)|\begin{cases}\leqq 1-\frac{\lambda}{7} & \text{für}\quad q=p\\ <\varepsilon_q & \text{für}\quad q\neq p,\end{cases}$$

also

$$|f(x)|\leqq\sum_{q=1}^{\infty}|h_q(x)|<\left(1-\frac{\lambda}{7}\right)+\sum_{q=1}^{\infty}\varepsilon_q<\left(1-\frac{\lambda}{7}\right)+\frac{\lambda}{8}<1.$$

Es bleibt zu beweisen, daß die Ungleichung

$$|s_n| > (1-\lambda)\, G_n$$

für unendlich viele n erfüllt ist; ich werde zeigen, daß diese Ungleichung für jedes $n = n_p$ besteht. Dies ergibt sich folgendermaßen: Es ist nach der Landauschen Formel für jedes $0 < r < 1$

$$s_{n_p} = \frac{1}{2\pi i} \int_{|x|=r} Q_{n_p}(x) f(x)\, dx,$$

also, weil die für $|x| \leqq 1$, $x \neq 1$ definierte Funktion $f(x)$ stetig und beschränkt ist, und daher das Integral alsbald über den Einheitskreis erstreckt werden kann,

$$s_{n_p} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} Q_{n_p}\left(e^{i\varphi}\right) f\left(e^{i\varphi}\right) e^{i\varphi}\, d\varphi = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \Phi_{n_p}(\varphi) f\left(e^{i\varphi}\right) d\varphi,$$

wo das Integral ein uneigentliches Integral ist $\left(\text{d. h. } \int_0^{2\pi} = \lim \int_{\alpha}^{2\pi-\beta} \text{ für } \alpha \to 0,\ \beta \to 0\right)$. Hieraus folgt

$$\begin{aligned} |s_{n_p}| &> \frac{1}{2\pi} \left| \int_{-\delta_{p-1}}^{-\delta_p} + \int_{\delta_p}^{\delta_{p-1}} \Phi_{n_p}(\varphi) f\left(e^{i\varphi}\right) d\varphi \right| \\ &\quad - \frac{1}{2\pi} \left\{ \int_{-\delta_p}^{\delta_p} + \int_{\delta_{p-1}}^{2\pi-\delta_{p-1}} |\Phi_{n_p}(\varphi)|\, d\varphi \right\} \\ &> \frac{1}{2\pi} \left| \int_{-\delta_{p-1}}^{-\delta_p} + \int_{\delta_p}^{\delta_{p-1}} \Phi_{n_p}(\varphi) \sum_{q=1}^{\infty} h_q\left(e^{i\varphi}\right) d\varphi \right| - \frac{\lambda}{25} G_{n_p}. \end{aligned}$$

Wegen der gleichmäßigen Konvergenz von $\sum h_q\left(e^{i\varphi}\right)$ in den beiden Intervallen $-\delta_{p-1} \leqq \varphi \leqq -\delta_p$, $\delta_p \leqq \varphi \leqq \delta_{p-1}$ ist das erste Glied auf der rechten Seite gleich

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2\pi} \left| \sum_{q=1}^{\infty} \left\{ \int_{-\delta_{p-1}}^{-\delta_p} + \int_{\delta_p}^{\delta_{p-1}} \Phi_{n_p}(\varphi)\, h_q\left(e^{i\varphi}\right) d\varphi \right\} \right| \\ &\geqq \frac{1}{2\pi} \left| \int_{-\delta_{p-1}}^{-\delta_p} + \int_{\delta_p}^{\delta_{p-1}} \Phi_{n_p}(\varphi)\, h_p\left(e^{i\varphi}\right) d\varphi \right| \\ &\quad - \frac{1}{2\pi} \sum_{q=1}^{\infty}{}' \left\{ \int_{-\delta_{p-1}}^{-\delta_p} + \int_{\delta_p}^{\delta_{p-1}} \left| \Phi_{n_p}(\varphi)\, h_q\left(e^{i\varphi}\right) \right| d\varphi \right\}, \end{aligned}$$

wo q in $\sum'$ die sämtlichen positiven ganzen Zahlen außer p durchläuft. Nun ist aber für jedes $q \neq p$ in den beiden Intervallen $-\delta_{p-1} \leqq \varphi \leqq -\delta_p$, $\delta_p \leqq \varphi \leqq \delta_{p-1}$ die Funktion $h_q(e^{i\varphi})$ absolut $< \varepsilon_q$, also

$$\frac{1}{2\pi} \sum_{q=1}^{\infty}{}' \left| \int_{-\delta_{p-1}}^{-\delta_p} + \int_{\delta_p}^{\delta_{p-1}} \left| \Phi_{n_p}(\varphi)\, h_q(e^{i\varphi}) \right| d\varphi \right|$$

$$< \sum_{q=1}^{\infty}{}' \varepsilon_q \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} |\Phi_{n_p}(\varphi)|\, d\varphi < \frac{\lambda}{8} G_{n_p}.$$

Wir bekommen somit schließlich

$$|s_{n_p}| > \frac{1}{2\pi} \left| \int_{-\delta_{p-1}}^{-\delta_p} + \int_{\delta_p}^{\delta_{p-1}} \Phi_{n_p}(\varphi)\, h_p(e^{i\varphi})\, d\varphi \right| - \frac{\lambda}{8} G_{n_p} - \frac{\lambda}{25} G_{n_p}$$

$$> \left(1 - \frac{\lambda}{2}\right) G_{n_p} - \frac{\lambda}{8} G_{n_p} - \frac{\lambda}{25} G_{n_p} > (1 - \lambda)\, G_{n_p}.$$

Hiermit ist der Hauptsatz bewiesen.

Über eine farblose Form des Quecksilberjodides.

Von

G. Tammann.

Vorgelegt in der Sitzung am 9. Dezember 1916.

Bekanntlich tritt das HgJ_2 in zwei Kristallformen auf, in der roten, tetragonalen und in der gelben, rhombischen Form. Beide Formen sind bei $p = 1$ kg pro 1 qcm und 126—127° mit einander im Gleichgewicht, und die gelbe Form kann leicht unterkühlt werden.

Die anderen Jodide der natürlichen Gruppe im engeren Sinne, zu der das Hg, Cd und Zn gehören, das CdJ_2 und ZnJ_2 sind nur in je einer farblosen Form bekannt. Die beiden Formen des HgJ_2 unterscheiden sich also von den ihnen nächst verwandten Stoffen dadurch, daß sie gefärbt sind, während jene farblos sind.

Nimmt man an, daß die Moleküle des roten und gelben HgJ_2 verschieden sind, daß sie zu einander in der Beziehung der Polymerie oder Isomerie stehn, so darf man nach der Analogie mit den farblosen Jodiden des Cd und des Zn vermuten, daß es auch eine farblose Form des HgJ_2 gibt. In weiterer Verfolgung dieser Analogie wäre auch die Existenz von gefärbten Formen des CdJ_2 und ZnJ_2 zu erwarten.

Daß eine farblose Form des HgJ_2 wirklich existiert, davon konnte ich mich vor etwa 10 Jahren in folgender Weise überzeugen. Erhitzt man 10—30 gr HgJ_2 in einem langen Glasrohre in einem Ofen zur Elementaranalyse auf etwa 300—350° und führt das offene Ende des Glasrohres in eine Vorlage, in der man den Druck plötzlich von einer auf 0,1 einer Atmosphäre erniedrigen kann, so kondensiert sich der Dampf des HgJ_2 weder in der roten noch in der gelben Form, sondern als farbloser Schnee, der in wenigen Sekunden nach seiner Ablagerung auf der Glaswand der

Vorlage eine rosa-rote Färbung annimmt, die nach wenigen Minuten sich in das Rot des roten HgJ_2 verwandelt. Jeder Druckerniedrigung in der Vorlage folgt eine Dampf-Entsendung aus dem HgJ_2-haltigen Rohr und die schnelle Kondensation dieses Dampfes ruft die Bildung einer farblosen Wolke hervor.

Würde man die Vorlage hinreichend tief abkühlen, so könnte man den weißen Schnee wohl auch längere Zeit vor der Umwandlung in die rote Form schützen, und eventuell eine Bestimmung seines spezifischen Volumens und seiner Umwandlungswärme ausführen.

Bei der Temperatur der flüssigen Luft wird die gelbe Form farblos. Zwischen diesen farblosen Kristallen, die bei Zimmertemperatur wieder gelb werden, und der bei Zimmertemperatur so unbeständigen, farblosen Form besteht also bei der Temperatur der flüssigen Luft wahrscheinlich kein Unterschied der Farbe, dagegen sind Unterschiede in den sonstigen Eigenschaften beider Formen zu erwarten, wenn die gelben Kristalle nicht bei einer Temperatur oberhalb der der flüssigen Luft einen Umwandlungspunkt haben, bei dem sie sich in eine mit der bei Zimmertemperatur identischen farblosen Form umwandeln.

Über die Lösungswärme.

Von

G. Tammann.

Vorgelegt in der Sitzung am 9. Dezember 1916.

Löst man einen anisotropen Stoff in einer Flüssigkeit, so darf man den Vorgang der Lösung in folgende Teilvorgänge zerlegen:

1. Wird der anisotrope Stoff in den isotropen Zustand übergeführt.

2. Wird der nunmehr isotrope Stoff mit der Flüssigkeit gemischt. Diese Mischungswärme kann für den Fall, daß bei der Mischung keine chemische Vorgänge eintreten, berechnet werden.

3. Außerdem kann der Lösungsvorgang noch von chemischen Vorgängen, der Bildung von Verbindungen, der Änderung des Molekulargewichts eines Teils der in Betracht kommenden Moleküle, der Jonisation u. s. w. begleitet werden.

Die Summe der Wärmen dieser Partialvorgänge wird gleich sein der direkt beobachteten Lösungswärme. Die Wärmen der beiden ersten Vorgänge können theoretisch genau angegeben, praktisch aber häufig mit hinreichender Genauigkeit geschätzt werden. Dagegen können im allgemeinen die Wärmen der chemischen Vorgänge, deren Summe Q_c betragen möge, nicht von vornherein angegeben werden.

Aus dem Betrag der Lösungswärme kann man also sofort erkennen, ob bei der Auflösung des anisotropen Stoffes chemische Wechselwirkungen zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel eintreten; eine Abweichung der gefundenen Lösungswärme von der Summe der beiden ersten Glieder würde darauf hinweisen. Allerdings darf man nicht behaupten, daß keine chemischen Vorgänge bei der Auflösung eintreten, wenn $Q_c = 0$ gefunden

wird; denn die Wärmen verschiedener chemischer Teilvorgänge könnten einander kompensieren. Immerhin besteht für den Fall: $Q_c = 0$, die Möglichkeit eines Fehlens chemischer Vorgänge, während für die Fälle $Q_c \lesseqgtr 0$ solche Vorgänge bestimmt auftreten.

Die Bestimmung der Schmelz- und Lösungswärme läßt sich relativ leicht und genau ausführen, jedenfalls leichter als andere Verfahren, nach denen man aus den Abweichungen verschiedener Eigenschaften binärer flüssiger Gemische von den nach der Mischungsregel sich ergebenden Werten Schlüsse auf die Wechselwirkung des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels zu ziehen sucht.

Die Beziehungen der beiden Lösungskomponenten zueinander sind, wie wir wissen, so mannigfach und verwickelt, daß jeder Weg und insbesondere ein bequemer, der zur Deutung der Prozesse bei der Auflösung führt, zu betreten ist.

Die Auffassung der Lösungswärme als einer Schmelzwärme für den Fall, daß $Q_c = 0$ ist, wurde, wie ich mich nachträglich überzeugte, in neuerer Zeit von J. Schröder[1]) ausgesprochen. Schröder selbst weist seinerseits auf Lavoisier hin, der zuerst den Lösungsvorgang in Analogie mit dem Schmelzvorgang stellte.

J. Schröder bestimmte die Abhängigkeit der Löslichkeit einiger Stoffe von der Temperatur in verschiedenen Lösungsmitteln, für die wahrscheinlich $Q_c = 0$ ist. Drückt man die Löslichkeit s durch den Molenbruch des gelösten Stoffes aus, so fallen die Löslichkeitskurven ein und desselben Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln zusammen und lassen sich durch die Funktion:

$$\ln s = \frac{Ml}{2} \frac{T_0 - T}{T_0 T}$$

wiedergeben. Die molekulare Lösungswärme dividiert durch die absolute Temperatur, bei der sich das Löslichkeits-Gleichgewicht herstellt, hat offenbar für verschiedene Lösungsmittel gleiche Werte. Schröder konnte aber noch einen Schritt weitergehn und zeigen, daß auch für einen zweiten Stoff die Löslichkeitskurven mit denen des ersten nahe zusammenfallen. Es müssen also auch für verschiedene gelöste Stoffe die Ausdrücke $\frac{Ml}{T}$ einander gleich sein, und wenn $l_r = r_r$ ist, die Lösungswärme gleich der Schmelzwärme, so muß auch der Ausdruck $\frac{Mr}{T}$ unabhängig von der Natur des

1) Zeitschr. f. phys. Chemie 11, S. 449, 1893.

Stoffes sein. Schröder anticipierte also die Regel, welche späterhin Colson[1]) und Walden[2]) für eine Reihe von Stoffen fanden.

Nach Schröder würde, wenn $Q_c = 0$ ist, $\frac{Ml}{T} = \frac{Mr}{T}$ sein, oder die Änderung der molekularen Entropie bei der Auflösung und beim Schmelzen eines Stoffes wären einander gleich. Diese Beziehung kommt der Wirklichkeit ziemlich nahe, gibt sie aber nicht ganz wieder. Denn die Lösungswärme des zu lösenden Stoffes im Zustande einer unterkühlten Schmelze darf, auch wenn $Q_c = 0$ ist, nicht ohne weiteres vernachlässigt werden. Wie diese Lösungswärme zu berechnen ist, wird späterhin gezeigt werden.

1. Zur Reduktion der Schmelzwärme, r pro 1 gr, bei der Temperatur des Schmelzpunktes T_s auf die Temperatur, für welche die Lösungswärme bestimmt ist, bedarf es der Kenntnis der Differenz der spezifischen Wärmen des zu lösenden Stoffes im isotropen und im anisotropen Zustande, $c_p' - c_p''$, und wenn sich die Temperaturen des Schmelzpunktes T_s und des Lösungsvorganges erheblich von einander unterscheiden, so muß noch die Temperaturabhängigkeit von $c_p' - c_p''$ bekannt sein, um aus r_{T_s} den Wert von r_T berechnen zu können. Denn allgemein gilt:

$$r_T = r_{T_s} - \int_T^{T_1} (c_p' - c_p'')\, dT. \tag{1}$$

Nun hat die Erfahrung gelehrt, daß die Beziehungen

$$r_{T_s} = (c_p' - c_p'')\, T_s \text{ und } r_T = (c_p' - c_p'')\, T \tag{2}$$

zutreffen.

Man darf also die Reduktion der Schmelzwärme von der Temperatur T_s auf T nach der Gleichung:

$$r_T = r_{T_s} \frac{T}{T_s} \tag{3}$$

vornehmen.

Für die Schmelzwärmen normaler Stoffe r_{T_s} gilt ferner

$$\frac{M r_{T_s}}{T_s} = 13{,}5 \text{ cal.} \tag{4}$$

2. Die Berechnung der Mischungswärme zweier Flüssigkeiten kann, wenn $Q_c = 0$ ist, unter der Annahme, daß der Wärmeinhalt

1) Compt. rend. 104, S. 429, 1887.
2) Zeitschr. f. Elektrochemie, S. 713, 1908.

bei der Mischung zweier indifferenter Flüssigkeiten bei gleichen inneren Drucken sich nicht ändert, in folgender Weise ausgeführt werden.

Bei der Mischung wächst der innere Druck des Lösungsmittels von K auf $K+\Delta K$, und der des zu lösenden Stoffes ändert sich von K_1 auf $K+\Delta K$. Die Änderungen des inneren Druckes werden in erster Linie durch die Molekularattraktion der beiden verschiedenen Molekülarten bedingt. Dem ersten Vorgange entspricht bei isothermer Steigerung des inneren Drucks von K auf $K+\Delta K$ auf die Masseneinheit des Lösungsmittels die Wärmeentwicklung:

$$\frac{T}{\varepsilon}\int_{K}^{K+\Delta K}\frac{d_p v_1}{dT}\,dK$$

und dem zweiten Vorgange die Wärmeentwicklung

$$\pm\frac{T}{\varepsilon}\int_{K_1}^{K+\Delta K}\frac{d_p v_2}{dT}\,dK.$$

Hier bedeuten $\frac{d_p v_1}{dT}$ die Wärmeausdehnung des Lösungsmittels, die als Funktion von K einzuführen ist, $\frac{d_p v_2}{dT}$ die Wärmeausdehnung des zu lösenden Stoffes und ε das mechanische Wärmeäquivalent. Das erste Integral kann genau ausgerechnet werden, wenn die Volumenfläche des Lösungsmittels bekannt ist und eine Volumen-Isobare der Lösung für $p = 1$ kg pro qcm gegeben ist[1]). Für unsere Zwecke reicht aber auch folgende angenäherte Rechnungsweise hin. Bezeichnet $\frac{d_p v_{m,1}}{dT}$, das Mittel der Wärmeausdehnung des Lösungsmittels und der Lösung, ferner ΔK die Änderung des inneren Drucks bei der Auflösung, so gilt angenähert:

$$(4)\qquad \frac{T}{\varepsilon}\int_{K}^{K+\Delta K} dk = \frac{T}{\varepsilon}\cdot\frac{d_p v_{m,1}}{dT}\cdot\Delta K.$$

In ähnlicher Weise könnte auch das zweite Glied der Mischungswärme genau berechnet werden. Zur Schätzung dieses Gliedes kann wie bei der angenäherten Berechnung des ersten Gliedes verfahren werden. Wenn die Lösung eine verdünnte ist, auf 100 gr Lösungsmittel etwa 1 gr des gelösten Stoffes enthält, so

1) Über die Beziehungen der inneren Kräfte zu den Eigenschaften der Lösungen L. Voß, 1907.

würde das zweite Glied der Mischungswärme mit 0,01 zu multiplizieren sein, wenn sich das erste Glied auf die Gewichtseinheit bezieht. Das zweite Glied wird also gegenüber dem ersten Gliede vernachlässigt werden können, wenn $K + \Delta K - K'$ nicht sehr viel größer ist als ΔK.

Für Lösungen in Wasser kann ein mittlerer Wert für den Ausdruck (4). der von der Verdünnung der Lösung wenig abhängt, angegeben werden. Der ΔK-Wert einer Lösung, die auf 1000 gr Wasser ein gr Mol des gelösten Stoffes (hauptsächlich Salze) enthält, beträgt im Mittel 500 kg pro 1 qcm, $\frac{d_p v_{m,1}}{dT}$ setzen wir rund 0.0002×1000, $T = 290$ und $\varepsilon = 43$. Mit diesen Daten ergibt sich die Mischungswärme zu rund 670 cal. Für andere Lösungsmittel als Wasser hat ΔK sehr schwankende Werte, die recht erheblich kleiner als der Mittelwert für Wasser werden können. $\frac{d_p v_{m,1}}{dT}$ ist hier dagegen erheblich größer. Für eine Lösung, die auf 1000 gr Aethylalkohol 1 gr Mol Acetanilid enthält, ergibt sich $\Delta K = 783$ kg pro 1 qcm, $\frac{d_p v_{m,1}}{dT} = 0.001 \times 1000$; die Mischungswärme berechnet sich also zu rund 530 cal.

Für die Lösungswärme L des Mol. s eines Stoffes mit normaler Schmelzwärme in 1000 gr Lösungsmittel ergibt sich also:

$$(6) \qquad L = -13.5\, T + \frac{1000 + M}{d} \frac{T}{\varepsilon} \frac{d_p v_{m,1}}{dT} \pm Q_c,$$

M bezeichnet das Molekulargewicht des zu lösenden Stoffes, d die Dichte der Lösung. Die Wärmeausdehnung $\frac{d_p v_{m,1}}{dT}$ in cbcm bezieht sich auf 1 gr der Lösung. Bei $+17^0$ beträgt das erste Glied -3910 cal. und das zweite Glied 1000 bis 100 cal. Das zweite Glied ist also dem ersten Gliede gegenüber in der Regel nicht zu vernachlässigen.

Die Lösungswärmen einer großen Anzahl von Salzen in Wasser sind bestimmt worden. (Siehe Landolts Tabellen). Wenn das Salz mit Kristall-Wasser kristallisiert, so ist die Lösungswärme des wasserfreien Salzes in der Regel positiv, die Hydratationswärme überwiegt dann den negativen Wert der beiden ersten Glieder. Bei Salzen die ohne Kristall-Wasser kristallisieren, werden die Lösungswärmen häufig negativ, aber auch hier ist eine Übereinstimmung der gefundenen Lösungswärme mit der Summe der beiden ersten Glieder nur selten zu konstatieren. Die chemischen Wärmen Q_c haben bei der Lösung von Salzen in Wasser offenbar erhebliche

Werte. Auch wenn aus der Lösungswärme eines Salzes folgt, daß $Q_c = 0$ ist, so darf man doch nicht chemische Prozesse bei diesem Lösungsvorgange in Abrede stellen, nur von ihrer Wärmesumme kann man sagen, daß sie verschwindet.

Für die Lösungswärmen anderer Stoffe liegen nur wenige Bestimmungen der Lösungswärme vor. Speyers[1]) hat einige nicht salzartige Stoffe in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt, die in folgender Tabelle zusammengestellt sind. Da der Fehler dieser Bestimmungen auf mindestens 1 % zu schätzen ist, so sind die zweiten Stellen abgerundet worden. In der mit $\frac{M \cdot r_{T_s}}{T_s} \cdot T$ überschriebenen Kolonne sind die aus den für diese Stoffe bekannten Schmelzwärmen berechneten Schmelzwärmen bei der Lösungstemperatur, die wahrscheinlich 17° betrug, zusammengestellt.

Lösungswärmen in g cal. von je 1 gr Mol in verschiedenen Lösungsmitteln.

Gelöster Stoff	Wasser	Methyl-alkohol	Aethyl-alkohol	Chloro-form	Toluol	$\frac{M \cdot r_{T_s}}{T_s} \cdot T$
Urethan	− 3790	− 4340	− 4730	− 4570	− 6400	− 3380
Chloralhydrat	− 930		− 1130	− 5990	− 7540	− 5140
Acetamid	− 1990		− 3610			− 3440
p-Toluidin			− 3650	− 3490	− 4980	− 4010
Naphtalin		− 4230	− 3850	− 3850	− 4270	− 3860
Phenanthren			− 4310		− 3530	− 3620

Scheidet man die Lösungswärmen des Chloralhydrates aus, weil bei dessen Auflösung teilweise Spaltung in Wasser und Chloral wahrscheinlich ist, so haben wir es mit der Auflösung von chemisch recht indifferenten Stoffen zu tun. Dementsprechend nähern sich auch die gefundenen Lösungswärmen den unter der Annahme $Q_c = 0$ berechneten, aber eine hinreichende Übereinstimmung tritt auch bei diesen indifferenten Stoffen relativ selten ein. Nur die Lösungswärmen des p-Toluidins in Aethylalkohol und Chloroform, des Naphtalins in Aethylalkohol und in Chloroform sowie die des Phenanthrens in Toluol weichen innerhalb der Fehlergrenzen von der Summe der beiden berechenbaren Glieder der Lösungswärme ab. Zu den Werten $\frac{M \cdot r_{T_s}}{T_s} \cdot T$ der Tabelle hätte man noch 500

1) Zeitsch. f. phys. Chem., 20, S. 652, 1896.

bis 700 cal. zu addieren, um die gesamte berechenbare Lösungswärme zu erhalten. Die anderen Lösungswärmen werden durch chemische Wärmen, die sogar bei der Einwirkung solcher indifferenter Stoffe frei werden, zum Teil vergrößert, zum Teil verkleinert.

Man ersieht, daß die Bestimmung der Lösungswärme und ihr Vergleich mit der Schmelzwärme sofort zur Entscheidung der Frage führt, ob der Lösungsakt von chemischen Reaktionen begleitet wird oder nicht.

Über das verschiedene physiologische Verhalten einiger stereoisomerer Alkohole der Cholesterinreihe.

Von

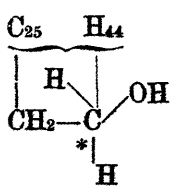
A. Windaus.

(Aus dem Allgemeinen Chemischen Laboratorium der Universität Göttingen).

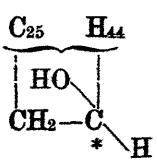
Vorgelegt in der Sitzung am 9. Dezember 1916 durch Herrn Wallach.

Es ist lange bekannt, daß sich stereoisomere Verbindungen physiologisch verschieden verhalten können, ob es sich nun um Enantiostereomere handelt wie bei dem d- und l-Adrenalin oder um Diastereomere wie z. B. bei dem α- und β-Methylglukosid. Indessen scheint, soweit mir bekannt ist, in keinem Falle sicher ermittelt zu sein, welcher Art die chemischen Vorgänge sind, die das verschiedene physiologische Verhalten solcher stereoisomeren Stoffe bedingen können.

Zum Studium dieser Frage eignen sich besonders gewisse stereoisomere Alkohole der Cholesterinreihe, deren Isomerie lediglich durch die Anordnung der HOH-Gruppe an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom * bedingt ist[1]), wie es z. B. die Formeln des β- und ε-Cholestanols andeuten:



β-Cholestanol



ε-Cholestanol

1) Daß die Isomerie lediglich auf der sterischen Anordnung in der sekundären Alkoholgruppe beruht, ergibt sich daraus, daß beide Alkohole bei der Oxydation dasselbe Keton und bei der Reduktion denselben Kohlenwasserstoff liefern.

Die Darstellung solcher stereoisomerer Alkohole habe ich in den letzten Jahren wiederholt beschrieben. Sie lassen sich leicht gewinnen und wechselseitig ineinander umlagern, wenn man die Natriumverbindung der einen Form in einem geeigneten Lösungsmittel auf Temperaturen über 125° erhitzt; bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel und Temperaturen gelingt es häufig jede der beiden Formen in reinem Zustande zu isolieren. Mit diesen stereoisomeren Alkoholen hat nun Herr Professor Dr. H. Fühner-Königsberg auf meine Bitte eine Reihe physiologischer Versuche angestellt, die außerordentlich überraschende Resultate ergeben haben. Das oben erwähnte β-Cholestanol ist nämlich imstande das haemolytische Vermögen gewisser Blutgifte, z. B. der Saponine (Digitonin) aufzuheben, wie dies seit Ransoms[1]) Entdeckung vom Cholesterin bekannt ist; und zwar besitzt das β-Cholestanol annähernd dieselbe Wirksamkeit wie Cholesterin selbst. Ganz anders verhält sich dagegen das dem β-Isomeren so nahe verwandte ε-Cholestanol, es steht hinter dem β-Cholestanol an Wirksamkeit weit zurück und besitzt die antihaemolytische Fähigkeit gegenüber Saponinen nur in ganz geringem Grade.

Zur physiologischen Prüfung wurden verwandt:

a. Lösungen von je 5 ccm frischem defibrinierten Rinderblut, die mit physiologischer Kochsalzlösung auf 100 ccm verdünnt wurden,
b. Lösungen von 1 Teil Digitonin in 10000 Teilen Wasser; bereits 1 ccm dieser Lösung haemolysiert 5 ccm verd. Rinderblut.
c. Lösungen von 1 Teil Cholesterin bezw. β- und ε-Cholestanol in 200 ccm Methylalkohol.

Bei allen Versuchen wurde durch Zusatz von Kochsalzlösung dafür gesorgt, daß die Lösungen immer 0,9 % Kochsalz enthielten. Das Ergebnis der Versuche wurde stets nach etwa 24 Stunden festgestellt; Temperatur 18—20°.

I. Versuche mit Cholesterin:
   a. 5 ccm verdünntes Rinderblut, 1,5 ccm Digitoninlösung, 1,5 ccm Cholesterinlösung, 2 ccm Kochsalzlösung. Keine Haemolyse.
   b. 5 ccm Rinderblut, 2 ccm Digitoninlösung, 2 ccm Cholesterinlösung, 1 ccm Kochsalzlösung. Keine Haemolyse.

II. Versuche mit β-Cholestanol:
   a. 5 ccm verdünntes Rinderblut, 1,5 ccm Digitoninlösung, 1,5

1) Deutsche medizin. Wochenschrift, 1901, 194.

ccm β-Cholestanollösung, 2 ccm Kochsalzlösung. Keine Haemolyse.

b. 5 ccm verdünntes Rinderblut, 2 ccm Digitoninlösung, 2 ccm β-Cholestanollösung, 1 ccm Kochsalzlösung. Keine Haemolyse.

III. Versuche mit ε-Cholestanol.

a. 5 ccm verdünntes Rinderblut, 1,5 ccm Digitoninlösung, 1,5 ccm ε-Cholestanollösung, 2 ccm Kochsalzlösung. Vollständige Haemolyse.

b. 5 ccm verdünntes Rinderblut, 2 ccm Digitoninlösung, 2 ccm ε-Cholestanollösung, 1 ccm Kochsalzlösung. Vollständige Haemolyse.

Durch Verwendung eines großen Überschusses von ε-Cholestanol wird allmählich die Wirkung des Digitonins abgeschwächt. Vermutlich handelt es sich um eine Absorptionserscheinung.

Herrn Professor Dr. H. Führer danke ich herzlich für die Ausführung der Versuche.

Wie schon früher[1]) festgestellt worden ist, beruht diese entgiftende Wirkung des Cholesterins auf Saponine darauf, daß sich das Cholesterin mit dem Saponin (Digitonin) zu einer krystallisierten Additionsverbindung vereinigt, die aus einem Mol. Cholesterin und einem Mol. Digitonin aufgebaut ist und die nach Führers Versuchen physiologisch fast unwirksam ist.

Neue Experimente haben nunmehr ergeben, daß von den beiden stereoisomeren Alkoholen das β-Cholestanol[2]) ebenfalls leicht mit Digitonin (und anderen Saponinen) zu krystallisierten Additionsverbindungen zusammentritt, daß das ε-Cholestanol[3]) dagegen nicht imstande ist sich mit dem Digitonin zu vereinigen und im Gegensatz zu dem β-Isomeren überhaupt keine Neigung zur Bildung von Verbindungen höherer Ordnung zeigt.

Hierdurch ist eine ausreichende Erklärung für das verschiedene physiologische Verhalten der stereoisomeren Cholesterinalkohole aufgefunden und dasselbe auf die Fähigkeit bezw. Unfähigkeit zur Bildung inaktiver komplexer Verbindungen zurückgeführt und somit wenigstens in einem bestimmten Falle gezeigt, welcher Art die chemischen Vorgänge sind, die das

1) Windaus, Berichte d. deutschen chemischen Gesellschaft 42, 240 [1909].

2) Windaus und Uibrig, Berichte 47, 2385 [1914] und besonders Berichte 49, 1725, 1730 [1916].

3) Windaus und Uibrig, loc. citat.

verschiedene physiologische Verhalten stereoisomerer Stoffe bedingen können".

Auf die Analogie, die diese hier erhobenen Befunde mit spezifischen Fermentreaktionen zeigen, sei nur aufmerksam gemacht und besonders auf die hierher gehörenden Arbeiten von Dakin[1]) verwiesen.

1) Journal of Physiol. 32, 34.

Beiträge zu Carathéodory's Messbarkeitstheorie.

Von

A. Rosenthal in München.

Vorgelegt in der Sitzung am 11. November 1916 durch Herrn E. Landau.

In den Gött. Nachr. 1914, S. 404 ff. hat Herr Carathéodory eine Meßbarkeitstheorie entwickelt, die viel allgemeiner und umfassender als die Lebesgue'sche ist und die es ihm zuerst ermöglicht hat, in völlig befriedigender Weise ein m-dimensionales Maß im n-dimensionalen Raum ($m < n$) zu definieren. Herr Carathéodory hat seine Meßbarkeitstheorie noch weiter ausgebaut und noch eingehender untersucht in seinem ausgezeichneten Buch „Vorlesungen über reelle Funktionen", das sich gegenwärtig bei B. G. Teubner im Druck befindet und dessen Korrekturbogen zu lesen mir vergönnt ist [1]).

Ganz allgemein gesprochen, verfährt Herr Carathéodory so: Durch fünf grundlegende Eigenschaften definiert er für sämtliche Mengen A ein äußeres Maß $\mu^*(A)$ und gleichzeitig zeichnet er gewisse Mengen, die noch einer besonderen Bedingung genügen, als (für μ^*) meßbar aus. Mit deren Hilfe definiert er dann nachträglich für jede Menge A ein inneres Maß $\mu_*(A)$ als obere Grenze der äußeren Maße aller in A enthaltenen meßbaren Mengen. — Es drängt sich hierbei sogleich die Frage auf, ob es möglich ist, diese inneren Maße selbständig und unabhängig von den äußeren Maßen zu charakterisieren (so daß man dann auch umgekehrt, vom inneren Maß μ_* ausgehend, zum äußeren Maß μ^* gelangen

1) Im folgenden soll Carathéodorys Abhandlung in den Gött. Nachr. mit „A", sein Buch mit „B" zitiert werden.

kann). Manches scheint zunächst gegen diese Möglichkeit zu sprechen; insbesondere konnte Herr Carathéodory beweisen, daß jedenfalls das System von Eigenschaften, welches im wesentlichen symmetrisch zum Definitionssystem der äußeren Maße ist, nicht hinreicht, um jene inneren Maße μ_* selbständig zu definieren.

Im folgenden soll nun im Kapitel I gezeigt werden, daß trotzdem eine selbständige Begründung der Theorie der inneren Maße möglich ist. Im § 1 wird ein Definitionssystem aufgestellt, von dem in § 2 und 3 nachgewiesen wird, daß es wirklich die volle Charakterisierung der inneren Maße leistet.

Im Kapitel II wird sodann unser Definitionssystem für die inneren Maße und ein analoges System für die äußeren Maße weitgehend reduziert (§ 4) und von diesen beiden vereinfachten Definitionssystemen wird (im § 5) bewiesen, daß sie nicht weiter reduzierbar sind, d. h. daß in beiden Systemen jeder Teil von allen übrigen unabhängig ist. Im § 6 wird ferner gezeigt, daß zwei Formen von Carathéodorys Meßbarkeitsdefinition, die für die äußeren Maße völlig gleichwertig sind, im Definitionssystem der inneren Maße sich sehr verschiedenartig verhalten.

Kapitel I.

Selbständige Begründung der inneren Masse.

§ 1.

Das Definitionssystem der inneren Maße.

Carathéodorys Theorie der äußeren Maße beruht auf folgender Grundlage.

Eine Mengenfunktion $\mu^* A$ heißt äußeres Maß (oder, wie Carathéodory in „B“ ausführlicher sagt, „reguläres äußeres Maß“), wenn sie die folgenden fünf Eigenschaften I—V besitzt:

I. 1. Jeder beliebigen Punktmenge A (eines q-dimensionalen Raumes $\mathfrak{R}_q$) ist eine Zahl $\mu^* A$ eindeutig zugeordnet.

2. Die Zahl $\mu^* A$ ist entweder Null oder endlich und positiv oder gleich $+\infty$.

3. Es gibt Punktmengen, für welche diese Zahl $\neq 0$ und endlich ist.

4. Für leere Mengen ist diese Zahl gleich Null[1]).

1) Bezüglich der Fassung von I weichen „A“ und „B“ von einander ab: in „A“ wird nur I 1, 2, in „B“ dagegen I 1, 2, 3, 4 gefordert. Wir schließen uns hier an „B“ an.

II. Für eine Teilmenge B von A ist stets:

$$\mu^* B \leqq \mu^* A.$$

III. Ist V die Vereinigungsmenge von endlich oder abzählbar unendlich vielen Punktmengen $A_1, A_2, A_3, \ldots$, so ist stets:

$$\mu^* V \leqq \mu^* A_1 + \mu^* A_2 + \mu^* A_3 + \cdots.$$

IV. Sind A und B zwei Punktmengen, deren Entfernung $\delta \neq 0$ ist, so ist stets:

$$\mu^*(A+B) = \mu^* A + \mu^* B.$$

Definition der Meßbarkeit. Eine Punktmenge A soll für eine gegebene Mengenfunktion μ^* meßbar heißen, wenn für jede willkürliche Punktmenge W von endlichem μ^* die Gleichung [1])

$$\mu^* W = \mu^*(AW) + \mu^*(W - AW)$$

erfüllt ist.

V. Für jede beliebige Punktmenge A ist $\mu^* A$ gleich der unteren Grenze der $\mu^* B$ aller (für μ^*) meßbaren Punktmengen B, die A als Teilmenge enthalten.

Mit Hilfe von I, II, III zeigt Carathéodory, daß IV äquivalent mit IVa ist:

IVa. Die (offenen) Intervalle sind meßbare Punktmengen.

Dabei wird unter einem (offenen) Intervall eines q-dimensionalen Raumes $\mathfrak{R}_q$ die Menge aller Punkte verstanden, deren Koordinaten $x_1, x_2, \ldots, x_q$ die Ungleichungen

$$|x_k - x_k^0| < h_k \qquad \text{für } k = 1, 2, \ldots q$$

erfüllen (worin die x_k^0 beliebige, die h_k positive, nicht verschwindende Konstanten bedeuten).

Ist nun μ^* ein äußeres Maß, so definiert Carathéodory das zugehörige innere Maß $\mu_* A$ einer Punktmenge A als die obere Grenze der μ^* aller (für μ^*) meßbaren Teilmengen von A. Für das innere Maß μ_* gelten I, II, IV (und IVa), wenn man nur in der obigen Formulierung das Zeichen μ^* durch μ_* ersetzt. Auch in der Meßbarkeitsdefinition darf μ^* durch μ_* ersetzt werden und die „für μ_* meßbaren" Mengen erweisen sich als identisch mit den für μ^* meßbaren Mengen; Carathéodory hat nämlich gezeigt („B", § 262, Satz 11), daß eine Menge A für μ^* dann und nur dann

1) Mit AB werde stets der Durchschnitt von zwei Punktmengen A und B bezeichnet.

meßbar ist, wenn für jede willkürliche Menge W von endlichem μ_* die Gleichung

$$\mu_* W = \mu_*(AW) + \mu_*(W - AW)$$

erfüllt ist. — An Stelle von III und V jedoch treten bei dem inneren Maß μ_* die beiden folgenden Eigenschaften III′ und V′:

III′. Ist S die Summe von endlich oder abzählbar unendlich vielen Punktmengen $A_1, A_2, \ldots$ ohne gemeinsame Punkte, so ist stets

$$\mu_* S \geqq \mu_* A_1 + \mu_* A_2 + \cdots.$$

V′. Für jede beliebige Punktmenge A ist $\mu_* A$ gleich der oberen Grenze der $\mu_* B$ aller (für μ_*) meßbaren Teilmengen B von A.

Diese dem Definitionssystem der äußeren Maße analogen Eigenschaften I, II, III′, IV, V′ genügen aber nicht, um die inneren Maße vollständig zu charakterisieren; dies hat bereits Carathéodory („B“, § 340) durch ein sehr einfaches Beispiel bewiesen, bei dem die genannten Eigenschaften erfüllt sind, aber nicht IVa. Auch die Hinzunahme von IVa zu den Eigenschaften I, II, III′, IV, V′ ist für die Definition der inneren Maße nicht hinreichend, was Carathéodory („B“, § 341) durch ein anderes Beispiel bewiesen hat, bei dem trotz Erfüllung der hier geforderten Eigenschaften nicht alle offenen Mengen (d. h. Mengen, die nur aus inneren Punkten bestehen) sich als meßbar erweisen.

Es liegt nun nahe, eben diese bei Carathéodorys Beispiel verletzte Eigenschaft der Meßbarkeit aller offenen Mengen als neue Forderung IVb zu den vorigen Eigenschaften hinzuzufügen. Aber selbst dies führt nicht zum Ziel, wie aus einem weiter unten angegebenen einfachen Beispiel ($\mu_*^{(1)}$ in § 5) ersichtlich ist.

Wir fügen vielmehr die folgende neue Forderung VI hinzu, die bei dem soeben zitierten Carathéodory'schen Beispiel („B“, § 341) ebenfalls verletzt wird und die gerade auch bei unserm Beispiel $\mu_*^{(1)}$ in § 5 nicht erfüllt ist:

VI. Sind $A_1, A_2, \ldots, A_n, \ldots$ abzählbar unendlich viele, elementenfremde, meßbare Mengen und ist S ihre Summenmenge, dann ist

$$(\mathrm{VI}_1) \qquad \mu_* S = \sum_{n=1}^{\infty} \mu_* A_n$$

und es ist

$$(\mathrm{VI}_2) \qquad S \text{ ebenfalls meßbar.}$$

Dann ist, behaupte ich, die selbständige Definition der inneren Maße möglich und zwar mit Hilfe des Systems der (auf μ_* sich beziehenden) Eigenschaften

I, II, III′, IVa, V′, VI.

In den folgenden beiden § soll dies bewiesen werden.

Es sei übrigens noch bemerkt: Würde man hier IVa durch IV ersetzen, so würde das so abgeänderte System nicht zur Definition der inneren Maße ausreichen, wie aus dem zitierten Carathéodory'schen Beispiel „B" § 340 (bei dem auch VI erfüllt ist) hervorgeht.

§ 2.

Die Eigenschaften des aus μ_* abgeleiteten μ^*.

Es sei μ_* eine Mengenfunktion mit den Eigenschaften

I, II, III′, IVa, V′, VI.

Dabei soll eine Menge A für μ_* meßbar heißen, wenn für jede Menge W von endlichem μ_* die Gleichung

$$\mu_* W = \mu_*(AW) + \mu_*(W - AW) \tag{1}$$

erfüllt ist.

Aus μ_* werde eine andere Mengenfunktion μ^* abgeleitet: $\mu^* A$ bedeute die untere Grenze der $\mu_* B$ aller für μ_* meßbaren Punktmengen B, die A als Teilmenge enthalten.

Wir haben nun zu zeigen, daß diese Mengenfunktion μ^* ein äußeres Maß ist (d. h. die fünf Grundeigenschaften der äußeren Maße erfüllt), und wir haben dann noch nachzuweisen (§ 3), daß das diesem äußeren Maß μ^* zugeordnete innere Maß mit unserm μ_* identisch ist.

Zur Unterscheidung von den Grundeigenschaften der Mengenfunktion μ_* sollen die Grundeigenschaften, denen die Mengenfunktion μ^* genügen wird, durch einen oben angefügten Stern kenntlich gemacht werden.

Beweis von I*:

I_1^*: Da [nach I_1 und (1)] der Gesamtraum für μ_* meßbar ist, gehört zu jeder Menge A ein eindeutig bestimmtes $\mu^* A$.

I_2^* ist wegen I_2 evident.

I_3^*: Nach I_3 existieren Mengen A, für die $\mu_* A \neq 0$ und endlich ist. Also gibt es wegen V′ eine (für μ_*) meßbare Teilmenge B von A, so daß $\mu_* B \neq 0$ und endlich ist. Nach Definition von μ^* und II ist dann $\mu^* B = \mu_* B \neq 0$ und endlich.

I_4^*: Wegen I_4 und der daraus folgenden μ_*-Meßbarkeit der leeren Mengen, sowie wegen I_2 ist für leere Mengen $\mu^* = 0$.

Beweis von II*: Wenn $B \prec A$, dann ist für jede Menge C, für die $C \succ A$, erst recht $C \succ B$; wegen der Definition von μ^* ist also selbstverständlich $\mu^* B \leqq \mu^* A$.

Zwischenbemerkung: Aus der Meßbarkeitsdefinition (und $I_{1,2}$ u. II) folgt unmittelbar (genau wie bei Carathéodory „A", Nr. 2, 3, 4, 7 oder „B", § 240, 241, 242, 244), daß die Komplementärmenge einer für μ_* meßbaren Menge, ferner der Durchschnitt, die Differenz und die Vereinigungsmenge von endlich vielen (für μ_*) meßbaren Mengen ebenfalls für μ_* meßbar sind.

Beweis von III*:

$A_1, A_2, \ldots, A_n, \ldots$ seien endlich oder abzählbar unendlich viele Mengen, V ihre Vereinigungsmenge. $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n, \ldots$ seien für μ_* meßbare Mengen, derart daß $A_n \prec \alpha_n$; (die α_n existieren wegen der Meßbarkeit des Gesamtraums). Ferner sei α die Vereinigungsmenge der α_n. Man kann α als Summe von elementenfremden Mengen $\beta_n \prec \alpha_n$ darstellen, die jedesmal aus höchstens n der α_ν durch endlich häufige Summen-, Durchschnitt- und Differenzbildung entstehen und deshalb ebenfalls für μ_* meßbar sind. Dann ist wegen VI_1 und II:

$$\mu_* \alpha = \sum_n \mu_* \beta_n \leqq \sum_n \mu_* \alpha_n. \tag{2}$$

Hierbei ist zu beachten, daß VI auch für endlich viele Summanden angewendet werden darf, weil man wegen I_4 immer noch abzählbar unendlich viele leere Mengen hinzufügen kann. Ferner ist wegen VI_2 die Menge α für μ_* meßbar und deshalb wegen $V \prec \alpha$

$$\mu^* V \leqq \mu_* \alpha. \tag{3}$$

Also ist

$$\mu^* V \leqq \sum_n \mu_* \alpha_n \tag{4}$$

und, wenn man in jedem Glied der rechten Seite zur untern Grenze übergeht,

$$\mu^* V \leqq \sum_n \mu^* A_n. \tag{5}$$

Wir führen nunmehr neben der bisher benutzten „Meßbarkeit für μ_*" noch die „Meßbarkeit für μ^*" ein, indem wir die Definition der Meßbarkeit des § 1 benutzen. Es gilt dann

Satz a: Ist die Menge A für μ_* meßbar, dann ist A immer auch für μ^* meßbar.

Beweis: Nach III* ist für jede Menge W von endlichem μ^*

$$\mu^* W \leqq \mu^*(AW) + \mu^*(W - AW). \tag{6}$$

Es sei β meßbar für μ_*, $\beta \succ W$ und $\mu_*\beta$ endlich; dann ist auch $(A\beta)$ und $(\beta - A\beta)$ für μ_* meßbar. Nun ist (da A für μ_* meßbar ist)

$$\mu_*\beta = \mu_*(A\beta) + \mu_*(\beta - A\beta) \geqq \mu^*(AW) + \mu^*(W - AW) \tag{7}$$

und, wenn man links zur untern Grenze übergeht,

$$\mu^* W \geqq \mu^*(AW) + \mu^*(W - AW). \tag{8}$$

(6) und (8) ergibt:

$$\mu^* W = \mu^*(AW) + \mu^*(W - AW). \tag{9}$$

Satz b: Ist die Menge A für μ_* meßbar, so ist stets

$$\mu_* A = \mu^* A.$$

Denn $\mu^* A$ ist nach Definition die untere Grenze der μ_* aller für μ_* meßbaren Mengen, die A als Teilmenge enthalten. Da aber A selbst für μ_* meßbar ist, so ist wegen II diese untere Grenze gleich $\mu_* A$.

Ebenso erhält man allgemein für jede beliebige Menge A:

$$\mu_* A \leqq \mu^* A. \tag{10}$$

Der Beweis von IV_a^* ergibt sich nun direkt aus IV_a und Satz a.

Beweis von V*: Nach Definition ist $\mu^* A$ die untere Grenze der $\mu_* B$ aller A enthaltenden, für μ_* meßbaren Mengen B. Für diese Mengen B ist nun nach Satz b: $\mu_* B = \mu^* B$; nach Satz a ist B auch für μ^* meßbar. Unter Berücksichtigung von II* ist also $\mu^* A$ die untere Grenze aller A enthaltenden, für μ^* meßbaren Mengen.

§ 3.

Beweis für die Identität des zu μ^* zugeordneten inneren Maßes μ_{**} mit dem ursprünglich gegebenen μ_*

Im § 2 haben wir gezeigt, daß die Mengenfunktion μ^* alle Grundeigenschaften I*, II*, III*, IV_a^*, V* besitzt, also ein äußeres Maß ist. Zu diesem äußeren Maße μ^* bilden wir jetzt das zugehörige innere Maß μ_{**} als die obere Grenze der $\mu^* B$ aller in A enthaltenen, für μ^* meßbaren Teilmengen B. Wir haben nun zu beweisen, daß dieses innere Maß μ_{**} mit der ursprünglich gegebenen Mengenfunktion μ_* identisch ist.

Zu diesem Zweck schicken wir erst noch einige Sätze voraus.

Satz e: Die Vereinigungsmenge V und der Durchschnitt D von höchstens abzählbar unendlich vielen, für μ_* meßbaren Mengen $A_1, A_2, \ldots, A_n, \ldots$ sind für μ_* meßbar.

Da man V als Summe von höchstens abzählbar unendlich vielen, elementenfremden, für μ_* meßbaren Mengen darstellen kann, so ist nach VI_2 die Menge V für μ_* meßbar. Die Meßbarkeit von D folgt sodann durch Übergang zu den Komplementärmengen.

Hieraus ergibt sich ähnlich wie bei Carathéodory („A", Satz 11 oder „B", § 255, Satz 2):

Satz d: Zu jeder Punktmenge A kann man für μ_* meßbare Punktmengen $\overline{A}$ konstruieren, für die

$$\overline{A} \succ A \text{ und } \mu_* \overline{A} = \mu^* A \tag{11}$$

ist. „Maßgleiche Hülle".

Und genau wie bei Carathéodory „B", § 256, Satz 3:

Satz e: In jeder Punktmenge A gibt es immer für μ_* meßbare Teilmengen $\underline{A}$ von A, so daß

$$\mu_* \underline{A} = \mu_* A \tag{12}$$

ist. „Maßgleicher Kern".

Ferner analog wie in „B", § 257, Satz 4 (oder auch ähnlich wie in „A", Nr. 20):

Satz f: Ist B eine für μ_* meßbare Punktmenge von endlichem $\mu_* B$, die eine gegebene Menge A als Teilmenge enthält, so ist stets

$$\mu_* A = \mu_* B - \mu^*(B - A). \tag{13}$$

Da hierbei nach Satz b: $\mu_* B = \mu^* B$ ist, so folgt aus (13):

$$\mu_* A = \mu^* B - \mu^*(B - A). \tag{14}$$

Nun gelten für das äußere Maß μ^* und für das dazu gehörende innere Maß μ_{**} alle Überlegungen und Sätze der Carathéodory'schen Theorie in „A" und „B", insbesondere die den vorstehenden entsprechenden Sätze. So erhalten wir vor allem:

Satz g: Ist B eine für μ_* und daher (wegen Satz a) auch für μ^* meßbare Punktmenge von endlichem Maß $\mu_* B = \mu^* B$, die eine gegebene Menge A als Teilmenge enthält, so ist stets

$$\mu_{**} A = \mu^* B - \mu^*(B - A). \tag{15}$$

Aus (14) und (15) folgt nun

Satz h: Für jede Punktmenge A von endlichem äußeren Maß $\mu^* A$ ist

$$\mu_* A = \mu_{**} A. \tag{16}$$

Es bleibt also nur übrig, diese Gleichung (16) auch für Mengen von unendlichem äußeren Maß μ^* zu beweisen. Zu diesem Zweck beweisen wir zunächst den

Satz i: Damit eine Punktmenge A für μ_* meßbar sei, ist hinreichend, daß für alle Mengen $\underline{W}$, die für μ_* meßbar und von endlichem μ_* sind, die Gleichung

$$\mu_* \underline{W} = \mu_*(A\underline{W}) + \mu_*(\underline{W} - A\underline{W}) \tag{17}$$

erfüllt ist.

Beweis: Angenommen, die Menge A sei für μ_* nicht meßbar. Dann gibt es nach Definition der Meßbarkeit für μ_* und wegen III' eine Menge W_0 von endlichem μ_*, für die

$$\mu_* W_0 > \mu_*(AW_0) + \mu_*(W_0 - AW_0). \tag{18}$$

Es sei nun $\underline{W}_0$ ein für μ_* meßbarer, maßgleicher Kern von W_0 (Satz e), also

$$\underline{W}_0 \prec W_0; \qquad \mu_* \underline{W}_0 = \mu_* W_0. \tag{19}$$

Dann ist

$$(A\underline{W}_0) \prec (AW_0); \qquad (\underline{W}_0 - A\underline{W}_0) \prec (W_0 - AW_0)$$

und daher (nach II)

$$\mu_*(A\underline{W}_0) \leqq \mu_*(AW_0); \quad \mu_*(\underline{W}_0 - A\underline{W}_0) \leqq \mu_*(W_0 - AW_0). \tag{20}$$

Setzt man (19) und (20) in (18) ein, so erhält man schließlich

$$\mu_* \underline{W}_0 > \mu_*(A\underline{W}_0) + \mu_*(\underline{W}_0 - A\underline{W}_0). \tag{21}$$

Mit Hilfe dieses Satzes i ergibt sich dann das Gegenstück zu Satz a und b, nämlich

Satz k: Ist die Menge A für μ^* meßbar (im übrigen von beliebigem äußeren Maß μ^*), dann ist A immer auch für μ_* meßbar und es ist

$$\mu_* A = \mu_{**} A = \mu^* A. \tag{22}$$

Beweis: A sei für μ^* meßbar (eventuell von unendlichem μ^*); ferner sei $\underline{W}$ irgend eine für μ_* und daher (nach Satz a, b) auch für μ^* meßbare Menge von endlichem Maß $\mu_* \underline{W} = \mu^* \underline{W}$. Also

$$\mu^* \underline{W} = \mu^*(A\underline{W}) + \mu^*(\underline{W} - A\underline{W}). \tag{23}$$

Nun sind die Mengen $\underline{W}$, $(A\underline{W})$, $(\underline{W} - A\underline{W})$ für μ^* meßbar und von endlichem äußeren Maß μ^*; daher ist wegen Satz h:

$$\begin{gathered}\mu^* \underline{W} = \mu_{**} \underline{W} = \mu_* \underline{W}; \quad \mu^*(A\underline{W}) = \mu_{**}(A\underline{W}) = \mu_*(A\underline{W}); \\ \mu^*(\underline{W} - A\underline{W}) = \mu_{**}(\underline{W} - A\underline{W}) = \mu_*(\underline{W} - A\underline{W}).\end{gathered} \tag{24}$$

Nun ergibt (23) und (24):

$$\mu_* \underline{W} = \mu_*(A \underline{W}) + \mu_*(\underline{W} - A \underline{W}) \tag{25}$$

und daraus folgt nach Satz i, daß A für μ_* meßbar ist. Wegen Satz b erhält man nun auch die Gleichung (22).

Aus Satz k folgt jetzt die Richtigkeit der Gl. (16) auch für Mengen A von unendlichem äußeren Maß μ^*, d. h. allgemein der

Satz 1: Für jede beliebige Punktmenge A ist

$$\mu_* A = \mu_{**} A. \tag{16'}$$

Beweis: Es sei A eine beliebige Menge. Nach V' ist $\mu_* A$ die obere Grenze der $\mu_* B$ aller für μ_* meßbaren Teilmengen B von A. Ferner ist nach Definition $\mu_{**} A$ die obere Grenze der $\mu^* B'$ aller für μ^* meßbaren Teilmengen B' von A. Nach den Sätzen a, b und k sind die Mengen B und B' in ihrer Gesamtheit identisch und es ist

$$\mu_* B = \mu_{**} B = \mu^* B.$$

Deshalb ist auch

$$\mu_* A = \mu_{**} A. \quad -$$

Mit Satz 1 ist nun die Identität der beiden Mengenfunktionen μ_* und μ_{**} nachgewiesen und damit zugleich erkannt, daß μ_* wirklich ein inneres Maß ist.

Kapitel II.

Vereinfachung des Definitionssystems und Unabhängigkeitsbeweise.

§ 4.

Reduziertes Definitionssystem für innere und äußere Maße.

Wir haben im Kap. I gezeigt, daß man die inneren Maße μ_* selbständig (unabhängig von den äußeren Maßen) durch das System der (auf μ_* sich beziehenden) Eigenschaften

$$\text{I, II, III', IV}_a\text{, V', VI}$$

definieren kann. Dieses Definitionssystem läßt sich nun noch in einigen Punkten vereinfachen.

Zunächst bemerken wir, daß die Eigenschaft III' sehr einfach mit Hilfe von $\text{I}_{1,4}$, II, V', VI_1 hergeleitet werden kann: Es sei S die Summe von endlich oder abzählbar unendlich vielen elementen-

fremden Mengen $A_1, A_2, \ldots, A_n, \ldots$; es seien $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n, \ldots$ (für μ_*) meßbare Mengen, derart daß $\alpha_n \prec A_n$; diese (wegen V' existierenden) Mengen $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n, \ldots$ sind dann ebenfalls elementenfremd und ihre Summe sei mit σ bezeichnet. Nach VI_1 (mit Benutzung von I_4) ist:

$$\mu_* \sigma = \sum_n \mu_* \alpha_n.$$

Ferner ist wegen $\sigma \prec S$ und II

$$\mu_* \sigma \leqq \mu_* S;$$

also

$$\sum_n \mu_* \alpha_n \leqq \mu_* S.$$

Wegen V' kann man nun jedes $\mu_* \alpha_n$ durch seine obere Grenze $\mu_* A_n$ ersetzen, so daß man erhält:

$$\sum_n \mu_* A_n \leqq \mu_* S.$$

Ferner läßt sich die Eigenschaft II unmittelbar aus I_1 und V' folgern: Es sei nämlich $A \prec B$; dann sind nach V' $\mu_* A$ und $\mu_* B$ die oberen Grenzen der μ_* der in A bez. B enthaltenen meßbaren Teilmengen; da aber jede Teilmenge von A erst recht Teilmenge von B ist, so ergibt sich

$$\mu_* A \leqq \mu_* B.$$

Schließlich kann man noch I wesentlich vereinfachen. Zunächst kann man nämlich I_4 (mit Hilfe von $I_{1,3}$ und V') beweisen: Wegen I_3 und V' gibt es (für μ_*) meßbare Mengen A von endlichem Maß μ_*; also

$$26) \qquad \mu_*(A) = \mu_*(A \,.\, A) + \mu_*(A - A \,.\, A);$$

dabei ist $(A - A \,.\, A)$ die leere Menge L. Wegen I_1 ist Gleichung (26) nur möglich, wenn

$$\mu_* L = 0$$

ist.

Nun läßt sich auch noch I_2 (mit Hilfe von I_4 und II) beweisen: Nach I_4 ist für die leere Menge L: $\mu_* L = 0$. Nach II ergibt sich aus $L \prec A$ stets: $\mu_* L \leqq \mu_* A$; d. h.

$$\mu_* A \geqq 0.$$

Auf diese Weise gelangen wir zu dem folgenden reduzierten Definitionssystem der inneren Maße μ_*:

(A) $\qquad I_{1,3}$; IV_3; V'; $VI_{1,2}$

(wobei sich alle diese Eigenschaften auf die Mengenfunktion μ_* beziehen sollen).

Zu diesem Definitionssystem (A) der inneren Maße ist Carathéodory's Definitionssystem der äußeren Maße I, II, III, IV$_a$, V (selbst wenn man noch einige Reduktionen vornimmt) keineswegs symmetrisch. Um nun äußere und innere Maße durch analoge Eigenschaften definieren zu können, wollen wir daher Carathéodory's Definitionssystem der äußeren Maße μ^* dadurch umgestalten, daß wir die Eigenschaft VI (auf μ^* sich beziehend) hinzufügen und damit dann III beweisen und eliminieren; wir werden allerdings sehen, daß wir hierzu nur den Teil VI$_1$ benötigen.

Wir beweisen nun also mit Hilfe von I$_{1,2,4}$, II, V, VI$_1$ die Eigenschaft III: Es seien $A_1, A_2, \ldots, A_n, \ldots$ endlich oder abzählbar unendlich viele Mengen, V ihre Vereinigungsmenge. $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n, \ldots$ seien (für μ^*) meßbare Mengen, derart daß $\alpha_n \succ A_n$ ist; α sei die Vereinigungsmenge dieser (nach V existierenden) Mengen α_n. Man kann nun α als Summe von höchstens abzählbar unendlich vielen elementenfremden (für μ^*) meßbaren Mengen $\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_n, \ldots$ darstellen, so daß $\beta_n \prec \alpha_n$ (I$_{1,2}$, II). Nach II ist dann:

$$\mu^* \beta_n \leqq \mu^* \alpha_n \quad \text{und} \quad \mu^* V \leqq \mu^* \alpha.$$

Wegen VI$_1$ und I$_4$ ist stets:

$$\mu^* \alpha = \sum_n \mu^* \beta_n.$$

Also

$$\mu^* V \leqq \sum_n \mu^* \beta_n \leqq \sum_n \mu^* \alpha_n.$$

Wegen V kann man rechts jedesmal für $\mu^* \alpha_n$ seine untere Grenze $\mu^* A_n$ setzen, so daß man erhält:

$$\mu^* V \leqq \sum_n \mu^* A_n.$$

Außerdem kann man nun, ähnlich wie oben, die Eigenschaft II unmittelbar aus I$_1$ und V herleiten: Es sei $A \prec B$; dann sind nach V $\mu^* A$ und $\mu^* B$ die untern Grenzen der meßbaren Mengen, die A bez. B als Teilmenge enthalten; da aber jede Menge, die B enthält, erst recht A enthält, so ergibt sich

$$\mu^* A \leqq \mu^* B.$$

Ferner kann man, genau wie oben, I$_4$ und I$_2$ beweisen, wenn man nur oben μ_* durch μ^* und V′ durch V ersetzt.

Auf diese Weise erhalten wir das folgende (reduzierte) Definitionssystem für die äußeren Maße μ^*:

(B) $\quad I_{1,3};\ IV_a;\ V;\ VI_1.$

Es sei noch bemerkt, daß VI_2 eine Folge dieses Systems (B) ist, da ja VI_2 aus dem äquivalenten Carathéodory'schen Definitionssystem I—V der äußeren Maße hergeleitet werden kann.

§ 5.

Unabhängigkeitsbeweise.

Wir wollen nun beweisen, daß die beiden (reduzierten) Definitionssysteme

(A) für die inneren Maße μ_*: $I_{1,3};\ IV_a;\ V';\ VI_{1,2}$,

(B) für die äußeren Maße μ^*: $I_{1,3};\ IV_a;\ V;\ VI_1$

aus lauter von einander unabhängigen Teilen bestehen, also nicht weiter vereinfacht werden können. Diese Unabhängigkeitsbeweise werden jeweils durch geeignete Beispiele erbracht.

Unabhängigkeitsbeweis von VI_2 im System (A): Es sei $\mu_*^{(0)}A$ das Lebesgue'sche Maß der Menge der inneren Punkte von A. Man bemerke, daß jedes Intervall (aber nicht jede offene Menge) und überhaupt jede Menge, deren zugehörige Begrenzungspunkte das Lebesgue'sche Maß 0 haben, für $\mu_*^{(0)}$ meßbar ist; daß dagegen jede andere Menge (insbesondere jede in einem Intervall überall dichte Menge ohne innere Punkte) für $\mu_*^{(0)}$ nicht meßbar ist. Es ist dann leicht zu sehen, daß für $\mu_*^{(0)}$ die Eigenschaften I, IV_a, V', VI_1 (sowie auch II, III', IV) erfüllt sind. Aber VI_2 ist nicht erfüllt; denn z. B. abzählbar unendlich viele einzelne Punkte können eine in einem Intervall überall dichte Menge ohne innere Punkte bilden, die für $\mu_*^{(0)}$ nicht meßbar ist.

Unabhängigkeitsbeweis von VI_1 im System (A) und (B): Die Ebene α werde durch eine Gerade g in zwei Halbebenen α_1 und α_2 zerlegt. Es bedeute nun $\mu_*^{(1)}$ bez. $\mu_{(1)}^*$ das Lebesgue'sche innere bez. äußere Maß für alle Mengen von α, die keinen Punkt in α_2 und höchstens endlich viele Punkte auf g haben. Dagegen sei $\mu_*^{(1)}$ bez. $\mu_{(1)}^* = +\infty$ für alle übrige Mengen von α, die also unendlich viele Punkte von g oder mindestens einen Punkt von α_2 enthalten. Es ist leicht zu sehen, daß für $\mu_*^{(1)}$ die Eigenschaften I, IV_a, V', VI_2 (sowie auch II, III', IV und IV_b) und für $\mu_{(1)}^*$ die Eigenschaften I, IV_a, V (sowie auch VI_2, II, IV, IV_b) erfüllt sind. Dagegen ist für $\mu_*^{(1)}$ und für $\mu_{(1)}^*$ die Eigenschaft VI_1 nicht befriedigt; denn ein einzelner Punkt P auf g ist meßbar und hat

$\mu_*^{(1)} P = \mu_{(1)}^* P = 0$, aber für die Summe S von abzählbar unendlich vielen solchen Punkten P ist $\mu_*^{(1)} S = \mu_1^* S = +\infty$.

Die Unabhängigkeit von V' bzw. V im System (A) bzw. (B) ergibt sich natürlich einfach daraus, daß bei dem äußeren [bezw. inneren] Lebesgue'schen Maß V, aber nicht V' [bezw. V', aber nicht V] zusammen mit den übrigen Eigenschaften der beiden Systeme (A) und (B) erfüllt ist.

Die Unabhängigkeit von IV_2 im System (A) wird durch das bereits oben in § 1 zitierte Beispiel von Carathéodory „B", § 340 bewiesen (bei dem nämlich auch VI erfüllt ist).

Unabhängigkeitsbeweis von IV_2 im System (B): Es sei $\bar{I}$ ein abgeschlossenes Intervall. Enthält die Menge A mindestens einen Punkt außerhalb $\bar{I}$, so sei $\mu_{(2)}^* A = +\infty$; für jede nicht leere Punktmenge $A \prec \bar{I}$ sei $\mu_{(2)}^* A = 1$; für die leere Menge L sei $\mu_{(2)}^* L = 0$. Man bemerke, daß jede Menge, die Punkte von $\bar{I}$, aber nicht alle Punkte von $\bar{I}$ enthält, für $\mu_{(2)}^*$ nicht meßbar ist, daß dagegen jede Menge, die keinen oder alle Punkte von $\bar{I}$ enthält, für $\mu_{(2)}^*$ meßbar ist. Dann sieht man leicht, daß für $\mu_{(2)}^*$ die Eigenschaften I, V, VI_1 (sowie VI_2, II, III) erfüllt sind, daß aber IV_2 (und deshalb natürlich auch IV) für $\mu_{(2)}^*$ nicht befriedigt ist.

Die Unabhängigkeit von I_1 im System (A) und (B) wird durch das lineare innere bez. äußere Maß auf einer Geraden g im zwei- (oder mehr-)dimensionalen Raum bewiesen. (Den Mengen mit Punkten außerhalb g werde keine Maßzahl zugeteilt.)

Unabhängigkeitsbeweis von I_3 im System (A) und (B): Es sei $\bar{I}$ ein abgeschlossenes Intervall. Ist $A \prec \bar{I}$, dann sei $\mu_{(3)*}^* A = 0$; enthält A mindestens einen Punkt außerhalb $\bar{I}$, dann sei $\mu_{(3)*}^* A = +\infty$. (Man bemerke: jede Menge ist für $\mu_{(3)*}^*$ meßbar.)

Die Systeme (A) und (B), von denen nunmehr nachgewiesen ist, daß sie aus lauter von einander unabhängigen Teilen bestehen, sind nicht völlig zueinander symmetrisch, da (A) $VI_{1,2}$, aber (B) nur VI_1 enthält. Wenn man jedoch zu (B) noch VI_2 als Grundeigenschaft hinzunimmt, oder anders ausgedrückt, wenn man die Eigenschaft VI von vorneherein nicht in ihre beiden Bestandteile zerlegt, dann werden die beiden Definitionssysteme der inneren und äußeren Maße zu einander analog und dann kann man auch die Theorie der inneren und äußeren Maße im wesentlichen symmetrisch aufbauen[1]).

1) Diese Symmetrie kann sich allerdings nicht bis auf die letzte Kleinigkeit erstrecken, da die Zahlen 0 und ∞ sich nicht völlig gleichartig verhalten und gewisse Sätze (z. B. „B", § 251, Satz 13, daß nämlich jede Punktmenge B von verschwindendem äußeren Maß $\mu^* B$ für μ^* meßbar ist) nicht in analoger Weise für die inneren und äußeren Maße gelten können.

§ 6.

Eine Bemerkung zur Meßbarkeitsdefinition.

Bei unsern bisherigen Betrachtungen haben wir, anschließend an Carathéodory, in die Meßbarkeitsdefinition die Beschränkung aufgenommen, daß die in der Definition vorkommende willkürliche Menge W von endlicher Maßzahl sein soll. (Siehe § 1 und den Anfang von § 2.)

Man kann nun für die äußeren Maße μ^* offenbar diese Bedingung der Endlichkeit von $\mu^* W$ fallen lassen und völlig willkürliche Mengen W nehmen, ohne an der Theorie der äußeren Maße irgend etwas zu ändern. Denn wegen III ist die Gleichung

$$\mu^* W = \mu^*(AW) + \mu^*(W - AW)$$

für ein W von unendlichem μ^* bei jedem A immer von selbst erfüllt und ferner läßt sich in unserm System (B) die Eigenschaft III immer in der im § 4 angegebenen Weise herleiten, gleichgültig, welche der beiden Formen der Meßbarkeitsdefinition zu Grunde gelegt wird.

Man könnte deshalb zunächst vermuten, daß es auch für die inneren Maße μ_* keinen Unterschied macht, ob man die Meßbarkeit mit Hilfe der Mengen W von endlichem oder ganz beliebigem μ_* definiert. Bei genauerer Untersuchung zeigt sich jedoch, daß diese beiden Definitionen der Meßbarkeit bei den inneren Maßen μ_* sich wesentlich verschieden verhalten.

Definiert man nämlich die Meßbarkeit für μ_* mit Hilfe der Mengen W von beliebigem μ_*, dann reicht das Definitionssystem (A): $I_{1,3}$, IV_a, V', $VI_{1,2}$ nicht aus, um μ_* als inneres Maß zu charakterisieren. Man kann zwar auch jetzt, genau wie im § 2, von μ_* zu dem zugehörigen μ^* übergehen und nachweisen, daß μ^* ein äußeres Maß ist. Aber wenn man nunmehr das diesem äußeren Maß μ^* zugeordnete innere Maß μ_{**} bildet, dann ist es jetzt im allgemeinen nicht mehr möglich (wie in § 3), die Identität von μ_* und μ_{**} zu beweisen. Nämlich der Beweis des Satzes i, speziell die Herleitung von Gleichung (18) erscheint jetzt als nicht mehr durchführbar; man benötigt vielmehr dazu die folgende neue Grundeigenschaft:

VII. Wenn zu einer gegebenen Menge A eine Menge W von unendlichem μ_* existiert, so daß

$$\mu_* W \neq \mu_*(AW) + \mu_*(W - AW)$$

ist, dann existiert auch eine diese Ungleichung erfüllende Menge W_0 von endlichem μ_*.

Es sei hierzu sogleich bemerkt: Wenn man die Meßbarkeit mit Hilfe der Mengen W von endlichem μ_* definiert, dann ist VII einfach eine Folge des Definitionssystems (A). Dann ist nämlich μ_* und das zugehörige μ^* ein inneres bzw. äußeres Maß und es gilt „B", § 262, Satz 11, woraus unmittelbar VII folgt.

Wenn dagegen die Meßbarkeit mit Hilfe der Mengen W von beliebigem μ_* definiert wird, dann hat man die neue Forderung VII zum System (A) hinzuzufügen, so daß man das erweiterte Definitionssystem ($\overline{\text{A}}$) erhält:

($\overline{\text{A}}$) { $\text{I}_{1,3}$; IV_a; V'; $\text{VI}_{1,2}$; VII
Meßbarkeitsdefinition: W von beliebigem μ_*.

Auf Grund des Systems ($\overline{\text{A}}$) kann man nun auch die Schlüsse des § 3 durchführen, also wieder die Identität von μ_* und μ_{**} nachweisen. Überhaupt, wenn VII gilt, dann besagen die beiden Formen der Meßbarkeitsdefinition genau dasselbe. Auch das System ($\overline{\text{A}}$) ermöglicht daher eine selbständige Definition der inneren Maße.

Damit sehen wir zwar, daß die Aufnahme von VII in das System ($\overline{\text{A}}$) für die Definition der inneren Maße hinreichend ist; wir müssen uns nun aber noch davon überzeugen, daß VII im System ($\overline{\text{A}}$) wirklich unentbehrlich ist, d. h. daß VII nicht etwa doch auf irgend eine Weise aus den übrigen Eigenschaften von ($\overline{\text{A}}$) abgeleitet werden kann. Zu diesem Zweck beweisen wir die Unabhängigkeit von VII im System ($\overline{\text{A}}$): Alle betrachteten Mengen seien auf einer Geraden g gelegen. Eine einfache Folge von abzählbar unendlich vielen Punkten $P_1, P_2, \ldots, P_\nu, \ldots$ sei auf g ausgezeichnet und, getrennt davon, sei auf g ein Intervall D vorgelegt. D sei in zwei komplementäre Mengen K_1 und K_2 zerlegt, welche beide überall in D von zweiter Kategorie sind[1]). Die Mengenfunktion $\mu_*^{(4)} A$ werde nun folgendermaßen definiert. Für eine Menge A sei $\mu_*^{(4)} A = +\infty$, wenn es ein Teilintervall δ von D gibt, in dem die Mengen (AK_1) und (AK_2) überall von zweiter Kategorie sind und in dem gleichzeitig die Mengen $(K_1 - AK_1)$ und $(K_2 - AK_2)$ von erster Kategorie sind. Ist dies nicht der Fall und sind genau n der Punkte P_ν in A enthalten, dann sei $\mu_*^{(4)} A = n$ (für endliches wie auch für unendliches n). Für jede andere Menge A sei $\mu_*^{(4)} A = 0$. Für diese Mengenfunktion $\mu_*^{(4)}$ werde nun die Meßbarkeit mit Hilfe der Mengen

1) Daß dies möglich ist, hat (auf Grund der Wohlordenbarkeit des Kontinuums) bekanntlich zuerst H. Lebesgue bewiesen [Bull. soc. math. de France 35 (1907), p. 207/8 u. 212].

W von beliebigem $\mu_*^{(4)} W$ definiert. Dann ist für $\mu_*^{(4)}$ meßbar: jedes Intervall; jede offene Menge; jede Menge, die weder mit K_1 noch mit K_2 eine Teilmenge zweiter Kategorie gemeinsam hat; allgemein: jede Menge A, für die in einem beliebigen Teilintervall δ von D, in dem (AK_1) von erster Kategorie ist, immer auch (AK_2) von erster Kategorie ist und für die in jedem Teilintervall δ von D, in dem (AK_1) überall von zweiter Kategorie ist, zugleich (AK_2) überall von zweiter Kategorie und $(K_1 - AK_1)$ sowie $(K_2 - AK_2)$ von erster Kategorie sind. Dagegen ist jede andere Menge für $\mu_*^{(4)}$ nicht meßbar, insbesondere z. B. jede Menge A, zu der ein Teilintervall δ von D gehört, in dem eine und nur eine der beiden Mengen (AK_1) und (AK_2) von zweiter Kategorie ist. Man sieht nun leicht, daß für $\mu_*^{(4)}$ die Eigenschaften I, IV_a, V', $VI_{1,2}$ (sowie auch II, III', IV und IV_b) erfüllt sind. Die Eigenschaft VII jedoch ist für $\mu_*^{(4)}$ nicht erfüllt; denn z. B. K_1 ist nicht meßbar, was man nur dadurch zeigen kann, daß man eine solche Menge W ansetzt, für die $\mu_*^{(4)} W = \infty$ ist[1]).

Also VII ist im System $(\overline{A})$ unabhängig. Man kann übrigens auch unmittelbar sehen, daß das System $(\overline{A})$ überhaupt nicht weiter reduzierbar ist, d. h. aus lauter von einander unabhängigen Teilen besteht. Die Unabhängigkeitsbeweise des § 5 sind nämlich so eingerichtet, daß bei allen dort verwendeten Beispielen auch die Eigenschaft VII erfüllt ist.

München, Oktober 1916.

---

1) Dieses Beispiel $\mu_*^{(4)}$ hat offenbar noch folgende Eigenschaft: Man kann (wie in § 2) von $\mu_*^{(4)}$ zu dem zugehörigen $\mu^{(4)*}$ übergehen und zeigen, daß $\mu^{(4)*}$ ein äußeres Maß ist; aber das diesem äußeren Maß $\mu^{(4)*}$ zugeordnete innere Maß $\mu_{**}^{(4)}$ ist von dem ursprünglichen $\mu_*^{(4)}$ verschieden.